

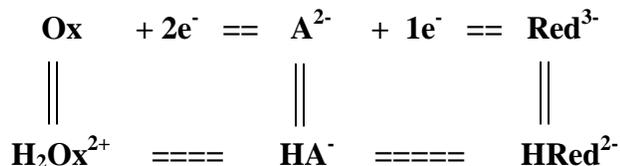
## QUÍMICA ANALÍTICA II.

Ejercicio de Clase: Diagramas redox-acidez,  $p_e=f(\text{pH})$ . Caso hipotético (4): Ox/A/Red.

Dr. Alejandro Baeza

*(Resolución)***Planteamiento del sistema en estudio**

El polioxidante Ox se reduce en dos etapas en función de sus protonaciones de acuerdo al siguiente esquema:



Se propone la siguiente información termodinámica para las reacciones del esquema cuadrado anterior:

$$E^\circ_{\text{Ox/A}^{2-}} = 0.06\text{V}; \quad E^\circ_{\text{A}^{2-}/\text{Red}^{3-}} = 0.24\text{V}$$

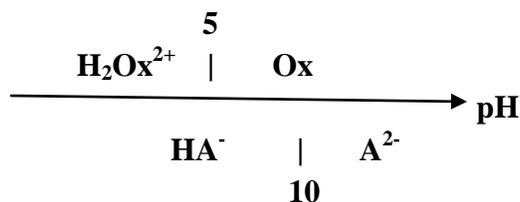
$$pK_a (\text{H}_2\text{Ox}^{2+}/\text{Ox}) = 10.0; \quad pK_a (\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 10.0; \quad pK_a (\text{HRed}^{2-}/\text{Red}^{3-}) = 3.0.$$

**Preguntas**

Para la primera reducción de Ox.

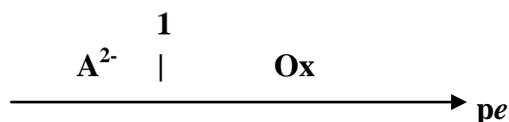
- 1.0 Escribir el DUZP en función del pH combinado
- 2.0 Escribir el DUZP en función del  $p_e$ .
- 3.0 Encontrar la función polinomial de Ringbom  $p_e = f(\text{pH})$  en condiciones estándar.
- 4.0 Efectuar la gráfica  $p_e = f(\text{pH})$  por reducción del polinomio de Ringbom para sendas zonas de predominio de especies de acuerdo al DUZP combinado.
- 5.0 Efectuar todo el estudio anterior para la reducción del anfolito. Presentar las gráficas juntas.
- 6.0 Presentar el diagrama completo indicando las especies estables.

I/ El DUZP combinado para las propiedades redox-pH para el primer par Ox/A queda de la siguiente manera:



El DUZP redox requiere del cálculo del pKd del par Ox/A<sup>2-</sup>:

$$pKd_A = \frac{(2)E^0}{0.06V} = \frac{(2)(0.06V)}{0.06V} = 2$$



La ecuación polinomial de Ringbom, en función de los coeficientes de especiación o complejación,  $\alpha_{i(L)}$ , se encuentra de acuerdo a los pasos acostumbrados:

1° Equilibrio químico principal:  $A^{2-} = Ox + 2e^-$   
 Equilibrios químicos colaterales:  $Ox + 2H^+ = H_2Ox^{2+}$ ;  $A^{2-} + H^+ = HA^-$

2° Definir equilibrio generalizado:  $(A^{2-})' = (Ox)' + 2e^-$

3° Definir especies generalizadas:

$$[A^{2-}]' = [A^{2-}] + [HA^-]$$

$$[Ox]' = [Ox] + [H_2Ox^{2+}]$$

4° Definir coeficientes de especiación  $\alpha_{i(H)}$  a partir de los valores de  $\log K_{H_i X}^{iH} = \log \beta_i$ :

$$K_{HA}^H = 10^{10} = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}][H^+]}; \quad K_{H_2Ox}^{2H} = 10^{10} = \frac{[H_2Ox^{2+}]}{[Ox^2][H^+]^2}$$

$$[A^{2-}]' = [A^{2-}] + [HA^-] = [A^{2-}](1 + 10^{10}[H^+]) = [A^{2-}]\alpha_{A(H)};$$

