

QUIMICA ANALÍTICA I.

Ejercicio de clase: Titulación redox.

Dr. Alejandro Baeza.

Resolución breve.

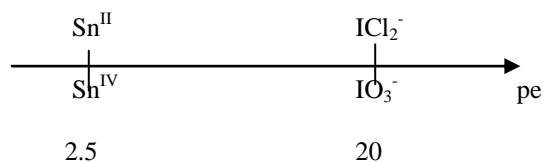
Planteamiento del sistema en estudio

Se reporta en la literatura⁽¹⁾ la posibilidad de titular reductores metálicos como el Sn(II) centimolares con KIO₃ en medio clorhídrico molar. La información proporcionada es la siguiente:

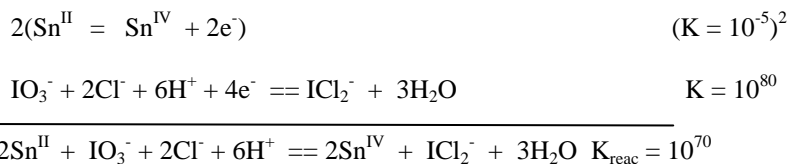
par redox	E° (ENH)*	pKd
$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.24V	≈ 5
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0.14V	≈ 80
	* a pH= 0 y pCl = 0	

Estudio sistemático de las titulaciones:

1er paso) Predicción de la reacción en una escala de reactividad:



2do paso) Cálculo de la Keq de la reacción *operativa* de titulación:



3er paso) Establecer la tabla de variación de especies durante la reacción operativa en función de Co y del parámetro adimensional de operación analítica, $f = \frac{n_{\text{agr}}}{n_0}$.

$$2\text{Sn}^{\text{II}} + \text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{\text{IV}} + \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$$

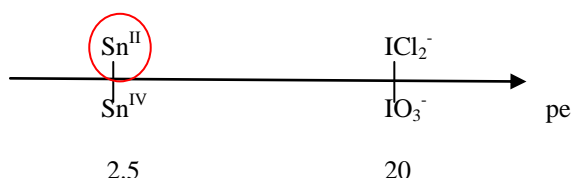
<i>inicio</i>	Co		1M	1M			55.5M
<i>agreg.</i>		fCo					
<i>a.p.e.</i> 0 < f < (1/2)	Co(1-2f)	ε	≈1M	≈1M	2fCo	fCo	≈55.5M
<i>p.e.</i> f=(1/2)	2ε ₁	ε ₁	≈1M	≈1M	Co	(1/2)Co	≈55.5M
<i>d.p.e.</i>	ε ₂	Co(f-1/2)	≈1M	≈1M	Co	(1/2)Co	≈55.5M

4o paso)

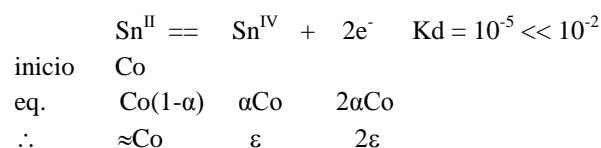
Calcular la variación de algún parámetro termodinámico adimensional en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = \frac{n_{agr}}{n_0}$. En este caso $pe = f(f)$.

4.A) Estrategia con base a predominio de especies y polinomios reducidos:

Para $f = 0$ en solución se tiene un reductor débil solo:



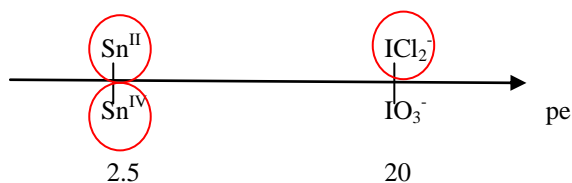
Establece el equilibrio:



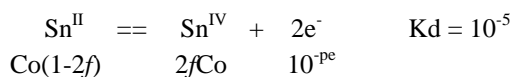
$$K_d \approx \frac{[\varepsilon][2\varepsilon]^2}{Co} \rightarrow K_d \approx \frac{[4\varepsilon]^3}{Co} \rightarrow \varepsilon = [0.25K_d Co]^{1/3} \rightarrow \varepsilon = [0.25K_d Co]^{1/3}$$

$$\varepsilon = 10^{-2.5} \text{ mol/L} \rightarrow 2\varepsilon = 10^{-2.2} \text{ mol/L} \quad \therefore pe = -\log(2\varepsilon) = 2.2$$

Para valores a.p.e. $0 < f < 1/2$, en solución se tiene el reductor de un par, su oxidante conjugado y el reductor del otro par:



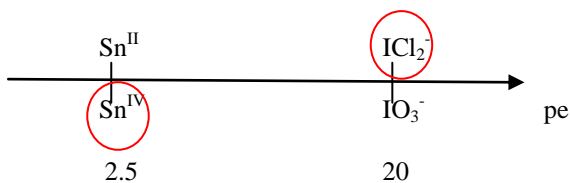
El reductor fuerte y el oxidante fuertes presentes corresponden al *par conjugado* Sn(II)/Sn(IV) el cual impone el pe de la disolución:



$$K_d = \frac{[\text{Sn}^{\text{IV}}][e^-]^2}{[\text{Sn}^{\text{II}}]} \rightarrow 2pe = pK_d + \log\left(\frac{[\text{Sn}^{\text{IV}}]}{[\text{Sn}^{\text{II}}]}\right) \rightarrow 2pe = pK_d + \log\left(\frac{[2f]}{[1-2f]}\right)$$

$$\therefore pe = 2.5 + \left(\frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{[2f]}{[1-2f]}\right), \text{ válida para valores de } 0 < f < 1/2.$$

Para valores al punto de equivalencia $f = 1/2$, en solución se tiene el reductor débil de un par y el oxidante débil del otro par :




El pe de equilibrio viene dado por la suma de las ecuaciones adimensionales de ambos pares conjugados:


$$2pe = 5 + \log\left(\frac{[Sn^{IV}]}{[Sn^{II}]}\right)$$

$$4pe = 80 + \log\left(\frac{[IO_3^-]}{[ICl_2^-]}\right)$$

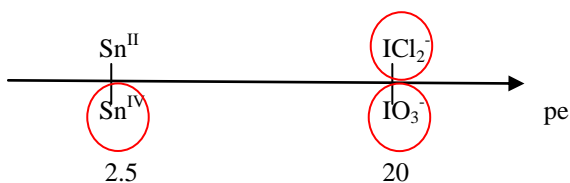
$$6pe = (80 + 5) + \log\left(\frac{[Co][2\varepsilon]}{[(\frac{1}{2})Co][\varepsilon]}\right)$$

$$6pe = (80 + 5) + \log(4)$$

 $pe = 14.3$

 El valor de pe a la equivalencia se calcula exactamente gráficamente.

Para valores d.p.e., $f > 1/2$, en solución se tiene el reductor débil de un par, el oxidante conjugado del otro par:




El reductor fuerte y el oxidante fuertes presentes corresponden al **par conjugado** ICl_2^-/IO_3^- el cual impone el pe de la disolución: >

$$4pe = 80 + \log\left(\frac{[IO_3^-]}{[ICl_2^-]}\right) \rightarrow 4pe = 80 + \log\left(\frac{[Co(f-1/2)]}{[1/2Co]}\right)$$

