

Redox – acidez (1) Titulación de ácido ascórbico por yodo-yodurado.

Dr. Alejandro Baeza 2019-1

DZP $p_e = f(pH)$

Preludio:

Nota informativa 1.

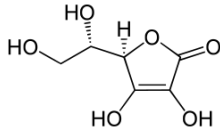
Redox-acidez: Reacciones redox y ácido-base del ácido ascórbico.
Candidato a Doctor Alejandro Baeza

Antecedentes

Tyryan y Ron Kohen [1], quienes reportan, en una comunicación corta, una revisión sobre las propiedades redox-acidez del reductor llamado ácido ascórbico. Dicha información aclara las ecuaciones químicas analizadas en clase y tomadas de la literatura docente [2,3]. El valor de E° encontrado también está de acuerdo con el reportado por Kotrly y Sucha [4].

Bibliografía

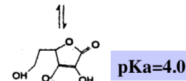
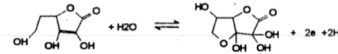
- 1) Y. I. Tyryan and R. Kohen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **380**(1995)273 •
- 2) R. Ramette, *Equilibrio y Analisis Químico*, Fondo Educativo Interamericano, 1983. Pág. 425
- 3) D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamericana, 1992, Pág. 330: empleo de E° en bioquímica.



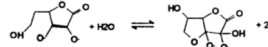
Dado que la segunda reacción es total (irreversible), entonces la reacción global detectada al equilibrio es:



Los valores de $pK_a=4.00$ y $pK_a=11.27$, están asociados a los hidrógenos de los enoles involucrados:



El valor de E° reportado por Sucha y Kotrly [4], $E^\circ = -0.058V$, corresponde a:



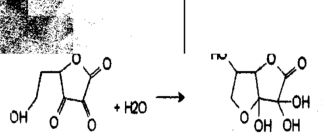
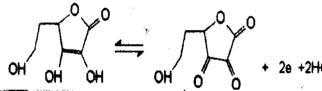
- 4) S. Kotrly and Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985, Pag. 249

FQ UNAM Alejandro Baeza

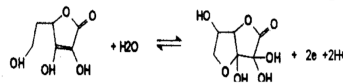
3

Conclusiones

El ácido ascórbico se oxida de acuerdo a las siguientes reacciones globales:



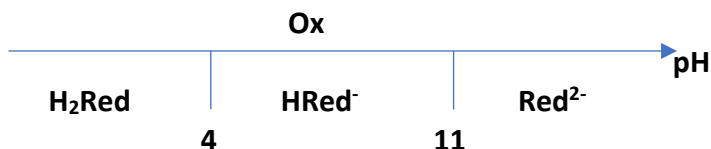
Dado que la segunda reacción es total (irreversible), entonces la reacción global detectada al equilibrio es:



H_2Red

Ox

DUPE combinado:



Polinomio generalizado:

Ecuación de Peters para el ácido ascórbico:

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[1+10^{11-pH}+10^{15-2pH}]}{1} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

$$pK_r = \frac{nE^0}{0.06V} = \frac{2(-0.058V)}{0.06V} \approx -2$$

En su forma adimensional (H-H-like):

$$\left(\frac{2}{0.06}\right) E = \left(\frac{2}{0.06}\right) E_{Ox/Red}^0 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} + \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

$$2pe = pK_r + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} + \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

$$2pe = pK_r' + \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

$$pe = \frac{pK_r'}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{[Ox]'}{[Red]'}$$

Trazo rápido:

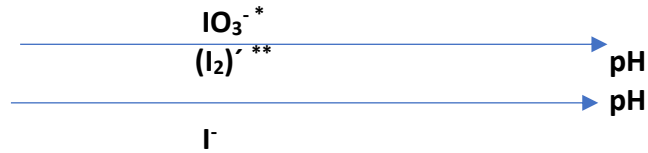
I/	0 - 4	$H_2Rd \rightleftharpoons Ox + 2e^- + 2H^+$	1e : 1H	m = 1
II/	4 - 11	$HRd^- \rightleftharpoons Ox + 2e^- + H^+$	1e : (1/2)H	m = 1/2
III/	11 - 14	$R^{2-} \rightleftharpoons Ox + 2e^-$	1e : (0)H	m = 0



$$E^0 = -0.058 V; \quad pK_r' = \frac{nE^0}{0.06V} = \frac{2(-0.058V)}{0.06V} \approx -2$$

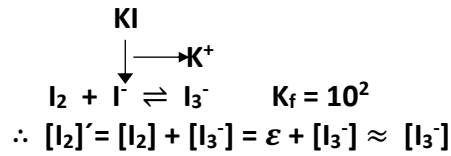
Ecuaciones de Peters para el yodato/(yodo-yodurado)/yoduro:

DUPE combinado:



*No hay H⁺ asociados a pKa solo **estructurales**.