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[A^{2-}]'}{[A^{2-}]}$$

$$[Ox]' = [Ox] + [H_2Ox^{2+}] = [Ox](1 + 10^{10}[H^+]^2) = [Ox] \alpha_{Ox(H)};$$

$$\alpha_{Ox(H)} = \frac{[Ox]'}{[Ox]}$$

- 5° Relacionar la ecuación de *Hendersson-Hasselbach-like* del equilibrio principal con los coeficientes  $\alpha_{i(H)}$ :

$$2pe = pKd + \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]} = 2 + \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]}$$

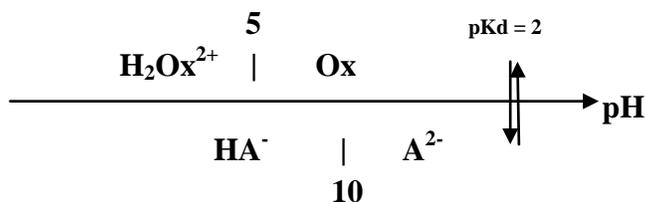
$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]}$$

En condiciones estándar,  $[A^{2-}]' = [Ox]' = 1 \text{ mol/L}$ , entonces:

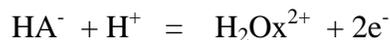
$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[1 + 10^{10-pH}]}{[1 + 10^{10-2pH}]}$$

- 6° Elaborar la gráfica  $pe = f(\text{pH})$ .

Para ello se propone la reducción de la ecuación *polinomial* anterior para generar sendas ecuaciones lineales con base al predominio de especies modificando las expresiones  $\alpha_{i(H)}$  (estrategia de los polinomios reducidos de Charlot):



Para el intervalo  $0 < \text{pH} < 5$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(\text{pH})$  es la siguiente:



$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[10^{10-pH}]}{[10^{10-2pH}]} = 1 + (1/2)\text{pH}$$

Para el intervalo  $5 < \text{pH} < 10$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $\text{pe}=\text{f}(\text{pH})$  es la siguiente:



$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1}]} = \mathbf{6 - (1/2) \text{pH}}$$

Para el intervalo  $10 < \text{pH} < 14$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $\text{pe}=\text{f}(\text{pH})$  es la siguiente:



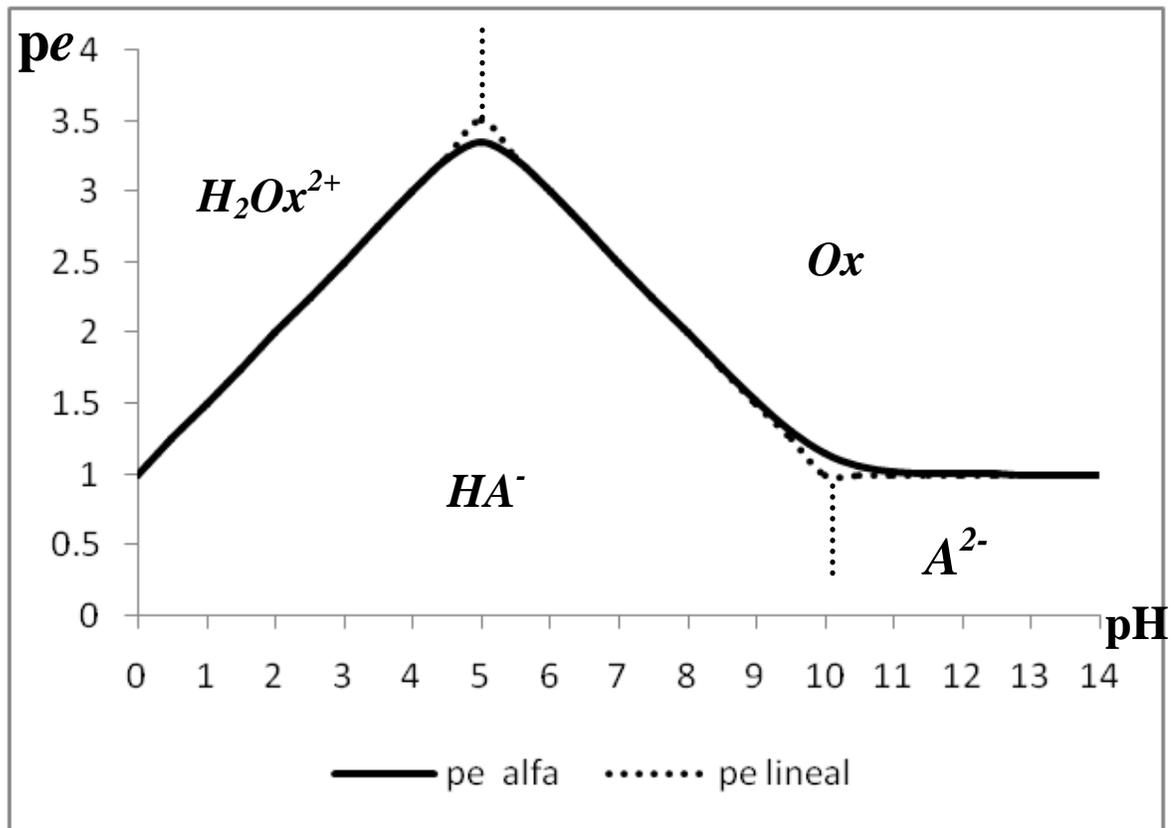
$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{1}]}{[\mathbf{1}]} = \mathbf{1}$$

