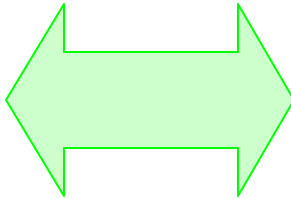


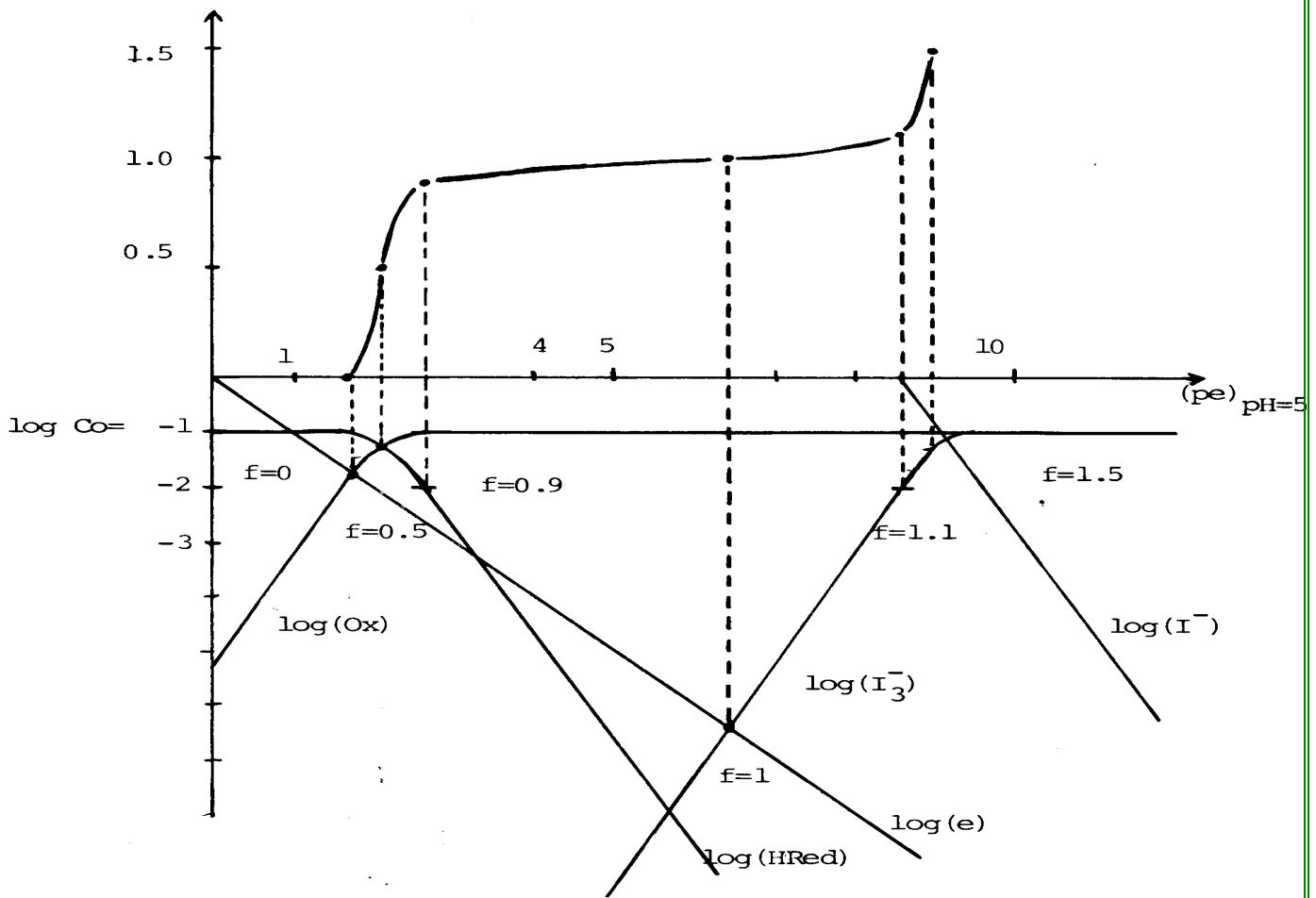


FACULTAD DE QUÍMICA
U N A M

**QUÍMICA
ANALÍTICA
II**



REDOX-ACIDEZ

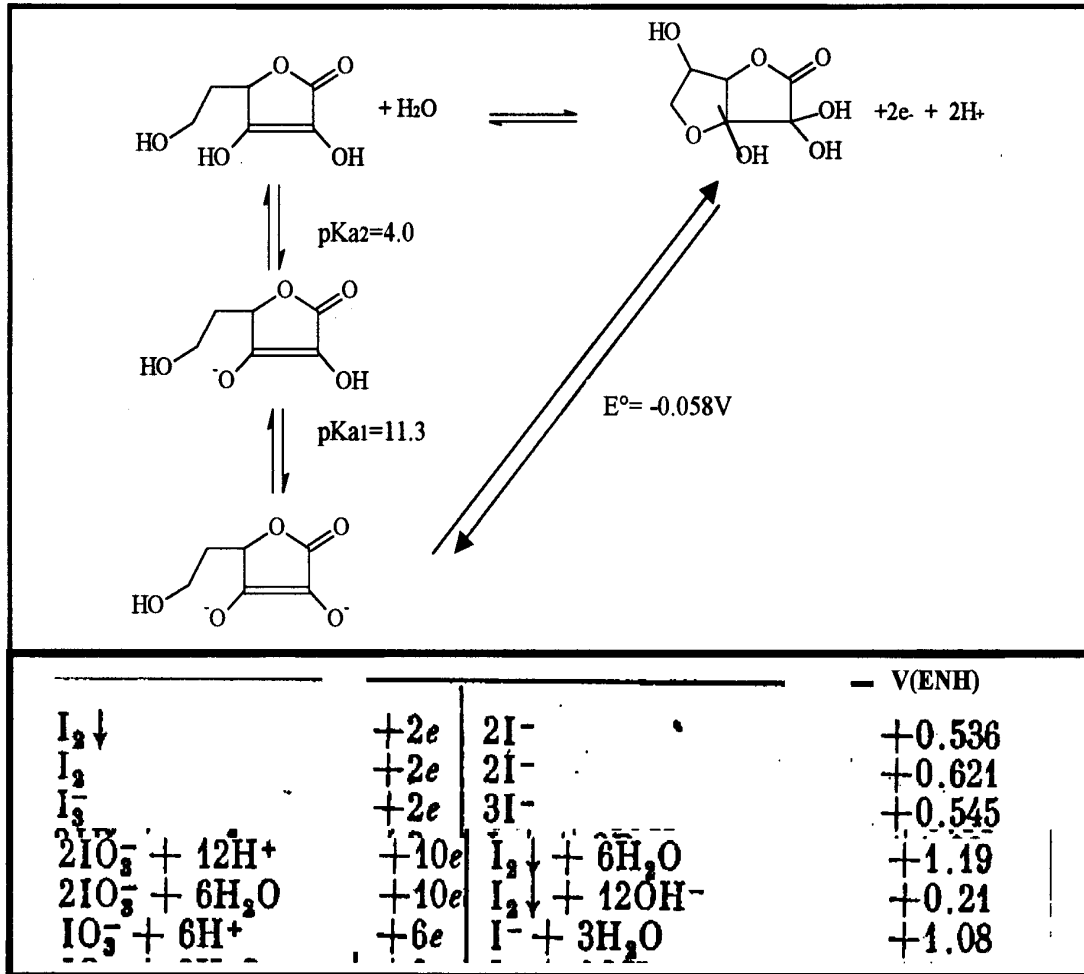


Serie de problemas integrales
Dr. Alejandro Baeza
2004
<http://mx.geocities.com/electroquimika>

PROBELMA.1

Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce la siguiente información⁽¹⁻³⁾ para el ácido ascórbico y para el yodo:



Prguntas

- 1.0 Trazar los diagramas pe = f(pH) para el ácido ascórbico Co =0.01mol/L y para los sistemas del yodo para pCo =2 y pI=1.
- 2.0 Trazar los diagramas acoplados pe = log [i], f, para la titulación yodométrica de ácido ascórbico a pH=0 y a pH=5.

Referencias

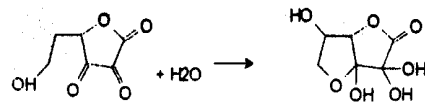
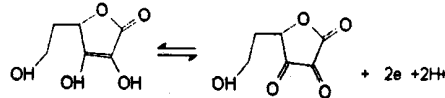
- (1) Y. I. Turyan and R. Kohen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 380(1995)273.
- (2) S. Kotrlý and Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985, p.249.
