

20/1/69

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**MODELO DE PERTURBACIONES PARA EL ESTUDIO
DE LOS EQUILIBRIOS QUIMICOS EN DISOLUCION**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S

JOSE FRANCO PEREZ AREVALO

INGENIERO QUIMICO

1 9 8 7

UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I.	6
INDICE DEL CAPITULO I.	7
CAPITULO II.	36
INDICE DEL CAPITULO II	37
CAPITULO III	102
INDICE DEL CAPITULO III.	103
CONCLUSIONES	184
ANEXO I.	187
ANEXO II	188
BIBLIOGRAFIA	225

**"MODELO DE PERTURBACIONES PARA EL
ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS QUIMI
COS EN DISOLUCION".**

INTRODUCCION

Dentro de los temas que se enseñan en Química Analítica a nivel licenciatura, es de especial interés el estudio del estado de equilibrio de sistemas químicos en disolución acuosa. En efecto una buena comprensión de este tema permite al estudiante de este nivel, elucidar fácilmente cualquier problema en el que se involucran reacciones químicas en disolución.

Entre las teorías más utilizadas en el estudio del estado de equilibrio de sistemas químicos en disolución, se encuentra la Teoría del Donador-Receptor (*). Esta teoría propone, que las sustancias componentes de una disolución, ya sea solutos o el propio disolvente, pueden ser clasificadas de acuerdo con su propiedad donadora-receptora en: donadores (polidonadores), receptores (poli-receptores), anfólitos y partículas.

Un donador es una sustancia que tiene la capacidad de ceder una partícula, un receptor es una sustancia que tiene la capacidad de aceptar una partícula y un anfólitico es una sustancia que tiene la capacidad tanto de ceder una partícula como de aceptarla.

El equilibrio:



describe el proceso de la transferencia de partículas entre el donador y el receptor. Este par donador-receptor recibe el nombre de "par conjugado".

Los ácidos y las bases de Brønsted constituyen los pares conjugados --

* Uno de los primeros trabajos relacionados con las analogías entre las reacciones de oxidación-reducción y las reacciones ácido-base es el de Hazlehurst (ref. 1) publicado en el año de 1940, en tanto que Charlot (ref. 2) en el año de 1947 ya menciona el intercambio de partículas entre donadores y receptores.

** En el caso de monodonadores y mono-receptores $n = 1$.

donador-receptor que transfieren como partícula al ión hidrógeno, de acuerdo con el siguiente equilibrio químico en disolución acuosa:



Las sustancias reductoras y oxidantes constituyen los pares conjugados donador-receptor que transfieren como partícula al electrón, según se muestra en el siguiente equilibrio:



Por último, los complejos y los iones metálicos constituyen el par conjugado donador-receptor que transfieren como partículas a los ligandos, según el siguiente equilibrio químico en disolución:



La teoría del Donador-Receptor no se encuentra totalmente agotada en sus posibilidades y sigue siendo vigente como lo demuestra el trabajo de — Elankova (ref. 3) recientemente publicado, y como se pretende demostrarlo — al realizar el presente trabajo.

Para los estudios relativos a los equilibrios químicos en disolución — de intercambio de una partícula, cuyo fin es resolver sistemas concretos, es decir, calcular las concentraciones de equilibrio de las especies presentes en dichos sistemas, existen diversos enfoques o modelos. A continuación se exponen en forma breve algunos de estos enfoques, que son del conocimiento del autor de este trabajo.

En uno de ellos, se enumeran las variables presentes en el sistema de estudio para, posteriormente, plantear las ecuaciones necesarias que permitan resolverlo. Estas ecuaciones incluyen a: los valores de las constantes termodinámicas de los distintos equilibrios en disolución, los balances de materia por especie y la ecuación de electroneutralidad. Generalmente una vez planteadas las ecuaciones que resuelven el sistema en

* En el capítulo III del presente trabajo se adoptó para la expresión de este equilibrio la siguiente forma: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$; con el fin de simplificar la notación.

** Con el fin de simplificar las expresiones, no se han considerado las — cargas eléctricas de las especies.

estudio, existen tres tendencias a seguir: 1.- resolver el sistema de ecuaciones, sin aproximación alguna, por medio de métodos numéricos con la ayuda de una calculadora programable (ó computadora); 2.- resolver el sistema de ecuaciones después de realizar alguna ó algunas aproximaciones de acuerdo a un cierto grado de "criterio químico" adquirido (ref. 4); 3.- combinar en forma apropiada estas ecuaciones con el fin de trazar diagramas logarítmicos (refs. 5, 6) de concentración de especies (involucradas en los pares conjugados donador-receptor) en función del $-\log$ de la actividad de la partícula (pP), y localizar en este diagrama la condición en la cual se encuentra el sistema en estudio. En esta forma es posible obtener gráficamente: las concentraciones de los diferentes pares conjugados donador-receptor involucrados, los valores de pP, los porcentajes y fracciones molares de las especies que han reaccionado, el grado de disociación, etcétera.

Otro de los enfoques utilizados es aquél que tiene como objetivo plantear un estado de equilibrio, poniendo en relieve al equilibrio químico — más importante entre aquellos que se presentan en la disolución, y que en general recibe el nombre de equilibrio "principal" ó "representativo" (*). Posteriormente, se realizan los cálculos de las concentraciones de las especies que participan en este estado de equilibrio y con los resultados — obtenidos, se calculan las concentraciones de las especies que participan en los equilibrios secundarios, en caso de ser necesario, se corrigen los resultados por medio de una segunda aproximación (**). La elección del — equilibrio principal se realiza, en términos generales, escribiendo todos aquellos equilibrios químicos posibles en los cuales participan las especies que se encuentran en disolución, — junto con el valor respectivo de la constante termodinámica; — aquel equilibrio que tenga el valor más grande en su constante se con-

* Frits (ref. 7) parece ser que fue el primero en utilizar la noción de "reacción principal"; su trabajo fue publicado en el año de 1953. Posteriormente Blandel y Maloche (ref. 8) tomaron esta noción y la incluyeron en su libro de texto publicado en 1957. Esta misma idea está reportada por Meites (ref. 9) en su libro de texto del año de 1981.

** Esta segunda aproximación debe incluir la información aportada por las ecuaciones de balance de materia y electroneutralidad.

sidera el equilibrio principal (ref. 7). También se puede elegir el equilibrio principal con la ayuda de una escala pF ($-\log \{F\}$) (*), de cualquier forma y en esencia equivale a identificar el equilibrio que tiene el valor de la constante termodinámica más grande. Sin embargo, Grunwald y Kirshenbaum (ref. 11) en el caso de las reacciones de titulación de una disolución mezcla, definen un reactivo titulante "efectivo" y representan la reacción por una "acuación efectiva de titulación", la cual no involucra al reactivo titulante verdadero; con este procedimiento puedan efectuarse predicciones satisfactorias de las concentraciones de las especies al equilibrio, siempre y cuando la reacción de titulación sea selectiva, aunque conceptualmente pueda resultar confusa a un alumno de licenciatura.

Tanto los dos enfoques mencionados anteriormente como sus variaciones, pueden presentar algunas ventajas y desventajas cuando, a juicio del profesor que imparte la materia, son aplicados en los cursos introductorios de Química Analítica, y, probablemente, la combinación adecuada de ellos sea la que mejor le satisfaga; sin embargo este trabajo no pretende mostrar estas ventajas o desventajas, ya que el análisis puede ser subjetivo, sino proponer otro modelo (6 enfoque) para realizar el estudio del estado de equilibrio de sistemas químicos en disolución. Más adelante, se comparará, en forma cualitativa, el tratamiento de ciertos sistemas por medio de este modelo y alguno de los mencionados anteriormente.

El presente trabajo se encuentra estructurado de la siguiente manera:

En los capítulos I y II, se desarrollan las bases para establecer un modelo de perturbaciones para el estudio del estado de equilibrio de sistemas químicos en disolución. Para ello se utilizan las nociones de estabilidad de una especie sola en disolución (capítulo I) y en presencia de otros componentes (capítulo II). La estabilidad de la especie se encuentra afectada (perturbada) básicamente por cuatro fenómenos: el de disociación, el de dismutación, el de interacción química y el de interferencia entre equilibrios: estos fenómenos se cuantifican por medio de

* La utilidad de la escala pF se explica en el inciso II.5.

las variables α , γ , ϵ y δ respectivamente, las cuales a su vez están asociadas con parámetros de estabilidad, cuantitatividad, e interferencia. Estos parámetros juegan un papel muy importante, ya que a partir de ciertos valores límites de los mismos, se sabe si el estado del sistema está representado por un solo equilibrio químico (equilibrio principal) ó es necesario representarlo por más de uno (dos ó tres equilibrios dominantes). La concentración de equilibrio para cualquier especie presente en una disolución, puede ser expresada por una combinación aditiva de las variables antes mencionadas, de aquí que se denomine al modelo como el de "perturbaciones aditivas".

Una vez desarrolladas las bases que sustentan a este modelo, en el capítulo III se le aplica para estudiar la titulación de un ácido diprótico con una base fuerte; comparando los resultados teóricos obtenidos del estudio con los correspondientes experimentales resultantes de la titulación, por separado, de ácido málico, ácido sulfúrico y ácido oxálico con hidróxido de sodio.

En la parte final de este estudio se enumeran algunas conclusiones importantes sobre el trabajo desarrollado.

C A P I T U L O I

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE DONADORES O RECEPTORES SOLOS.

EN DISOLUCION, A TRAVES DE LAS VARIABLES

G Y B



INDICE DEL CAPITULO I.

	PAGINA
I.1.- INTRODUCCION.	8
I.2.- ESTABILIDAD DEL DONADOR SOLO.	9
I.3.- ESTABILIDAD DEL RECEPTOR SOLO	15
I.4.- ESTABILIDAD DEL POLIDONADOR SOLO.	15
I.4.1.- GENERALIDADES.	16
I.4.2.- ESTABILIDAD DE UN ANFOLITO.	17
I.4.3.- ESTABILIDAD DE UN POLIDONADOR CON ANFOLITOS INES- TANES.	23
I.4.4.- ESTABILIDAD DE UN SIDONADOR CON ANFOLITOS DE CUAL QUIER ESTABILIDAD.	27

CAPÍTULO I

Estudio de la estabilidad de donadores o receptores solos, en disolución, a través de las variables α y β .

I.1. Introducción.

Este capítulo tiene por objeto la estabilidad de especies químicas consideradas como donadores o receptores (polidonadores o polireceptores) en disolución. El estudio se efectuará utilizando los equilibrios químicos (en puntos) que se presentan en el sistema que contiene a dichas especies, e introduciendo dos variables, α y β , las cuales están asociadas a equilibrios químicos individuales y considerados por separado (disociación, interferencia).

Como se verá en el transcurso del capítulo, α y β son variables que pueden ser evaluadas a través de ecuaciones surgidas de un "modelo de Perturbaciones Aditivas" y como a su vez están relacionadas con fundamentos químicos (conceptos de estabilidad) será posible establecer un "criterio químico", para el estudio de los equilibrios importantes, con el fin de determinar las propiedades de un sistema (como pudiera ser el cálculo de las concentraciones de las especies al equilibrio).

Es necesario hacer notar:

- 1.- que el cálculo de los valores para α y β pueda desarrollarse una vez alcanzado el equilibrio termodinámico del sistema químico a temperatura y presión constantes.
- 2.- que la disolución se comporta en forma ideal, es decir, las actividades y las concentraciones son numéricamente iguales.
- 3.- cuando el disolvente no sea donador de la partícula no se considerará equilibrios adicionales; en caso contrario, se considerarán simultáneamente los equilibrios de disociación de la sustancia en estudio y del disolvente (por ejemplo, como si fuese una mezcla de dos donadores).
- 4.- por último, para que el modelo pueda tener una aplicación analítica o industrial es necesario que el estado de equilibrio se -

alcance rápidamente, es decir, que los sistemas considerados son cinéticamente rápidos.

1.2. Estabilidad del donador solo.

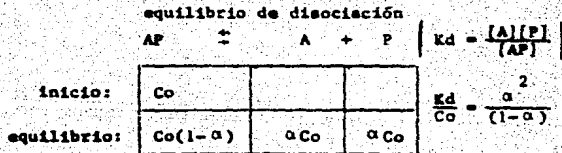
Cuando se desea llevar a cabo una reacción química, controlarla o elegir las condiciones óptimas de realización, es necesario hacer mediciones de los parámetros y variables que influyan sobre ella. Dentro de las variables importantes a medir se encuentran la actividad y la concentración de las especies. Entre los métodos más frecuentes para medir la actividad se encuentran los potenciométricos y los espectrofotométricos para medir la concentración. Las mediciones potenciométricas requieren del uso de electrodos indicadores adecuados que responden, en forma nernstiana (*), a la variación de la actividad de las especies iónicas y/o moleculares en estudio. En la actualidad se dispone de un gran número de electrodos selectivos para determinar la actividad de iones y moléculas, el más antiguo es el electrodo de vidrio, que mide la actividad del ión H^+ . El principio de la determinación se basa en que la respuesta del electrodo es en cuenta relacionada a la función $E = E' + \frac{2.3RT}{nF} \log(\text{actividad de la especie})$. Los potenciómetros usuales tienen una precisión de lectura del orden de 0.01 unidad de logaritmo de la actividad de la especie medida, lo que corresponde a un error relativo sobre la determinación de la actividad (o concentración) del orden de 2.3% (**); por tanto, la precisión relativa de los resultados de los cálculos obtenidos mediante un modelo teórico, para representar sistemas reales medidos potenciométricamente, no necesita ser superior a este valor.

* esto significa que su potencial varía de acuerdo con la ley de Nernst.

** considerando que $pX = -\log[X] = -(1/2.303)\ln[X]$ entonces $d(pX) = -(1/2.303) \frac{d[X]}{[X]} = -(1/2.3) \frac{\Delta[X]}{[X]}$; $\frac{\Delta[X]}{[X]} = \text{error relativo (sobre la concentración)} = 2.3 \Delta p[X]$, así que cuando $\Delta p[X] = 0.01$, entonces $\frac{\Delta[X]}{[X]} = 0.023$ o 2.3%

La aplicación del modelo de Perturbaciones Aditivas al estudio del estado de equilibrio de un sistema es en sí muy amplia; sin embargo, aquí consideraremos que los resultados obtenidos del modelo se compararán con mediciones potenciométricas, de tal forma, que un error relativo del 3% en las concentraciones es aceptable en el estudio de la estabilidad de las especies.

Considérese al donador AP presente en una disolución de concentración C_0 formal. Designemos por α (*) a la fracción que se disocia. El estado de equilibrio del sistema en función de α puede representarse en la siguiente forma:



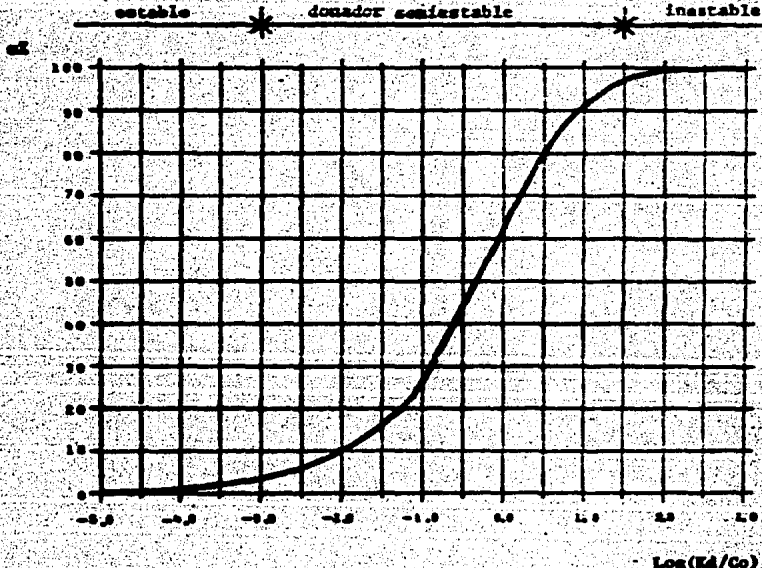
Nótese que α es una función de K_d/C_0 , por lo cual es posible representar la gráfica $\alpha\% = f(\text{Log}(K_d/C_0))$ (gráfica 1), en la cual se puede observar que:

- cuando $\text{Log}(K_d/C_0) = -0.3$ ($K_d/C_0 = 0.5$), entonces el donador está disociado al 50%.
- cuando $\text{Log}(K_d/C_0) < -3.0$ ($K_d/C_0 < 10^{-3.0}$), entonces la especie se encuentra disociada en menos del 3%.
- cuando $\text{Log}(K_d/C_0) > 1.5$ ($K_d/C_0 > 10^{1.5}$), entonces la disociación es mayor del 97%.

La variación de α como función de K_d/C_0 muestra la importancia que tienen los parámetros K_d y C_0 sobre la disociación de un compuesto AP.

Considerando que los resultados de este estudio se pueden comparar con los datos experimentales obtenidos de mediciones potenciométricas, es posible hacer las siguientes consideraciones:

* $\alpha = \frac{\text{cantidad de materia disociada}}{\text{cantidad de materia inicial}}$; esta cantidad es adimensional y su dominio de variación se encuentra entre 0 y 1.



GRAFICA 1.- Variación del porcentaje del grado de disociación de un monodentador AP en función de $\text{Log}(K_d/C_o)$. K_d es la constante termodinámica de disociación del donador y C_o la concentración analítica del mismo. El Donador se considera estable cuando $\text{Log}(K_d/C_o) \leq -3.0$, inestable cuando $\text{Log}(K_d/C_o) \geq 1.5$ y semiestable cuando $-3.0 < \text{Log}(K_d/C_o) < 1.5$.

- cuando $Kd/Co \leq 10^{-20}$, el valor de α es suficientemente pequeño para quedar despreciable frente a la unidad: se admite que el donador es estable y que las concentraciones de equilibrio de las especies: -- son: $[AF] \approx Co$, $[A] = [F] \approx \sqrt{KdCo}$.
- cuando $Kd/Co \geq 10^{14}$, el valor de α tiende a 1; en este caso el donador es inestable y las concentraciones de equilibrio son: -----
 $[A] = [F] \approx Co$, $[AF] \approx Co^2/Kd$.
- cuando $10^{-20} < Kd/Co < 10^{14}$, no se hace ninguna aproximación y el valor de α se obtiene por resolución de la ecuación -----
 $\alpha^2 + (Kd/Co)\alpha - (Kd/Co) = 0$; el donador es semiestable y las concentraciones de equilibrio son: $[AF] = Co(1 - \alpha)$, $[A] = [F] = \alpha Co$.

En la gráfica 1 se han representado los dominios de estabilidad para el donador $AF^{(2)}$.

Lo expresado en el párrafo anterior ha sido representado en la tabla 1, llamada de estabilidad para un donador.

Partiendo del hecho de que α es una función de las dos variables Kd y Co , es posible hacer la gráfica $\alpha X = f(-\log Co)$, para diversos valores de pKd (gráfica 2), obteniéndose una curva para cada valor de pKd ; de este juego de curvas se puede concluir:

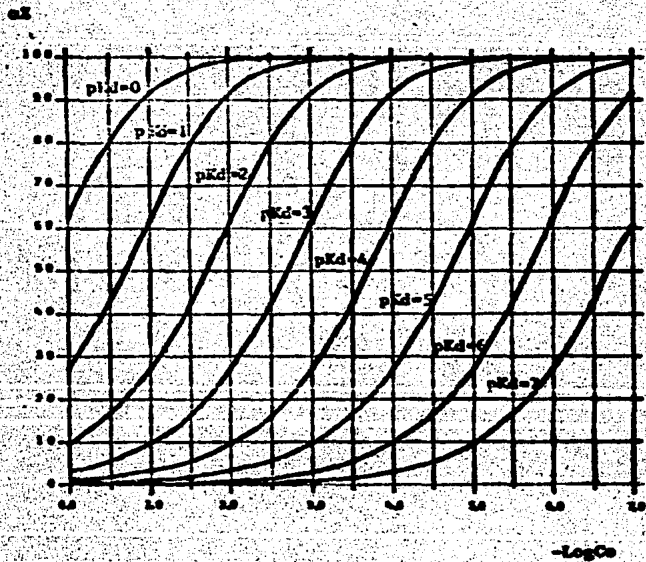
- que a un valor dado de pKd , cuando Co disminuye se observa que αX aumenta. Por tanto al comparar diversas disoluciones del mismo donador, de concentraciones iniciales diferentes, al disminuir el valor de Co el donador se vuelve más inestable.
- que a un valor dado de Co , cuando pKd disminuye se observa que αX aumenta, así que cuando se comparan diversas disoluciones de diferentes donadores (AF , BP , CF , etc.) de la misma concentración inicial, el donador más estable es el que tiene mayor valor de pKd .
- por último, cuando se comparan diversas disoluciones de diferentes donadores, de concentraciones iniciales distintas, sólo la compara-

* Es importante señalar que los dominios de estabilidad de un donador son arbitrarios. Y que en este caso sólo se justifican cuando los resultados obtenidos del modelo se comparan con mediciones potenciométricas, por lo que un error relativo del 3% en el cálculo de las concentraciones es aceptable (consultar las páginas 9 y 10).

TABLA DE ESTABILIDAD PARA UN DONADOR

dominio de α en porciento	parámetro de estabilidad.	estabilidad del donador	concentración de las es- pecies al equilibrio.
$\alpha \leq 3$	$\frac{K_d}{C_o} < 10^{3.0}$	estable	El valor de α es suficien- tamente pequeño para des- preciarlo frente a 1. $[AP] = C_o, [A]=[P] = \sqrt{K_d C_o}$.
$3 < \alpha < 97$	$10^{3.0} < \frac{K_d}{C_o} < 10^{15}$	semiestable	El valor de α se determi- na al resolver la ecuación $\alpha^2 + (K_d/C_o)\alpha - (K_d/C_o) = 0$ $[AP] = C_o(1-\alpha), [A]=[P] = \alpha C_o$.
$\alpha \geq 97$	$\frac{K_d}{C_o} \geq 10^{1.5}$	inestable	El valor de α tiende a 1. $[A]=[P] = C_o, [AP] = \frac{C_o^2}{K_d}$.

TABLA 1



GRAFICA 2.- Variación del porcentaje del grado de disociación de un monodonador AF en función de $-\text{Log } C_o$ para diferentes valores de pK_d ($-\text{Log } K_d$). Nótese que para un mismo valor de C_o , el donador más estable es aquí el que tiene el mayor valor de pK_d ; en tanto que, para un mismo valor de pK_d , la estabilidad del donador aumenta conforme se incrementa el valor de C_o .

donador es el mismo, así que los dos donadores tienen la misma estabilidad relativa.

1.3. Estabilidad del receptor solo.

Considérese una disolución de la especie A de concentración inicial C_0 formal.

Como A es un receptor, el equilibrio de asociación de éste, caracterizado por la constante $K_f = 1/K_d = \frac{[AP]}{[A][P]}$, sólo se considerará cuando la partícula P se encuentra en el sistema. Tal y como está definido el sistema y considerando que el disolvente no es donador de la partícula, en éste sólo se presentan los equilibrios de solvatación; y la concentración de equilibrio de A es la misma que la inicial.

Cuando el disolvente cede a la partícula, según el equilibrio $SP \rightleftharpoons S + P$, caracterizado por la constante $K_{solv} = [P][S]$, es posible considerar el equilibrio de solvólisis del receptor solo: $A + SP \rightleftharpoons AP + S$, caracterizado por la constante $K_s = \frac{K_{solv}}{K_d} = \frac{[AP][S]}{[A]}$. De los valores de K_{solv} , K_s y C_0 , depende que la cantidad de S que aporta el disolvente pueda ser de magnitud parecida a la que aporte el receptor, y que los dos equilibrios antes mencionados representen las propiedades del sistema, como si fuera una mezcla de dos receptores. El estudio de este sistema se analizará en el capítulo II que corresponde al estudio de mezclas.

1.4. Estabilidad del polidonador solo.

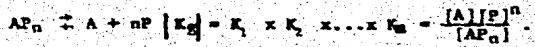
Sea un volumen V_0 (ml) de una disolución que contiene una especie química considerada como un polidonador, y simbolizada por AP_n , de concentración inicial C_0 formal.

Puesto que la especie AP_n es polidonadora de la partícula P, en el sistema se presentan equilibrios sucesivos de disociación:



1.4.1. Generalidades.

Cuando las especies químicas comprendidas entre AP_n y A (AP_i , desde $i = 1$ hasta $i = n-1$) son inestables, la disociación de AP_n ocurre en un solo paso, esto es, en forma simultánea, y puede representarse por un — equilibrio global de disociación (resultante de la suma de todos los equi librios individuales):



Cuando las especies AP_i son estables y además $K_1 > K_2 > \dots > K_n$, la disociación de AP_n ocurre en n pasos, es decir, en forma sucesiva. El — equilibrio que puede representar el estado del sistema, es el primer equi librio de disociación [(1)] ya que es el más desplazado hacia la derecha:



Por último, cuando algunas de las especies AP_i son semiestables, ya no es posible representar el estado del sistema por un solo equilibrio; así que para definir sin ambigüedad al estado de equilibrio, es posible seleccionar a uno de ellos y definirlo como equilibrio principal. Todos los demás equilibrios pueden considerarse como interferentes sobre el — equilibrio principal.

La elección del equilibrio principal depende del tipo de problema — analítico que se plantee. Cuando lo que interesa es la estabilidad del — polidador, se selecciona como equilibrio principal al de disociación y como equilibrios interferentes a aquéllos que involucren a todas las especies procedentes de las diferentes disociaciones.

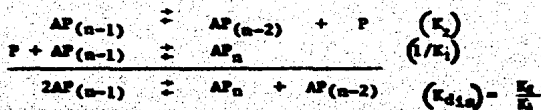
Por todo lo expresado anteriormente se puede concluir que para estudiar la estabilidad de un polidoador solo, es necesario conocer la estabilidad de las especies AP_1 . Estas especies se conocen con el nombre de anfóteros y se estudiarán en el siguiente inciso.

1.4.2. Estabilidad de un anfótero.

Como se puede observar en los equilibrios sucesivos de disociación, cualquier especie AP_i se encuentra involucrada en dos equilibrios. En uno de ellos la especie desempeña el papel de donador y en el otro el de receptor. Tales especies reciben el nombre de anfóteros o anfóteros (ref. 12).