** el I₂ se solubiliza en un exceso de KI por formación del complejo triyoduro:



Ecuación de Peters para el polisistema del yodo en KI 1 mol/L:



$$E = E_{\text{IO}_3^-/(\text{I}_2)'}^{0'} + \frac{0.06}{10} \log \frac{\alpha_{(\text{I}_2)'(H)}}{(\alpha_{\text{IO}_3(H)})^2} - \frac{(0.06)12}{10} \text{pH} + \frac{0.06}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^{2'}}{[(\text{I}_2)']'}$$

$$E = E_{\text{IO}_3^-/(\text{I}_2)'}^{0'} + \frac{0.06}{10} \log \frac{1}{1} - \frac{(0.06)12}{10} \text{pH} + \frac{(0.06)12}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^{2'}}{[(\text{I}_2)']'}$$

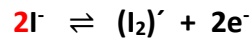
$$E = E_{\text{IO}_3^-/(\text{I}_2)'}^{0''} + \frac{(0.06)12}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]'}{[(\text{I}_2)']'}$$

$$E_{\text{IO}_3^-/(\text{I}_2)'}^{0''} = 1.212\text{V}$$

En su forma adimensional (H-H-like):

$$pe = 20.2 + -\frac{12}{10} \text{pH} + \frac{12}{10} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^{2'}}{[(\text{I}_2)']'}$$

Para:



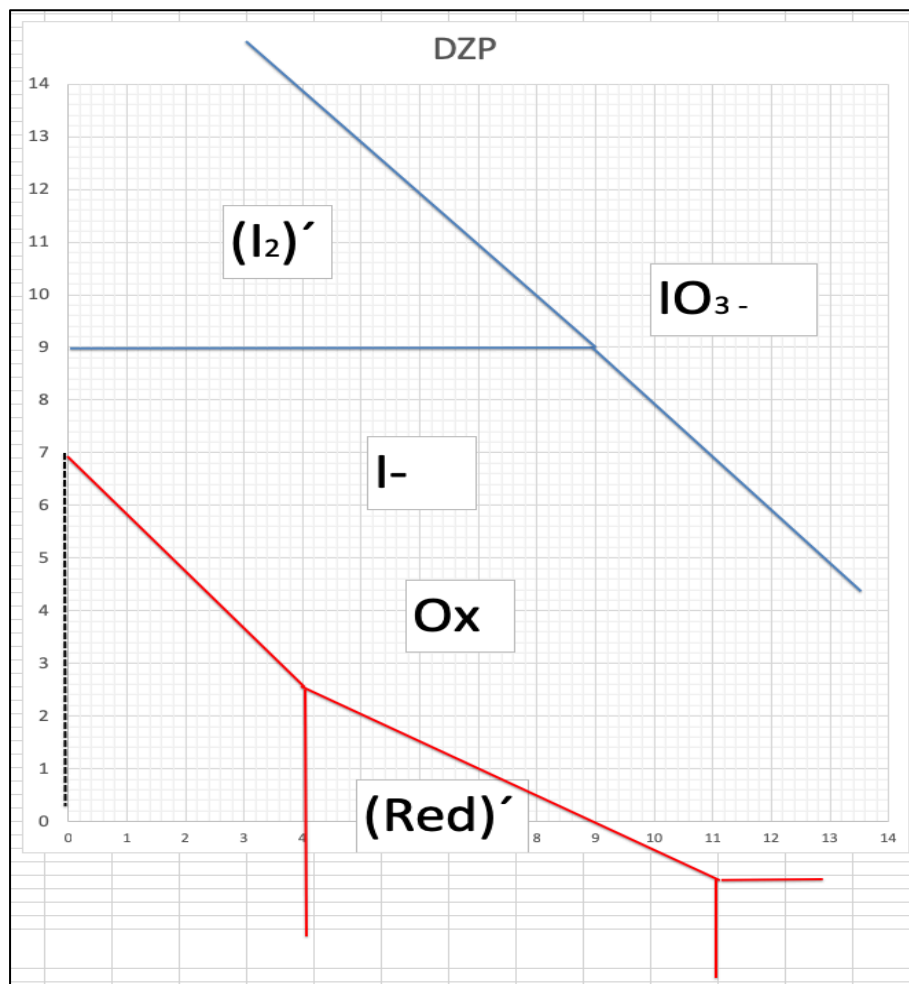
$$E = E_{(\text{I}_2)'/\text{I}^-}^{0'} + \frac{0.06}{2} \log \frac{(\alpha_{(\text{I}_2)'(H)})^2}{\alpha_{\text{I}^-(H)}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[(\text{I}_2)']'}{[\text{I}^-]^{2'}}$$

$$E = 0.536\text{V} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{1} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[(\text{I}_2)']'}{[\text{I}^-]^{2'}}$$

En su forma adimensional (H-H-like):

$$pe = 9 + +\frac{1}{2} \log \frac{[(\text{I}_2)']'}{[\text{I}^-]'}$$

El DZP para el sistema del ascórbico y para el yodo-yodurado:



Se observa un valor de pH de inversión de reactividad del anfolito, $\text{pH} = 9$, a partir del cual el yodo-yodurado dismuta *cuantitativamente*, generando el par global:



$$pe = 18 - pH + \frac{1}{6} \log \frac{[\text{IO}_3]'}{[\text{I}^-]'}$$