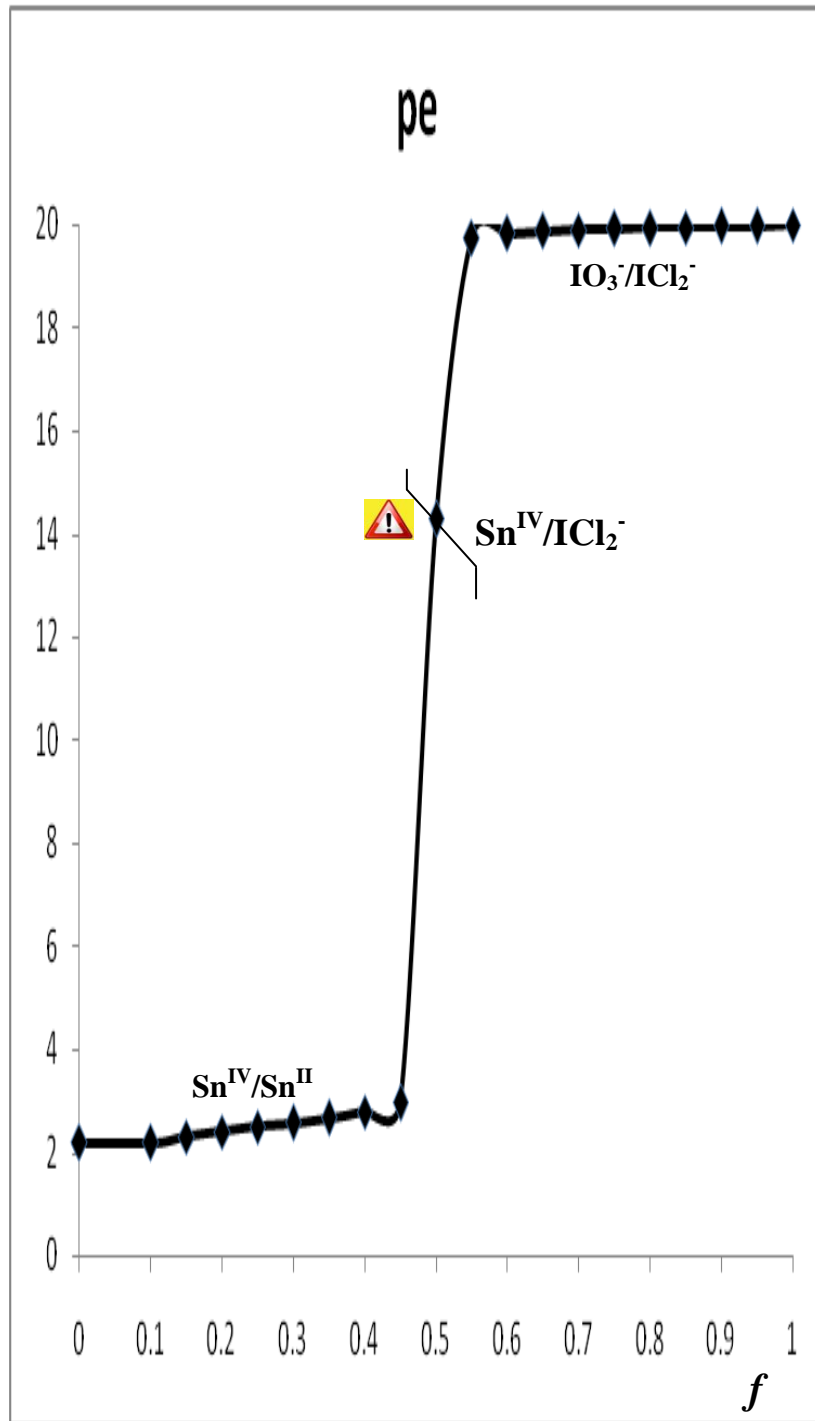
$$4pe = 80 + \log(2f - 1) \rightarrow pe = 20 + \left(\frac{1}{4}\right)\log(2f - 1), \text{ válida para } f > 1/2.$$

En la siguiente tabla se resumen los resultados del estudio:

f	0	$0 < f < 1/2$	1/2	$f > 1/2$
$pe = f(f)$	$pe = 2.2$	$pe = 2.5 + \left(\frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{[2f]}{[1-2f]}\right)$	$pe = 14.3^{**}$	$pe = 20 + \left(\frac{1}{4}\right)\log(2f - 1)$

 El valor de pe a la equivalencia se calcula exactamente gráficamente.