Considérese una disociación de especie $AP_{(n-1)}$ de concentración C_0 formal.

Como $AP_{(n-1)}$ es un anfótero es necesario encontrar un equilibrio que ponga en evidencia sus propiedades anfóteras; el equilibrio buscado resulta de sumar el equilibrio (2) con el inverso del equilibrio (1):

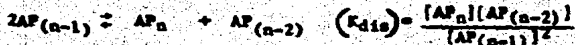


este equilibrio recibe el nombre de equilibrio de dismutación, y en el sentido inverso el de anfóterización. K_{dis} representa a la constante de dismutación. Para que este equilibrio sea representativo del estado de equilibrio del sistema, es necesario que AP_n y $AP_{(n-2)}$ sean estables; al hacer esta consideración y definir a $2Y$ (*) como la fracción del anfótero que dismuta, el estado de equilibrio del sistema como una función de Y se representa de la siguiente manera:

$$2Y = \frac{\text{cantidad de materia dismutada}}{\text{cantidad de materia inicial}} \quad \text{esta cantidad es adimensional}$$

y su dominio de variación se encuentra entre 0 y 1.

equilibrio de dismutación



inicio:

Co		
Co(1-2γ)	YCo	YCo

equilibrio:

$$K_{dis} = \left[\frac{\gamma}{1-2\gamma} \right]^2 \delta$$

$$2\gamma = \frac{200 \sqrt{K_{dis}}}{1 + 2\sqrt{K_{dis}}}$$

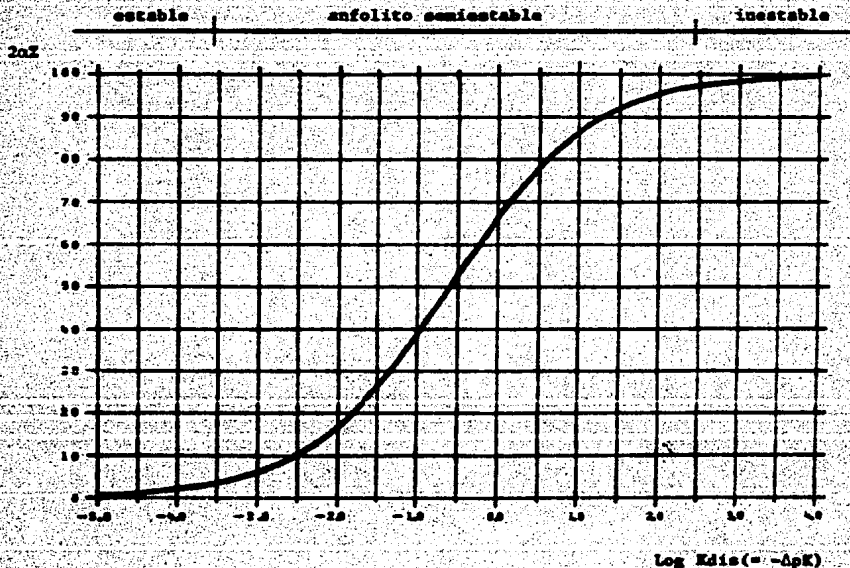
se pueda observar que 2γ sólo es una función de K_{dis} y no de Co. Es posible representar la gráfica 2γ = F(Log K_{dis}) (gráfica 3) en la cual se puede notar que:

- cuando Log(K_{dis}) = -0.6 (K_{dis} = 10^{-0.6}), el anfólito dismuta 50%.
- cuando Log(K_{dis}) < -3.6 (K_{dis} < 10^{-3.6}), la dismutación ocurre en un noe del 3%.
- cuando Log(K_{dis}) > 2.4 (K_{dis} > 10^{2.4}), más del 97% de la especie dismuta.

Mótese que K_{dis} es igual a $\frac{K_2}{K_1}$, por lo que -Log(K_{dis}) es igual a -Log $\frac{K_2}{K_1}$ de donde pK_{dis} = pK₂ - pK₁ = ΔpK.

Recordando que los datos calculados pueden confrontarse con los obtenidos de mediciones potenciométricas, es posible hacer las siguientes consideraciones:

- cuando Log(K_{dis}) < -3.6, ΔpK > 3.6, el valor de 2γ es suficientemente pequeño como para despreciarlo frente a 1; se admite que el anfólito es estable y las concentraciones de las especies al equilibrio son: [AP_(n-1)] = Co, [AP_(n-2)] = [AP_n] = $\sqrt{K_{dis}} Co$, [P] = $\sqrt{K_1 K_2}$.
- cuando Log(K_{dis}) ≥ 2.4, ΔpK < -2.4, el valor de 2γ tiende a 1; el anfólito es inestable y las concentraciones de las especies al equilibrio son: [AP_(n-2)] = [AP_n] = Co/2, [AP_(n-1)] = Co/2 $\sqrt{K_{dis}}$, [P] = $\sqrt{K_1 K_2}$.
- cuando -3.6 < Log K_{dis} < 2.4, -2.4 < ΔpK < 3.6, no se hace ninguna aproximación y el valor de 2γ es igual a $\frac{2\sqrt{K_{dis}}}{1 + 2\sqrt{K_{dis}}}$; el anfólito



GRAFICA 3.- Variación del porcentaje del grado de disociación de un anfólito $AP_{(n-1)}$ en función de $\text{Log } K_{dis}$ cuando AP_n y $AP_{(n-2)}$ son estables. K_{dis} es la constante termodinámica de disociación del anfólito. El anfólito se considera estable cuando $\Delta pK \geq 3.6$, inestable si $\Delta pK \leq -2.4$ y semiestable cuando $-2.4 < \Delta pK < 3.6$.

es semiestable y las concentraciones de las especies al equilibrio son: $[AP_{(n-1)}] = Co(1-Z)$, $[AP_{(n-2)}] = [AP_n] = \gamma Co$, $[P] = \sqrt{K_1 K_2}$.

En la tabla 2, llamada tabla de estabilidad para un anfólito, se resume lo expuesto en el último párrafo. Esta tabla tiene una utilidad para efectuar cálculos cuando AP_n y $AP_{(n-2)}$ son estables.

En el estudio del anfólito se consideró que las especies AP_n y $AP_{(n-2)}$ son estables; desde el punto de vista de la disociación esto se cumple cuando los valores de $-\log(K_1/Co)$ y $-\log(K_2/Co)$ son menores que 3 (tabla 1). Es posible representar la gráfica $Z\% = f(-\log(K_1/Co))$ para diferentes valores de $-\log(K_2/Co)$ (gráfica 5), y obtener una curva para cada valor de $-\log(K_2/Co)$. Tanto el valor inicial de $-\log(K_1/Co)$ como el de $-\log(K_2/Co)$ es de 3, para tomar en cuenta que los donadores AP_n y $AP_{(n-2)}$ son estables.

Del juego de curvas obtenido se puede notar que:

- a un valor dado de $-\log(K_1/Co)$, cuando $-\log(K_2/Co)$ aumenta (ΔpK - aumenta), $Z\%$ disminuye así que el anfólito es más estable.
- a un valor dado de $-\log(K_2/Co)$, cuando $-\log(K_1/Co)$ aumenta (ΔpK - disminuye) $Z\%$ aumenta por lo que el anfólito es más inestable.

Antes de concluir el estudio sobre la estabilidad del anfólito $AP_{(n-1)}$, es importante hacer notar, de manera general, qué sucede con el sistema cuando las especies AP_n y $AP_{(n-2)}$ son inestables (casos límites).

Cuando se diluye o cuando pK_1 decrece de tal forma que el valor de K_1/Co es mayor a 10^4 (AP_n es inestable), $AP_{(n-1)}$ pierde su propiedad de anfólito y sólo conserva su propiedad de donador; así que si $AP_{(n-1)}$ se pone en disolución, el equilibrio de disociación $AP_{(n-1)} \rightleftharpoons AP_{(n-2)} + P$, caracterizado por la constante $K_d = \frac{[AP_{(n-2)}][P]}{[AP_{(n-1)})]}$, es representativo del estado de equilibrio. El estudio de la estabilidad de un donador ha sido discutido en el inciso I.2.

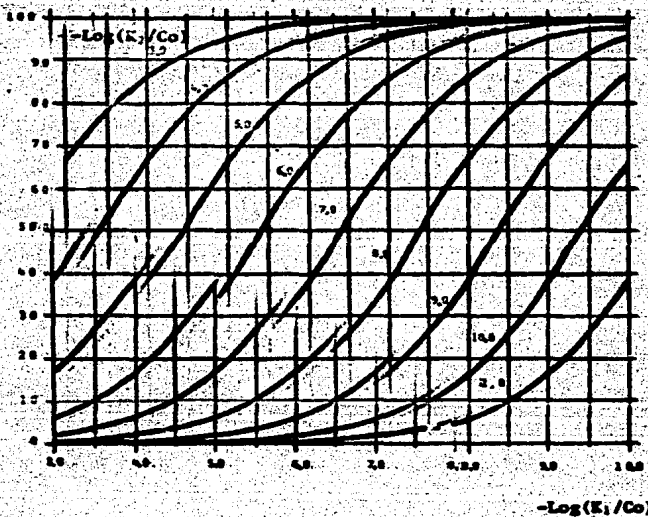
Consideremos ahora el efecto de la estabilidad de la especie $AP_{(n-2)}$ sobre la del anfólito. Cuando la especie $AP_{(n-2)}$ es inestable, $AP_{(n-1)}$ mantiene sus propiedades de anfólito pero ahora su receptor conjugado es $AP_{(n-3)}$. El equilibrio que representa sus propiedades anfóteras, se ob--

Tabla de estabilidad para un anfólito. $AP_{(n-1)}$

dominio de 2γ en porcentaje	parámetro de estabilidad	estabilidad del anfólito	concentraciones de las especies al equilibrio
$2\gamma < 3$	$\Delta pK > 3.6$	estable	el valor de 2γ es suficientemente pequeño para despreciarlo frente a 1. $(AP_{(n-1)}) = Co, (AP_{(n-2)}) = (AP_n) = \sqrt{K_1 K_2}$
$3 < 2\gamma < 97$	$-2.4 < \Delta pK < 3.6$	semi-estable	el valor de 2γ es $\frac{2\sqrt{K_{dis}}}{1+2\sqrt{K_{dis}}}$ $(AP_{(n-1)}) = Co(1 - 2\gamma),$ $(AP_{(n-2)}) = (AP_n) = \gamma Co,$ $(P) = \sqrt{K_1 K_2}.$
$2\gamma > 97$	$\Delta pK < -2.4$	inestable	el valor de 2γ tiende a 1. $(AP_{(n-2)}) = (AP_n) = \frac{Co}{2},$ $(AP_{(n-1)}) = \frac{Co}{2\sqrt{K_{dis}}},$ $(P) = \sqrt{K_1 K_2}.$

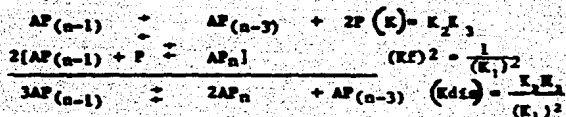
TABLA 2

2x8.



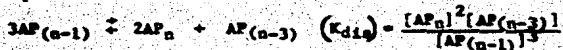
GRAFICA A -- Cambio de porcentaje del grado de disociación de un eufelita $AP_{(n-1)}$ en función de $-\log(K_1/Co)$ para distintos valores de $-\log(K_2/Co)$, cuando AP_n y $AP_{(n-2)}$ son estables. K_1 es la constante de disociación de AP_n a $AP_{(n-1)}$ y K_2 la disociación de $AP_{(n-1)}$ a $AP_{(n-2)}$.

tiene cuando al equilibrio global de disociación de $AP_{(n-1)}/AP_{(n-3)}$ con dos veces el equilibrio de formación de AP_n a partir de $AP_{(n-1)}$:



Este equilibrio es representativo del estado del sistema cuando AP_n y $AP_{(n-3)}$ son estables; al considerar esto y definir a 3γ (*) como la fracción del anfolito que dismuta, el estado de equilibrio del sistema en términos de γ y Co se presenta de la siguiente forma:

equilibrio de dismutación



inicio:

Co		
Co(1-3 γ)	2 γ Co	γ Co

$$\frac{K_{dis}}{4} = \left[\frac{\gamma}{1-3\gamma} \right]^3 \quad 5$$

equilibrio:

$$3\gamma = \frac{300 \sqrt{K_{dis}/4}}{1 + 3 \sqrt{K_{dis}/4}}$$

El estudio completo y la clasificación de $AP_{(n-1)}$ como anfolito estable, semiestable e inestable se puede realizar de la misma manera que cuando AP_n y $AP_{(n-2)}$ eran estables.

I.4.3. Estabilidad de un polidador con anfolitos inestables.

Cuando las especies AP_i son inestables, el estado de equilibrio del sistema, en términos de γ y Co, se presenta a continuación:

* $3\gamma = \frac{\text{cantidad de materia dismutada}}{\text{cantidad inicial de materia}}$, esta cantidad es adimensional y su dominio de variación se encuentra entre 0 y 1.

equilibrio global de disociación



inicio:	Co			$\frac{K_g}{(nCo)^n} = \frac{(a)^{n+1}}{(1-a)}$
equilibrio:	Co(1-a)	a Co	naCo	

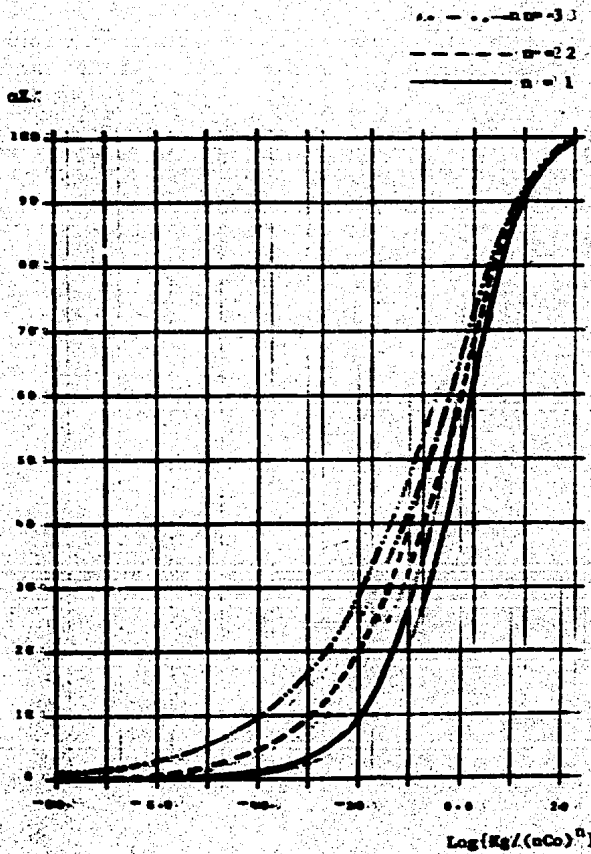
Estase que a es una función de $\frac{K_g}{(nCo)^n}$, por lo que se puede representar la gráfica $a = f \left[\text{Log} \left(\frac{K_g}{(nCo)^n} \right) \right]$ para diferentes valores de n (gráfica 5). - Cuando $n=1$, entonces $a = f \left[\text{Log}(K/Co) \right]$ y la curva obtenida es idéntica a la de la gráfica 1 que corresponde al donador (monodonador) sólo.

Se puede concluir que el parámetro $\frac{K_g}{(nCo)^n}$ es un criterio más general para analizar la estabilidad de un donador, con anfólitos inestables, ya que contiene como caso particular (inicial, $n=1$) al monodonador.

Se puede hacer una clasificación de la estabilidad del polidonador una vez que el valor de n es conocido. El intervalo de valores que toma el parámetro de estabilidad, $\frac{K_g}{(nCo)^n}$, a diferentes valores de n se presenta en la gráfica 5, de tal forma que:

	para $n = 1$	para $n = 2$
- cuando $n=1$, el parámetro K_1/Co toma los valores:	$10^{-3.0}$	$10^{-1.5}$
- cuando $n=2$, el parámetro $\frac{K_g}{4Co^2}$ toma los valores:	$10^{-4.5}$	$10^{-1.5}$
- cuando $n=3$, el parámetro $\frac{K_g}{27Co^3}$ toma los valores:	$10^{-6.1}$	$10^{-1.5}$
- y así sucesivamente.		

Lo anterior puede resumirse en una tabla general de estabilidad de un polidonador con anfólitos inestables (ver tabla 3), la cual se puede particularizar cuando se define el valor de n . Cuando $n=1$ la tabla 3 es idéntica a la tabla 1.



GRÁFICA 55.- Cambio del porcentaje del grado de disociación de un polímero AP_n con anfólitos inestables, en función de $\text{Log}[K_g/(nCo)^n]$ para $n=1$, $n=2$ y $n=3$. K_g es la constante de la disociación global del polímero y Co la concentración analítica del mismo.

Tabla de estabilidad para polidonadores con anfólitos inestables.

dominio de α en porcentaje	parámetro de estabilidad	estabilidad	concentraciones de las especies al equilibrio
$(\alpha Z) \leq 3$	$\frac{K_g}{(nCo)^n} \leq \frac{(.03)^{n+1}}{(0.97)}$	polidonador estable	el valor de α es suficientemente pequeño para despreciarlo frente a 1. $[AP_n] = Co; [A] = \left[\frac{K_g Co}{n^n} \right]^{1/n+1}$ $[P] = (nK_g Co)^{1/n+1}$
$3 < (\alpha Z) < 97$	$\frac{(.03)^{n+1}}{(0.97)} \leq \frac{K_g}{(nCo)^n} \leq \frac{(.97)^{n+1}}{(.03)}$	polidonador semiestable	el valor de α se puede determinar por un método de aproximaciones sucesivas cuando $n \geq 2$. $[AP_n] = Co(1-\alpha); [A] = \alpha Co,$ $[P] = n\alpha Co.$
$(\alpha Z) \geq 97$	$\frac{K_g}{(nCo)^n} \geq \frac{(0.97)^{n+1}}{(.03)}$	polidonador inestable	el valor de α tiende a 1. $[A] = Co, [P] = nCo,$ $[AP_n] = \frac{nn Co^{n+1}}{K_g}$

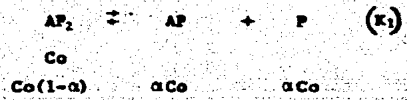
TABLA 3

1.4.4. Estabilidad de un biconador con anfólito de cualquier estabilidad.

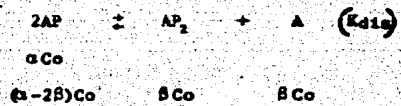
El estudio de la estabilidad del biconador AP₂ depende en forma directa de la estabilidad de su anfólito AP. como este último puede ser de cualquier estabilidad se planteará el estado de equilibrio del sistema - en forma general, aplicando el modelo de Perturbaciones Aditivas; posteriormente se particularizarán los estados de equilibrio para algunas condiciones límites como por ejemplo cuando AP₂ ó AP sean inestables.

Como en el sistema se pueden presentar más de un equilibrio químico es necesario definir un equilibrio principal; éste será el equilibrio de disociación de AP₂, ya que lo que interesa es analizar la estabilidad de esta especie. Sobre este equilibrio hay una influencia provocada por el equilibrio de dismutación de AP debido a que esta especie es común a ambos equilibrios. Así que el equilibrio de dismutación de AP será el equilibrio interferente sobre el de disociación de AP₂.

Para el estudio, consideremos que en el sistema ocurre como primer paso la disociación de AP₂ (equilibrio principal) es decir:



La concentración de AP que aparece por disociación será disminuida, en un segundo vaso, por la dismutación que sufre la misma especie. Considérese a 2β como la fracción de AP que dismuta. La introducción de esta variable para describir el equilibrio de dismutación conduce a:



Cabe señalar que en el estudio 1.4.2., el parámetro allí definido como - 2γ se sustituye ahora por 2β para indicar que este equilibrio es interferente. Así que el estado de equilibrio del sistema se representa en la siguiente forma:

	equilibrio de disociación (δ principal)			equilibrio de dismutación (δ interferente)		
	$AP_2 \rightleftharpoons$	$AP + P$	$(K_1) 2AP \rightleftharpoons$	$AP_2 + A$	(K_{d1})	
inicio:	Co					
equilibrio:	$Co(1-\alpha+\beta)$	$(\alpha-2\beta)Co$	αCo	$(\alpha-2\beta)Co$	$Co(1-\alpha+\beta)$	βCo

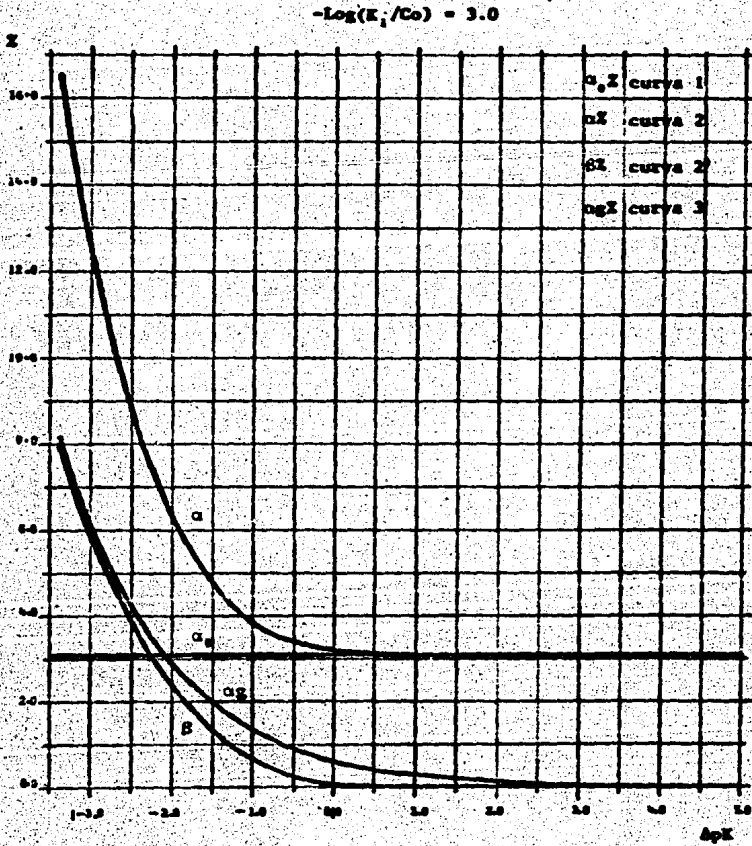
Como se puede observar las concentraciones de equilibrio de AP y AP₂ están expresadas, en forma aditiva en términos de α y β, las cuales corresponden al efecto de disociación y al efecto de dismutación respectivamente. La propiedad de aditividad de las variables α y β permite atribuir el nombre de "Modelo de Perturbaciones Aditivas".

En principio el estado de equilibrio así planteado es el más general para el caso de un bidadrono AP₂. Cuando el anfólito es estable, el equilibrio de disociación, $AP_2 \rightleftharpoons AP + P$, es representativo del estado de equilibrio del sistema. Y, cuando el anfólito es inestable, el equilibrio global de disociación, $AP_2 \rightleftharpoons A + 2P$, es el que debe considerarse como representativo de éste. Con el fin de comprobar que estos dos casos (casos límites) están contemplados en las expresiones resultantes del modelo de perturbaciones aditivas, para un valor constante de $\frac{K_1}{Co}$, se trazaron en una misma gráfica (gráfica 6 para $\frac{K_1}{Co} = 10^{-3}$ y gráfica 7 para $\frac{K_1}{Co} = 10^{-4}$) los valores de:

- α% obtenidos solamente por el primer equilibrio de disociación (α₀%), es decir, cuando β = 0 (curva 1).
- α% y β% obtenidos del modelo de perturbaciones aditivas para diferentes valores de ΔpK (curvas 2 y 2').
- α% obtenidos usando solamente el equilibrio global de disociación (αg%) para diferentes valores de ΔpK que a su vez están relacionados con los valores de $\frac{K_2}{4Co}$ (curva 3).

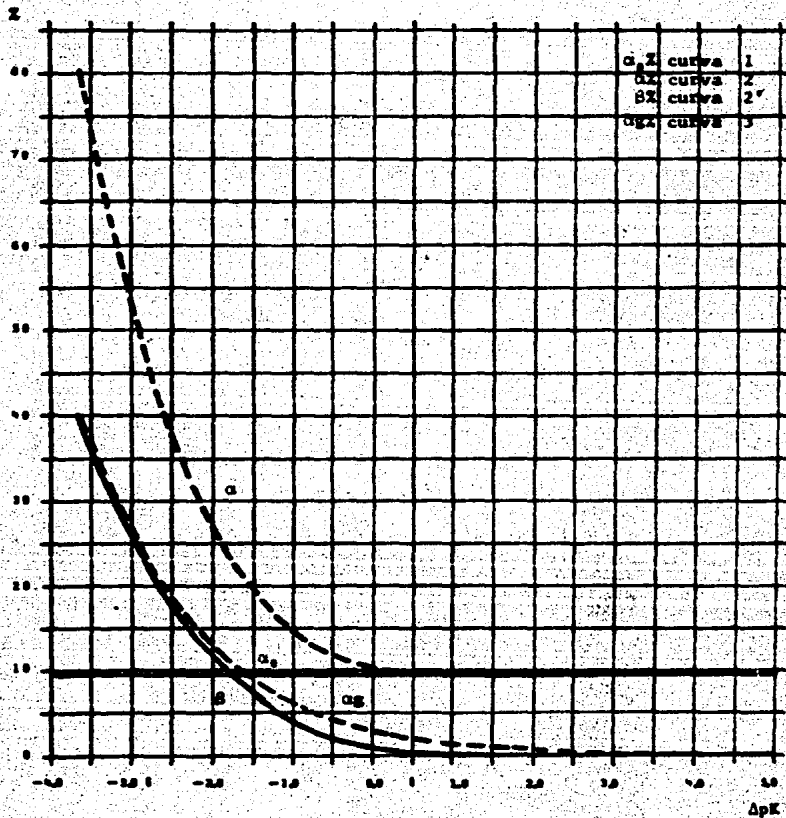
De la comparación entre las curvas de las gráficas 6 5 7, es posible señalar las siguientes observaciones:

- 1.- Cuando el valor de ΔpK aumenta, α% disminuye en forma asintótica -- hacia el valor de α₀%. Esto indica que si el anfólito es más estable, el estado de equilibrio del sistema puede aproximarse por un --



GRAFICA 6.- Variación de porcentaje de α_s , α , β y α_g para el sistema AP₂/AP/A/P en función de ΔpK ($-pK_2 - pK_1$) para el valor $-\text{Log}(K_1/\text{Co}) = 3.0$. Cuando $\Delta pK > 0.0$, $\alpha = \alpha_s$, así que el equilibrio de la primera disociación de AP₂ es el predominante. Cuando $\Delta pK < -3.2$, $\alpha \approx 2\beta$ ($\approx \alpha_g$), así que el equilibrio predominante es el de la disociación global de AP₂.