En la siguiente tabla se resume el estudio anterior para la primera etapa de reducción de Ox en función del pH:

$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{1 + 10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1 + 10}^{10-2\text{pH}}]}$$

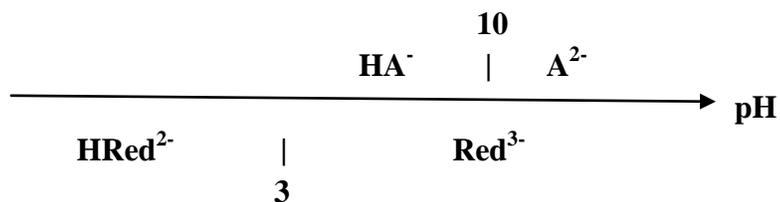
Intervalo de pH	Equilibrio predominante o representativo	$\alpha_{\text{A}(\text{H})} / \alpha_{\text{Ox}(\text{H})}$	$\text{pe} = \text{f}(\text{pH})$
$0 < \text{pH} < 5$	$\text{HA}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Ox}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{10}^{10-2\text{pH}}]}$	$\text{pe} = 1 + (1/2)\text{pH}$
$5 < \text{pH} < 10$	$\text{HA}^- = \text{Ox} + 2\text{e}^- + \text{H}^+$	$\frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1}]}$	$\text{pe} = 6 - (1/2)\text{pH}$
$10 < \text{pH} < 14$	$\text{A}^{2-} = \text{Ox} + 2\text{e}^-$	$\frac{[\mathbf{1}]}{[\mathbf{1}]}$	$\text{pe} = 1$

En la figura siguiente se presenta la gráfica de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la primera reducción de Ox en función del pH.



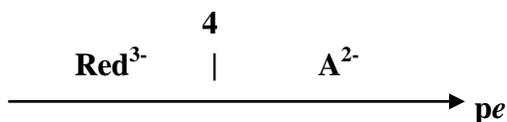
Primera reducción de Ox en función del pH. Se indican las especies predominantes en cada dominio del pH.

II/ El DUZP combinado para las propiedades redox-pH para la segunda reducción para el Red/A queda de la siguiente manera:

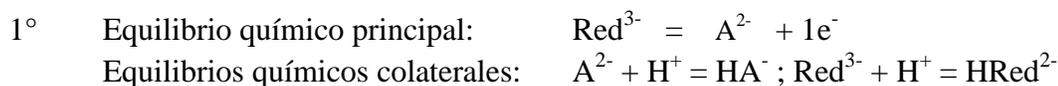


El DUZP redox requiere del cálculo del pKd del par  $A^{2-}/\text{Red}^{3-}$ :

$$pKd_{Red} = \frac{(1)E^0}{0.06V} = \frac{(1)(0.24V)}{0.06V} = 4$$



La ecuación polinomial de Ringbom, en función de los coeficientes de especiación o complejación,  $\alpha_{i(L)}$ , se encuentra de acuerdo a los pasos acostumbrados:



3° Definir especies generalizadas:

$$[\text{A}^{2-}]' = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-]$$

$$[\text{Red}^{3-}]' = [\text{Red}^{3-}] + [\text{HRed}^{2-}]$$

4° Definir coeficientes de especiación  $\alpha_{i(H)}$  a partir de los valores de  $\log K_{H_iX}^{iH} = \log \beta_i$ :

$$K_{HA}^H = 10^{10} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}; \quad K_{HRed}^H = 10^3 = \frac{[\text{HRed}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}][\text{H}^+]}$$

$$[\text{A}^{2-}]' = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}](1 + 10^{10}[\text{H}^+]) = [\text{A}^{2-}]\alpha_{A(H)};$$

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[\text{A}^{2-}]'}{[\text{A}^{2-}]}$$

$$[\text{Red}^{3-}]' = [\text{Red}^{3-}] + [\text{HRed}^{2-}] = [\text{Red}^{3-}](1 + 10^3[\text{H}^+]) = [\text{Red}^{3-}]\alpha_{Red(H)};$$

$$\alpha_{Red(H)} = \frac{[\text{Red}^{3-}]'}{[\text{Red}^{3-}]}$$

5° Relacionar la ecuación de *Hendersson-Hasselbach-like* del equilibrio principal con los coeficientes  $\alpha_{i(H)}$ :

$$pe = pKd + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]} = 4 + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]}$$

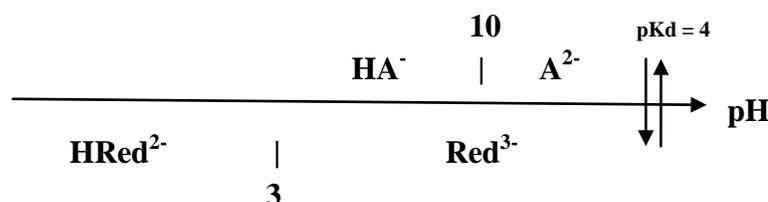
$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[Red^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} + \log \frac{[A^{2-}]}{[Red^{3-}]}$$

En condiciones estándar,  $[A^{2-}] = [Red^{3-}] = 1 \text{ mol/L}$ , entonces:

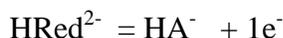
$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[Red^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} = 4 + \log \frac{[1+10^{3-pH}]}{[1+10^{10-pH}]}$$

6° Elaborar la gráfica  $pe = f(pH)$ .

Para ello se propone la reducción de la ecuación *polinomial* anterior para generar sendas ecuaciones lineales con base al predominio de especies modificando las expresiones  $\alpha_{i(H)}$  (estrategia de los polinomios reducidos de Charlot):

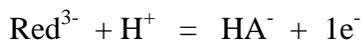


Para el intervalo  $0 < pH < 3$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



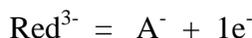
$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[10^{3-pH}]}{[10^{10-pH}]} = -3$$

Para el intervalo  $3 < pH < 10$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[1]}{[10^{10-pH}]} = -6 + pH$$

Para el intervalo  $10 < pH < 14$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