- (3) Ju. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow. 1975, p.305

Antecedentes

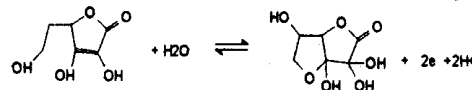
Tyryan y Ron Kohen [1], quienes reportan, en una comunicación corta, una revisión sobre las propiedades redox-acidez del reductor llamado ácido ascórbico. Dicha información aclara las ecuaciones químicas analizadas en clase y tomadas de la literatura docente [2,3]. El valor de E° encontrado también está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

Conclusiones

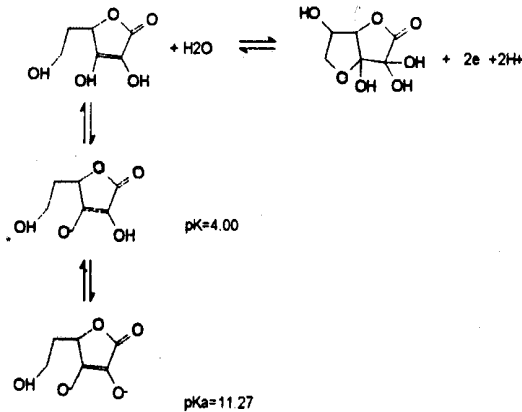
El ácido ascórbico se oxida de acuerdo a las siguientes reacciones globales:



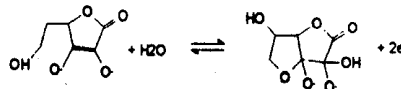
Dado que la segunda reacción es total (irreversible), entonces la reacción global detectada al equilibrio es:



Los valores de $\text{pK}_a=4.00$ y $\text{pK}_a=11.27$, están asociados a los hidrógenos de los enoles involucrados:

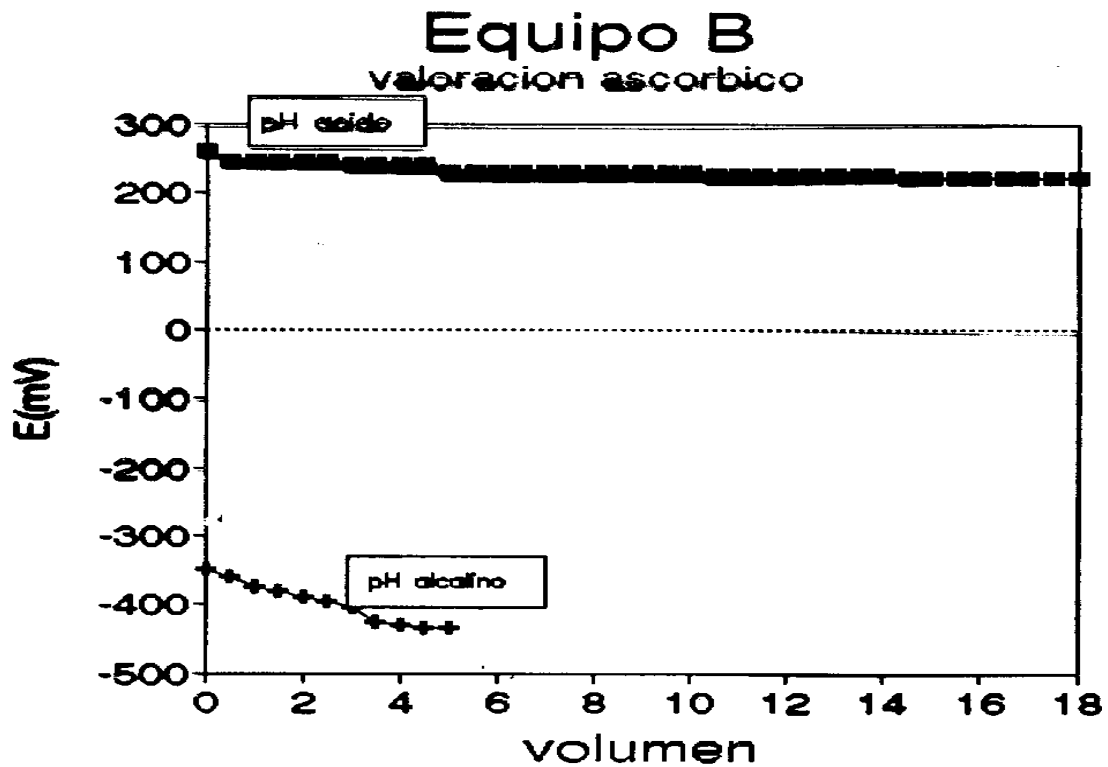
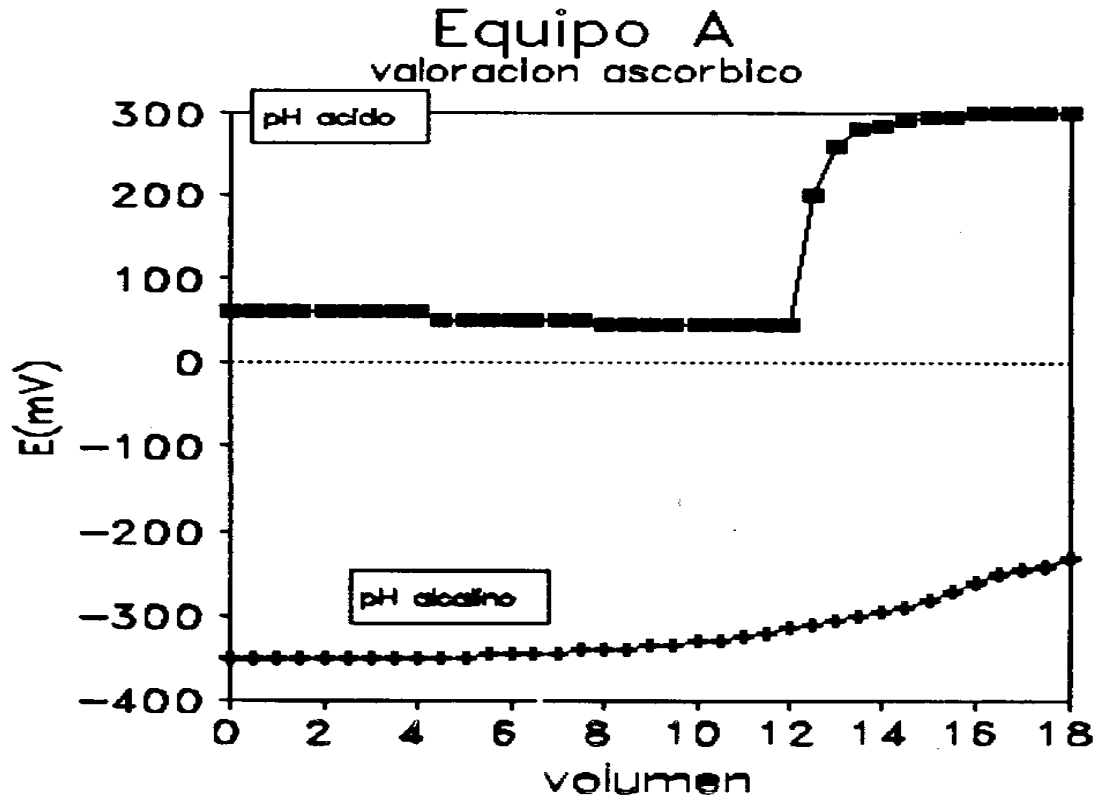


El valor de E° reportado por Sucha y Kotrlý [4], $E^\circ=-0.058\text{V}$, corresponde a:



Bibliografía

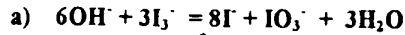
- 1) Y. I. Tyryan and R. Kohen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **380**(1995)273
- 2) R. Ramette, *Equilibrio y Analisis Químico*, Fondo Educativo Interamericano, 1983. Pág. 425
- 3) D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamericana, 1992, Pág. 330: empleo de E° en bioquímica.
- 4) S. Kotrlý and Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1985, Pag. 249



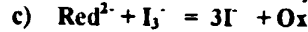
QUIMICA ANALITICA II

Nota informativa 3: Valoración de ácido ascórbico en medio alcalino molar por el ión triyoduro.
DR. ALEJANDRO BAEZA

De acuerdo a los diagramas $pe=f(pH)$ o $E^{\circ}=f(pH)$ del sistema del yodo (titulante) y del ácido ascórbico (analito), mostrado abajo, al adicionar yodo-yodurado a la disolución alcalina del ac. ascórbico ocurren dos reacciones encadenadas: a) la reacción de dismutación cuantitativa del triyoduro y b) la reacción del yodato generado con el ácido ascórbico:



La reacción de valoración útil para relacionar las masas de titulado y titulante es la suma de las reacciones (a) y (b):