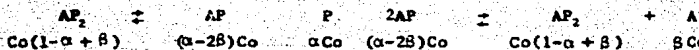
$$-\text{Log}(K_1/C_0) = 2.0$$



GRAFICA 7.- Variación del porcentaje de α_1 , α , β y α_g para el sistema $AP_2/AP/A/P$ en función de $\Delta pK (= pK_2 - pK_1)$ para el valor $-\text{Log}(K_1/C_0) = 2.0$. Cuando $\Delta pK > 0.5$ el equilibrio predominante es el de la primera disociación de AP_2 , y cuando $\Delta pK < -2.8$ lo es el de la disociación global.

solo equilibrio, que corresponde a la primera disociación de AP_2 .

- 2.- Cuando el valor de ΔpK disminuye, $\alpha\%$ aumenta con respecto al valor de $\alpha_0\%$. El donador AP_2 se vuelve más inestable conforme al anfolito AP lo sea también; esto se puede visualizar, en forma cualitativa, aplicando el principio de Le Chatelier, es decir, como la concentración de AP disminuye por efecto de la dismutación, la de AP_2 aumenta, por lo que el equilibrio principal se desplaza más hacia la derecha y el criterio de $\frac{K}{Co} < 10^{-3}$ deja de ser válido cuando el valor de ΔpK es aproximadamente -0.02 (curva 2, gráfica 6) y de 0.50 para la curva 2 (gráfica 7).
- 3.- Cuando el ΔpK disminuye, $\beta\%$ y $\alpha_g\%$ aumentan de tal forma que las curvas 2' y 3 tienden a juntarse. Para explicar esta observación considérese lo siguiente; de acuerdo con el estado de equilibrio general del sistema, es decir:



cuando ΔpK disminuye, el anfolito se vuelve más inestable, la concentración de AP tiende a cero así que el valor de α tiende a 2β ; realizando este cambio de variable en las expresiones de concentración de las especies al equilibrio se obtiene: $[AP_2] = Co(1 - \beta)$, $[A] = \beta Co$ y $[P] = 2\beta Co$. Estas expresiones también se pueden obtener usando a α_g como parámetro que permite caracterizar la disociación global de



Por consiguiente el valor de β se aproxima al valor de $\alpha_g\%$ cuando $-\Delta pK$ disminuye y el cálculo de las concentraciones de las especies al equilibrio puede efectuarse considerando un solo equilibrio, el cual es el global de disociación.

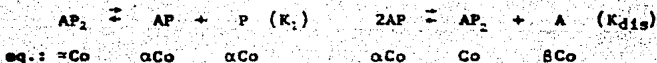
- 4.- Nótese que los valores límites que definen los intervalos abiertos de los valores de ΔpK , para que un solo equilibrio represente el estado del sistema, sufren un desplazamiento hacia la izquierda conforme el valor de $\frac{K}{Co}$ aumenta (gráfica 6 y 7).
- 5.- Por último se puede notar que a partir de un valor de ΔpK menor que -3.21 (gráfica 6) y -2.78 (gráfica 7), si a los valores de la curva

2 se restan los de la curva 3 se obtiene la curva 2'.

Tomando en cuenta lo anterior, para calcular las concentraciones de las especies al equilibrio de una disolución que contiene a un bidona--
dor, primeramente es necesario obtener el valor de $\frac{K_1}{Co}$, una vez que se
conoce éste, será posible hacer algunas aproximaciones según el valor -
de ΔpK . Para ejemplificar esto, considérese como valor particular ----

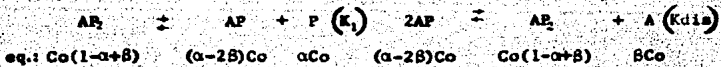
$\frac{K_1}{Co} = 10^{-3}$. En estas condiciones:

- cuando el valor de ΔpK es mayor o igual a -0.02 , el estado de equi-
librio del sistema está representado por el primer equilibrio de -
disociación, es decir:



$$[AP_2] = Co. \quad [AP] = [P] = \sqrt{K_1 Co}, \quad [A] = K_2.$$

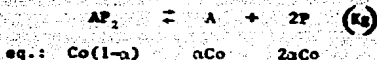
cuando se tiene $-3.2 < \Delta pK < -0.02$, la representación del estado -
de equilibrio del sistema está dada tanto por el equilibrio princi-
pal como por el de interferencia (modelo de perturbaciones aditi-
vas). Para conocer las concentraciones de equilibrio de las espe-
cies, es necesario determinar los valores de α y β los cuales se -
obtienen utilizando un método de aproximaciones sucesivas. El esta-
do de equilibrio queda representado de la siguiente manera:



cuando se tiene $\Delta pK \leq -3.2$, el estado de equilibrio está represen-
tado por el equilibrio global de disociación y según el va

lor del parámetro de estabilidad $\frac{K_2}{4C_0^2}$, será posible hacer algunas aproximaciones (*).

Lo anterior se puede representar de la siguiente manera:



Para concluir el estudio de este inciso y del capítulo, sólo falta considerar el caso en el que el valor de $\frac{K_1}{C_0}$ es mayor o igual a $10^{1.5}$. En tales condiciones AP_2 se disocia completamente en AP y P. AP pierde su propiedad de anfótero y mantiene sólo la de donador. En consecuencia el estado del sistema puede ser representado como el de la mezcla del donador AP con la partícula P a la misma concentración inicial, es decir:

* Es necesario hacer notar, en términos generales, que este caso no tiene una correspondencia real en sistemas de la especie sola en disolución. En el estudio de los equilibrios ácido-base, concretamente para un ácido, se ha demostrado (ref. 13) que el valor más bajo, estadísticamente hablando, para la relación K_2/K_1 es igual a 4, es decir, $\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 0.60$; este valor puede disminuir un poco más por efecto de la fuerza iónica (aproximadamente hasta -0.4). Para complejos, en la literatura se encuentran valores un poco más bajos que este (ref. 14). Por consiguiente un valor límite (inferior) aceptable de ΔpK para la existencia de casos reales que le correspondan sería de $-\Delta pK = -1.0$. Sin embargo, en sistemas químicos de más de un soluto en los que se presentan equilibrios simultáneos (interferentes) y además en los que la concentración de una o más especies químicas ha sido amortiguada, será necesario definir constantes condicionales cuyo valor diferirá del valor termodinámico (ref. 15) por lo que no podrán descartarse valores de ΔpK condicionales menores o iguales a -3.2.

equilibrio de disociación



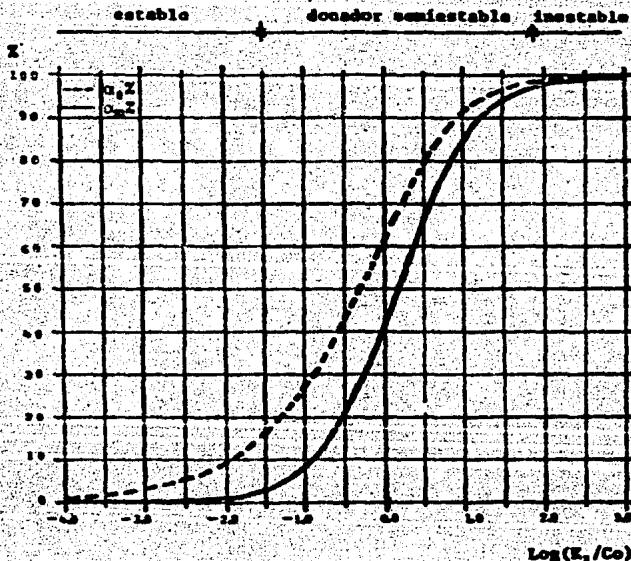
inicio:	Co		Co	$\frac{K_2}{Co} = \frac{\alpha(1+\alpha)}{(1-\alpha)}$ $\alpha^2 + \left(\frac{K_2}{Co} + 1\right)\alpha - \frac{K_2}{Co} = 0$
equilibrio:	Co(1- α)	αCo	Co(1+ α)	

Es posible hacer la representación gráfica $\alpha = f(\text{Log}(K_2/Co))$ (gráfica 8), en donde además se ha representado (en línea punteada) el porcentaje disociado del donador sólo. A partir de la gráfica es posible observar lo siguiente:

- cuando $\text{Log}(K_2/Co) \leq -1.5$, ($K_2/Co \leq 10^{-1.5}$), el valor de α es suficientemente pequeño como para despreciarlo frente a la unidad, el donador AP se considera estable y las concentraciones de equilibrio son: $[AP] = [P] = Co$, $[A] = K_2$, $[AP_2] = Co^2/K_1$.
- cuando $-1.5 < \text{Log } K_2/Co < 1.8$, ($10^{-1.5} < K_2/Co < 10^{1.8}$), el valor de α se determina al resolver $\alpha^2 + \left(\frac{K_2}{Co} + 1\right)\alpha - \frac{K_2}{Co} = 0$, el donador AP es semi estable y las concentraciones de las especies al equilibrio son: $[AP] = Co(1-\alpha)$, $[P] = Co(1+\alpha)$, $[A] = \alpha Co$, $[AP_2] = \frac{(1-\alpha^2)Co^2}{K_1}$.
- Cuando $\text{Log}(K_2/Co) \geq 1.8$ ($K_2/Co \geq 10^{1.8}$) el valor de α tiende a la unidad, el donador AP es inestable y las concentraciones son: $[A] = Co$, $[P] = 2Co$, $[AP] = \frac{2Co}{K_2}$, $[AP_2] = \frac{4Co^2}{K_2 K_1}$.

También se puede notar en la gráfica, que para cualquier valor de K_2/Co , el valor de α_X en la mezcla (α_X) es siempre menor que α_X del donador sólo ($\alpha_0 X$), lo cual concuerda con el principio de Le Chatelier. En consecuencia se puede concluir que para el caso del donador sólo a una concentración dada es necesario que el valor de K/Co sea $\leq 10^{-1.5}$ para considerarlo estable; por otro lado, en el caso del bidonador donde la primera disociación lo hace inestable, para la segunda disociación basta que el valor de K/Co sea $\leq 10^{-1.5}$ para considerarlo estable (si AP como donador solo es estable, con mayor razón lo será en presencia de la partícula P).

Es necesario resaltar que el uso propuesto, de los parámetros ligados a la estabilidad permiten que los químicos dispongan de criterios para estudiar los equilibrios importantes que representan el estado de un sistema.



GRAFICA 8.- La curva continua corresponde al cambio del porcentaje del grado de disociación para el sistema AP₂/AP/A/P en función de Log(K₁/C₀), cuando AP₂ es inestable. El sistema es equivalente a la mezcla equimolar del donador AP y la partícula P. - La curva punteada corresponde a la variación del porcentaje del grado de disociación del monodonador AP solo en función del Log(K/C₀).

C A P I T U L O

I I

ESTUDIO DE UNA MEZCLA ACUOSA (DONADORES Y/O RECEPTORES)

DE DOS Y TRES SOLUTOS A TRAVES DE LAS VARIABLES

α , β Y c .

INDICE DEL CAPITULO II

	PAGINA
II.1.- INTRODUCCION.	38
II.2.- MEZCLA DE UN DONADOR CON SU PARTICULA (O CON SU RECEPTOR CONJUGADO)	39
II.3.- MEZCLA DE DOS DONADORES.	42
II.3.1.- DONADOR DISUELTO EN UN DISOLVENTE QUE A SU VEZ ES DONADOR DE LA PARTICULA	49
II.4.- MEZCLA DE UN DONADOR CON EL RECEPTOR DE OTRO PAR.	54
II.4.1.- CONDICIONES NO ESTEQUIOMETRICAS.	58
II.4.2.- MEZCLA DE UN POLIDONADOR (CON ANFOLITOS INESTA BLES) Y UN MONO-RECEPTOR.	64
II.5.- MEZCLA DE DOS DONADORES CON EL RECEPTOR DE UN TERCER PAR. 67	
II.5.1.- CASO 1, $pK_2 = pK_1$ ($pK_{1/2} = 0$)	70
II.5.2.- CASO 2, $pK_2 = pK_3$ ($pK_{3/2} = 0$)	72
II.5.3.- CASO GENERAL, $pK_1 < pK_2 < pK_3$	74

CAPITULO II

Estudio de una mezcla acuosa (donadores y/o receptores) de dos y -- tres solutos a través de las variables α , β y ϵ .

II.1. Introducción.

En el capítulo I se analizaron sistemas químicos de un solo soluto. Este capítulo tiene por objeto estudiar disoluciones que contengan más de un soluto (dos ó tres), es decir, se analizarán algunos casos de mezclas.

Una vez analizada la estabilidad de una especie sola en disolución, es necesario ampliar esta noción de estabilidad, pero ahora en presencia de otros componentes. Cuando existen dos ó mas componentes en la misma disolución, se pueden presentar entre éstos interacciones químicas. Por consiguiente es posible clasificar las disoluciones de mezclas con base en esta interacción. Primeramente, cuando entre los componentes de la mezcla no se presentan interacciones químicas, la mezcla se clasifica como de "no interacción". Luego, si entre los componentes de la mezcla se presentan interacciones químicas y los valores de las constantes termodinámicas involucradas son menores que la unidad, entonces se denomina "mezcla de interacción". Finalmente cuando entre los componentes de la mezcla se presentan interacciones químicas y los valores de las constantes termodinámicas involucradas son mayores que la unidad, entonces se clasifica como mezcla de reacción.

Se definirá el parámetro ϵ , el cual caracterizará la interacción entre los componentes de la mezcla, y estará relacionado precisamente con la magnitud del desplazamiento del equilibrio químico.

Por último pueda señalarse que la consideración del fenómeno de la interacción química, unida a los tres casos analizados en el capítulo anterior, completará el estudio de los cuatro fenómenos químicos básicos que permiten inferir la estabilidad de una especie química presente en cualquier sistema y, como a cada fenómeno se le asocia una variable en particular, es decir:

- α asociada al fenómeno de disociación.
- β asociada al fenómeno de dismutación.

3 asociada al fenómeno de interferencia entre equilibrios.

= asociada al fenómeno de interacción química.

es posible conocer la concentración al equilibrio de la especie por una combinación aditiva de estas variables. También pueden establecerse criterios que permitan efectuar aproximaciones satisfactorias para el estudio de los equilibrios importantes que representan el estado de equilibrio de un sistema.

II.2. Mezcla de un donador con su partícula (ó con su receptor conjugado).

Considérase una disolución que contiene la mezcla constituida por el donador AP, de concentración inicial C_0 formal, y la partícula P (ó su receptor conjugado A), de concentración inicial C_1 formal.

Como las especies AP y P participan en el mismo equilibrio químico (disociación) y además se encuentran en posiciones contrarias dentro de la ecuación química (uno es reactivo y el otro producto), la mezcla es de interacción.

Ya en el inciso I.4.4. se plantearon los principios de estudio para una mezcla de este tipo, sólo que la existencia de una restricción en cuanto a la relación estequiométrica al equilibrio entre las especies liberadas por el donador, provocaba que la concentración inicial de equilibrio de la partícula fuese la misma que la del donador (AP). Para tomar en cuenta que la concentración inicial de la partícula (ó del receptor) en la mezcla pueda tomar cualquier valor, se define el parámetro z como la relación de concentraciones C_1 / C_0 ; el estado de equilibrio en términos de α , z y C_0 , es el siguiente:

equilibrio de disociación



inicio:

C_0		zC_0
$C_0(1-\alpha)$	αC_0	$C_0(z+\alpha)$

equilibrio:

$$\frac{K}{C_0} = \frac{\alpha(z+\alpha)}{1-\alpha}$$

$$\alpha^2 + \left| \frac{K}{C_0} + z \right| \alpha - \frac{K}{C_0} = 0$$

6

equilibrio de disociación:

início:	Co	-	zCo	$\frac{K}{Co} = \frac{\alpha(z + \alpha)}{1 - \alpha}$
equilibrio:	Co(1 - α)	+ α Co	Co(z + α)	$\alpha^2 + \left \frac{K}{Co} + z \right \alpha - \frac{K}{Co} = 0$

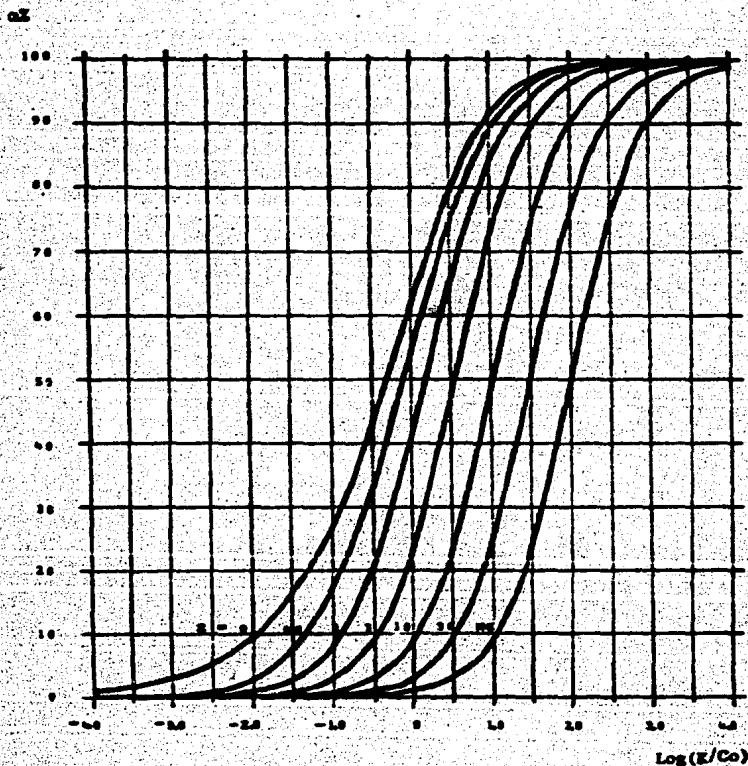
Como se pueda observar α es una función de K/Co y z ; por consiguien-
te se trazarán las curvas $\alpha X = f(\text{Log } K/Co)$, para diferentes valores de
 z , gráfica 9. Esta gráfica puede ser utilizada tanto para la mezcla ---
Don./Part. como para la de Don./Rec., debido a que las funciones son las
mismas.

A partir de la gráfica es posible observar lo siguiente:

- cuando $z = 0$, la curva resultante es la misma que la obtenida en
la gráfica 1; el estado de equilibrio corresponde a la disociación
del donador sólo.
- cuando $z = 1$, la curva obtenida es la misma que la de la gráfica
8; el estado de equilibrio corresponde a la disociación del dona-
dor en la mezcla equimolar Don./Rec. 5 Don./Part.
- cuando el valor de z aumenta, el de αX disminuye; la estabilidad
del donador AP en la mezcla es mayor que la del donador solo y se
incrementa conforme la concentración de A 5 P aumenta, lo cual --
concuerda con el principio de Le Chatelier; por lo tanto los cri-
terios de estabilidad 5 inestabilidad $\left| \frac{K}{Co} \right|$ del donador varían en
términos de z , es decir:

		para $\alpha X = 3\%$	y	para $\alpha X = 97\%$
si $z = 0$	entonces	10^3		$10^{1.5}$
si $z = 1$	entonces	$10^{1.5}$		$10^{1.4}$
si $z = 10$	entonces	$10^{0.5}$		$10^{2.5}$
si $z = 100$	entonces	$10^{0.5}$		$10^{3.5}$

En la tabla 4 se clasifica la estabilidad del donador en presencia
de la partícula (5 del receptor). Los criterios de estabilidad así como



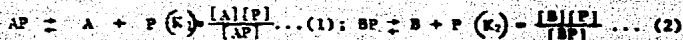
GRAFICA 9.- Cambio del porciento del grado de disociación del donador AP, mezclado con A (5 P), en función de $\text{Log}(K/Co)$ para diversos valores de x . x es la relación de la concentración analítica del receptor (5 partícula) entre la del donador. La estabilidad del donador se incrementa conforme aumenta la concentración analítica del receptor (5 partícula).

las concentraciones al equilibrio de las especies, podrán evaluarse una vez que el valor de α sea conocido.

II.3. Mezcla de dos donadores.

El sistema a considerar corresponde a la disolución que contiene a dos donadores, AP y BP, ambos con concentraciones iniciales formales no necesariamente iguales entre sí.

En estas condiciones se sabe que cada uno de los donadores participa en su propio equilibrio de disociación, el cual tiene asociado una constante que se expresa:



De los equilibrios se puede observar que la partícula P es común a ellos, por lo tanto, la mezcla se considera de interacción, esto es, que el equilibrio (1) es afectado por el equilibrio (2) y viceversa. En consecuencia la cantidad disociada de BP es menor que si éste estuviera sólo. Lo mismo puede decirse de la cantidad disociada de AP. Además, la cantidad de P en la mezcla está constituida por la aportación de estas disociaciones en una combinación aditiva.

Al considerar que ambos donadores presentan la misma concentración inicial, C_0 , el estado de equilibrio puede ser representado en términos de: α_1 , fracción disociada de AP, α_2 , fracción disociada de BP y también C_0 , de la siguiente manera:

	equilibrio de disociación			equilibrio de disociación		
	AP	A	P (K_1)	BP	B	P (K_2)
inicio:	C_0			C_0		
equilibrio:	$C_0(1-\alpha_1)$	$\alpha_1 C_0$	$(\alpha_1 + \alpha_2) C_0$	$C_0(1-\alpha_2)$	$\alpha_2 C_0$	$(\alpha_1 + \alpha_2) C_0$

$$\frac{K_1}{C_0} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \alpha_1}{(1 - \alpha_1)}; \quad \frac{K_2}{C_0} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \alpha_2}{(1 - \alpha_2)}; \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2)}{\alpha_2 (1 - \alpha_1)}$$

A continuación se presentan las curvas obtenidas al graficar el porcentaje disociado ($\alpha_1 X$ y $\alpha_2 X$) como una función del $\log \frac{K_1}{K_2}$, para diferentes valores de $\frac{K_1}{C_0}$ (10^{-5} , 1, $10^{1.5}$ y $10^{3.0}$), gráfica 10; estas curvas se

TABLA DE ESTABILIDAD DE UN DONADOR EN PRESENCIA DE P 6 A

dominio de α en porcentaje	parámetro de estabilidad	estabilidad	concentraciones de las especies al equilibrio
$(\alpha z) \leq 3$	$\frac{K}{Co} \leq 0.0309(z + .03)$	donador estable	el valor de α es despreciable frente a la unidad y se determina al resolver la ecuación: $\alpha^2 + z\alpha - \frac{K}{Co} = 0$ $[AP] = Co, [A] = \alpha Co, [P] = (z+\alpha)Co$ en el caso en que $z \geq 1$ $[AP] = Co, [P] = zCo, [A] = \frac{K}{z}$
$3 < (\alpha z) < 97$	$0.0309(z+.03) \leq \frac{K}{Co} \leq 32.3(z+.97)$	donador semiestable	el valor de α se obtiene por resolución de: $\alpha^2 + (\frac{K}{Co} + z)\alpha - \frac{K}{Co} = 0$ $[AP] = Co(1-\alpha), [P] = Co(z+\alpha),$ $[A] = \alpha Co,$
$(\alpha z) \geq 97$	$\frac{K}{Co} \geq 32.3(z + .97)$	donador inestable	el valor de α tiende a 1. $[A] = Co, [P] = (z + 1)Co,$ $[AP] = \frac{Co^2(z+1)}{K}$

TABLA 6

comparan con las obtenidas al suponer que los donadores se encuentran - solos ($\alpha_1\%$ y $\alpha_2\%$).

El análisis de las curvas permite hacer las siguientes observaciones y obtener algunas conclusiones:

- Para cualquiera de las gráficas, al mantener el valor de $\frac{K_1}{C_0}$ -- constante y variar $\frac{K_2}{K_1}$, el valor de $\Delta\alpha_1\%$ cambia. Esto se debe a que la mezcla es de interacción, por consiguiente, la estabilidad de AP está influenciada por la estabilidad de BP y viceversa. -- Además esta influencia es más pronunciada cuando el valor de $\frac{K_1}{C_0}$ tiende a la unidad. Esto es más evidente en la siguiente tabla:

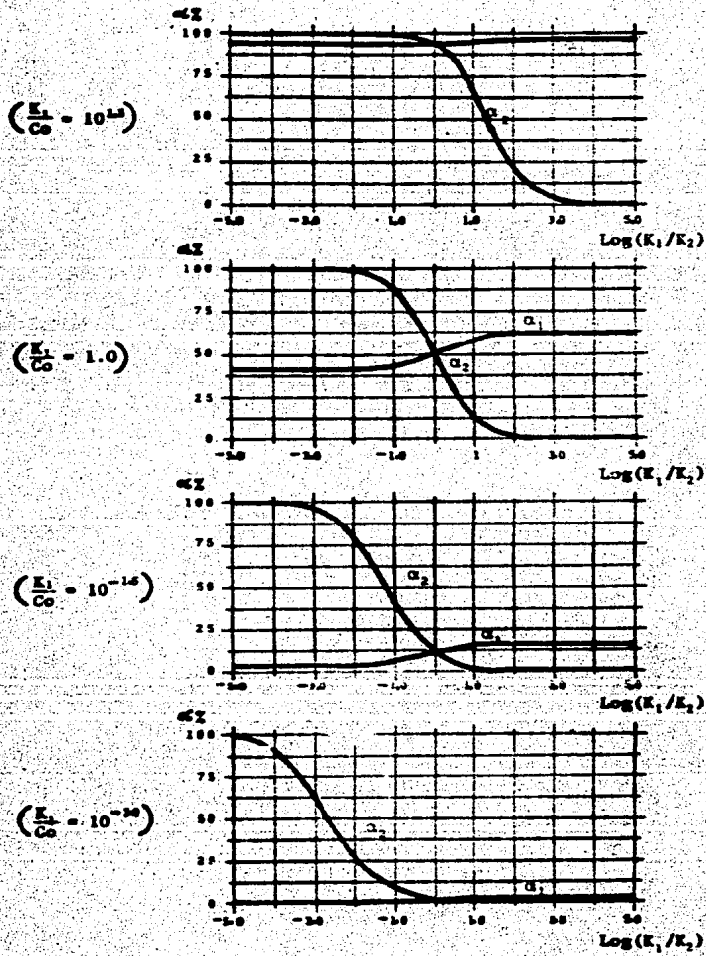
valor de K_1/C_0	valor de $\Delta\alpha_1\%$ (*)
$10^{1.5}$	3
1	20
$10^{-1.5}$	14
10^{-3}	3

* $\Delta\alpha_1\%$ corresponde a la diferencia de valores de $\alpha_1\%$ cuando $\text{Log } \frac{K_1}{K_2}$ es -5 y 5.