En la siguiente gráfica se muestra la curva de titulación teórica obtenida con esta estrategia de cálculo:



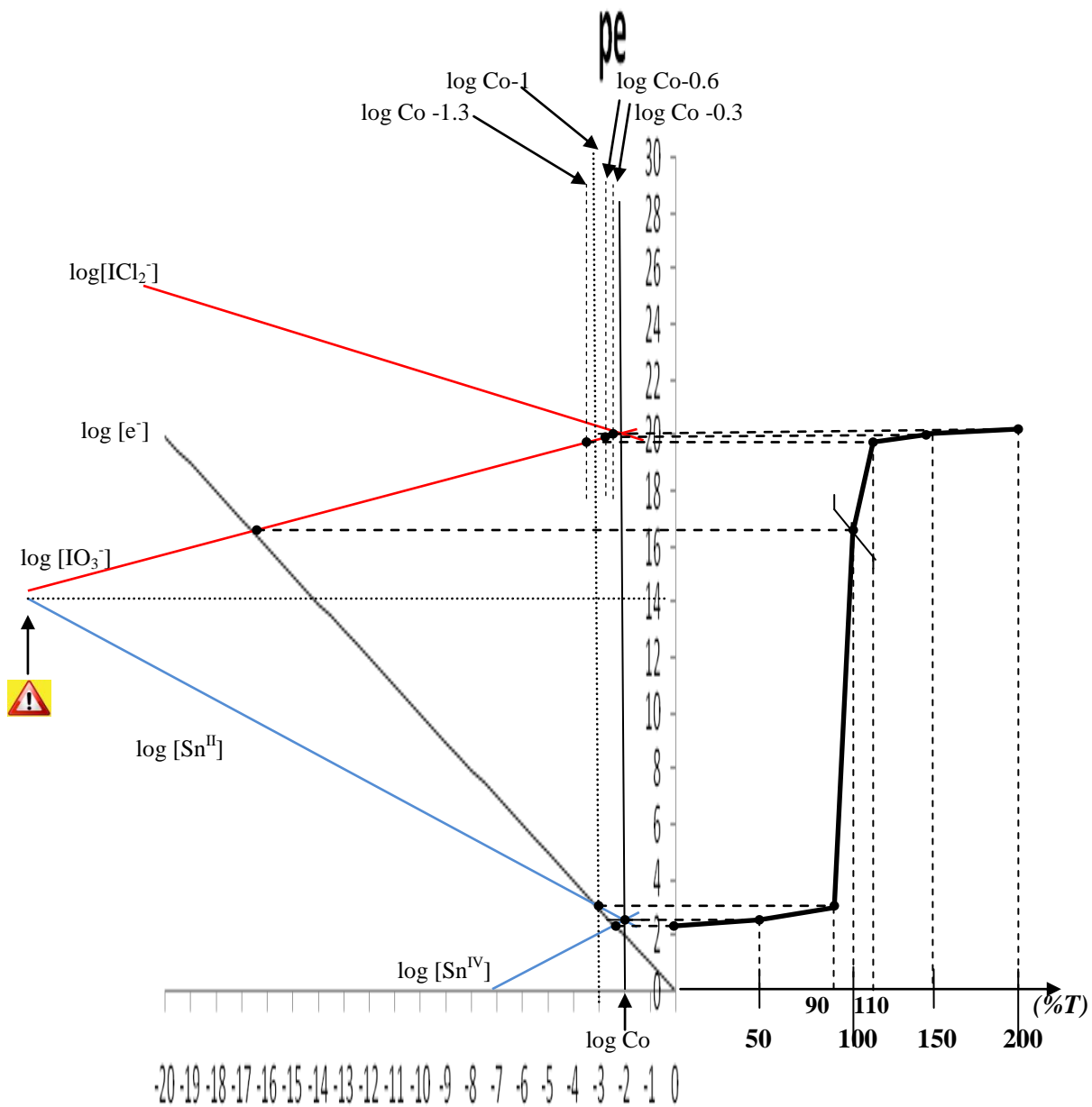
Titulación de Sn(II), $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, por adiciones fC_0 de IO_3^- en medio HCl molar.
Estrategia de cálculo: polinomios reducidos con base a especies predominantes.