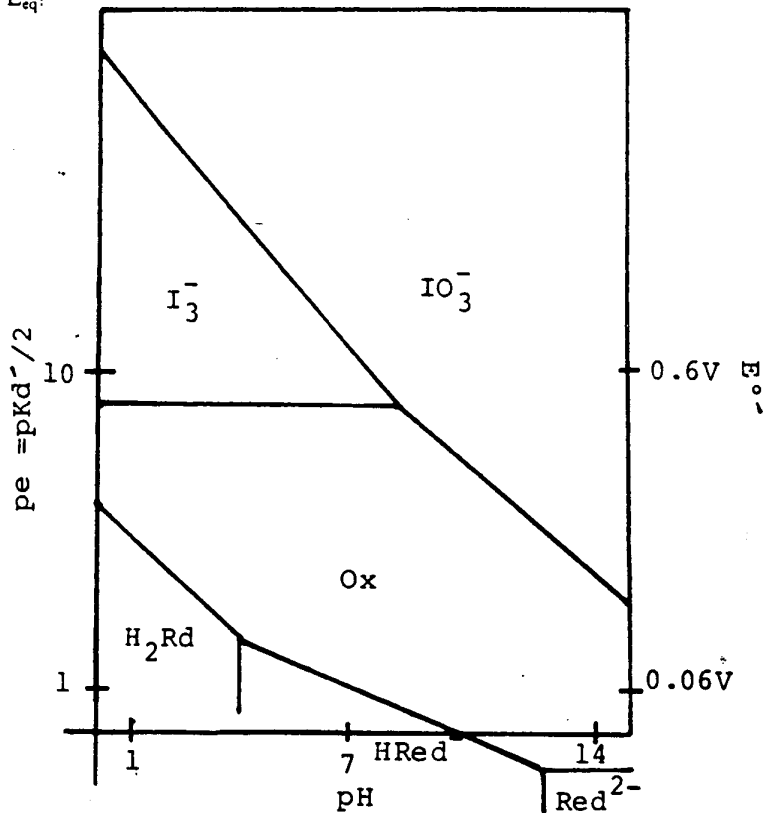


El monitoreo con almidón como indicador o la autoindicación por exceso de titulante no es posible ya que el ión triyoduro no permanece en disolución alcalina. Por otro lado si se pretende monitorear la valoración potenciométricamente se encuentra que el potencial medido no es estable y corresponde a una meseta contrariamente a lo que ocurre en medio ácido en donde se observan dos mesetas definidas alrededor del punto final de reacción de valoración.

En la literatura⁽¹⁾ se lee textualmente: "... el IO_3^{-} no es electroactivo en un electrodo de platino en medio neutro o alcalino, se mide el potencial mixto del electrodo".

A reserva de justificar en el curso de Q. A. Instrumental I la aseveración anterior cabe comentar que este experimento corrobora el hecho de que la Ley de Nernst no se cumple para este par redox en medio alcalino y de hecho tampoco en medio ácido aunque los potenciales de electrodo presentan un comportamiento del tipo nernstiano.

Se antoja una pregunta ¿ si la reacción debe ocurrir de acuerdo a los diagramas, sería posible monitorearla con un método no electroquímico y demostrar que la valoración ocurre de acuerdo a las variaciones del $pe=f(v)$? Demostrar lo anterior sería una elegante manera de demostrar la independencia esencial entre el pe y el E_{eq} !



(1) G. Charlot, Mme. J. Badoz-Lambling, B. Trémillon.
 "Las reacciones electroquímicas" Toray-Masson, S. A. 1969. pág. 181



