

1: Para determinar el contenido de estaño, Sn(II) , en un mineral, se pesó 0.1586 g de muestra que se disolvieron en 25 mL de ácido y se valora con una solución de yodato 0.024 M, a $\text{pH}=0$

a) Si el Volumen al punto de equivalencia fue de 20.5 mL,

¿Cual es el porcentaje de Sn^{2+} contenido en el mineral?

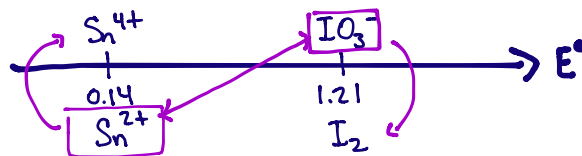
b) Establecer la reacción de valoración y la Tabla de variación de especies teórica y específica para el problema considerando dos puntos antes y después del Punto de equivalencia.

c) Calcular el potencial para cada punto y esbozar con ellos la curva de valoración.

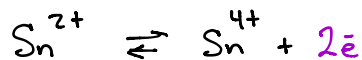
Datos: $\text{MM}_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g/mol}$ $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.14$ $E^{\circ}_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = 1.21$

a) Para poder cuantificar se necesita la reacción balanceada y conocer la estequiometría (que No es necesariamente 1:1)

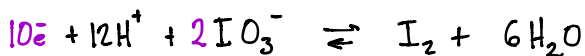
Utilizando los E° :



Hay reacción



El estaño Sn^{2+} se oxida

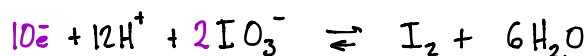


El IO_3^- se reduce

(IO_3^- = oxidante)

✓ Se multiplica por 5 la primera ecuación y se suma

Nota: En este ejemplo aunque aparecen 10 $\bar{e}$ en la semi-reacción de reducción, en realidad se necesitan 5 $\bar{e}$ por cada mol de IO_3^-



Entonces:

la cantidad de sustancia de $\text{IO}_3^- = \underbrace{(20.5 \text{ mL})}_{V_{P.E}} \underbrace{(0.024 \text{ M})}_{\text{Concentración}} = 0.492 \text{ mmol}$

y de acuerdo a la reacción, se necesitan

2 moles de IO_3^- por cada
5 moles de Sn^{2+}

$$\Rightarrow 0.492 \text{ mmol}(\text{IO}_3^-) \left[\frac{5 \text{ mmol Sn}^{2+}}{2 \text{ mmol IO}_3^-} \right] \left[\frac{118.7 \text{ mg}}{1 \text{ mmol Sn}} \right] = 146.001 \text{ mg de Sn}$$

De acuerdo a la muestra: $\frac{0.1586 \text{ g (muestra)}}{0.1460 \text{ g (real)}} = 100\%$

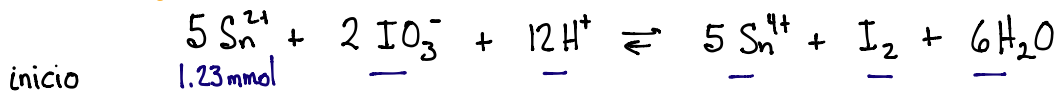
92.056 % de estaño en el mineral

b) Ya tenemos la reacción de valoración y la cantidad real de Sn^{2+} por lo que podemos construir la Tabla de variación de especies:

✓ Se eligen 2 puntos arbitrarios (Volumen de valorante agregado)

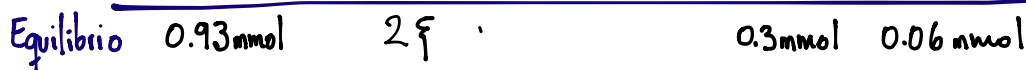
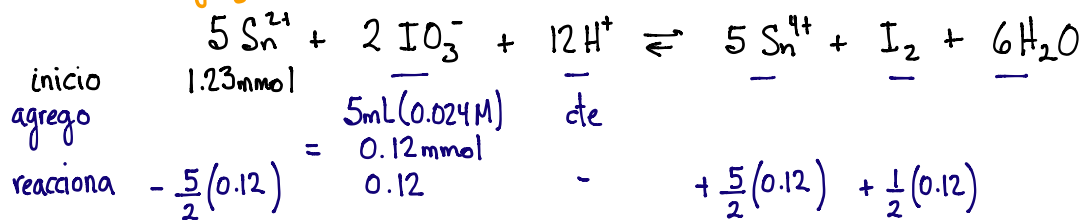
A.P.E $\Rightarrow V_{agr} = 5 \text{ mL y } 10.25 \text{ mL}$ D.P.E $\Rightarrow V_{agr} = 24 \text{ mL y } 30 \text{ mL}$
 $V_{P.E} = 20.5 \text{ mL}$

✓ Inicio $V_{agr} = 0$

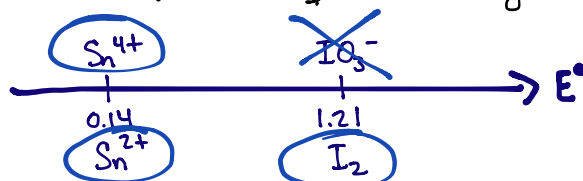


Cuando No se ha agregado aún valorante No hay medida de potencial porque se necesita que alguien se oxide y que alguien se reduzca

✓ A.P.E $V_{agregado} = 5 \text{ mL}$



Para calcular el potencial, en el equilibrio tengo:



El potencial lo impone el oxidante y el reductor **mas** fuertes:

$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ Un par redox!