- Es posible encontrar los intervalos de separación $\Delta pK = \text{Log } \frac{K_1}{K_2}$ de tal forma que sea posible hacer aproximaciones en relación con el estado de equilibrio, es decir, que los valores de α_1 y/o α_2 sean despreciables frente a la unidad ó tienden a la unidad. A continuación se ejemplifican algunos casos concretos: cuando $\frac{K_1}{C_0} = 10^{1.5}$ y $\frac{K_2}{C_0} = 10^{-1.5}$ ($\Delta pK = 3$), entonces el estado de equilibrio se puede aproximar de la siguiente manera:

	AP \rightleftharpoons A + P (K_1)	BP \rightleftharpoons B + P (K_2)
inicio:	C_0	C_0
equilibrio	≈ 0 $\approx C_0$ $\approx C_0$	$\approx C_0$ $\approx \alpha_2 C_0$ $\approx C_0$

cuando $\frac{K_1}{C_0} = 1$ y $\frac{K_2}{C_0} = 10^{1.5}$, entonces...



GRAFICA 10.- Variación de α_1 y α_2 para la mezcla equimolar de los nódulos AP y BP, respectivamente, en función de $\text{Log}(K_1/K_2)$, diversos valores de K_1/Co .

$$AP \rightleftharpoons A + P \quad (K_1) \qquad BP \rightleftharpoons B + P \quad (K_2)$$

início:	Co		
equilíbrio:	Co(1 - α_1)	α_1 Co	Co($\alpha_1 + 1$)

Co		
=0	=Co	Co($\alpha_1 + 1$)

cuando $\frac{K_1}{Co} = 10^3$ y $\frac{K_2}{Co} = 10^{-2}$, entonces . . .

$$AP \rightleftharpoons A + P \quad (K_1) \qquad BP \rightleftharpoons B + P \quad (K_2)$$

início:	Co		
equilíbrio:	=Co	α_1 Co	($\alpha_1 + \alpha_2$) Co

Co		
Co(1 - α_2)	α_2 Co	($\alpha_1 + \alpha_2$)Co

y así sucesivamente.

Sin embargo, en términos generales se puede asegurar, que si el valor del Log $\frac{K_1}{K_2}$ es mayor o igual a 3, el donador (1) impone las condiciones en el estado de equilibrio ($\alpha_1 \gg \alpha_2$), pero si este valor es menor o igual a -3 entonces el donador (2) es el que impone las condiciones — ($\alpha_1 \ll \alpha_2$).

- Todas las curvas de $\alpha_1 X$ y $\alpha_2 X$ se intersectan cuando $\frac{K_1}{Co} = \frac{K_2}{Co}$ (Log $\frac{K_1}{K_2} = 0$). En este caso es posible hacer una simplificación del sistema, al considerar que la disolución está constituida por un solo donador en concentración inicial 2Co formal; por consiguiente al estado de equilibrio se puede plantear de la siguiente manera:

$$DP \rightleftharpoons D + P \quad (K)$$

início:	2Co		
equilíbrio:	2Co(1 - α)	2 α Co	2 α Co

y en donde las concentraciones de las especies al equilibrio son: —
 $[AP] = [BP] = \frac{[DP]}{2} = Co(1 - \alpha)$; $[A] = [B] = \frac{[D]}{2} = \alpha Co$; $[P] = 2\alpha Co$.
 Así mismo todas las conclusiones obtenidas en el caso del donador sólo son válidas.

Por último, en concordancia con el principio de Le Chatelier, en cualquiera de las curvas se cumple que los valores de α_1 y α_2 son

mayores que α_1^0 y α_2^0 , respectivamente. La consecuencia de esta aseveración puede simplificarse, en algunos casos, todavía más el método de cálculo de las concentraciones. Por ejemplo, si un donador sólo es estable ($\alpha_1^0 \leq 0.03$), al mezclarlo con otro donador de cualquier estabilidad se puede afirmar que $\alpha_1 < \alpha_1^0 \leq 0.03$, por consiguiente el donador original es más estable.

Si ahora se considera que la concentración de AP es Co y la de BP C_1 , el estado de equilibrio en términos de: α_1 , α_2 , x (definido en el inciso II.2.-) y Co, se puede representar de la siguiente manera:

	equilibrio de disociación			equilibrio de disociación		
	AP	A + P	(K_1)	BP	B + P	(K_2)
inicio:	Co			xCo		
equilibrio:	$Co(1 - \alpha_1)$	$\alpha_1 Co$	$(\alpha_1 + x\alpha_2)Co$	$xCo(1 - \alpha_2)$	$\alpha_2 xCo$	$(\alpha_1 + x\alpha_2)Co$

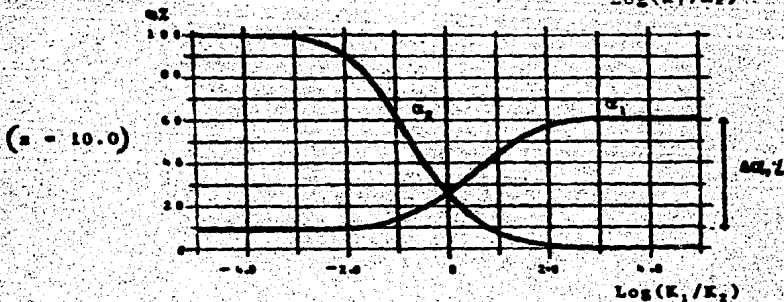
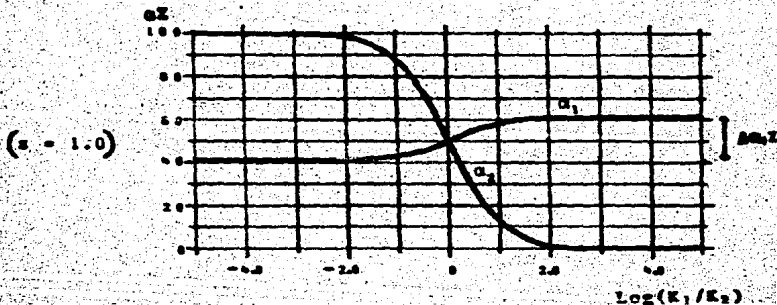
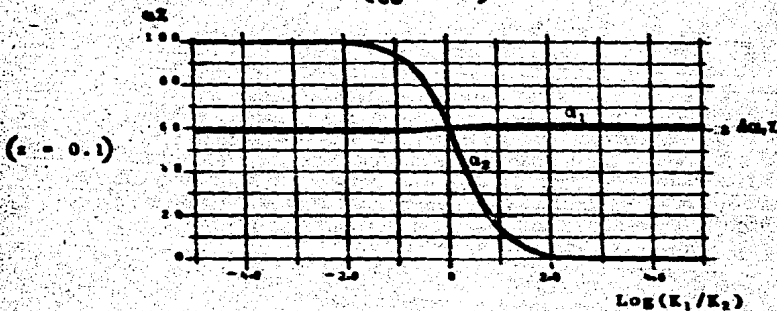
$$\frac{K_1}{Co} = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + x\alpha_2)}{(1 - \alpha_1)}; \quad \frac{K_2}{Co} = \frac{\alpha_2 (\alpha_1 + x\alpha_2)}{(1 - \alpha_2)}; \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1 (1 - \alpha_2)}{\alpha_2 (1 - \alpha_1)}$$

En este caso las curvas trazadas son las obtenidas al representar gráficamente el porcentaje disociado ($\alpha_1 x$ y $\alpha_2 x$) como una función del $\log \frac{K_1}{K_2}$, a un valor constante de $\frac{K_1}{Co}$ y diversos valores de x (0.1, 1.0, 10.0) (véase la gráfica II).

Tres observaciones importantes pueden hacerse de la comparación de las curvas:

- Primero, el valor de $\alpha_1 x$ aumenta al incrementarse x ; esto está en total acuerdo con el principio de Le Chatelier, es decir, que la concentración de BP en un momento dado llega a ser mayor que la de AP, así que la interacción sobre el equilibrio de AP es más fuerte. Además si la concentración de BP tiende a cero entonces la interacción sobre AP se hace despreciable y el valor de $\alpha_1 x$ tiende al de $\alpha_1^0 x$.
- Segundo, el valor de $\alpha_1 x$ es igual a $\alpha_2 x$ cuando $\log \frac{K_1}{K_2} = 0$. La validez de esta aseveración depende de la forma en la que se hayan definido cada una de las variables, esto es, α_1 como una fracción referida a Co y α_2 como una fracción referida a xCo . Debido a esto es importante señalar que la expresión que representa la canti

$$\left(\frac{K_1}{C_0} = 1.0\right)$$



GRAFICA 11.- Variación de α_1 y α_2 de la mezcla de los donadores AP y BP respectivamente, en función de $\text{Log}(K_1/K_2)$, a un mismo valor K_1/C_0 y diferentes valores de z . z es la relación de la concentración analítica de BP entre la de AP.

dad de P en la mezcla, incluye en sus términos a z —————
([P] = $\alpha_1 + z\alpha_2$)C₀; por consiguiente, aunque los valores de α_1
y α_2 son iguales no son una medida directa de la cantidad de P. -
Por ejemplo, cuando: $\frac{K_1}{C_0} = 1$, $\text{Log } \frac{K_2}{K_1} = 2$ y $z = 10$, de la gráfica -
se obtiene que: $\alpha_1 = 0.59$ y $\alpha_2 = 0.01$; es posible pensar que la
aportación de SP (en fracción) es despreciable frente a la de AP,
pero esto es falso ya que SP aporta $z\alpha_2$, es decir: 0.1, y esta can-
tidad no puede considerarse despreciable.

- Por último es necesario señalar que si el valor de z es mayor o -
igual a 100 el donador (2) impone la concentración de P en el es-
tado de equilibrio; en cambio si z es menor ó igual a 0.01, enton-
ces el donador (1) la impone.

II.3.1. Donador disuelto en un disolvente que a su vez es donador de la partícula.

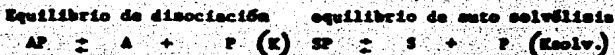
Considérese una disolución del donador AP, de concentración inicial C_0 formal, en la cual el disolvente, de fórmula molecular SP, es capaz de donar a la partícula.

El sistema así descrito puede considerarse, para su estudio, como -
una mezcla de dos donadores, donde uno de ellos (el disolvente) presenta
una concentración muy grande, esto es, que la concentración del disolven-
te es siempre mucho mayor que la de AP ($C_{dis} \gg C_0$). Como se analizó en -
el inciso anterior, la mezcla se considera de interacción, debido a que
la partícula P es una especie común a ambos equilibrios de disociación:

$AP \rightleftharpoons A + P (K)$; $SP \rightleftharpoons S + P (K_{solv} = [S][P])$
K_{solv} representa el producto de las actividades (concentraciones) de S y
P, también denominado producto de auto solvólisis; éste es constante siem-
pre y cuando la concentración de SP sea muy alta e invariable, ambas res-
tricciones se cumplen para muchos disolventes anfipróticos (*).

* Disolvente anfiprótico se le llama al disolvente capaz de donar y aceptar (anfótero) a la partícula, y que en este caso corresponde al ión H^+ —
(ref. 16.).

El estado de equilibrio que se presenta a continuación se expresa - en términos: de α , fracción disociada de AP; de α_s fracción disociada del solvente pero referida a la concentración inicial de AP^(*); y de la concentración C_0 :



inicio:

Co		
----	--	--

Cdis		
------	--	--

equilibrio:

$C_0(1-\alpha)$	αC_0	$(\alpha + \alpha_s)C_0$
-----------------	--------------	--------------------------

Cdis	$\alpha_s C_0$	$(\alpha + \alpha_s)C_0$
------	----------------	--------------------------

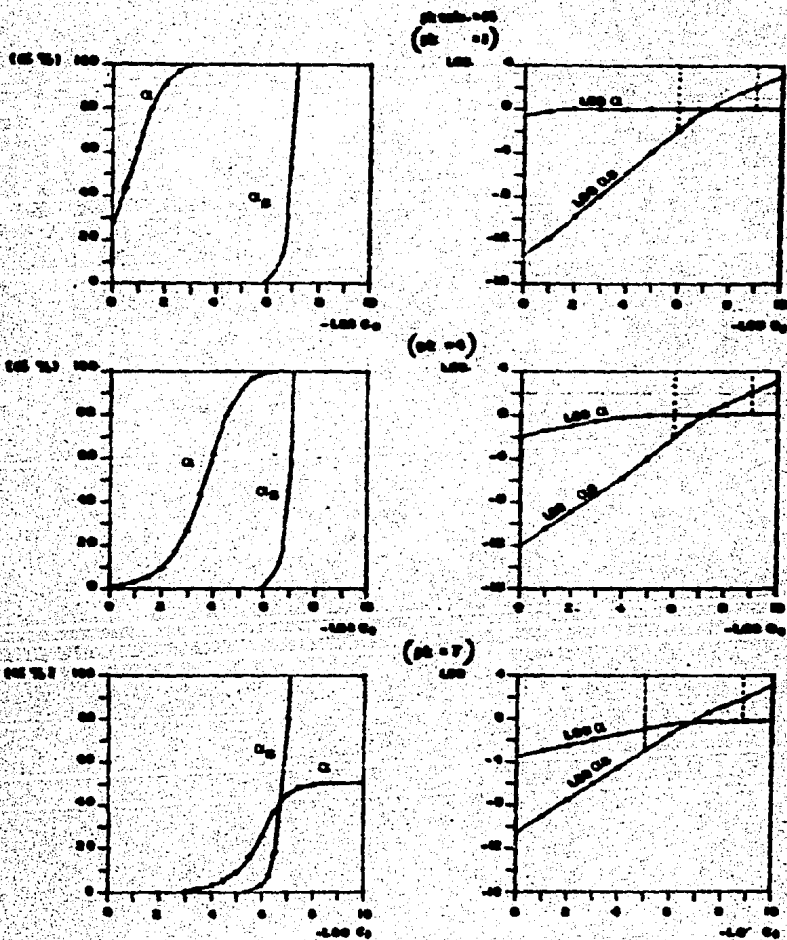
$$\frac{K}{C_0} = \frac{\alpha(\alpha + \alpha_s)}{(1-\alpha)} \dots (1) \quad ; \quad \frac{K_{solv}}{(C_0)^2} = \alpha_s(\alpha + \alpha_s) \dots (2) \quad ; \quad \frac{C_0 K}{K_{solv}} = \frac{\alpha}{\alpha_s(1-\alpha)} \dots (3)$$

A continuación se presentan dos gráficas. Por un lado, en la gráfica 12 se encuentran las curvas de αX y $\alpha_s X$ como funciones de $-\log C_0$, para un valor de K_{solv} y diversos valores de K . Como los valores de α_s llegan a ser muy pequeños o muy grandes respecto de 1, entonces también se presentan las curvas de $\log \alpha$ y $\log \alpha_s$ como funciones de $-\log C_0$. Por otro lado en la gráfica 13, se encuentran el mismo tipo de curvas, sólo que en este caso se presentan para un valor dado de K y diversos valores de K_{solv} .

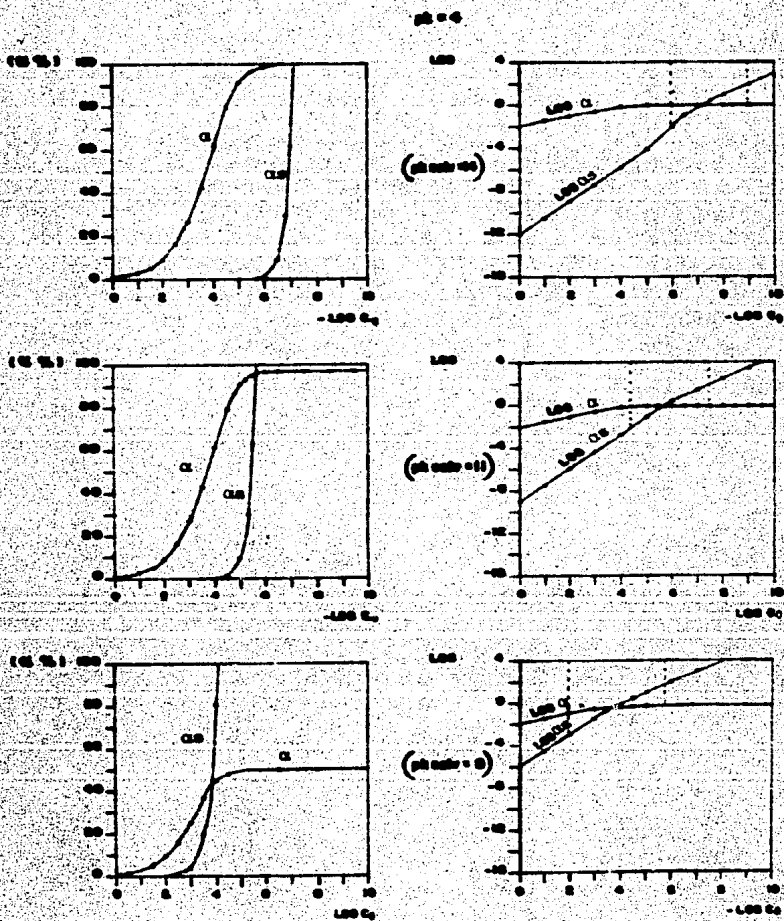
Al utilizar estas gráficas es posible hacer las siguientes observaciones:

- En todas las curvas de la gráfica 12 se observa que conforme se incrementa el valor $-\log C_0$ también aumentan los de αX y $\alpha_s X$. Sin embargo, este incremento es de distinta magnitud para ambos, esto es, que mientras αX aumenta en forma moderada, el aumento de $\alpha_s X$ es mucho mayor; esto es debido al tipo de definición de la variable $\alpha_s X$. (ver nota de pie de página). Lo anterior permite encontrar zonas en las cuales α es mucho mayor que α_s y viceversa.

* Adtese que C_0 se defina de esta manera ya que la concentración inicial de AP es el parámetro más inmediato. Además esta definición es distinta a la usada en el inciso anterior (II.3.) para α_s , sin embargo, ambas están relacionadas de la siguiente manera: $\alpha_s = \alpha C_0$; por esta razón los valores de C_0 llegarán a ser mayores que la unidad.



GRAFICA 12.- Las curvas de la izquierda corresponden a la variación de α_X y α_Z , y las de la derecha a la variación de $\log C_0$ y $\log C_0$, ambos en función de $\log C_0$, para un valor de pK_{solv} y diversos valores de pK_{as} que representa el grado de disociación del disolvente (SP) referida a Co y $-K_{soj}$, la constante del producto de auto solvólisis del mismo.



GRAFICA 13.- La curvas de la izquierda corresponden a la variación de α y α_{50} , y las de la derecha a la variación de $\text{Log } \alpha$ y $\text{Log } \alpha_{50}$, en función de $\text{Log } C_0$, para un valor de pK y diversos valores de pK_{solv} .

Este es válido cuando $\alpha \geq 100 \text{ mg}$ y $\alpha_0 \geq 100 \text{ mg}$ respectivamente. Estas líneas se han marcado, en líneas punteadas, en las curvas $\log(\alpha/\alpha_0) = f(-\log C_0)$, lo cual permite tabular los siguientes datos:

$pK_{\text{solv}} = 14$

pK	$-\log C_0$ en el que se cumple que $\alpha \gg \alpha_0$.	$-\log C_0$ en el que se cumple que $\alpha \ll \alpha_0$.
1	6	9
4	6	9
7	5	8.7

por lo tanto, se puede asegurar que para valores de $-\log C_0$ menores que los límites definidos en la tabla anterior cuando $\alpha \gg \alpha_0$ (línea punteada izquierda, gráfica 12), la cantidad de P está impuesta por el donador AP; para valores mayores de $-\log C_0$ definidos en la tabla cuando $\alpha \ll \alpha_0$ (línea punteada derecha, gráfica 12), la cantidad de P está impuesta por el solvente. Para valores comprendidos entre las líneas punteadas, la cantidad de P está dada por una combinación aditiva de α y α_0 .

De la curva de la gráfica 13 se observa que a medida que la concentración (C_0) disminuye, α y α_0 aumentan. La cantidad de P, en un momento dado, puede ser impuesta por la aportación del donador AP o por la aportación del disolvente. Cuando $\alpha \gg \alpha_0$, el disolvente impone la cantidad de P (como si fuese una solución amortiguadora), en consecuencia el valor de α tiende a un valor límite al cual es una función del valor de pK_{solv} , es decir, conforme el valor de pK_{solv} aumenta el valor límite de α disminuye, por lo tanto, el donador AP no puede disociarse más allá de este valor. Este valor límite, que es función de pK_{solv} , puede determinarse de la siguiente manera: como $\alpha \gg \alpha_0$, de la ecuación (2) se obtiene $\alpha = \frac{K_{\text{solv}}}{C_0}$, sustituyendo este valor en la ecuación (1) se llega a $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{K_{\text{solv}}}$ en consecuencia:

cuando $pK \leq \frac{1}{2} pK_{\text{solv}} + 2$ entonces $\alpha_0 < 0.01(\%)$
 cuando $pK = \frac{1}{2} pK_{\text{solv}}$ entonces $\alpha_0 = 0.50$
 cuando $pK \geq \frac{1}{2} pK_{\text{solv}} - 2$ entonces $\alpha_0 \geq 0.99$.

* α_0 es el valor límite del grado de disociación del donador a dilución infinita.

- Por último, también de las curvas de la gráfica 13 es posible decir, que cuando la interacción del disolvente sobre AP es incrementada, debido a una mayor autodisociación (pKsolv disminuye), el efecto de limitación para una disociación de AP del 3% se observa para concentraciones más altas del soluto. Para clarificar esta idea se trazaron en líneas punteadas (sobre las curvas de la gráfica 13) las zonas donde $\alpha \gg \alpha_5$ y $\alpha \ll \alpha_5$ obteniéndose los siguientes resultados:

cuando pKsolv = 14, la concentración inicial del donador a partir de la cual el solvente comienza a afectar es de 10^{-6} formal; pero si pKsolv = 11 entonces $C_0 = 10^{-3}$ formal; y si pKsolv = 8 entonces la concentración aumenta hasta 10^{-2} formal.

Estos límites, que también pueden ser obtenidos algebraicamente, son de gran utilidad en el momento de hacer cálculos para obtener las concentraciones de equilibrio.

II.4. Mezcla de un donador con el receptor de otro par.

Considérase una disolución mezcla de un donador AP y de un receptor B, ambos de concentraciones iniciales formales no necesariamente iguales entre sí.

Con base en la definición del sistema, se sabe que el donador AP participa en un equilibrio de disociación, mientras que B puede participar de un equilibrio de asociación, esto es:



K_1 representa la constante de equilibrio de disociación del donador AP. Sin embargo, se puede representar la interacción entre AP y B en la forma siguiente:

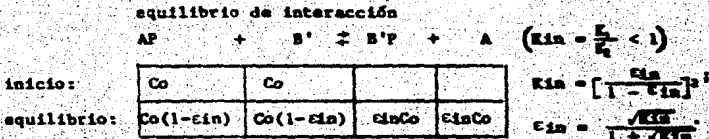
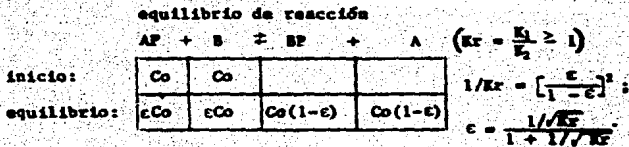


Para desarrollar el estudio se considerará que AP y BP son estables.

* Esta equilibrio es el resultado de la suma de los dos equilibrios individuales (disociación de AP y asociación de B).

Con base en el equilibrio (3), es posible clasificar a la mezcla de dos formas. Primero, si el valor de la constante de equilibrio es menor a la unidad (se denota como K_{in}) entonces la mezcla se considera de interacción; pero si la constante de equilibrio es mayor ó igual a la unidad - (se denota como K_r) entonces la mezcla es de reacción.

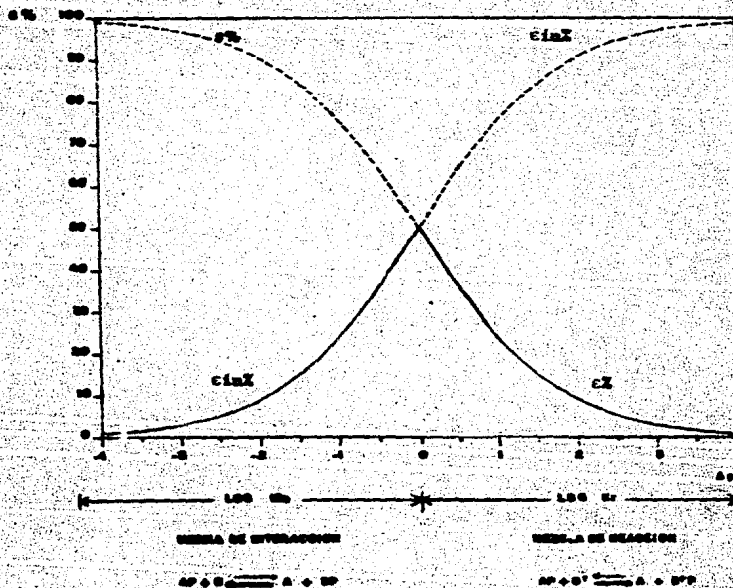
Considerando que la concentración inicial de AP y B es la misma - (C_0), el estado de equilibrio, para la reacción ó para la interacción, puede ser escrito en términos de $c^{(*)}$ ó $c_{in}^{(*)}$ y la concentración C_0 - de la siguiente manera:



Es importante hacer notar, en este punto, que la utilización de c ó c_{in} como variables que participan en la expresión del estado de equilibrio es totalmente arbitraria, debido a que una sola de ellas puede cuantificar todo el dominio por estudiar (ver gráfica 14). De cualquier forma, conocido el valor de una de ellas el de la otra puede ser determinado a través de la relación $c + c_{in} = 1$.