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

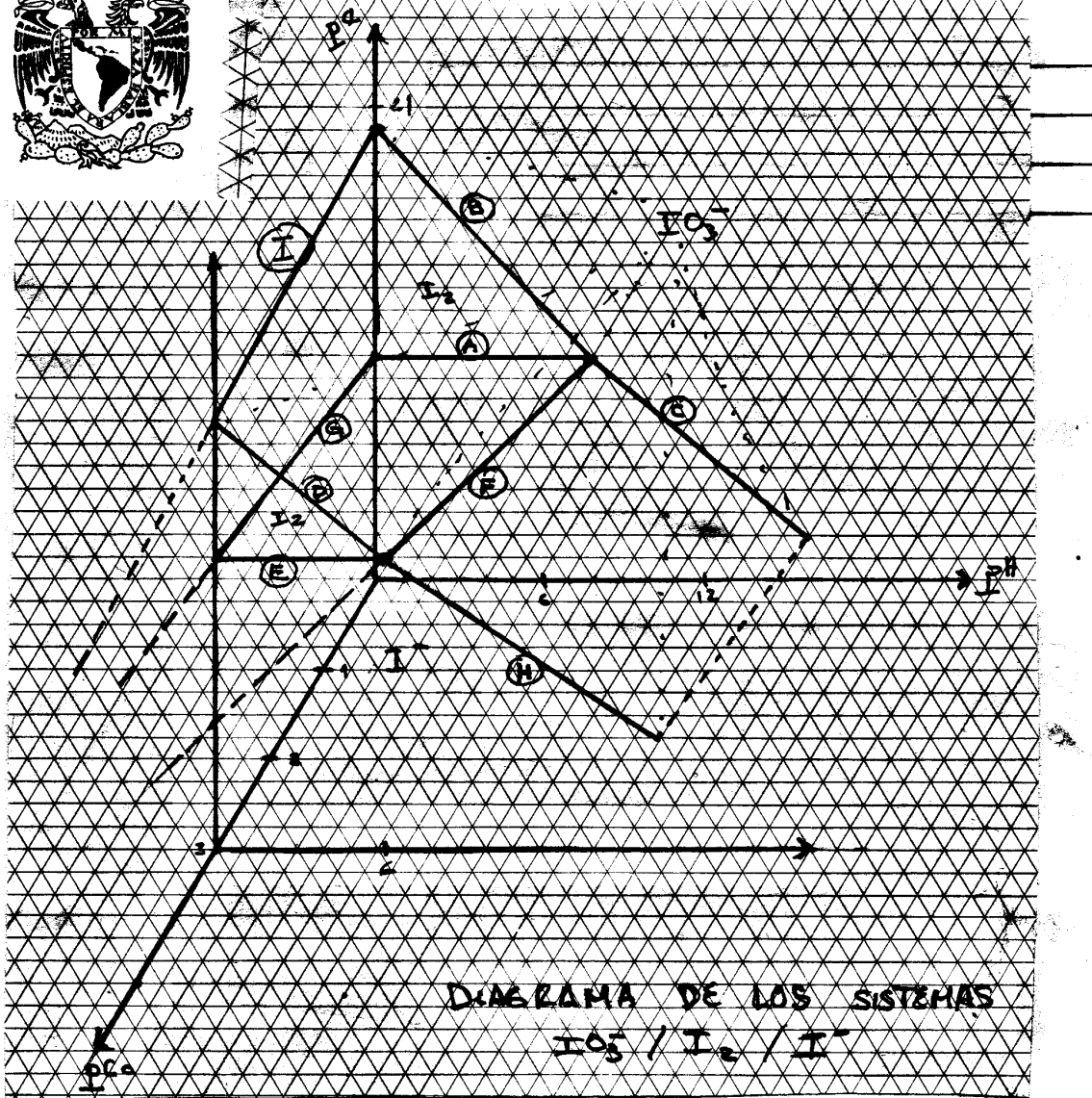


DIAGRAMA DE LOS SISTEMAS
 $IO_3^- / I_2 / I^-$
 a $p_{CO} = 0$ y $p_{CO} = 3$

- A: $19.8 - 1.2 p_H = p_E$; $1.18V - 0.072 p_H = E^0$
- B: $10.33 = p_E$; $0.62V = E^0$
- C: $13.24 - p_H = p_E$; $1.09V - 0.06 p_H = E^0$
- D: $19.5 - 1.2 p_H = p_E$; $1.17V - 0.072 p_H = E^0$
- E: $11.83 = p_E$; $0.71V = E^0$
- F:
- G: $10.33 + p_{CO} = p_E$; $0.62V + p_{CO} = E^0$
- H: $13.24 - p_H = p_E$; $1.09V - 0.06 p_H = E^0$
- I: $19.8 - p_{CO} = p_E$; $1.18V - 0.06 p_{CO} = E^0$

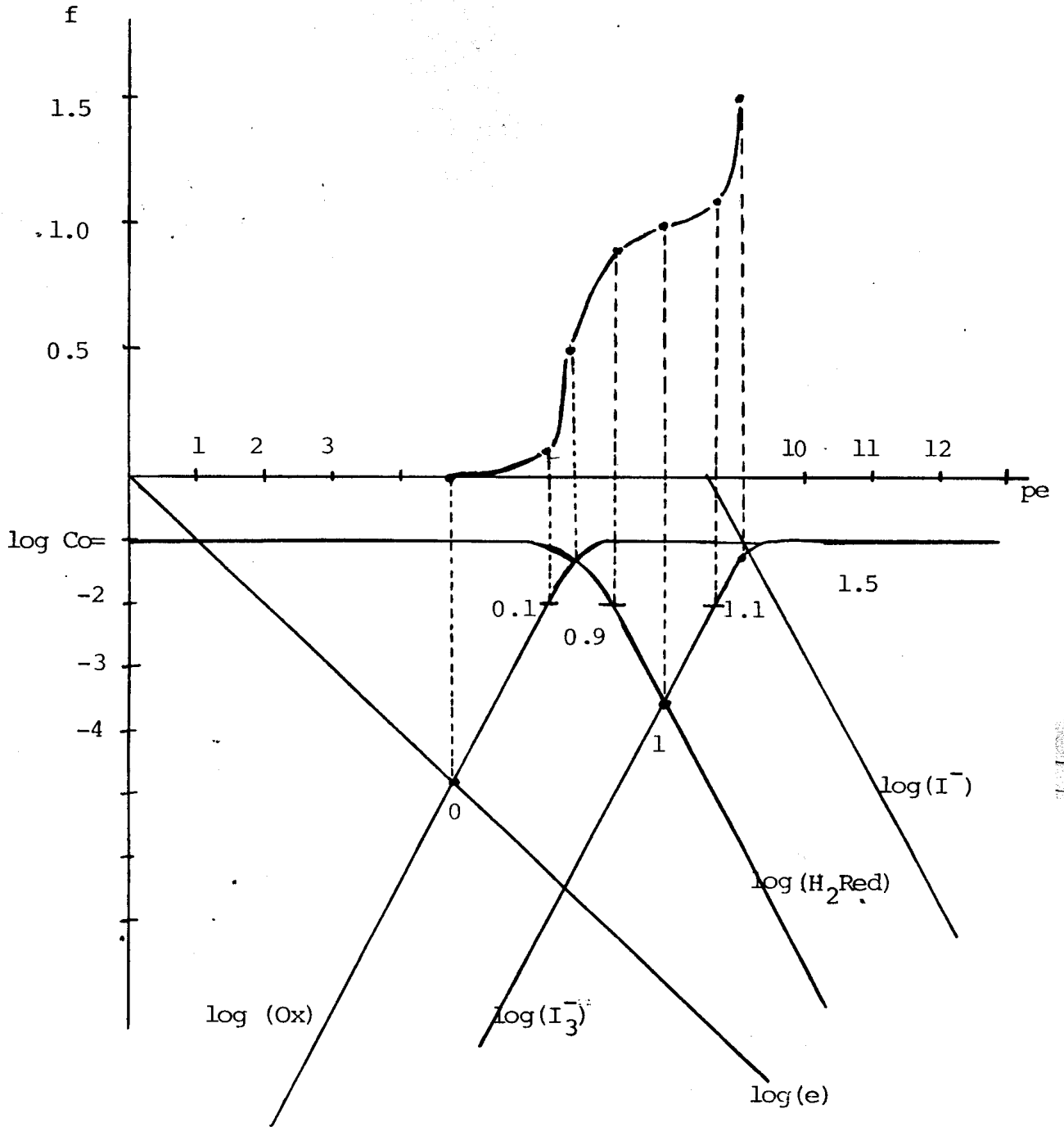


DIAGRAMA $\log(i)=f(pe)$ y $pe=f(f)$ para la valoración del ácido ascórbico por el triyoduro a $pH=0.00$