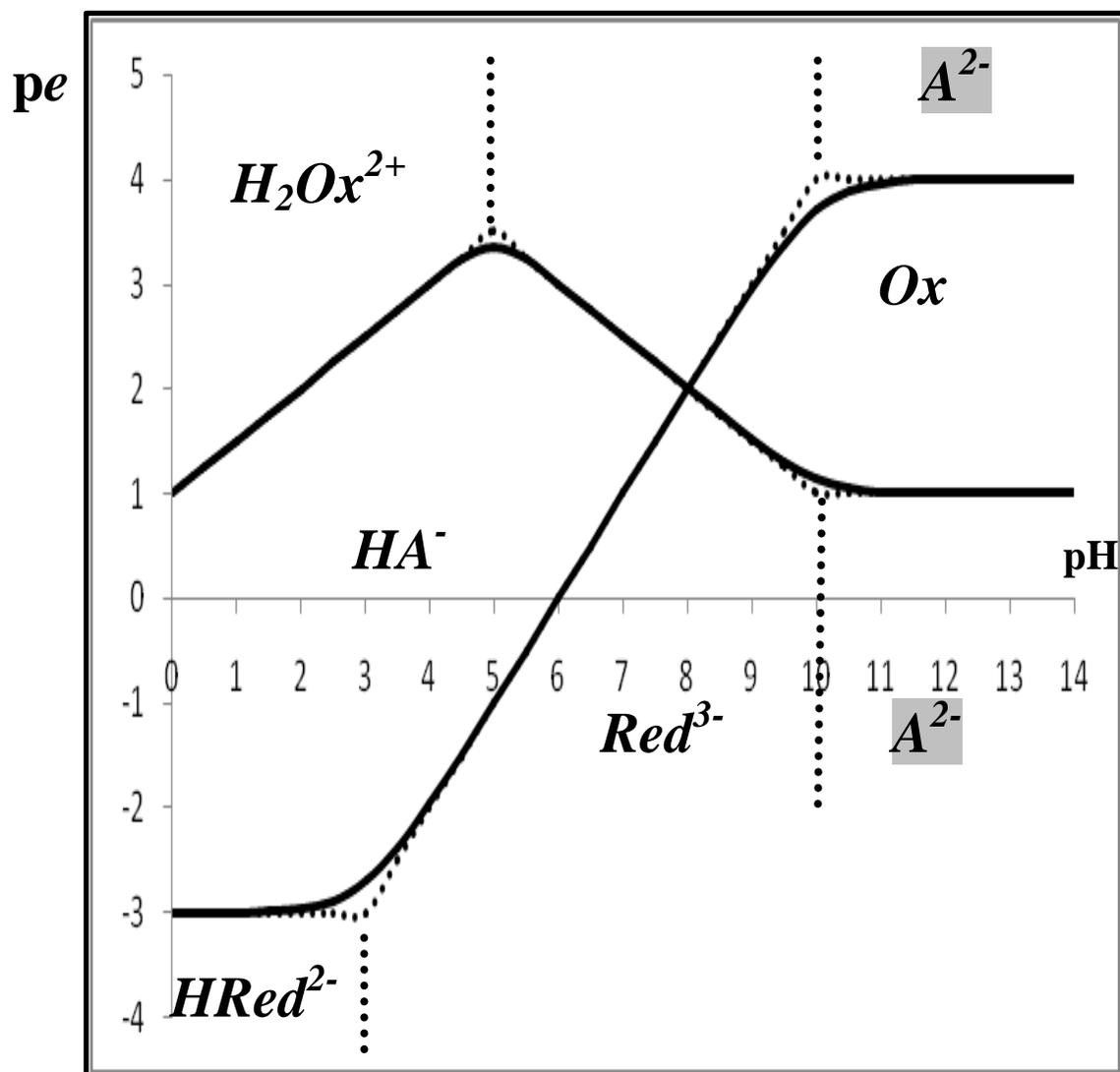
$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[1]}{[1]} = 4$$

En la siguiente tabla se resume el estudio de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la segunda reducción de Ox,  $A \rightarrow \text{Red}$ , en función del pH.

$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{\text{Red}(H)}}{\alpha_{A(H)}} = 4 + \log \frac{[1 + 10^{3-pH}]}{[1 + 10^{10-pH}]}$$

Intervalo de pH	Equilibrio predominante o representativo	$\frac{A_{\text{Red}(H)}}{\alpha_{A(H)}}$	pe = f(pH)
$0 < \text{pH} < 3$	$\text{HRed}^{2-} = \text{HA}^- + 1e^-$	$\frac{[10^{3-pH}]}{[10^{10-pH}]}$	pe = -3
$3 < \text{pH} < 10$	$\text{Red}^{3-} + \text{H}^+ = \text{HA}^- + 1e^-$	$\frac{[1]}{[10^{10-pH}]}$	pe = -6 + pH
$10 < \text{pH} < 14$	$\text{Red}^{3-} = \text{A}^- + 1e^-$	$\frac{[1]}{[1]}$	pe = 4

En la figura siguiente se presenta la gráfica de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la segunda reducción de Ox,  $A \rightarrow \text{Red}$ , en función del pH en las mismas coordenadas de la primera reducción  $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$  para integrar el comportamiento completo del polisistema redox.



Primera reducción  $Ox \rightarrow Red$  y segunda reducción de  $Ox$ ,  $A \rightarrow Red$ , en función del pH. Se indican las especies predominantes en todo el dominio del pH.