Nótese que c (ó c_{in}) es una función de K_1/K_2 , por consiguiente, en la gráfica 14 se han trazado las curvas cX y $c_{in}X$ en función de $\Delta pK = pK_1 - pK_2 = \log \frac{K_1}{K_2}$. Es posible hacer las siguientes observaciones:

- * $c = \frac{\text{cantidad de materia que no reacciona}}{\text{cantidad de materia inicial}}$; esta cantidad es adimensional y su dominio se encuentra entre cero y uno.
- ** $c_{in} = \frac{\text{cantidad de materia que interacciona}}{\text{cantidad de materia inicial}}$; esta cantidad es adimensional y su dominio se encuentra entre cero y uno.



Variación de cI y cII en función de $\Delta pK (-pK_1 - pK_2)$, para la mezcla de un donador (AP) con el receptor de otro par (B ó B'), ambos estables y a la misma concentración analítica C_0 . c corresponde a la fracción que se reacciona y cI a la fracción que interacciona, de la especie AP con B, por tanto, $cI + c = 1$. La mezcla se considera de reacción cuando $\Delta pK \geq 0$ y de interacción cuando $\Delta pK < 0$.

(GRÁFICA 56.)

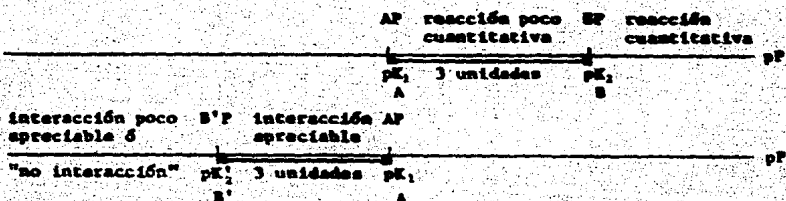
y consideraciones a partir de la gráfica:

- Cuando el valor de ΔpK aumenta, $\text{cin}Z$ aumenta y $\text{c}Z$ disminuye de tal forma que las curvas correspondientes llegan a intersectarse en el valor $\Delta pK = 0$; esto significa, en ambos casos, que tanto la interacción como la reacción se vuelven más apreciables. La explicación se encuentra precisamente en cómo se definieron cada una de las variables y cuál es su interrelación ($\text{c} + \text{cin} = 1$).
- Cuando ΔpK sea mayor ó igual a 3, la fracción que queda sin reaccionar es menor ó igual a 3%. Se hace la aproximación de que c tienda a cero (despreciable frente a 1), así que la reacción se considera completa ó cuantitativa, $Q(*)$, esto es, cuando $QX \geq 97\%$.
- Cuando ΔpK es menor que 3 pero mayor ó igual a cero, el valor de c no puede despreciarse frente a la unidad, no es posible hacer alguna aproximación por lo que la reacción se considera poco cuantitativa ($50\% \leq QX < 97\%$).
- Cuando ΔpK es menor que cero pero mayor que -3, el valor de cin no puede despreciarse frente a la unidad, no es posible hacer alguna aproximación y la interacción se considera apreciable.
- Por último cuando ΔpK es menor ó igual a -3 el valor de cin es menor ó igual a 3%. Se hace la aproximación de que el valor de cin es despreciable frente a la unidad, así que la mezcla de interacción tiende a una de no interacción.

Las cuatro últimas consideraciones se han esquematizado en las siguientes escalas de $pF = -\log[F]$ y resumido en la tabla 5.

* La cuantitatividad, Q , de una reacción química para una especie dada se define como: $Q = \frac{\text{cantidad de materia inicial} - \text{cantidad de materia en eq.}}{\text{cantidad de materia inicial}}$

En este caso: $Q = \frac{C_0 - cC_0}{C_0} = 1 - c$. Esta definición, que es general, tiene una utilidad práctica más evidente cuando la especie a la que está referida es la limitante.



Para concluir el estudio de esta sección es importante hacer notar lo siguiente:

- 1.- La validez de lo anteriormente expuesto depende de que las especies AP y B'P sean estables, esto es, que $\frac{K_1}{C_0}$ y $\frac{K_2}{C_0}$ tomen valores menores ó iguales a 10^{-3} .
- 2.- ϵ ó δ son independientes de C_0 siempre y cuando se cumpla el punto anterior, de no ser así, entonces son funciones de la concentración.
- 3.- El hecho de que las cantidades iniciales de AP y B se han seleccionado de manera que satisfagan la estequiometría, permite nombrar al caso estudiado "reacción ó interacción en condiciones estequiométricas" ó simplemente "punto estequiométrico" (p.e.). En el siguiente inciso se estudiará un caso más general, esto es, cuando las concentraciones iniciales de AP y B no son necesariamente las estequiométricas ($[AP]_0 \neq [B]_0$).

II.4.1. Condiciones no estequiométricas.

El estudio de la reacción química fuera de las condiciones estequiométricas, presenta como una de sus aplicaciones inmediatas, elegir las condiciones apropiadas de exceso de uno de los reactivos para sintetizar ó producir eficientemente un compuesto deseado. En la práctica la elección de este reactivo depende entre otras cosas de factores termodinámicos, cinéticos y económicos. El parámetro termodinámico que permite medir la intensidad con la cual se desplaza hacia la derecha el equilibrio de reacción, es la cuantitatividad, siempre y cuando ésta sea referida a la especie adecuada. Se puede observar fácilmente que esta especie es en cualquiera de los casos el reactivo limitante. En consecuencia, la cuan-

Tabla de cuantitatividad para una reacción de estequiometría uno a uno.
(en condiciones estequiométricas).

dominio de ϵ ó ϵ_{in} en por ciento	parámetro de -- cuantitatividad	tipo de reacción ó in- teracción.	concentraciones de las especies al -- equilibrio.
equilibrio de reacción	$(\epsilon Z) \leq 3$	$\Delta pK \geq 3$	reacción cuantitativa el valor de ϵ es despreciable frente a 1. [AP] = [B] = $\sqrt{K_1/K_2}$ Co; [BP] = [A] = Co; [P] = $\sqrt{K_1K_2}$.
AP + B \rightleftharpoons BP + A	$3 < (\epsilon Z) \leq 50$	$0 \leq \Delta pK < 3$	reacción poco cuanti- tativa. el valor de ϵ es $\frac{1/\sqrt{K_2}}{1 + 1/\sqrt{K_2}}$. [AP] = [B] = ϵ Co; [BP] = [A] = Co(1- ϵ); [P] = $\sqrt{K_1K_2}$.
equilibrio de interacción	$3 < (\epsilon_{in} Z) < 50$	$-3 < \Delta pK < 0$	interacción aprecia- ble. el valor de ϵ_{in} es $\frac{\sqrt{K_{in}}}{1 + \sqrt{K_{in}}}$. [AP] = [B'] = Co(1 - ϵ_{in}); [B'P] = [A] = ϵ_{in} Co; [P] = $\sqrt{K_1K_2}$.
AP + B' \rightleftharpoons B'P + A	$(\epsilon_{in} Z) \leq 3$	$\Delta pK \leq -3$	"no interacción" el valor de ϵ_{in} es despreciable frente a 1. [AP] = [B] = Co; [BP] = [A] = $\sqrt{K_1/K_2}$ Co; [P] = $\sqrt{K_1K_2}$.

(TABLA 5)

105

titatividad referida al reactivo limitante, es el parámetro realmente — práctico que al ser combinado con los factores cinéticos y económicos — permiten hacer la mejor elección.

Considérese una disolución, que contiene al donador AP, de concentración inicial formal C_0 , y al receptor B de concentración inicial $C_1(xC_0)$.

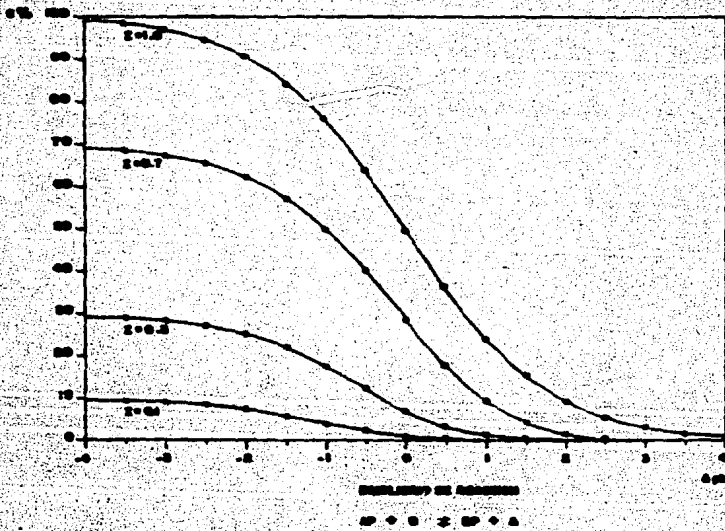
En virtud de que las concentraciones iniciales de AP y B no son necesariamente iguales, la reacción (ó interacción) que ocurre entre estas especies puede encontrarse fuera de las condiciones estequiométricas, es decir:

- cuando $x < 1$, la cantidad de AP está en exceso respecto de la de B, a cualquier punto de este dominio del equilibrio se le llamará "antes del punto estequiométrico" (a.p.e.). La especie B es limitante.
- cuando $x > 1$, la cantidad de AP está en defecto respecto de la de B, a cualquier punto del equilibrio en esta zona se le nombrará "después del punto estequiométrico" (d.p.e.). La especie AP es limitante.
- cuando $x = 1$ entonces el equilibrio se encuentra en el p.e., este caso se trató en el inciso anterior.

En consecuencia al estado de equilibrio para los diferentes dominios de x y en términos de ϵ , x y C_0 es el siguiente:

		equilibrio de reacción							
		AP	+	B	\rightleftharpoons	BP	+	A	$(K_r = \frac{K_1}{K_2} \geq 1)$
inicio:		C_0		$x C_0$					
a.p.e.:	$0 < x < 1$	$C_0(1-x+\epsilon)$		ϵC_0		$(x-\epsilon)C_0$		$(x-\epsilon)C_0$	$\epsilon^2(K_r-1) + (2x-xK_r+K_r)\epsilon - x^2 = 0$
p.e.:	$x = 1$	ϵC_0		ϵC_0		$(1-\epsilon)C_0$		$(1-\epsilon)C_0$	$\epsilon^2(K_r-1) + 2\epsilon - 1 = 0$
d.p.e.:	$x > 1$	ϵC_0		$C_0(x-1+\epsilon)$		$(1-\epsilon)C_0$		$(1-\epsilon)C_0$	$\epsilon^2(K_r-1) + (2+xK_r-K_r)\epsilon - 1 = 0$

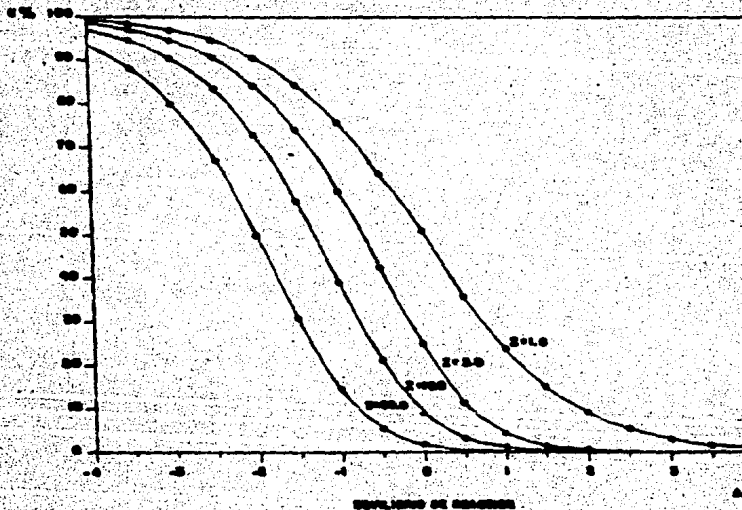
En la gráfica 15 se muestra la variación de $\alpha_x = f(\Delta pK)$, para valores de x comprendidos en el dominio $0 < x \leq 1$; mientras que en la gráfica 16



- ESPPECIE LIMITANTE B

Variación de c_1 en función de $A_p K$, para algunos valores de α comprendidos entre 0 y 1, correspondientes a la mezcla de reacción del donador A_p de concentración analítica C_0 , con el receptor B de concentración C_1 . α es la relación de la concentración analítica del receptor entre la del donador, por tanto, la especie B es limitante.

(GRÁFICA 13)



- ESPECIE LIMITANTE AP

Cambio de αK en función de $\Delta p K$ para algunos valores de α comprendidos entre 1 y 50, correspondientes a la mezcla de reacción del donador AP de concentración analítica C_0 , con el receptor B de concentración αC_0 . α es la relación de la concentración analítica del receptor entre la del donador, por tanto, la especie AP es limitante.

(GRAFICA 16)

se muestra la misma variación para valores de x comprendidos en el dominio $x \geq 1$. Es posible hacer las siguientes observaciones a partir de estas gráficas:

- los valores de $c(a.p.e.)$ y $c(d.p.e.)$ siempre son menores que los de $c(p.e.)$, esto es, que la fracción que queda sin reaccionar presenta un valor mínimo en el punto estequiométrico. Lo cual está en total acuerdo con el principio de Le Chatelier, ya que fuera del p.e. una de las especies está en exceso con respecto a la otra (ó viceversa) provocándose un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. Esta aseveración tiene gran importancia cuando se deseen hacer algunas aproximaciones al estado de equilibrio; ya que si una reacción es cuantitativa en condiciones estequiométricas, con mayor razón lo será a.p.e. ó d.p.e..

- cuando el valor de x disminuye ó aumenta con respecto a la unidad, el valor de $\%$ disminuye, por lo tanto, la reacción es más completa ó cuantitativa (referida al reactivo limitante). En consecuencia los criterios de cuantitatividad (referidos al reactivo limitante) que permiten hacer aproximaciones sobre el estado de equilibrio son una función de x . A continuación se presentan las expresiones de estos parámetros para los dominios de $x > 1$, $x = 1$ y $x < 1$:

$0 < x < 1$ (a.p.e.), cuando $\Delta pK \geq \text{Log} \left| \frac{31.36}{x - 0.97} \right|$, entonces la reacción es cuantitativa ($\epsilon \leq .03\%$), de no ser así, es poco cuantitativa (La especie limitante es B).

$x = 1$ (p.e.), cuando $\Delta pK \geq 3.0$, la reacción es cuantitativa ($\epsilon \leq .03$).

$x > 1$ (d.p.e.), cuando $\Delta pK \geq \text{Log} \left| \frac{31.36}{x - 0.97} \right|$, la reacción es cuantitativa ($\epsilon \leq .03$, la especie limitante es AP).

La utilidad de estos parámetros es inmediata ya que antes de calcular las concentraciones de las especies al equilibrio e incluso de plantear el estado de equilibrio, el conocer estos límites permite escoger el método de resolución y el planteamiento del estado de equilibrio, es decir, si al calcular ΔpK se observa que la reacción

es cuantitativa, entonces el estado de equilibrio pueda escribirse de la siguiente manera:

equilibrio de reacción



inicio:

Co	zCo		
----	-----	--	--

$0 < z < 1$
(a.p.e.)

Co(1-z)	zCo	zCo	zCo
---------	-----	-----	-----

$z = 1$
(p.e.)

zCo	zCo	Co	Co
-----	-----	----	----

$z > 1$
(d.p.e.)

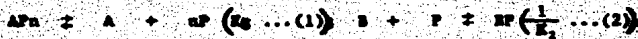
zCo	Co(z-1)	Co	Co
-----	---------	----	----

Por último, utilizando las ideas más importantes de lo anteriormente expuesto, es posible construir la tabla 6, llamada tabla de cuantitatividad para una reacción de estequiometría uno a uno.

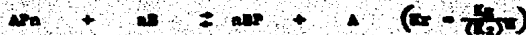
II.4.2. Mezcla de un polidonador (con anfóteros inestables) y un mono-receptor.

En este inciso se considera el estudio de la mezcla de un polidonador, con anfóteros inestables, de concentración inicial formal Co, con un mono-receptor de concentración inicial C, (zCo).

Al definir a APn como polidonador y a B como mono-receptor los equilibrios individuales que pueden ser planteados son el global de disociación para APn y el de asociación para B, es decir:



El equilibrio de reacción (3 interacción) se obtiene al sumar el equilibrio (1) con n veces el equilibrio (2), esto es:



Este equilibrio predomina siempre y cuando cada una de las especies involucradas en él, sea estable. En tal caso, su estequiometría deja de ser uno a uno para ser uno a n, y por consiguiente las condiciones de a.p.e., p.e., d.p.e., además de ser función de z, también lo son del valor de n, de tal forma que:

Tabla de cuantitatividad para una reacción de estequiometría uno a uno.

	dominio de ϵ en porcentaje.	parámetro de cuantitatividad.	tipo de reacción	concentración de las especies al equilibrio.
$0 < z < 1$	$(\epsilon X) \leq 3z$	$\Delta pK \geq \log \left \frac{31.36}{1/z - 0.97} \right $	cuantitativa	el valor de ϵ es despreciable frente a 1 y frente a z . [AP] = Co(1-z); [B] = $\frac{z^2 Co}{(1-z)Kr}$; [A] = [BP] = ϵCo ; [P] = $\frac{(1-z)}{z} K_1$.
a. p. a. (B limitante)	$(\epsilon X) > 3z$	$\Delta pK < \log \left \frac{31.36}{1/z - 0.97} \right $	poco cuantitativa	el valor de ϵ puede o no ser despreciable frente a 1 pero no frente a z . $\epsilon^2(Kr-1) + (2z - zKr + Kr)\epsilon - z^2 = 0$. [AP] = Co(1-z+ ϵ); [B] = ϵCo ; [BP] = [A] = (z- ϵ)Co; [P] = $\frac{(1-z+\epsilon)}{(z-\epsilon)} K_1$.
$z = 1$	$(\epsilon X) \leq 3$	$\Delta pK \geq 3$	cuantitativa	el valor de ϵ es despreciable frente a 1. [AP] = [B] = $\sqrt{Kr} Co$; [BP] = [A] = Co; [P] = $\sqrt{K_1 K_2}$.
p. a.	$(\epsilon X) > 3$	$\Delta pK < 3$	poco cuantitativa	el valor de ϵ no es despreciable frente a 1. $\epsilon^2(Kr-1) + 2\epsilon - 1 = 0$. [AP] = [B] = ϵCo ; [BP] = [A] = Co(1- ϵ); [P] = $\sqrt{K_1 K_2}$.
$z > 1$	$(\epsilon X) \leq 3$	$\Delta pK \geq \log \left \frac{31.36}{z - 0.97} \right $	cuantitativa	el valor de ϵ es despreciable frente a 1. [AP] = $\frac{Co}{Kr(z-1)}$; [B] = Co(z-1); [BP] = [A] = Co; [P] = $\frac{K_2}{(z-1)}$.
d. p. a. (AP limitante)	$(\epsilon X) > 3$	$\Delta pK < \log \left \frac{31.36}{z - 0.97} \right $	poco cuantitativa	el valor de ϵ no es despreciable frente a 1. $\epsilon^2(Kr-1) + (2-zKr-Kr)\epsilon - 1 = 0$. [AP] = ϵCo ; [B] = Co(z-1+ ϵ); [BP] = [A] = Co(1- ϵ); [P] = $\frac{K_2(1-\epsilon)}{(z-1+\epsilon)}$.

(TABLA 6)

cuando $0 < z < n$, las condiciones son de exceso en la cantidad de AP_n respecto de la cantidad estequiométrica de B (a.p.e.). La especie B es limitante.

cuando $z = n$, las condiciones son las de la estequiometría (p.e.).

cuando $z > n$, las condiciones son de defecto en la cantidad de AP_n respecto de la cantidad estequiométrica de B (d.p.e.). La especie AP_n es limitante.

El estado de equilibrio en función de z y en términos de: ϵ , fracción que queda sin reaccionar respecto de la especie B (*); z ; n y Co se expresa a continuación:

	AP_n	+	nB	=	nBP	+	A	$(K_r = \frac{K_g}{(K_d)^n})$
Inicio:	Co		zCo					
$0 < z < n$ (a.p.e.)	$Co(1 - \frac{z}{n} + \frac{\epsilon}{n})$		ϵCo		$Co(z - \epsilon)$		$\frac{Co}{n}(z - \epsilon)$	$K_r = \frac{(z - \epsilon)^{n+1}}{(n - z + \epsilon) \epsilon^n}$
$z = n$ (p.e.)	$\frac{\epsilon}{n} Co$		ϵCo		$Co(n - \epsilon)$		$Co(1 - \frac{\epsilon}{n})$	$K_r = \left \frac{n - \epsilon}{\epsilon} \right ^{n+1}$
$z > n$ (d.p.e.)	$\frac{\epsilon}{n} Co$		$Co(z - n + \epsilon)$		$Co(n - \epsilon)$		$Co(1 - \frac{\epsilon}{n})$	$K_r = \frac{(n - \epsilon)^{n+1}}{\epsilon(z - n + \epsilon)^n}$

En este caso, también se cumple que los valores de ϵ (a.p.e.) y ϵ (d.p.e.) son menores que el valor de ϵ (p.e.), por la misma razón que la que se expuso en el inciso anterior.

Los parámetros que permiten conocer si la reacción es ó no cuantitativa respecto del reactivo limitante (con las implicaciones correspondientes), se expresan como funciones de n y z . Y, al utilizar las expresiones anteriores de la constante de reacción para cada dominio de z , se obtienen las siguientes expresiones:

$$\text{cuando } 0 < z < n \text{ (a.p.e.)}, \text{ si } \epsilon \leq 0.03z, \text{ Log } K_r \geq \text{Log } \left| \frac{(0.97z)^{n+1}}{(n - 0.97z)(0.03z)^n} \right|$$

entonces la reacción es cuantitativa respecto de la especie B (especie limitante).

* ϵ se ha definido de esta manera debido a que en el estudio de las curvas de titulación, al segundo término en la ecuación química le corresponde ser el reactivo titulante, el cual, a su vez, le corresponde de (en cantidad de materia) ser la variable independiente.

cuando $z = n$ (p.e.), si $\epsilon \leq 0.03n, \text{Log Kr} \geq [1.5(n+1)]$, entonces la reacción es cuantitativa.

cuando $z > n$ (d.p.e.), si $\epsilon \leq 0.03n, \text{Log Kr} \geq \left| 32.33 \frac{0.97n}{z-0.97n} \right|^n$, entonces la reacción es cuantitativa respecto de la especie APn (especie limitante).

En la tabla 7, "Tabla de cuantitatividad para una reacción de estequiometría uno a n", se han resumido las consideraciones planteadas en el párrafo anterior con algunas de sus implicaciones.

Por último, es necesario recordar que si la reacción es cuantitativa en condiciones estequiométricas, con mayor razón lo es a.p.e. ó d.p.e., en consecuencia, si $\text{Log Kr} \geq 1.5(n+1)$, la reacción es cuantitativa para todo el dominio de z; en estas condiciones, el estado del sistema es el siguiente:

equilibrio de reacción.



inicio:

Co	zCo		
----	-----	--	--

$0 < z < n$:
(a.p.e.)

$Co(1 - \frac{z}{n})$	eCo	zCo	$\frac{zCo}{n}$
-----------------------	-----	-----	-----------------

$z = n$:
(p.e.)

$\frac{e}{n} Co$	eCo	nCo.	Co
------------------	-----	------	----

$z > n$:
(d.p.e.)

$\frac{e}{n} Co$	Co(z-n)	nCo	Co
------------------	---------	-----	----

II.5.- Mezcla de dos donadores con el receptor de un tercer par.

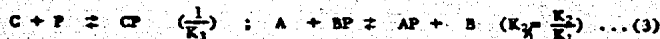
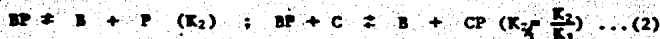
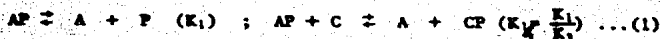
El objetivo de este inciso es estudiar la interferencia de un equilibrio de interacción sobre uno de reacción. En estas condiciones, el sistema propuesto está constituido por la disolución mezcla de dos donadores, AP y BP, ambos a la misma concentración inicial formal Co, con el receptor C, de concentración inicial formal C₁(=zCo).