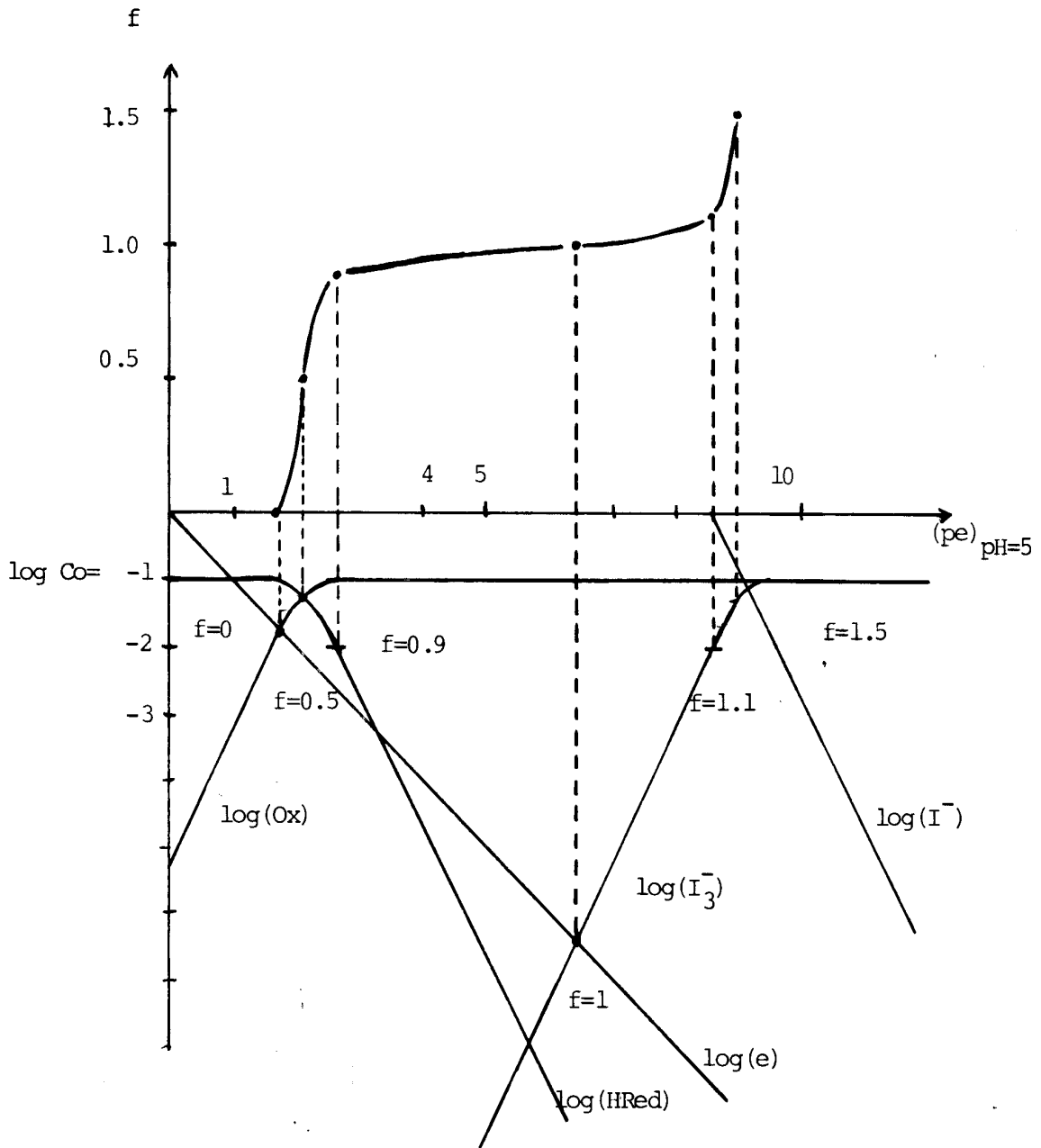


DIAGRAMA LOGARITMICO $\log(i) = f(pe)_{pH=5}$ y $pe = f(f)$
 para la valoración de ácido ascórbico $Co = 0.1M$ por el triyoduro
 a $pH = 5.0$

PROBLEMA.2

1.0 Una disolución de ácido ascórbico 0.01 mol/L y de ácido dehidroascórbico 0.0 mol/L presenta un p_e a $pH=0$ igual a:

2.0 El pH al cual el p_e de la mezcla anterior es cero, es:

"La libertad consiste en
disciplinarse uno mismo
en vez de dejarse disciplinar
por otros."

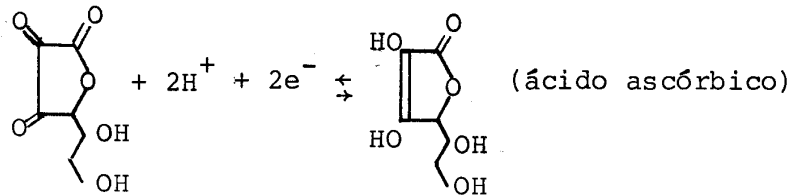
Geroge Demencau

PROBLEMA.3

1.0 Se desea estudiar las curvas de valoración del ácido ascórbico por los bromatos para poner a punto la cuantificación de este reductor en alimentos y presentaciones farmacéuticas. Para ello se dispone de la siguiente información:

par redox	E_0 (pH=0.0)	pKa
$\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$	1.52 v.	$\text{HBrO}_3 = 2.0;$
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	1.0	

el ácido dehidroascórbico/ác. ascórbico no tienen pKa:



- 2.0 Trazar el diagrama $E_0' = f(\text{pH})$ para los sistemas del bromo y del ácido ascórbico sobre la misma hoja de papel milimetrado.
- 3.0 Con ayuda del diagrama anterior buscar la información necesaria para la trazado de las curvas de valoración teóricas de una solución 1 mM de ácido ascórbico por adiciones $x \text{Co}$ de bromato de sodio en las siguientes condiciones:

- a) a pH = 1.0
b) a pH = 8.5

Para ello escribir las reacciones de valoración que se efectúan en los valores de pH indicados; las tablas de variación de especies en función de x y de Co ; cálculo del potencial de equilibrios durante las valoraciones; trazar las curvas de valoración sobre una misma hoja de papel milimetrado. Calcular la cuantitatividad y el error químico del punto de equivalencia más cuantitativo.