El valor de pe a la equivalencia se calcula exactamente gráficamente.

4.B) Estrategia con base a diagramas acoplados $\log [i] = f(pe) = f(f)$.

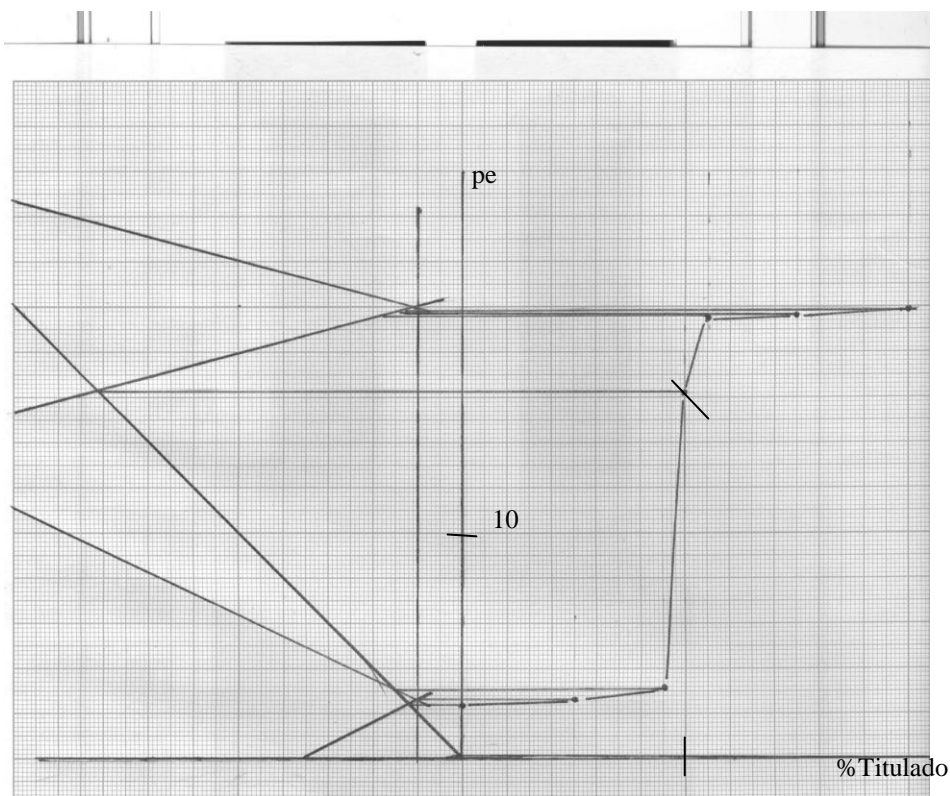
El diagrama logarítmico aproximado acoplado se muestra a continuación y se indican los puntos que determinan la curva de titulación teórica:

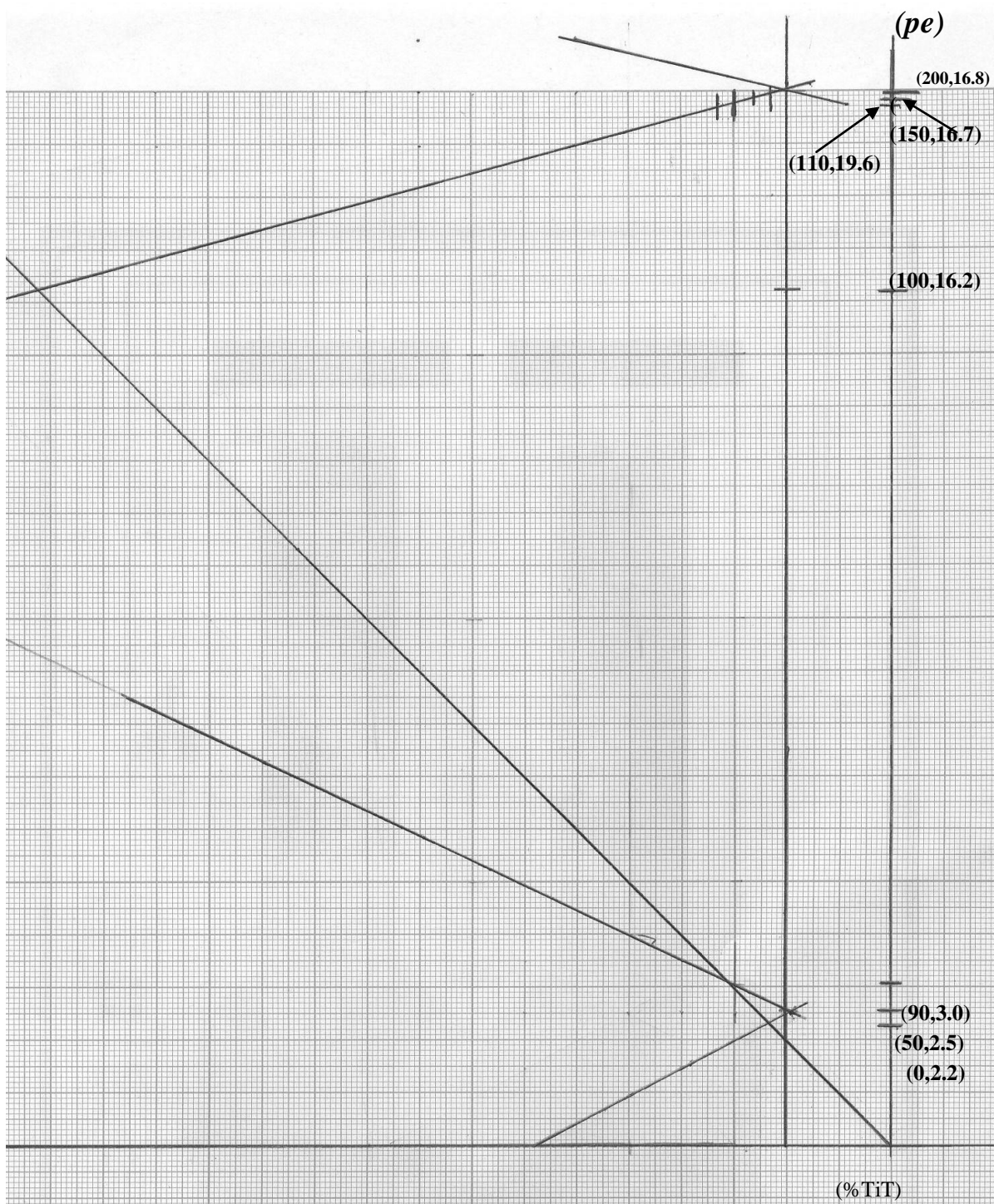


Asignaciones de los valores de p_e y f de acuerdo al diagrama acoplada

% TIT	f	intersección	p_e (con papel milimetrado)**
0.0	0.0(0.5)	$[e^-] = 2[Sn^{IV}]$ $2\alpha Co = 2(\alpha Co)$ $\therefore \log [e^-] = \log [Sn^{IV}]$	2.2
50	0.5(0.5)	$\log [Sn^{IV}] = \log [Sn^{II}] = \log Co - 0.3$	2.5
90	0.9(0.5)	$\log [Sn^{II}] = \log Co - 1 = -3$	3.0
100	1.0(0.5)	$(\log [Sn^{II}] = \log [ICl_2^-]) \ll (\log [e^-] = \log [ICl_2^-])$ $\therefore \log [e^-] = \log [ICl_2^-]$ impone el p_e .	16.2
110	1.1(0.5)	$\log [IO_3^-] = \log Co - 1.3$	19.6
150	1.5(0.5)	$\log [IO_3^-] = \log Co - 0.6$	19.7
200	2.0(0.5)	$\log [IO_3^-] = \log Co - 0.3$	19.8

** Se muestra a continuación la gráfica con el cálculo con papel milimetrado.





Bibliografía:

A. Baeza

“Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”

S. y G. Editores.

2006.