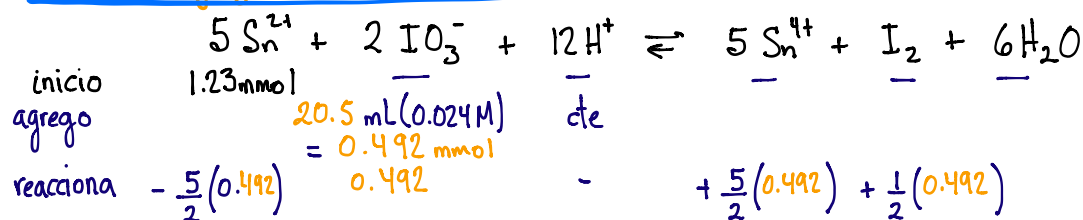
$$E_{\text{APE}} = 0.14 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Para $V_{\text{APE}} = 5 \text{ mL}$:

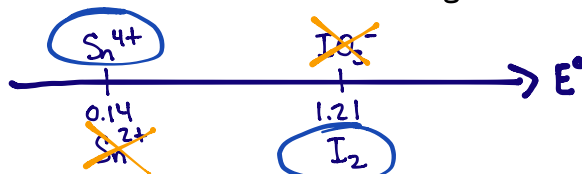
$$E_{V=5 \text{ mL}} = 0.14 + \frac{0.06}{2} \log \frac{\frac{0.3 \text{ mmol}}{(25+5) \text{ mL}}}{\frac{0.93 \text{ mmol}}{(25+5) \text{ mL}}}$$

$$E_{V=5 \text{ mL}} = 0.125 \text{ V}$$

✓ **P.E. Vagregado = 20.5 mL**



Para calcular el potencial, en el equilibrio tengo:



Como ahora tenemos

$\text{Sn}^{4+}/\text{I}_2$

Un oxidante y reductor de diferente par
No hay quien imponga el potencial, entonces:

$$E_{\text{P.E.}} = \frac{2(0.14) + 5(1.21)}{7} + \frac{0.06}{7} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2] [\text{Sn}^{2+}]}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{1}{5} [\text{I}_2]$$

$$\text{y } [\text{Sn}^{2+}] = \frac{2}{5} [\text{IO}_3^-]$$

Sustituyo $\Rightarrow$

$$\log \frac{\frac{1}{5} [\text{I}_2] [\text{IO}_3^-]^2 (1)^{12}}{[\text{I}_2] \frac{2}{5} [\text{IO}_3^-]}$$

← simplificando

$$E_{p.E} = 0.90429 + 8.57 \times 10^{-3} \log \frac{\frac{1}{5} [I_2] [IO_3^-]^2 (1)^2}{[I_2] \frac{2}{5} [IO_3^-]}$$

$$E_{p.E} = 0.90429 + 8.57 \times 10^{-3} \log \left(\frac{1}{2} [IO_3^-] \right) \quad \text{y en el P.E } [IO_3^-] = 2\xi$$

$$E_{p.E} = 0.90429 + 8.57 \times 10^{-3} \log \left(\frac{2}{2} \xi \right) \leftarrow$$

No se puede eliminar o simplificar ξ

Hay que calcular ξ

$$K_{eq} = 10^{\frac{10(1.21 - 0.14)}{0.06}} = 10^{178.33}$$

$$K_{eq} = \frac{[Sn^{4+}]^5 [I_2]}{[IO_3^-]^2 [Sn^{2+}]^5 [H^+]^{12}}$$

$$[Sn^{4+}] = \frac{1.23 \text{ mmol}}{(20.5 + 25) \text{ ml}}$$

$$[I_2] = \frac{0.246}{(20.5 + 25) \text{ ml}}$$

$$10^{178.33} = \frac{(0.027)^5 (5.4066 \times 10^{-3})}{(2\xi)^2 (5\xi)^5} = \frac{7.75787 \times 10^{-11}}{2^2 \cdot 5^5 \xi^7} \Rightarrow \xi = \sqrt[7]{\frac{6.206296 \times 10^{-15}}{10^{178.33}}}$$