Para realizar el estudio del sistema se considera que en este último se presentan los siguientes equilibrios:

Tabla de cuantitatividad para una reacción de estequiometría uno a n.

dominio de ϵ en porcentaje	parámetro de cuantitatividad.	tipo de reacción	concentraciones de las especies al equilibrio.
$0 < x < n$ a.p.e.	$(\epsilon x) \leq 3x$	$\text{Log Kr} \geq \text{Log} \left \frac{(0.97x)^{n+1}}{(n-.97x)(.03x)^n} \right $	cuantitativa el valor de ϵ es despreciable frente a 1 y frente a x . [AP] = $\text{Co}(1 - \frac{x}{n})$; [BP] = $x\text{Co}$; [A] = $\frac{x\text{Co}}{n}$; [B] = $\left[\frac{x}{\text{Kr}(n-x)} \right]^{1/n}$ Co; [P] = $\left[\text{Kg} \frac{(n-x)}{x} \right]^{1/n}$.
(B limitante)	$(\epsilon x) > 3x$	$\text{Log Kr} < \text{Log} \left \frac{(0.97x)^{n+1}}{(n-.97x)(.03x)^n} \right $	poco cuantitativa ϵ puede ser despreciable o no frente a 1 pero no frente a x . [AP] = $\text{Co}(1-x+\epsilon)$; [B] = ϵCo ; [BP] = $(x-\epsilon)\text{Co}$; [A] = $\frac{\text{Co}}{n}(x-\epsilon)$; [P] = $\left[\text{Kg} \frac{(1-x+\epsilon)}{(x-\epsilon)} \right]^{1/n}$.
$x = n$ p.e.	$(\epsilon x) \leq 3n$	$\text{Log Kr} \geq 1.51(n+1)$	cuantitativa el valor de ϵ es despreciable frente a 1 y a n . [APn] = $\frac{\text{Co}}{(\text{Kr})^{1/n+1}}$; [B] = $\frac{n\text{Co}}{(\text{Kr})^{1/n+1}}$; [BP] = $n\text{Co}$; [A] = Co; [P] = $\left[\frac{\text{Kg}}{(\text{Kr})^{1/n+1}} \right]^{1/n}$.
	$(\epsilon x) > 3n$	$\text{Log Kr} < 1.51(n+1)$	poco cuantitativa el valor de ϵ que no es despreciable frente a 1 es el siguiente: $\{n(1/\text{Kr})^{1/n+1}\} / \{1+(1/\text{Kr})^{1/n+1}\}$. [APn] = $\frac{\epsilon}{n}\text{Co}$; [B] = ϵCo ; [BP] = $\text{Co}(n-\epsilon)$; [A] = $\text{Co}(1 - \frac{\epsilon}{n})$; [P] = $[\text{Kg} \epsilon / (n-\epsilon)]^{1/n}$.
$x > n$ d.p.e.	$(\epsilon x) \leq 3n$	$\text{Log Kr} \geq \text{Log} 32.33 \left \frac{.97n}{(x-.97n)} \right ^n$	cuantitativa el valor de ϵ es despreciable frente a 1 y a n . [APn] = $\frac{n}{(z-n)} \frac{\text{Co}}{\text{Kr}}$; [B] = $(z-n)\text{Co}$; [BP] = $n\text{Co}$; [A] = Co; [P] = $\frac{n\text{K}_2}{(z-n)}$.
(APn es limitante).	$(\epsilon x) < 3n$	$\text{Log Kr} < \text{Log} 32.33 \left \frac{.97n}{(x-.97n)} \right ^n$	poco cuantitativa el valor de ϵ no es despreciable frente a 1. [APn] = $\frac{\epsilon\text{Co}}{n}$; [B] = $(z-n\epsilon)\text{Co}$; [BP] = $\text{Co}(n-\epsilon)$; [A] = $\text{Co}(1 - \frac{\epsilon}{n})$; [P] = $\left[\frac{n-\epsilon}{z-n\epsilon} \right] \text{K}_2$.

(TABLA 7)



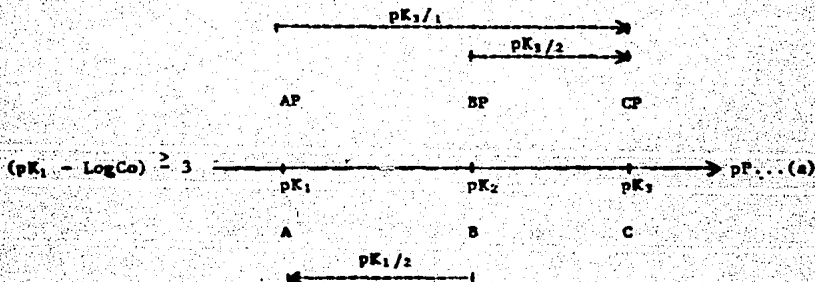
Considérese, además, que se cumplen las siguientes relaciones:

$$K_1 > K_2 > K_3, \text{ y, } \frac{K_1}{C_0} \leq 10^{-3}.$$

Estas consideraciones se ilustran a continuación en una escala de $-pP = -\text{Log} [P]$; en esta escala los pares donador-receptor se colocan en sus valores respectivos de pK (ref. 17). Las especies presentes y que predominan se indican encerrando sus símbolos en cuadros; además, las distancias relativas entre los pares (*) corresponden a las siguientes relaciones:

$$pK_{3/1} = pK_3 - pK_1 = \text{Log} \frac{K_1}{K_3}, \quad pK_{2/2} = pK_2 - pK_2 = \text{Log} \frac{K_2}{K_1}, \quad \text{y}$$

$$pK_{1/2} = pK_1 - pK_2 = \text{Log} \frac{K_2}{K_1}.$$



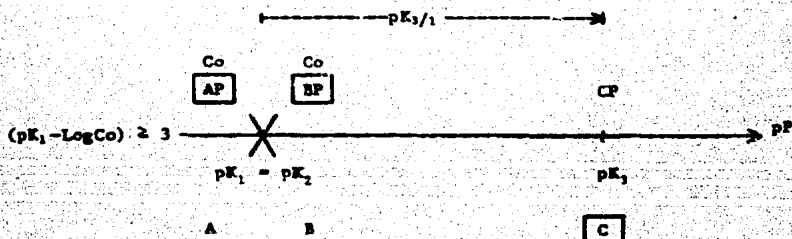
* Cuando la distancia relativa es en sentido izquierdo, representa la interacción química del donador correspondiente al par colocado en el origen de la flecha, con el receptor correspondiente al par colocado en el final de la misma. Cuando la distancia relativa es en sentido positivo (el eje es orientado hacia la derecha), representa la reacción química entre el donador correspondiente al par colocado en el origen de la flecha, y el receptor correspondiente al par colocado al final de la misma.

De acuerdo con las condiciones anteriores, se puede inferir, en forma preliminar, que los donadores AP, BP y CP son estables; además, los equilibrios (1) y (2) representan reacciones químicas, mientras que el equilibrio (3) corresponde a una interacción química.

Antes de realizar el estudio de este caso general, analicemos dos casos límites. El primero, se encuentra cuando el valor de pK_2 es igual al de pK_1 , y el segundo, cuando pK_2 es igual a pK_1 .

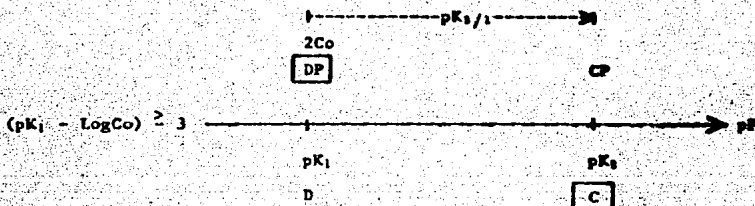
II.5.1.- Caso 1, $pK_2 = pK_1$ ($pK_{1/2} = 0$).

La restricción impuesta al estudio de este sistema ($pK_1 = pK_2$), lleva a la siguiente representación de la escala de pP:



Se puede observar fácilmente, por medio de la escala, que la propiedad donadora de AP y la de BP son iguales, esto permite simplificar el estudio del sistema, ya que este último puede ser considerado como la disolución mezcla de un solo donador, simbolizado por DP, de concentración inicial formal $2Co$, con el receptor C de concentración $2Co$; esto es, una mezcla de "dos componentes": la de un donador con el receptor de otro par (mezcla estudiada en el inciso II.4.).

Con base en lo anterior, la escala pP queda representada de la siguiente manera:



Esta mezcla se considera de reacción en virtud de que $pK_{2/1} > 0$ (línea orientada en sentido positivo). El estado del sistema en función de x y en términos de c , z y Co es el siguiente:

equilibrio de reacción

	DP	+	C	=	D	+	CP	$(K_r = \frac{K_2}{K_1})$
inicio	$2Co$		zCo					
a.p.e. $0 < x < 2$	$Co(2 - x + \epsilon)$		ϵCo		$(z - \epsilon)Co$		$(z - \epsilon)Co$	
p.e. $x = 2$	ϵCo		ϵCo		$(2 - \epsilon)Co$		$(2 - \epsilon)Co$	
d.p.e. $x > 2$	ϵCo		$Co(x - 2 + \epsilon)$		$(2 - \epsilon)Co$		$(2 - \epsilon)Co$	

Los parámetros de cuantitatividad que rigen a este sistema, pueden determinarse en forma idéntica a los obtenidos en el inciso II.4.2. En el caso de que la reacción resulte cuantitativa en las condiciones estequiométricas, con mayor razón ésta lo será a.p.e. y d.p.e. (para todo el dominio de x). El estado de equilibrio en el caso de que la reacción sea cuantitativa se presenta a continuación:

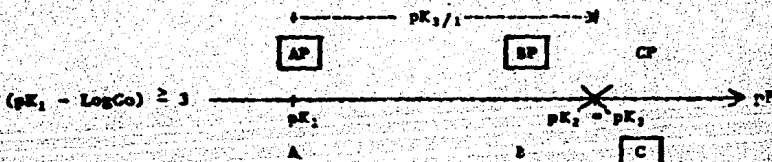
equilibrio de reacción (cuantitativa)

	DP	+	C	⇌	D	+	CP	(Kr)
inicio	2Co		zCo					
a.p.e. $0 < z < 2$	$=(2 - z)Co$		zCo		$=zCo$		$=zCo$	
p.e. $z = 2$	zCo		zCo		$=2Co$		$=2Co$	
d.p.e. $z > 2$	zCo		$=(z - 2)Co$		$=2Co$		$=2Co$	

Es importante hacer notar que las concentraciones al equilibrio de las especies AP, BP, A y B se obtienen a partir de las siguientes relaciones: $[AP] = [BP] = \frac{[DP]}{2}$, y, $[A] = [B] = \frac{[D]}{2}$.

II.5.2.- Caso 2, $pK_2 = pK_1$ ($pK_{1/2} = 0$).

En forma análoga a la del inciso anterior, la escala pF se representa de la siguiente forma:

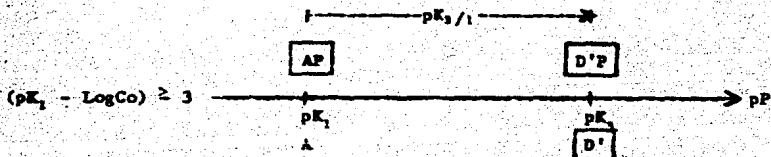


Utilizando esta escala, se puede observar que la propiedad receptora de C y la de B son iguales, en consecuencia, las especies BP y C pueden considerarse como pertenecientes al mismo par conjugado donador-receptor. Así que el sistema, ya simplificado, corresponde a una disolución mezcla del donador AP con el par conjugado D'P/D'; en donde:

$$[D'P] = [BP] + [CP], \text{ y, } [D'] = [C] + [B].$$

El estudio de este sistema es relativamente sencillo ya que el estado del sistema está representado por un solo equilibrio, como se verá más adelante.

La escala pF, tomando en cuenta lo expresado anteriormente, es la siguiente:



Utilizando la escala anterior, se concluye que la mezcla es de reacción puesto que $pK_{2/1}$ es mayor que cero; sin embargo, desde el inicio de la reacción ya se encuentra presente uno de los productos de la misma.

El estado de equilibrio, para este sistema, en función de z y en términos de c , z y Co , es la siguiente:

equilibrio de reacción



inicio	Co	zCo		Co
a.p.a. $0 < z < 1$	$(1 - z + \epsilon)Co$	ϵCo	$(z - \epsilon)Co$	$(1 + z - \epsilon)Co$
p.a. $z = 1$	ϵCo	ϵCo	$(1 - \epsilon)Co$	$(2 - \epsilon)Co$
d.p.a. $z > 1$	ϵCo	$(z - 1 + \epsilon)Co$	$(1 - \epsilon)Co$	$(2 - \epsilon)Co$

Los parámetros de cuantitatividad que rigen a este sistema, y que deben incluir el efecto de que uno de los productos de la reacción se encuentra presente desde el inicio, se determinan por un procedimiento si-

milar al que se realizó en el inciso II.4.2. Si la reacción resultase cuantitativa en el punto estequiométrico, el estado del sistema, en todo el dominio de z , se simplifica de la siguiente manera:

equilibrio de reacción (cuantitativa)

	AP	+	D'	\rightleftharpoons	A	+	D'P	(Kr)
inicio	Co		zCo				Co	
a.p.e. $0 < z < 1$	$=(1-z)Co$		zCo		$=zCo$		$=(1+z)Co$	
p.e. $z = 1$	zCo		zCo		$=Co$		$=2Co$	
d.p.e. $z > 1$	zCo		$=(z-1)Co$		$=Co$		$=2Co$	

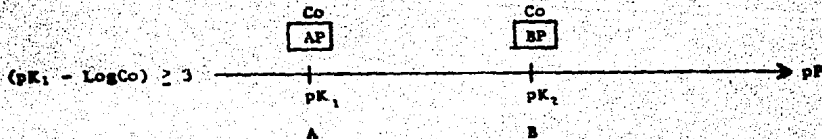
II.5.3.- Caso General, $pK_1 < pK_2 < pK_3$.

A diferencia de los dos casos anteriores, en los cuales el estado del sistema, una vez simplificado, se representó solamente por un equilibrio químico, en este caso dicho estado se representa por alguno o algunos de los equilibrios escritos al inicio de la sección II.5. La predominancia de estos equilibrios depende de la cantidad inicial del receptor C, es decir, es función de z . Por lo tanto, el estudio del sistema se realizará en forma desglosada acorde con los valores que z pudiera tomar.

----- $z = 0$

Iniciemos el estudio partiendo del valor $z = 0$. Aunque esta situación corresponde a una mezcla de dos componentes, el objetivo es lograr la continuidad en el estudio del sistema.

La escala pP para esta condición es la siguiente:



Por medio de la escala se observa que el sistema corresponde a la mezcla de dos donadores estables, ambos a la misma concentración inicial. Esta mezcla es de interacción y se estudió en el inciso II.3. Además la estabilidad relativa del donador BP es mayor que la de AP en virtud de que $pK_2 > pK_1$, y que las concentraciones iniciales son iguales.

El estado de equilibrio del sistema, tomando en cuenta las observaciones anteriores, es el siguiente:



Inicio	Co		
Equilibrio	=Co	$\alpha_1 Co$	$(\alpha_1 + \alpha_2) Co$

Co		
=Co	$\alpha_2 Co$	$(\alpha_1 + \alpha_2) Co$

$$\frac{K_1}{Co} = \alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2) \dots (1); \quad \frac{K_2}{Co} = \alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2) \dots (2); \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{K_1}{K_2} \dots (3).$$

Los valores de α_1 y α_2 en términos de K_1 , K_2 y Co se obtienen al combinar las tres ecuaciones anteriores, llegándose a las siguientes expresiones:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1/Co}{1 + K_2/K_1}}; \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2/Co}{1 + K_1/K_2}}$$

Definidos los valores de α_1 y α_2 , las concentraciones al equilibrio de las especies en solución son conocidas.

Los coeficientes α_1 y α_2 , obtenidos del modelo, permiten llegar a una expresión sencilla para el cálculo de la concentración de P, para una mezcla de dos donadoras estables, como se muestra más adelante.

Ringbom precisa (ref. 18), que el cuadrado de la concentración del ión hidrógeno para una mezcla de dos ácidos débiles es igual a la suma de los cuadrados de las concentraciones de los iones hidrógeno de cada uno de los ácidos solos; para la mezcla de dos bases débiles, el cuadrado de la concentración del ión OH^- en la mezcla es igual a la suma de los cuadrados de las concentraciones de los iones OH^- de las bases solas. Aplicando el modelo de perturbaciones aditivas para el cálculo de la concentración, $[P]_m$, de la partícula en una mezcla de dos donadores estables, se obtiene que ésta es igual a la suma de α_1 y α_2 multiplicada por el factor Co ($[P]_m = (\alpha_1 + \alpha_2)Co$), siempre y cuando los donadores tengan la misma concentración inicial; en el caso de que no la tengan se obtiene el siguiente resultado:

$$[P]_m = (\alpha_1 + z\alpha_2)C_0$$

Los cálculos necesarios para obtener $[P]_m^2$ en términos de K_1 , K_2 , C_0 y z se presentan en el Anexo 1, y los resultados obtenidos son los siguientes.

$$[P]_m^2 = (K_1 + K_2)C_0, \text{ para } z=1; \text{ y, } [P]_m^2 = (K_1 + zK_2)C_0 \text{ para } z \neq 1$$

Estos resultados muestran: 1.- que el modelo de perturbaciones aditi-vas permite obtener los mismos resultados que los presentados por Ringbom en el caso de la mezcla de dos ácidos débiles, y 2.- que son válidos para cualquier mezcla de dos donadores estables (ácidos, complejos) ó bases débiles, incluyendo el caso en el que las concentraciones iniciales de estas especies no sean iguales.

$$0 < z < 1$$

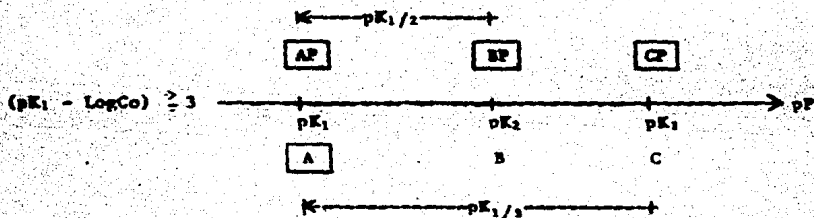
La escala pP que muestra el estado inicial del sistema se representó en el inciso II.5. (escala (a)); así que haciendo referencia a ella y con ayuda de la misma, pueden hacerse dos observaciones. Primero, la especie C participa en dos reacciones, sin embargo, la predominante es:



en virtud de que $pK_{1/1}$ es mayor que $pK_{1/2}$. Se dice que "ocurre primero" - por razón de comodidad, ya que es la que provoca el consumo observable de C. Segundo, dado que z es menor que la unidad la especie C es el reactivo limitante de la "primera reacción", esto es, que el dominio de z corresponde a las condiciones que anteceden al primer punto estequiométrico (a.p.e. 1).

Una vez ocurrida la primera reacción, se sabe que en el sistema la especie C no predomina, en tanto, que las especies A, AP, BP y CP se encuentran presentes y predominan; por consiguiente, la escala pP que representa esta situación es la siguiente:

* En adelante se llamará primera reacción.



Como se observa en la escala, la especie A participa en dos interacciones; sin embargo la predominante es:



en virtud de que $pK_{1/2}$ es mayor que $pK_{1/3}$ (*); este equilibrio de interacción, como se puede notar, es interferente sobre la primera reacción. Además, si el valor de pK_2 tiende hacia el de pK_1 la interferencia se hace más pronunciada, de tal forma que cuando $pK_1 = pK_2$ la interferencia es máxima y en esta situación la especie C participa en las dos reacciones en forma indistinguible (ó simultánea).

El estado del sistema, para esta condición y tomando como base lo anteriormente expuesto es el siguiente:



inicio	Co	zCo				Co	Co
eq. $0 < z < 1$	$(1-z\epsilon+B)Co$	ϵCo	$(z-\epsilon-B)Co$	$(z-\epsilon)Co$		$(z-\epsilon-B)Co$	$(1-B)Co$
						$B Co$	$(1-z\epsilon+B)Co$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(z-\epsilon)(z-\epsilon-B)}{\epsilon(1-z\epsilon+B)} \dots (1) \quad ; \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{B(1-z\epsilon+B)}{(z-\epsilon-B)(1-B)} \dots (2)$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(z-\epsilon)B}{\epsilon(1-B)} \dots (3) \quad ; \quad \epsilon = \frac{z}{1 + \frac{K_2}{K_1} \frac{(1-B)}{B}} \dots (4)$$

* Recordarse que estos valores son negativos ya que la orientación de las flechas es hacia la izquierda.

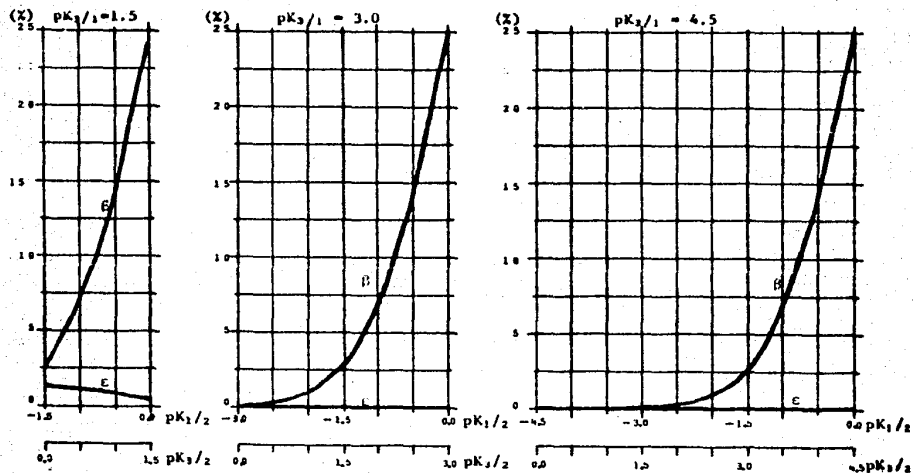
A continuación se muestran las gráficas 17, 18 y 19. En la gráfica 17 se encuentran agrupadas las curvas resultantes al graficar βZ y cZ en función de $pK_{1/2}$, para ciertos valores de $pK_{1/3}$ y un mismo valor de z^* . En la gráfica 18 se agrupan las curvas $\text{Log}S$ y $\text{Log}c$ y en la gráfica 19 las curvas $\text{Log}(\epsilon + \beta)$, todas estas curvas trazadas en función de las mismas variables que las curvas de la gráfica 17.

Se puede observar a partir de la gráfica 17 que para un valor dado - de $pK_{1/3}$, βZ aumenta y cZ disminuye conforme el valor de $pK_{1/2}$ aumenta -- (tiende a cero). Esto significa, por un lado, que el efecto de la interferencia se hace más pronunciado, llegando a ser máximo cuando $pK_{1/2} = 0^{**}$; mientras que, por otro lado, el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la derecha también es mayor conforme el valor de $pK_{1/2}$ aumenta y es máximo cuando $pK_{1/2} = 0$, lo cual está en concordancia con el principio de Le Chatelier. Esto permite afirmar que a mayor efecto de la interferencia, el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia la derecha es más pronunciado, así que el valor de ϵ cuando $pK_{1/2} = 0$ es menor que cuando -- $pK_{1/2} = pK_{1/3}$. También se puede afirmar que el valor de la fracción que no reacciona en un sistema que presenta este tipo de interferencia (c) es menor que la fracción que no reacciona en sistemas en los que no hay interferencia (c^*), es decir, $c \leq c^*$; esto se observa fácilmente en la siguiente tabla, en la cual están tabulados los valores de c^* y los valores máximos de ϵ ($pK_{1/2} = pK_{1/3}$) obtenidos del modelo de perturbaciones aditivas.

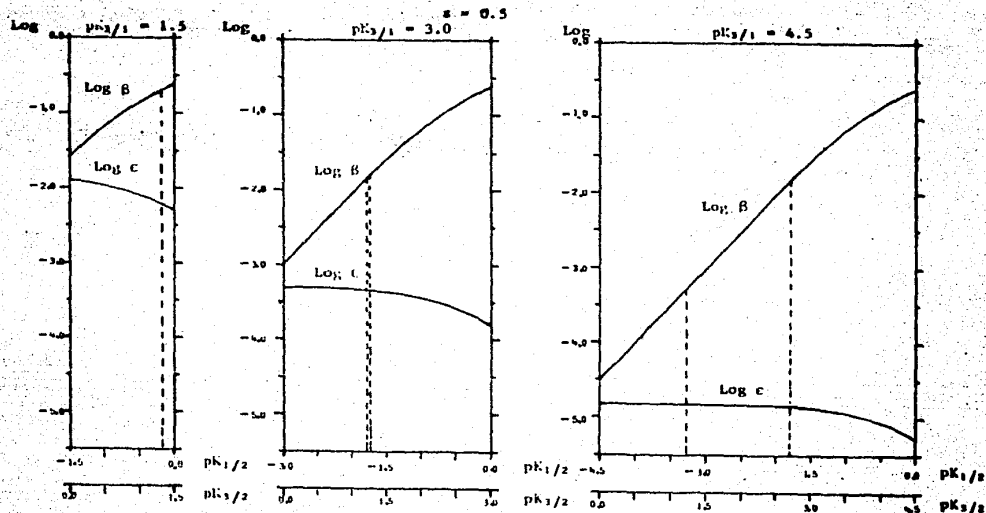
* Los valores elegidos de $pK_{1/3}$ para el trazo de las curvas son: 1.5, -- 3.0 y 4.5. El rango de valores que toma pK_2 oscila entre el de pK_1 y el de pK_3 ($pK_1 \leq pK_2 \leq pK_3$) de tal forma que el valor inicial de $pK_{1/2}$ corresponde al de $pK_{1/3}$ (-4.5, -3.0 y -1.5) mientras que el valor final es cero. El valor de z utilizado es 0.5.

** El valor de β tiende a 0.25, cuando $pK_{1/2}$ tiende a cero.

$z = 0.5$

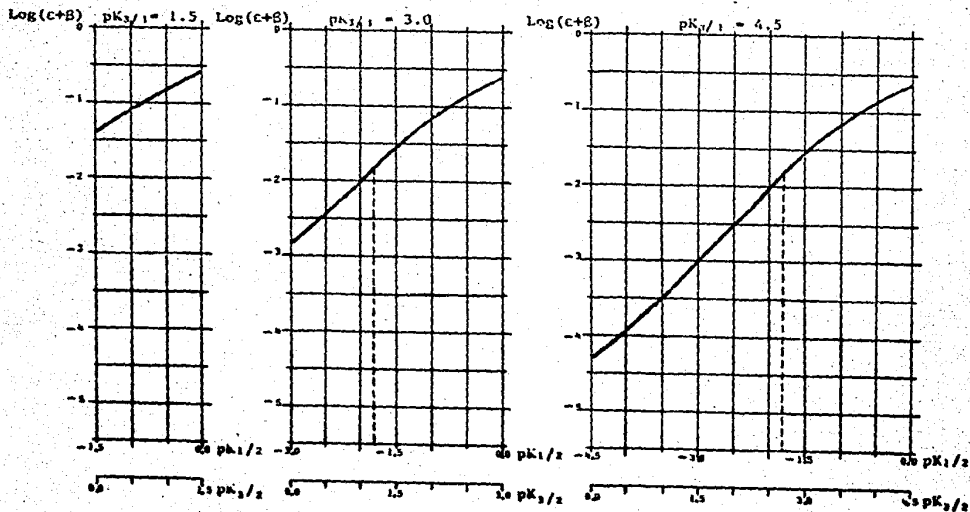


GRAFICA 17.- Variación de BX y CX en función de $pK_1/2$ ($= pK_1 - pK_2$) ó $pK_3/2$ ($= pK_3 - pK_2$) para ciertos valores de $pK_3/1$ ($= pK_3 - pK_1$) y $z=0.5$, correspondiente a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) de la misma concentración analítica (C_0) con el receptor de un tercer par (C) de concentración zC_0 .