NO SERA REVISADO NINGUN EXAMEN NO REDACTADO.
EL EXAMEN DEBE ENTREGARSE A TINTA INCLUYENDO GRAFICOS.

PROBLEMA.4

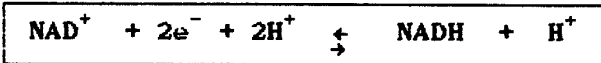
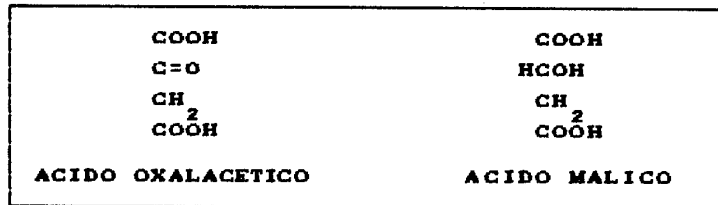
Planteamiento de los sistemas en estudio.

Se conocen los valores de pK' del par redox malato/oxalacetato y del par $NADH/NAD^+$ a $pH=7.0$. Dichos pares redox son claves importantes en los procesos de reacción del metabolismo de los carbohidratos (ciclo de Krebs). Tal información es:

$$pK'_{\text{malat/oxal}} = -5.4 \quad (\text{a } pH=7.0); \quad pK'_{\text{NADH/NAD}} = -2.66$$

solo el par malato/oxalacetato depende de protones asociados a pK_a :

$$\text{oxalacético: } pK_{a_2} = 3.5; pK_{a_1} = 5.0; \text{ málico: } pK_{a_2} = 2.0; pK_{a_1} = 4.0.$$



Preguntas:

- a) Trazar en una hoja de papel milimetrado la variación de $npe = pK' = f(pH)$ para ambos sistemas.
- b) Trazar la variación de $\log K' = f(pH)$ de la reacción entre el oxalacetato y el NADH.
- c) Calcular el valor de pH para que reaccione el 90%, el 50% y el 10% de la reacción anterior si se parte de concentraciones equivalentes.

Problema adicional:

Trazar la variación del $pe = f(pH)$ de los sistemas del yodo:

$$I^- / I_2^0 \quad \log \beta_2 = 20.66 \quad (\text{a } pH = 0)$$

$$I_2^0 / IO_3^- \quad \log \beta_{10} = 198.3 \quad (\text{a } pH = 0)$$

Considerar los siguientes casos:

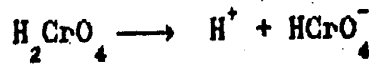
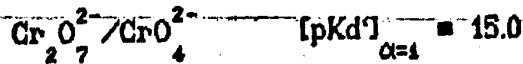
$$a) [I]_{2T} = 1M; \quad b) [I]_{2T} = 0.001M;$$

Graficar ambos sistemas en la misma hoja de papel milimetrado y de ser posible en tres coordenadas: pH , pe y pCo . Auxiliarse de papel isométrico o de un programa de gráficos conveniente.

PROBELMA.5

Planteamiento del sistema en estudio

El Cr(VI) presenta propiedades ácido-base tanto por protones estructurales como por protones asociados a pKa:

**Preguntas:**

- 1.0 Trazar el diagrama pe = f(pH) para Co = 0.01M.
- 2.0 Calcular la constante de dismutación condicional a pH = 0 y a pH = 6.0.

TIEMPO DE EJECUCION 2 H.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.

NO SE PERMITEN CONSULTAS AL PROFESOR.

PROBLEMA.6

EXAMEN: Potencial condicional.

1.0 Trazar el diagrama $E^0 = f(\text{pH})$ del siguiente sistema:

Fe(OH)_n^{3-n}	$\log \beta_n^{3-n}$	n
	11.87	1
	21.17	2

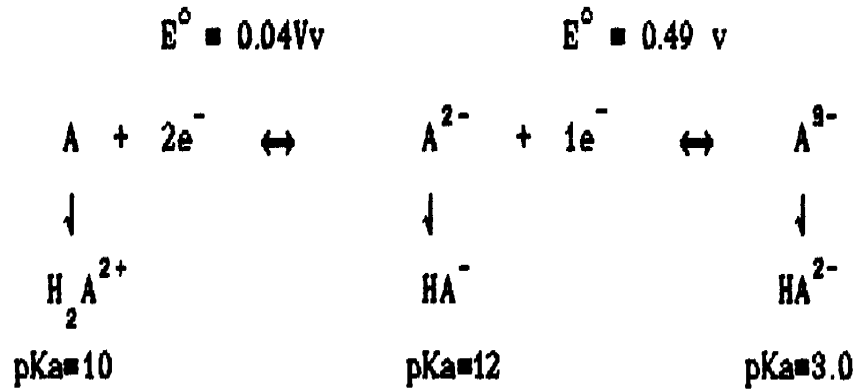
Fe(OH)_n^{2-n}	$\log \beta_n^{2-n}$	n
	5.56	1
	9.77	2

$$\text{p}K_w = 14.0;$$

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.
TIEMPO DE EJECUCION 1.5h.

PROBLEMA.7

1.0 Trazar el diagrama $E' = f(\text{pH})$ del polisistema siguiente:



2.0 Calcular el valor de $\log K'$ de dismutación de A^{2-} para los siguientes valores de pH:

a) 2.0

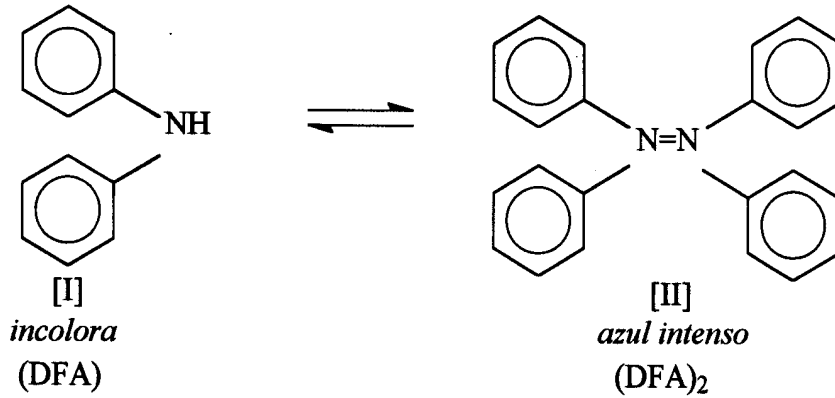
b) 8.0

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO DE EJECUCION 2 H.