Se observa de este estudio que el anfolito  $A^{2-}$  se inestabiliza cuantitativamente a partir de un valor de pH igual a:

$$6 - (1/2)pH_{dis} = -6 + pH_{dis},$$

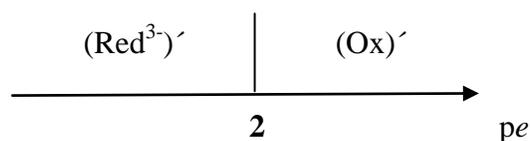
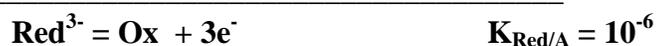
$$pH_{dis} = 8.0$$

valor de pH a partir del cual el *anfolito* *dismuta cuantitativamente* ( $\gamma^0 > 50\%$ ) para dar lugar al *par global estable*  $Ox/Red^{3-}$ :

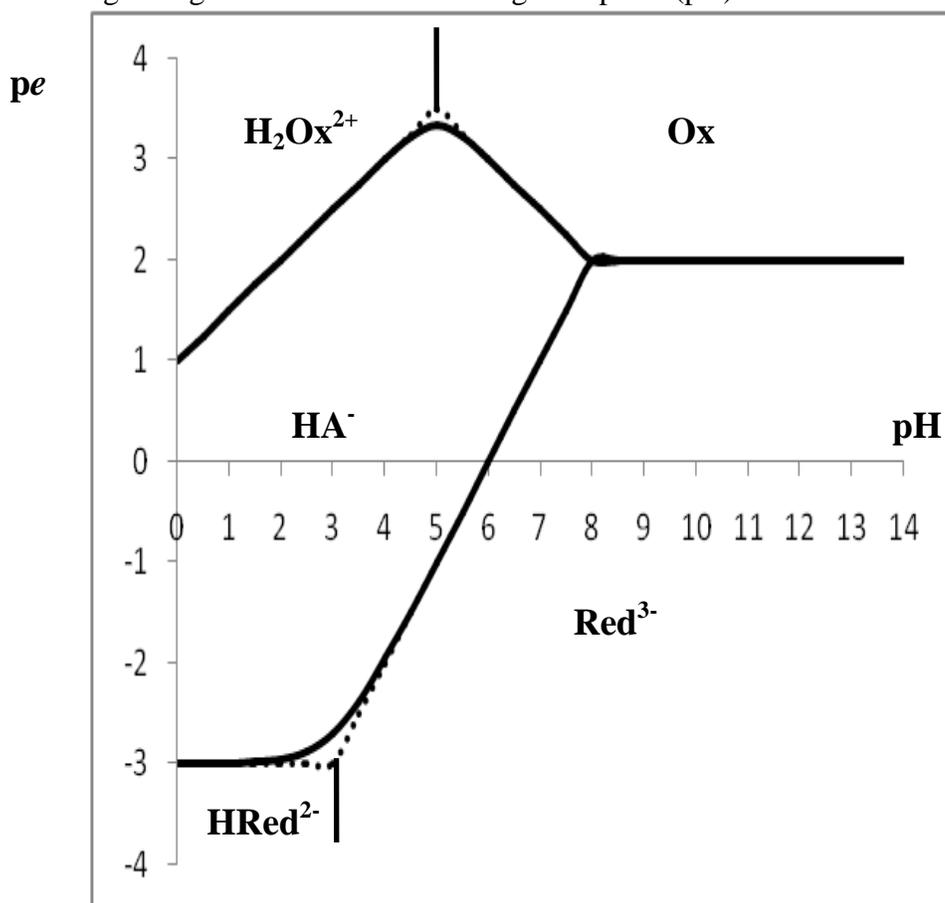
Reacción de *dismutación cuantitativa*:



Equilibrio químico redox del par global estable para  $\text{pH} > 8$ :



En la figura siguiente se muestra el diagrama  $pe = f(\text{pH})$  final.



## ***Bibliografía de apoyo***

- 1) Lars Gunnar Sillén  
“Redox Diagrams”  
*Journal of Chemical Education*, December (1952)600-608
- 2) David Davidson and Kenneth Geller  
“The Algebra of Simultaneous Equilibria”  
*Journal of Chemical Education*, (1953)238-242
- 3) A. Ringbom  
“Formacion de complejos en Química Analítica”  
Editorial Alhambra.  
1979.
- 4) Gabriel Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez,  
“Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico”  
Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa.  
1993.
- 5) Alejandro Baeza,  
“Química Analítica: Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”.  
S. y G. Editores.  
2006.