GRAFICA 18.- Variación de $\text{Log } \beta$ y $\text{Log } c$ en función de $pK_1/2 (=pK_1-pK_2)$ ó $pK_3/2 (=pK_3-pK_2)$ para ciertos valores de $pK_3/1 (=pK_3-pK_1)$ y $z=0.5$, correspondiente a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) - de la misma concentración analítica (C_0), con el receptor de un tercer par (C) de concentración zC_0 . Las líneas punteadas marcan los valores límites de $pK_1/2$ en los cuales es posible hacer alguna aproximación al estado del sistema.

$z = 0.5$



GRAFICA 19.- Variación de $\text{Log}(c+B)$ en función de $pK_1/2 (=pK_1-pK_2)$ ó $pK_2/2 (=pK_2-pK_1)$ para ciertos valores de $pK_2/1 (=pK_2-pK_1)$ y $z=0.5$, correspondiente a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) de la misma concentración analítica (C_0) con el receptor de un tercer par (C) de concentración zC_0 . Las líneas punteadas marcan los valores límites en los cuales: $(c+B) \leq .03z$.

$z = 0.5$

$pK_{1/2}$	$pK_{1/3}$	ϵ^*	ϵ
-1.5	1.5	1.45×10^{-2}	0.98×10^{-2}
-3.0	3.0	4.98×10^{-4}	4.96×10^{-4}
-4.5	4.5	1.58×10^{-5}	1.58×10^{-5}

A partir de la gráfica 18, se observa que para un valor dado de $pK_{3/1}$, β es siempre mayor que ϵ , y esta diferencia es más pronunciada conforme el valor de $pK_{1/2}$ aumenta. Lo anterior permite localizar los valores en las curvas de la gráfica 18, en el caso de que existan, de $pK_{1/2}$ en el cual $\epsilon = 0.03\beta$ (*) y de $pK_{1/2}$ en el cual $\beta = 0.03\epsilon$ (**); la localización se realizó por medio de líneas punteadas verticales. En la siguiente tabla se muestran en forma tabulada los datos localizados en la gráfica:

$z = 0.5$

$pK_{3/1}$	Valores en los cuales $\epsilon = 0.03\beta$		Valores en los cuales $\beta = 0.03\epsilon$	
	$pK_{1/2}$	$pK_{3/2}$	$pK_{1/2}$	$pK_{3/2}$
1.50	-0.16	1.34	ninguno	ninguno
3.00	-1.75	1.25	-1.81	1.19
4.50	-2.25	1.25	-1.81	2.69

Estos valores límites de $pK_{1/2}$ (o $pK_{3/2}$), a un valor constante de $pK_{3/1}$, permiten conocer en qué condiciones es posible simplificar las expresiones del estado de equilibrio, en virtud de que la magnitud de la interferencia es predominante sobre la magnitud ligada a la cuantitatividad de la reacción referida a la especie C; estos valores son válidos para $z = 0.5$. Utilizando los datos tabulados en la tabla anterior se puede decir que cuando $pK_{3/1} = 1.50$ y $pK_{1/2} \geq -0.16$ ($pK_{3/2} \geq 1.34$), el valor

* La distancia vertical relativa entre las curvas en donde se cumple $\epsilon = 0.03\beta$ es de 1.52 unidad logarítmica.

** El valor de la ordenada en la cual $\beta = 0.03\epsilon$ es -1.82 unidad logarítmica.

de ϵ es despreciable frente al de β (*), pero este último no lo es frente al de z ; esto mismo ocurre cuando $pK_{3/1} = 3.00$ y $pK_{1/2} \geq -1.75$ ($pK_{1/2} \geq 1.25$), y cuando $pK_{3/1} = 4.50$ y $pK_{1/2} \geq -1.81$ ($pK_{1/2} \geq 2.69$). Para estas condiciones, las expresiones de las especies involucradas en el estado de equilibrio son las siguientes:

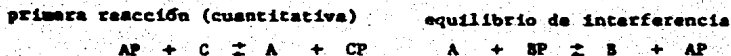
	primera reacción				equilibrio de interferencia			
	AP	+ C	\rightleftharpoons A	+ CP	A	+ BP	\rightleftharpoons B	+ AP
inicio	C_0	$0.5C_0$				C_0		
eq.								
$z = 0.5$	$\approx C_0(0.5 + \beta)$	$\approx C_0$	$\approx (0.5 - \beta)C_0$	$\approx 0.5C_0$	$\approx (0.5 - \beta)C_0$	$\approx (1 - \beta)C_0$	$\approx \beta C_0$	$\approx (0.5 + \beta)C_0$

Por último, en las curvas de la gráfica 19 se han señalado por medio de líneas punteadas los valores de $pK_{1/2}$ en los cuales se cumple la relación $(\epsilon + \beta) \leq 0.03z$, es decir, los valores en donde la reacción es cuantitativa referida a la especie AP. La tabla correspondiente a la tabulación de los datos gráficos, se presenta a continuación:

$pK_{3/1}$	Valores en los cuales $(\epsilon + \beta) = 0.03z$	
	$pK_{1/2}$	$pK_{1/2}$
1.50	ninguno	ninguno
$z = 0.5$ 3.00	-1.81	1.19
4.50	-1.81	2.69

En el caso en el cual el valor de $pK_{1/2}$ sea menor o igual a 1.81 unidad, en el intervalo $pK_{3/1} \geq 3.0$, el estado del sistema se expresa de la siguiente manera:

* Se puede demostrar fácilmente que el valor mínimo de $pK_{3/1}$, para que exista un valor de $pK_{1/2}$ en el cual $\epsilon = 0.03z$, para $z = 0.5$, es de 1.32 unidades logarítmicas.



Inicio	Co	0.5Co				Co		
eq. $\alpha = 0.5$	$\approx 0.5Co$	ϵCo	$\approx 0.5Co$	$\approx 0.5Co$	$\approx 0.5Co$	$\approx Co$	βCo	$\approx 0.5Co$

Estas dos tablas permiten calcular fácilmente ϵ y β , puesto que se conocen las constantes de equilibrio; además el equilibrio principal que permite calcular pP es el siguiente:



$\approx 0.5Co$	$\approx 0.5Co$	αCo
-----------------	-----------------	-------------

obteniéndose el valor $pP = pK_1$.

El mismo caso considerado en este inciso ($0 < z < 1$) fué tratado por Grunwald y Kirschenbaum (ref. 11) aplicándolo al estudio de las titulaciones de mezclas. Para mostrar que la cuantitatividad de la reacción de AP, titulado con C, en presencia de BP es menor que en ausencia de este último, estas autoras consideran que el reactivo titulante "efectivo" es la especie B y que la reacción "efectiva" de titulación es:



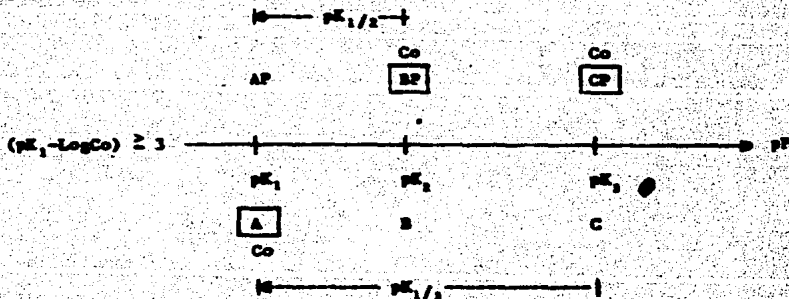
Este artificio que puede ser satisfactorio para efectuar cálculos de predicción de curvas de titulación, no lo es desde el punto de vista práctico ya que el reactivo titulante real es C. El modelo de perturbaciones aditivas adoptado a las titulaciones, muestra claramente la interferencia causada por la presencia del donador BP sin necesidad de introducir la reacción artificial de titulante efectivo.

----- $z = 1$

Tomando como referencia la expresión anteriormente (0 < x < 1), se sabe que en el sistema la reacción:



se encuentra en su punto de equivalencia (p.e. 1^o); la escala pP que representa esta situación es la siguiente:



Se puede observar que las especies A, BP y CP participan en los siguientes equilibrios de interacción:



El segundo de los equilibrios tiene una constante termodinámica numéricamente mayor que el primero ($pK_{1/2} > pK_{1/2}$); por tanto (b) se denomina "equilibrio principal" (**) (ref. 7); como además este equilibrio es interferente

5. Primer punto estequiométrico.

** El equilibrio principal es el responsable de la mayor parte del cambio químico que ocurre en el sistema, por esta razón los cálculos de los equilibrios de las especies que se realizan a través del mismo son, en la mayoría de los casos, una buena aproximación de aquellos que se realizan por métodos más elaborados, y es aquí donde radica la utilidad de la unidad de reacción o equilibrio principal.

te sobre la primera reacción, la influencia del mismo es máxima en esta - condición ($z = 1$).

El estado del sistema que resulta al aplicar el modelo de perturbaciones aditivas es el siguiente:

equilibrio de la primera reacción

equilibrio de interferencia

	AP + C \rightleftharpoons A + CP				A + BP \rightleftharpoons B + AP			
inicio	Co	Co				Co		Co
eq. z = 1	$(\epsilon + \beta)Co$	ϵCo	$Co(1 - \beta - \epsilon)$	$Co(1 - \epsilon)$	$Co(1 - \beta - \epsilon)$	$Co(1 - \beta)$	βCo	$(\epsilon + \beta)Co$ (*)

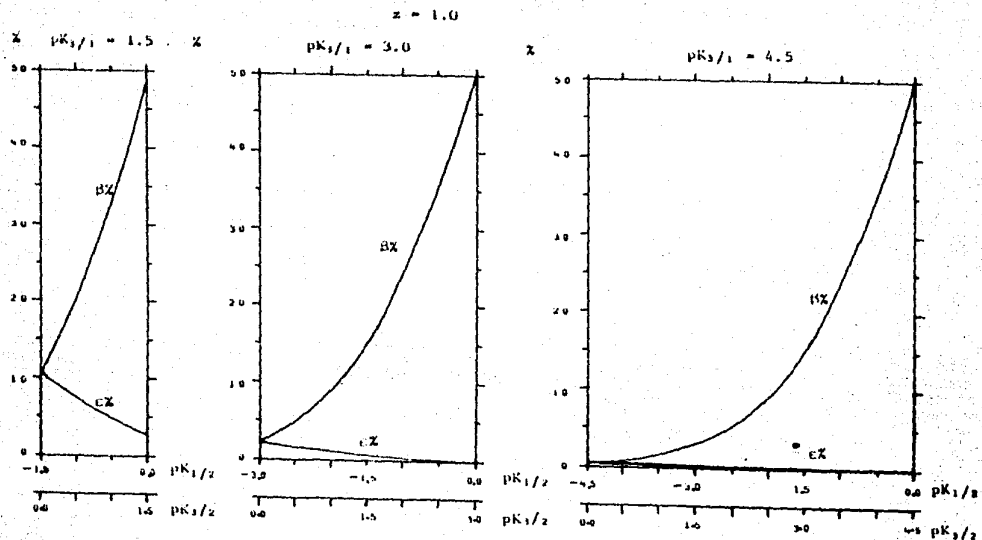
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1 - \epsilon)(1 - \beta - \epsilon)}{(\epsilon + \beta) \epsilon} \quad ; \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{\beta (\epsilon + \beta)}{(1 - \beta - \epsilon)(1 - \beta)}$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(1 - \epsilon) \beta}{\epsilon(1 - \beta)} \quad ; \quad \epsilon = \frac{1}{1 + \frac{K_2 (1 - \beta)}{K_1 \beta}}$$

Más adelante se encuentran las gráficas 20, 21 y 22 las cuales son - equivalentes a las gráficas 17, 18 y 19 respectivamente. Como se observa el comportamiento de las curvas entre las gráficas respectivas es muy similar.

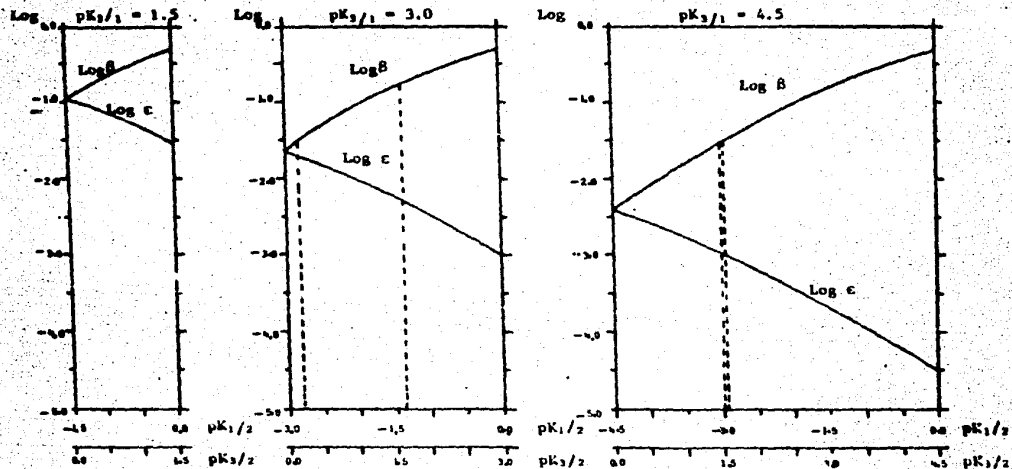
En la siguiente tabla se encuentran los resultados obtenidos de las - gráficas 21 y 22, que corresponden a los valores límites de $pK_{1/2}$ a partir de los cuales es posible realizar algunas simplificaciones en las expresio - nes de las concentraciones de las especies al equilibrio.

* Estas expresiones también se obtienen al sustituir $z = 1$ en el estado del sistema para a.p.e.l. esto demuestra la continuidad de estas fun - ciones.

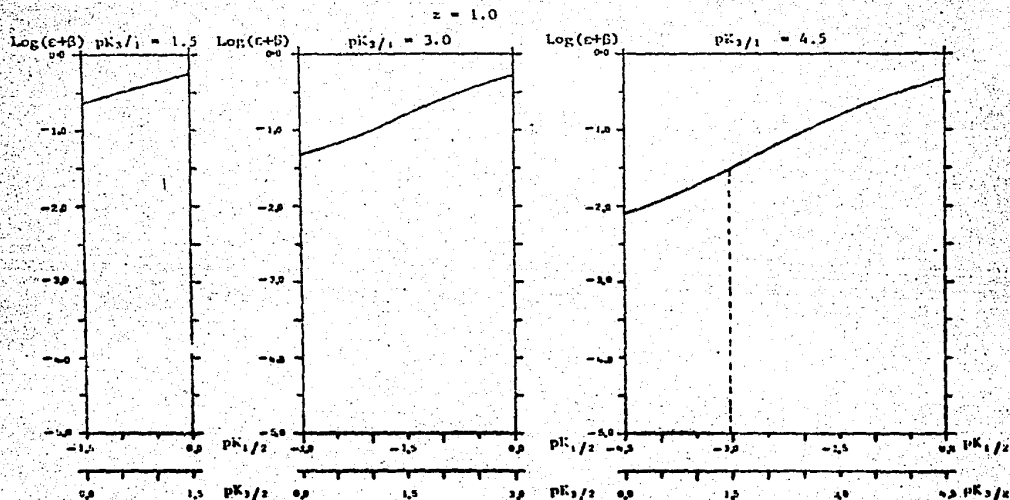


GRAFICA 20.- Variación de BX y CX en función de $pK_{1/2}$ ($=pK_1-pK_2$) ó $pK_{3/2}$ ($=pK_3-pK_2$) para ciertos valores de $pK_{3/1}$ ($=pK_3-pK_1$) y $z=1.0$, correspondiente a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) de la misma concentración analítica (C_0) con el receptor de un tercer par (C) de concentración zC_0 .

$$s = 1.0$$



GRAFICA 21.- Variación de Log B y Log C en función de $pK_{1/2} (=pK_1-pK_2)$ ó $pK_{3/2} (=pK_3-pK_2)$ para ciertos valores de $pK_3/1 (=pK_3-pK_1)$ y $s=1.0$, correspondiente a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) - de la misma concentración analítica (C_0) con el receptor de un tercer par (C) de concentración sC_0 . Las líneas puntuadas marcan los valores límites de $pK_{1/2}$ en los cuales es posible hacer alguna aproximación sobre las expresiones del estado de equilibrio.



GRAFICA 22.- Variación de $\text{Log}(c+\beta)$ en función de $pK_1/2 (=pK_1-pK_2)$ ó $pK_2/2 (=pK_2-pK_1)$ para ciertos valores de $pK_2/1 (=pK_2-pK_1)$ y $z=1.0$, correspondientes a la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) de la misma concentración analítica C_0 con el receptor de un tercer par (C) de concentración zC_0 . La línea punteada marca el valor límite en el cual $(c+\beta) \leq 0.03z$.

$pK_{3/1}$	Valores en los cuales $c = 0.038$		Valores en los cuales $\beta = 0.03$		Valores en los cuales $c+\beta = 0.03$	
	$pK_{1/2}$	$pK_{3/2}$	$pK_{1/2}$	$pK_{3/2}$	$pK_{1/2}$	$pK_{3/2}$
1.50	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
3.00	-1.37	1.63	-2.81	0.19	ninguno	ninguno
4.50	-2.94	1.56	-3.00	1.50	-3.06	1.44

$z = 1.0$

Con base en los datos de la tabla anterior se observa que cuando $pK_{3/1} = 1.5$, no existe valor alguno de $pK_{1/2}$ en el cual $c = 0.038$; se puede demostrar que el valor mínimo de $pK_{3/1}$ para que se presente esta condición es de 1.79 unidad logarítmica. Sin embargo cuando $pK_{3/1} = 3.0$ y $pK_{1/2} \geq -1.37$ ($pK_{3/2} \geq 1.63$), el valor de c es despreciable frente al de β , pero este último no lo es frente al de z ; la misma situación ocurre cuando $pK_{3/1} = 4.5$ y $pK_{1/2} \geq -2.94$ ($pK_{3/2} \geq 1.56$). El estado del sistema que representa la situación anterior es el siguiente:

equilibrio de la primera reacción equilibrio de inercerencia



inicio	Co	Co				Co	Co
$\frac{c+\beta}{z} = 1$	βCo	cCo	$=Co(1-\beta)$	$=Co$	$=Co(1-\beta)$	$=Co(1-\beta)$	$=\beta Co$

Por otro lado cuando $pK_{3/1} = 4.5$ y $pK_{1/2} \leq -3.06$, el valor de $(c+\beta)$ es menor ó igual a 0.03 (*), por tanto se considera despreciable frente a 1, y una vez hecha esta aproximación, el estado del sistema resultante es el siguiente:

* El valor mínimo de $pK_{3/1}$ para que exista un valor de $pK_{1/2}$ que cumpla con esta restricción es de 3.33 unidades logarítmicas.

equilibrio de la primera reacción equilibrio de interferencia



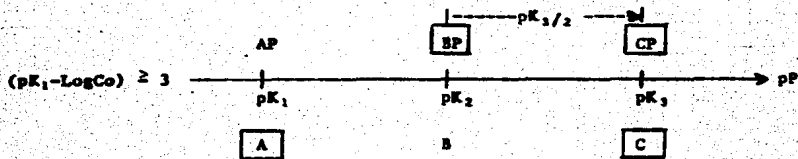
inicio	Co	Co		
eq.	$(\epsilon+\beta)Co$	ϵCo	$\approx Co$	$\approx Co$
$z = 1$				

	Co		Co
$\approx Co$	$\approx Co$	βCo	$(\epsilon+\beta)Co$

Para concluir el estudio del sistema a este valor de z ($z=1$), se harán las siguientes observaciones finales: Primero, los valores de ϵ y β en el primer punto de equivalencia son mayores que los obtenidos a.p.e.l., lo cual concuerda con el principio de Le Chatelier, por tal motivo si estos valores fuesen despreciables en las condiciones estequiométricas de la primera reacción, con mayor razón lo serían a.p.e.l. Segundo, la cuantitatividad de la reacción referida a la especie C es una medida del valor de ϵ , mientras que la cuantitatividad de la misma reacción referida a la especie AP es una medida de $\epsilon + \beta$, y en los casos en los que ϵ es despreciable frente a β es una medida de la interferencia sobre la reacción causada por la presencia de BP. Por último, cuando $pK_{1/2} = 0$ y $z = 1$, el valor de ϵ es igual al de β , mientras que, $\epsilon = z\beta$ cuando $pK_{1/2} = 0$ y $0 < z < 1$; estas relaciones justifican la simplificación hecha al sistema en estudio en el inciso II.5.2.

----- $1 < z < 2$

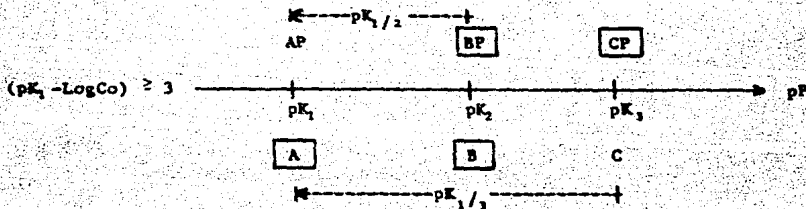
En este caso la cantidad de C agregada excede las condiciones estequiométricas de la primera reacción, por tanto la escala pF se representa de la manera siguiente:



Como se puede observar entre BP y C debe ocurrir la reacción:



en la que C es el reactivo limitante. Una vez que ocurre la segunda reacción la escala pP resultante es la siguiente:



De la escala se observa que entre otras, la especie BP participa en el siguiente equilibrio de interacción:



el cual es interferente sobre la segunda reacción. Esta interferencia tiene una influencia más acentuada cuando el valor de z está cercano a 1. — Cuando el valor de z tiende a 2, el equilibrio predominante del sistema es:



Este es el equilibrio inverso de la segunda reacción.

Al aplicar el modelo de perturbaciones aditivas, el estado de equilibrio para este dominio de z es el siguiente:

* En adelante llamada "segunda reacción".

equilibrio de la segunda reacción



p.e.1	Co(1-β)	(z-1)Co	βCo	Co(1-ε)
eq. (a.p.e.2)	Co(2-z-β+ε')	(ε+ε')Co	(z-1+β-ε')Co	Co(z-ε-ε')

equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq. (a.p.e.2)	Co(2-z-β+ε')	Co(1-β-ε)	Co(z-1+β-ε')	(ε+β)Co

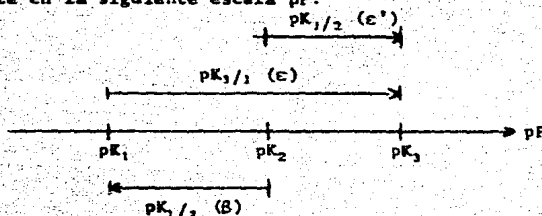
$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{(z-1+\beta-\epsilon')(z-\epsilon-\epsilon')}{(\epsilon+\epsilon')(2-z-\beta+\epsilon')} ; \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{(z-1+\beta-\epsilon')(\epsilon+\beta)}{(2-z-\beta+\epsilon')(1-\beta-\epsilon')}$$

$$\frac{K_1}{K_3} = \frac{(1-\beta-\epsilon)(z-\epsilon-\epsilon')}{(\epsilon+\epsilon')(\epsilon+\beta)}$$

ε' corresponde a la fracción de BP que no reacciona. Cuando z=1 la segunda reacción "no ha ocurrido", por tanto, para este valor de z, ε' = 0. Por otra parte, cuando en las expresiones de las concentraciones de las especies que participan en el estado de equilibrio, se sustituyen los valores z = 1 y ε' = 0, las expresiones resultantes son las mismas que las obtenidas en el párrafo anterior (z=1). Lo anterior permite asegurar que las expresiones mencionadas se comportan como funciones continuas.

En el siguiente párrafo se describen las ideas básicas que permiten llegar a los intervalos de $pK_{1/2}$ en función de $pK_{3/1}$, a un valor dado de z (1 < z < 2), en los cuales es posible realizar alguna aproximación sobre el valor de ε, ε', β, etcétera. La finalidad es simplificar las expresiones de las concentraciones de las especies que participan en el estado del sistema.

Cuando las variables c , c' y β no se afectan mutuamente (eventos independientes) cada una de las mismas es una medida de los parámetros $pK_{3/1}$, $pK_{3/2}$ y $pK_{1/2}$ respectivamente; estas consideraciones se presentan gráficamente en la siguiente escala pP :



Con la ayuda de la escala anterior, se observa que para un valor fijo de $pK_{3/1}$, cuando pK_2 tiende a pK_1 ($pK_{3/2}$ tiende a cero) β disminuye hasta alcanzar un valor numéricamente igual a ϵ (*) mientras que el valor de c' aumenta significativamente. Por otro lado cuando pK_2 tiende a pK_3 ($pK_{3/2}$ tiende a cero), ϵ' disminuye hasta alcanzar un valor numéricamente igual a ϵ , mientras que el valor de β aumenta significativamente (**). Además existe un valor de $pK_{1/2}$ en el cual $\beta = c'$. Estas observaciones sugieren la existencia de valores límites de $pK_{3/1}$ y $pK_{1/2}$ en las cuales es posible simplificar el estado de equilibrio del sistema.

Después de un desarrollo algebraico, en el cual se utilizó el valor $z = 1.5$, se obtuvieron los valores límites de $pK_{3/1}$ y $pK_{1/2}$ que permiten hacer las siguientes consideraciones:

Cuando $1.4 \leq pK_{3/1} < 2.8$ y $pK_{1/2} = \frac{0.2 - pK_{3/1}}{2}$ (***) , se cumplen las relaciones $c' = \beta$, $c = 0.03c'$ y $c' \geq 0.03z$; por tanto, el estado del sistema resultante es el siguiente:

* Esta situación se observa fácilmente en la gráfica 20.