PROBLEMA.8

Planteamiento del sistema en estudio

La difenil-amina es un indicador muy usado en valoraciones redox en medios amortiguados en el pH. Sus propiedades redox son las siguientes (reacción no balanceada):



El par redox presenta un $E^\circ = 0.76\text{V}$ a $\text{pH}=0.0$.

El pK_a de $\text{HFDA}^+ = 4.0$

Preguntas

- 1.0 Balancear la reacción redox de la difenilamina (I).
- 2.0 Trazar la variación de $\text{pe}=\text{f}(\text{pH})$. Considerar que

$$\Phi_{\text{I}} = \Phi_{\text{II}} = 0.5 \text{ y } C_{\text{I}} = C_{\text{II}} = C_0$$

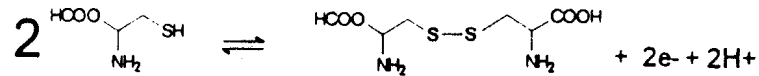
“life is too important
 to be taken seriously”
 Oscar Wilde

PROBLEMA.9

Planteamiento del sistema en estudio

El conocimiento de las reacciones químicas redox y ácido-base del aminoácido cisteína y su forma oxidada, cistina, es muy importante para comprender su funcionalidad en Química Analítica, Química Sintética y Bioquímica.

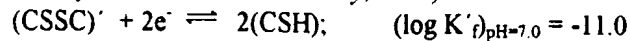
El aminoácido cisteína puede oxidarse para producir su oxidante conjugado en forma de dímero:



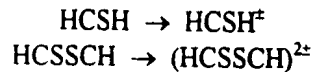
La reacción anterior se simboliza de la siguiente manera: $2\text{HCSH} \rightleftharpoons \text{HCSSCH} + 2e^- + 2H^+$. Se conoce la siguiente información de la literatura (*The Merck Index, 9th Ed*):

cistina: HCSSCH	S_{\max} (en agua) 0.112 g/L; $pK_{a1}=1.0$; $pK_{a2}=2.1$; $pK_{a3}=8.02$; $pK_{a4}=8.71$ MM=240.3
cisteína: HCSH	S_{\max} (en agua) > 12.1 g/L; $pK_{a1}=1.721$; $pK_{a2}=8.33$; $pK_{a3}=10.77$; MM=121.16

También es posible encontrar la siguiente información redox (*Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, S. Kotrlý, L. Sucha, John & Wiley, 1985):



Es conveniente recordar la reacción de autoprotonación total que ocurre en el proceso de disolución de todos los aminoácidos:

**Preguntas:**

- 1.0 En un diagrama unidimensional de pH, mostrar la especiación ácido-base de HCSSCH y HCSH.
- 2.0 Escribir la ecuación de $pe = f(\text{pH})$ del par HCSH/HCSSCH, con respecto a la influencia de los protones estructurales y a los valores de $\alpha_{\text{HCSH(H)}}$ y $\alpha_{\text{HCSSCH(H)}}$. Presentar la ecuación con los valores numéricos de las constantes de equilibrio involucradas. Considerar que $[\text{HCSH}]_0 = 0.2 \text{ mM}$ y $[\text{HCSSCH}]_0 = 0.2 \text{ mM}$.
- 3.0 Trazar el diagrama $pe = f(\text{pH})$, para ello efectuar un análisis por zonas de predominio indicando en cada zona:
 - a) el equilibrio representativo
 - b) la ecuación de la recta $pe = f(\text{pH})$ generada
 Considerar las concentraciones iniciales del inciso 2.0.

PROBLEMA.10

1.0 Una mezcla de 0.1 mmol de HCSH y 0.2 mmol de HCSSCH en 250mL de amortiguador a pH=5.0 tiene un p_e igual a :

(_____)

2.0 Se adiciona yodo-yodurado a la mezcla anterior. Ocurre la siguiente reacción química representativa:

(_____)

3.0 El valor de $\log K_{eq}$ de la reacción anterior al pH de trabajo es:

(_____)

*“No hay viento favorable
para el que no sabe a donde va”*

Séneca.

PROBLEMA.11

1.0 La expresión de especie generalizada para la CS^{2-} es:

$$\left((CS^{2-}) = (CS^{2-}) + (CSH^{-}) + (HCSH^{\pm}) + (H_2CSH^{\pm}) \right)$$

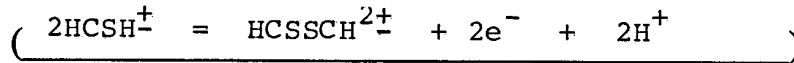
2.0 La expresión de coeficiente de especiación para CS^{2-} es:

$$\left(\frac{1 + 10^{8.71 - pH} + 10^{16.73 - 2pH} + 10^{18.83 - 3pH} + 10^{19.83 - 4pH}}{1 + 10^{8.71 - pH} + 10^{16.73 - 2pH} + 10^{18.83 - 3pH} + 10^{19.83 - 4pH}} \right)$$

3.0 El valor de pKd' para el par CS^{2-}/CS^{2-} es:

$$\left(-18.41 \right)$$

4.0 El equilibrio redox representativo a $pH=7.0$ es:



5.0 La ecuación para el cálculo del pe a $pH=0.5$ es:

$$\left(pe = 3.515 - pH = 3.515 - 0.5 = 3.015 \right)$$

*“Mi corazón,
dicen que es del tamaño
de mi puño cerrado.*

Pequeño entonces.

*Pero basta para poner en marcha
todo esto.*

*Es un obrero
que trabaja bien,
aunque anhele el descanso,
y es un prisionero
que espera vagamente
escaparse”*

Alaide Foppa