$$\Rightarrow \xi = \sqrt[7]{(6.21 \times 10^{-15})(10^{-178.33})} = (6.21 \times 10^{-193.33})^{1/7} = (6.21)^{1/7} (10^{-193.33})^{1/7}$$

$$\xi = 1.2981 \times 10^{-27.62} \leftarrow$$

Regresando al cálculo de $E_{eq} \Rightarrow$

$$E_{p.E} = 0.90429 + 8.57 \times 10^{-3} \log (\xi)$$

$$\log \xi = \log (1.2981) + \log (10^{-27.33}) = \log 1.2981 - 27.33 \log 10$$

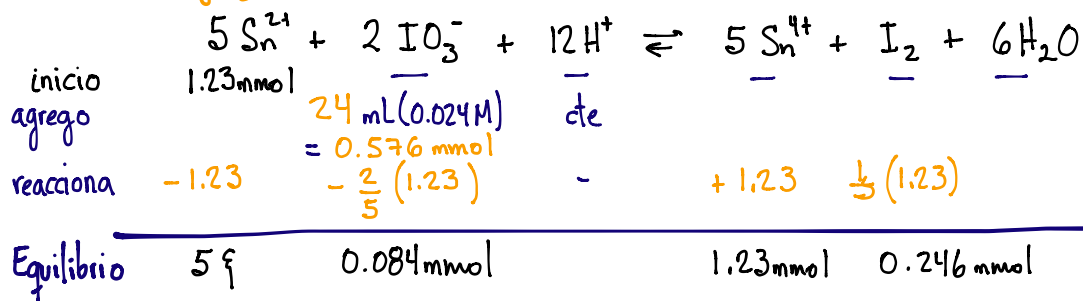
$$E_{p.E} = 0.90429 + 8.57 \times 10^{-3} (-27.2160) = 0.90429 - 0.2332$$

Entonces $E_{p.E} = 0.671 \text{ V}$

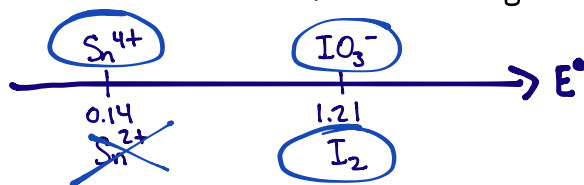
y si sólo lo calculara aproximadamente

$$E_{p.E} \approx \frac{2(0.14) + 5(1.21)}{7} \Rightarrow E_{p.E} \approx 0.904 \text{ V}$$

✓ D.P.E Vagregado = 24 mL



Para calcular el potencial, en el equilibrio tengo:



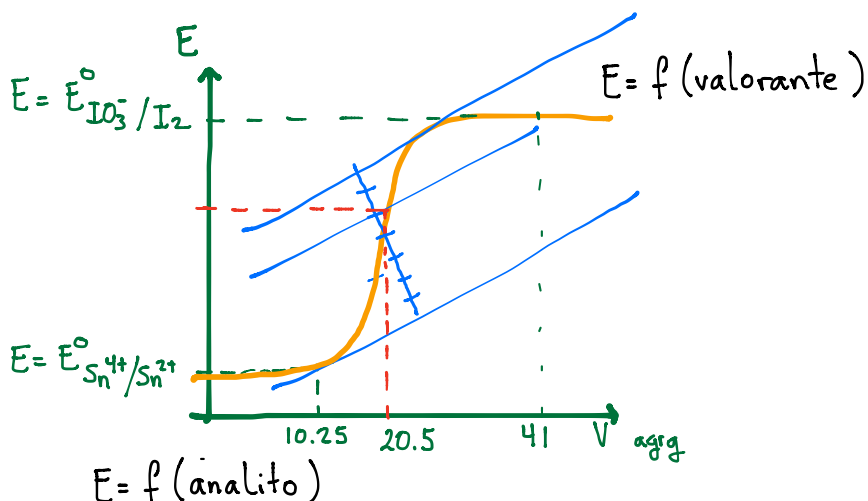
El potencial lo impone el oxidante y el reductor más fuertes:
 IO_3^-/I_2 Un par redox!

$$E_{\text{DPE}} = 1.21 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]}$$

$$E_{V=24\text{mL}} = 1.21 + \frac{0.06}{5} \log \frac{\left(\frac{0.084}{25+24}\right)^2 [10^0]^{12}}{\left(\frac{0.246}{25+24}\right)}$$

$$E_{V=24\text{mL}} = 1.17 \text{ V}$$

c) Para graficar:



Para obtener gráficamente
V.P.E

- ✓ La recta perpendicular se divide en 7 partes iguales (6 líneas de división)
⇒ # $\bar{e}$ intercambiados
- ✓ Se cuenta de abajo hacia arriba el # $\bar{e}$ correspondiente al valorante
- ✓ Donde cruce la curva de valoración a partir del punto anterior.