** Nótese que los sentidos de variación de las variables c' y β son opuestos.

*** Estas relaciones son aproximadas y válidas cuando $z = 1.5$.

equilibrio de la segunda reacción

equilibrio de interferencia

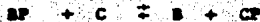


p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq. s=1.5	=0.5Co	ε'Co	=0.5Co	=Co(1.5-ε')	=0.5Co	=Co(1-β)	βCo	βCo

Quando $pK_{1/1} \geq 2.8$ y $pK_{1/2} = \frac{0.18 - pK_{1/1}}{2}$, se cumple la condición en la cual β y ε' son iguales. ε es despreciable frente a ε' y ε' es despreciable frente a s (ε' = β, ε = 0.03ε' y ε' < 0.03s). El estado de equilibrio del sistema es el siguiente:

equilibrio de la segunda reacción

equilibrio de interferencia

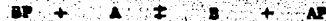


p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq. s=1.5	=0.5Co	ε'Co	=0.5Co	=1.5Co	=0.5Co	=Co	βCo	βCo

Quando $2.77 \leq pK_{1/1} \leq 5.34$ y $-1.79 < pK_{1/2} \leq 0$, se cumple la condición en la cual ε' es despreciable frente a β, ε lo es frente a ε' y β no es despreciable frente a s-1 (ε' = 0.03β, ε = 0.03ε' y β ≥ 0.03(s-1)). A continuación se expresa el estado del sistema para esta condición:

equilibrio de la segunda reacción

equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq. s=1.5	Co(0.5-ε')	ε'Co	Co(0.5+β)	=1.5Co	Co(0.5-β)	Co(1-β)	Co(0.5+β)	βCo

Quando $pK_{1/1} \geq 5.34$ y $pK_{1/2} \leq -1.79$ ($pK_{1/2} \geq 3.55$), se cumple la condición en la cual ε' es despreciable frente a β, ε lo es frente a ε' y β lo es frente a s-1 (ε' = 0.03β, ε = 0.03ε' y β < 0.03(s-1)). Para esta condición el estado del sistema es el siguiente:

equilibrio de la segunda reacción



equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-c)	Co(1-β)	Co(1-β-c)	βCo	(c+β)Co
eq. s=1.5	=0.5Co	c'Co	=0.5Co	=1.5Co	=0.5Co	=Co	=0.5Co	βCo

Para esta condición c' y β se pueden calcular fácilmente ya que las constantes de equilibrio son conocidas. Además el equilibrio primario permite calcular pF es el siguiente:



=0.5Co	=0.5Co	αCo
--------	--------	-----

obteniéndose el valor pF = pK₂.

Cuando $2.63 \leq pK_{1/2} < 5.34$ y $-3.37 < pK_{1/2} \leq -2.63$ ($0 \leq pK_{1/2} < 1.97$), se cumple la condición en la cual B es despreciable frente a c', c lo es frente a β y c' no lo es frente a s-1 ($\beta = 0.03c'$, $c = 0.03\beta$ y $c' \geq 0.03(s-1)$). El estado del sistema para esta condición se expresa a continuación:

equilibrio de la segunda reacción



equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-c)	Co(1-β)	Co(1-β-c)	βCo	(c+β)Co
eq. s=1.5	Co(0.5+c')	c'Co	Co(0.5-c')	Co(1.5-c')	Co(0.5+c')	=Co	Co(0.5-c')	βCo

Por último, cuando $pK_{1/2} > 5.34$ y $pK_{1/2} > -3.37$ ($pK_{1/2} > 1.97$), se cumple la condición en la cual B es despreciable frente a c', c lo es frente a β y c' lo es frente a s-1 ($\beta = 0.03c'$, $c = 0.03\beta$ y $c' \leq 0.03(s-1)$). Para esta condición el estado de equilibrio se expresa de la siguiente manera:

equilibrio de la segunda reacción



equilibrio de interferencia



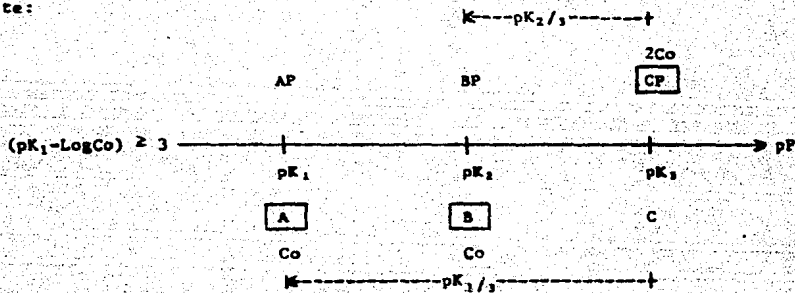
p.e.1	Co(1-β)	0.5Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(C+β)Co
eq. z=1.5	=0.5Co	ε'Co	=0.5Co	=1.5Co	=0.5Co	=Co	=0.5Co	βCo

Nótese que para esta condición también se cumple que $pP = pK_2$.

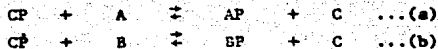
Para finalizar el estudio del sistema en este dominio de $z(1 < z < 2)$, es importante hacer notar que el valor de ϵ en el p.e.1 es mayor que el de ϵ a.p.e.2, y que el de β en el p.e.1 es mayor que el de β a.p.e.2.

----- z = 2

Para este valor de z , la segunda reacción se encuentra en su punto de equivalencia (*). La escala pP que representa esta situación es la siguiente:



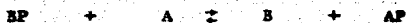
En esta escala se observa que la especie CP participa en los siguientes equilibrios de interacción:



el equilibrio (a), que corresponde al inverso de la primera reacción, presenta una constante numéricamente menor que la del equilibrio (b) -----

* En adelante se simboliza como "p.e.2".

($pK_{2/1} > pK_{1/1}$), por tanto este último equilibrio es el predominante y corresponde al inverso de la segunda reacción. Sin embargo si la diferencia entre pK_2 y pK_1 es pequeña el equilibrio de interferencia:



puede tener una influencia apreciable sobre la segunda reacción, sólo en el caso de que esta última sea poco cuantitativa respecto de la especie BP. No obstante, en general el valor de ϵ (fracción que no reacciona de la especie AP) es despreciable frente al de las otras dos variables (β y ϵ'). Tomando como base lo anterior, el estado de equilibrio del sistema para este valor de x es el siguiente:

equilibrio de la segunda reacción



equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1- β)	Co	β Co	Co(1- ϵ)	Co(1- β)	Co(1- β - ϵ)	β Co	(ϵ + β)Co
eq.								
p.e.2	(ϵ' - β)Co	ϵ' Co	Co(1+ β - ϵ')	Co(2+ ϵ')	(ϵ' - β)Co	Co(1- β)	Co(1+ β - ϵ')	β Co (*)

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{(1+\beta-\epsilon')(2-\epsilon')}{(\epsilon'-\beta)\epsilon'} \quad ; \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{(1+\beta-\epsilon')(\beta)}{(\epsilon'-\beta)(1-\beta)}$$

$$\frac{K_1}{K_3} = \frac{(2-\epsilon')(1-\beta)}{\beta\epsilon'} \quad ; \quad \beta = \frac{2/\epsilon' - 1}{K_1/K_3 + 2/\epsilon' - 1}$$

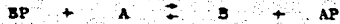
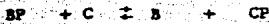
A continuación se expresan los intervalos de $pK_{1/2}$ y $pK_{3/1}$ en los cuales es posible realizar alguna simplificación sobre las expresiones de concentración de las especies que participan en el estado de equilibrio.

Cuando $1.97 \leq pK_{3/1} < 4.86$ y $-1.97 \leq pK_{1/2} < -1.52$ ($0 \leq pK_{3/2} < 3.34$), se cumple la condición en la cual β es despreciable frente a ϵ' pero este último no lo es frente a 1 ($\beta < 0.03 \epsilon'$ y $\epsilon' > 0.03$). El estado del sistema para esta condición se expresa de la siguiente manera:

* Nótese que cuando se sustituyen $x=2$ y $\epsilon=0$ en la tabla establecida en el inciso anterior ($1 \leq x < 2$) se obtienen las mismas expresiones que las que se presentan en esta tabla ($x=2$).

equilibrio de la segunda reacción

equilibrio de interferencia



p.e.1	Co(1-β)	Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq.	ε'Co	ε'Co	Co(1-ε')	Co(2-ε')	ε'Co	=Co	Co(1-ε')	βCo
z = 2								

En esta condición, como se puede notar, el equilibrio de la segunda reacción es el predominante, y la influencia del equilibrio de interferencia sobre ésta se considera despreciable.

Cuando $pK_{1/1} \geq 4.86$ y $pK_{1/2} \geq -1.52$ ($pK_{1/2} \geq 3.34$), se cumple la condición en la cual β es despreciable frente a ε' y ambos lo son frente a 1 (β ≤ 0.03ε' y ε' ≤ .03). El estado de equilibrio para esta condición es el siguiente:

equilibrio de la segunda reacción

equilibrio de interferencia



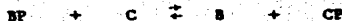
p.e.1	Co(1-β)	Co	βCo	Co(1-ε)	Co(1-β)	Co(1-β-ε)	βCo	(ε+β)Co
eq.	ε'Co	ε'Co	=Co	=2Co	ε'Co	=Co	=Co	βCo
z = 2								

En esta condición, como se puede observar, la segunda reacción es cuantitativa referida a la especie C.

Para finalizar el estudio del sistema para este valor de z (z = 2), es importante señalar que: β en el p.e.2 < β a.p.e.2; ε en el p.e.2 < ε a.p.e.2 y ε' en el p.e.2 > ε' a.p.e.2.

----- z > 2

Para este dominio de z se observa que la cantidad del reactivo C añadido excede la requerida para alcanzar el punto de equivalencia de la segunda reacción, y este exceso desplaza hacia la derecha al equilibrio:



Esta situación permite asegurar, en términos generales, que ϵ' es numéricamente más significativa que ϵ ó β . En estas condiciones el estado de equilibrio del sistema es el siguiente:

equilibrio de la segunda reacción					equilibrio de interferencia			
BP + C \rightleftharpoons B + CP					BP + A \rightleftharpoons B + AP			
p.e.1	Co(1- β)	(z-1)Co	\approx Co	Co(1- ϵ)	Co(1- β)	Co(1- β - ϵ)	\approx Co	(ϵ + β)Co
eq. d.p.e.2	ϵ' Co	Co(z-2+ ϵ')	Co(1- ϵ')	Co(2- ϵ')	ϵ' Co	\approx Co	Co(1- ϵ')	\approx Co

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(1-\epsilon')(2-\epsilon')}{\epsilon'(z-2+\epsilon')} ; \quad K_2 = \frac{(1-\epsilon')\beta}{\epsilon'} ; \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{(2-\epsilon')}{\beta(z-2+\epsilon')} ;$$

$$(\epsilon')^2(K_2/K_1 - 1) + \epsilon'(3+zK_2/K_1 - 2K_2/K_1) - 2 = 0.$$

La condición en la cual se cumple que β es despreciable frente a ϵ' y ambos lo son frente a 1 ($\beta \leq 0.03\epsilon$ y $\epsilon' \leq 0.03$), para el valor $z = 3$, ocurre cuando $pK_{3/1} \geq 3.33$ y $pK_{1/2} \geq -1.54$ ($pK_{3/2} \geq 1.79$). El estado del sistema que corresponde a esta condición se expresa de la siguiente manera:

equilibrio de la segunda reacción					equilibrio de interferencia			
BP + C \rightleftharpoons B + CP					BP + A \rightleftharpoons B + AP			
p.e.1	Co(1- β)	2Co	\approx Co	Co(1- ϵ)	Co(1- β)	Co(1- β - ϵ)	\approx Co	(ϵ + β)Co
eq. z = 3	ϵ' Co	\approx Co	\approx Co	\approx 2Co	ϵ' Co	\approx Co	\approx Co	\approx Co

Nótese que el equilibrio principal que permite calcular pP es el siguiente:



\approx 2Co	\approx Co	\approx Co
---------------	--------------	--------------

Obteniéndose el valor $pP = pK_3 - \text{Log } 2$.

Para concluir esta parte, en la última hoja de este capítulo se presenta la tabla B, la cual agrupa los distintos estados de equilibrio desarrollados en el estudio de este inciso.

equilibrio de la primera reacción

AP + C \rightleftharpoons A + CP

inicio	Co	zCo		
a.p.e. 1 $0 < z < 1$	$Co(1-z+\epsilon+\beta)$	ϵCo	$(z-\epsilon-\beta)Co$	$(z-\epsilon)Co$
p.e. 1 $z = 1$	$(\epsilon+\beta)Co$	ϵCo	$(1-\beta-\epsilon)Co$	$(1-\epsilon)Co$

equilibrio de interferencia

A + BP \rightleftharpoons AP + B

	Co	Co	
	$(z-\epsilon-\beta)Co$	$Co(1-\beta)$	$Co(1-z+\epsilon+\beta)$
	βCo		
	$Co(1-\beta-\epsilon)$	$Co(1-\beta)$	$(\epsilon+\beta)Co$
			βCo

equilibrio de la segunda reacción

BP + C \rightleftharpoons B + CP

p.e. 1 $z = 1$	$Co(1-\beta)$	ϵCo	βCo	$(1-\epsilon)Co$
a.p.e. 2 $1 < z < 2$	$Co(2-z-\beta+\epsilon')$	$(\epsilon+\epsilon')$	$Co(z-1+\beta-\epsilon')$	$Co(z-\epsilon-\epsilon')$
p.e. 2 $z = 2$	$(\epsilon'-\beta)Co$	$\epsilon' Co$	$Co(1+\beta-\epsilon')$	$Co(2-\epsilon')$
d.p.e. 2 $z > 2$	$\epsilon' Co$	$Co(z-2+\epsilon')$	$Co(1-\epsilon')$	$Co(2-\epsilon')$

equilibrio de interferencia

A + BP \rightleftharpoons AP + B

	$Co(1-\beta-\epsilon)$	$Co(1-\beta)$	$(\epsilon+\beta)Co$	βCo
	$Co(1-\beta-\epsilon)$	$Co(2-z-\beta+\epsilon')$	$(\epsilon+\beta)Co$	$Co(z-1+\beta-\epsilon')$
	$Co(1-\beta)$	$(\epsilon'-\beta)Co$	βCo	$Co(1+\beta-\epsilon')$
	ϵCo	$\epsilon' Co$	βCo	$Co(1-\epsilon')$

TABLA 8.- En esta tabla se agrupan los distintos estados de equilibrio que se presentan en el sistema, formado por la mezcla de dos donadores estables (AP y BP) de la misma concentración inicial (Co) con el receptor de un tercer par (C) de concentración zCo, en función de z. z corresponde a la relación de la concentración analítica de la especie C entre la del donador AP.

CAPITULO

III

ESTUDIO TEORICO-PRACTICO DE LA TITULACION

DE UN ACIDO DIPROTICO POR UNA BASE

FUERTE.

INDICE DEL CAPITULO III

	PAGINA
III.1.- INTRODUCCION.	104
III.2.- GENERALIDADES SOBRE TITULACIONES.	104
III.3.- ESTUDIO DE LA TITULACION DE UN ACIDO DIPROTICO POR UNA BASE FUERTE.	106
III.3.1.- GENERALIDADES	106
III.3.2.- CASOS LIMITES	107
III.3.2.1.- HA^- INESTABLE. H_2A CUALQUIER ESTABI- LIDAD.	107
III.3.2.2.- HA^- ESTABLE Y H_2A CUALQUIER ESTABI- LIDAD.	124
III.3.3.- CASO EN EL CUAL H_2A ES INESTABLE Y HA^- SEMIES- TABLE.	133
III.3.4.- CASO EN EL CUAL H_2A ES ESTABLE Y HA^- SEMIESTA- BLE.	149
III.3.5.- CASO EN EL QUE H_2A Y HA^- PUEDEN TENER CUALQUIER ESTABILIDAD.	157
III.4.- PARTE EXPERIMENTAL.	166
III.4.1.- GENERALIDADES.	166
III.4.2.- DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO	169
III.4.3.- REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO.	172
III.4.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.	173
III.4.5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON BASE EN EL MODELO PRESENTADO.	178

CAPITULO III

Estudio teórico-práctico de la titulación de un ácido diprótico por una base fuerte.

III.1.- Introducción.

Los objetivos de este capítulo son: primero, aplicar el modelo de perturbaciones aditivas, desarrollado en los capítulos anteriores, al estudio de la titulación volumétrica de un ácido diprótico por una base fuerte y llegar en dicho estudio a la construcción de las curvas teóricas de titulación $pH = f(v)$ (*); segundo, obtener experimentalmente las curvas de titulación pH-métricas de algunos sistemas reales; finalmente, estimar a partir de estas curvas, las estabíldades de las especies ácido-base involucradas y, calcular las cuantitatividades de las reacciones de titulación.

Antes de proseguir, es importante señalar, que en los sistemas estudiados en los capítulos I y II se involucraban cambios discontinuos de una variable de composición, sin embargo, estas variaciones pueden considerarse continuas (macroscópicamente hablando) cuando los cambios de composición se realizan mediante un proceso de titulación.

III.2.- Generalidades sobre titulaciones.

En una titulación pueden ocurrir una ó varias reacciones químicas. De las especies que participan en la reacción de titulación, una de ellas recibe el nombre de "reactivo titulante" (**) y la otra de "reactivo por titular".

El reactivo titulante, en términos generales, corresponde a la disolución de la especie de concentración perfectamente conocida, mientras que el reactivo por titular, a la disolución de la especie cuya concentración se desea conocer.

* $pH = -\log[H^+]$, y, v = volúmen de base fuerte agregada.

** En la práctica, para que una especie reciba el calificativo de "reactivo titulante", es necesario que ésta presente ciertas características relativas a sus propiedades químicas.

El proceso de titulación consiste en la adición de porciones sucesivas del reactivo titulante a una cantidad dada de la especie por titular (*). El fin primordial de este proceso es determinar la cantidad — inicial de la especie por titular, para ello, es importante detectar el momento en el cual la reacción se encuentra en el punto de equivalencia.

Si durante el proceso de la titulación se mide una propiedad del sistema ligada a la concentración ó actividad de alguna de las especies involucradas en los diferentes equilibrios presentes, esta propiedad — puede graficarse en función de la cantidad agregada del reactivo titulante, obteniéndose de esta manera la curva de titulación.

Para obtener la curva teórica de titulación, es necesario establecer una ecuación general de la propiedad, en términos de la cantidad del reactivo titulante agregada (ó viceversa); para ello, hay que tomar en cuenta: los equilibrios químicos puestos en juego en el sistema estudiado conforme se agrega el reactivo titulante, los balances de materia — por especie y la ecuación de electroneutralidad. Sin embargo, a nivel — introductorio, en los cursos de Química Analítica, no se establecen las ecuaciones generales, sino más bien, tablas de variación de concentraciones y ecuaciones aproximadas para el cálculo de la variable dependiente seleccionada en función de la cantidad de reactivo titulante agregado.

En el desarrollo de este capítulo son de interés; las curvas teóricas y experimentales de pH en función del volumen del reactivo titulante agregado (v), así como la construcción de las tablas de variación de las concentraciones de las especies involucradas en función de v .

Las tablas de variación de concentraciones, representan los diferentes estados de equilibrio que se establecen en el sistema durante el proceso de titulación. La elección del equilibrio ó los equilibrios predominantes se realiza con base en el modelo de perturbaciones aditivas (estudiado en los capítulos anteriores) aplicado a las titulaciones.

* En este estudio se considera la adición de incrementos de volumen de la disolución titulante a un volumen conocido de la disolución por titular (ref. 21).

III.3.- Estudio de la titulación de un ácido diprótico por una base fuerte.

III.3.1.- Generalidades.

Considérese la titulación de 50 ml. de la disolución de un ácido diprótico, H_2A , de concentración inicial 0.02 formal, con una disolución de hidróxido de sodio 0.1f.

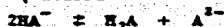
Las especies que se encuentran involucradas durante el proceso de titulación son: H_2A , HA^- , A^{2-} , H^+ y OH^- ; las cuales se clasifican con base en la teoría Donador-Receptor de la siguiente manera: H_2A - bidonador, HA^- - anfólito, A^{2-} - bireceptor, H^+ - partícula intercambiada y OH^- - receptor conjugado del H_2O . Por consiguiente el sistema corresponde a la titulación de un bidonador con el receptor de otro par.

En el estudio del inciso I.4.4. se concluyó que la estabilidad de un bidonador es función de la estabilidad del anfólito correspondiente. Por tanto, el estado de equilibrio de una disolución del bidonador sólo, se encuentra representado básicamente por dos equilibrios; como equilibrio principal la disociación de H_2A y como equilibrio interferente la dismutación de HA^- , es decir:

equilibrio principal



equilibrio de interferencia



Sin embargo, cuando el anfólito es estable, el estado del sistema se representa por el siguiente equilibrio predominante:



en tanto que si el anfólito es inestable el equilibrio predominante es el siguiente:



Con base en lo anterior, es evidente que la ecuación que represente a la reacción de titulación es función tanto de la estabilidad del bidonador como la del anfólito(*). Por ejemplo, si ambas especies, H_2A y HA^- ,

* También depende de la estabilidad de A^{2-} , sin embargo, para simplificar el estudio del sistema se considera que esta especie es estable durante la titulación.

son inestables, la ecuación que representa la reacción de titulación es la siguiente:



pero si H_2A es inestable y HA estable, se plantean dos reacciones de titulación; la ecuación que representa la primera reacción de titulación es: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, mientras que la segunda reacción de titulación está representada por: $HA^- + OH^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$.

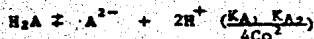
Para realizar el estudio de la titulación del ácido diprótico por una base fuerte, se considerarán primeramente los casos más sencillos ó casos límites (aquéllos en los que se pueden hacer aproximaciones) para posteriormente estudiar los casos más generales (aquéllos en los que no se pueden hacer aproximaciones).

III.3.2.- Casos límites.

El estudio de estos casos límites se divide en dos grandes bloques, por un lado, los sistemas en los cuales HA^- es inestable y H_2A de cualquier estabilidad, y por el otro, sistemas en los cuales HA^- es estable y H_2A de cualquier estabilidad.

III.3.2.1.- HA^- inestable, H_2A cualquier estabilidad.

Para que la especie HA^- sea inestable se debe cumplir que $\Delta pK_A \leq -2.42$; en estas condiciones el equilibrio predominante, antes de comenzar la titulación, es el global de disociación y el parámetro de estabilidad de la especie H_2A es $\frac{K_{A1} K_{A2}}{4Co^2}$, es decir:



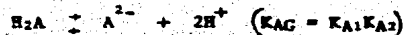
$$H_2A \text{ es estable cuando } \frac{K_{A1} K_{A2}}{4Co^2} \leq 10^{-6.5}$$

$$H_2A \text{ es inestable cuando } \frac{K_{A1} K_{A2}}{4Co^2} \geq 10^{1.5}$$

$$H_2A \text{ es semiestable cuando } 10^{-6.5} \leq \frac{K_{A1} K_{A2}}{4Co^2}$$

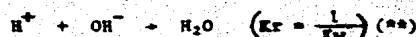
$$\text{----- } H_2A \text{ inestable } \left(\frac{K_{A1} K_{A2}}{4Co^2} \geq 10^{1.5} \right).$$

Si H₂A es inestable el estado del sistema, antes de agregar la sosa (v = 0 ml³) es el siguiente:



inicio	Co		
equilibrio	=0	≈Co	≈2Co

En el momento en el que se agrega la sosa, el ión hidrógeno interacciona químicamente con el ión hidróxido, ya que en la disolución titulante el hidróxido de sodio se encuentra totalmente disociado; por consiguiente la reacción de titulación está representada por la siguiente ecuación química:



el parámetro de cuantitatividad en el punto estequiométrico para esta reacción es: $K_r(C')^2$. C' representa la concentración analítica del ácido afectada por la dilución, es decir: $C' = \frac{C_0 V_0}{V_0 + v_{p.e.}}$. Cuando

$K_r(C')^2 \geq 10^{3.83}$, Qp.e.X $\geq 97\%$ y Cp.e. ≤ 0.03 , la reacción de titulación es cuantitativa y el valor de ϵ puede despreciarse en las sumatorias. En el caso concreto de esta reacción, $K_r(C')^2 = 10^{3.81}$, por tanto ésta es cuantitativa.

A continuación se presenta la tabla que contiene los distintos estados de equilibrio que ocurren en el sistema durante la titulación, tomándose en cuenta el efecto de dilución:

* v = volumen agregado de sosa en mililitros; la cantidad de sosa agregada se expresa en milimoles.

** Kw = constante del producto iónico del agua. -Log Kw = pKw = 14.00 (25°C).

reacción de titulación (cuantitativa)



inicio $v = 0$	$2C_0$		cte.
se agrega		zvC_0 (*)	
a.p.e. $0 < v < \frac{2V_0}{z}$	$\frac{C_0(2V_0 - zv)}{V_0 + v}$	$\frac{z(2V_0C_0)}{V_0 + v}$	cte.
p.e. $v = \frac{2V_0}{z}$	$\frac{z(2V_0C_0)}{V_0 + v}$	$\frac{z(2V_0C_0)}{V_0 + v}$	cte.
d.p.e. $v > \frac{2V_0}{z}$	$\frac{z(2V_0C_0)}{V_0 + v}$	$\frac{C_0(zv - 2V_0)}{V_0 + v}$	cte.

A continuación se muestra la tabla particular de la titulación; obtenida al sustituir los valores: $V_0 = 50$ ml., $C_0 = 0.02F$. y $z = 5$ (**), en la tabla anterior; además, a un lado de la misma se encuentran las ecuaciones de $\text{pH} = f(v)$ que son válidas para cada dominio de la titulación.

* z es la relación de la concentración del reactivo titulante entre la del reactivo por titular, en este caso $z = 5$.

** Previamente definidos en la sección III.3.1.

reacción de titulación (cuantitativa)



inicio $v = 0$ ml.	<u>0.04</u>		=cte.
se agrega		<u>0.1 v</u>	
a.p.e. $0 < v < 20$ ml.	$\frac{2-0.1v}{50+v}$	$\frac{2c}{50+v}$	=cte.
p.e. $v = 20$ ml.	$\frac{2c}{70}$	$\frac{2c}{70}$	=cte.
d.p.e. $v > 20$ ml.	$\frac{2c}{50+v}$	$\frac{0.1v-2}{50+v}$	=cte.

$$pH = -\log(0.04) = 1.40$$

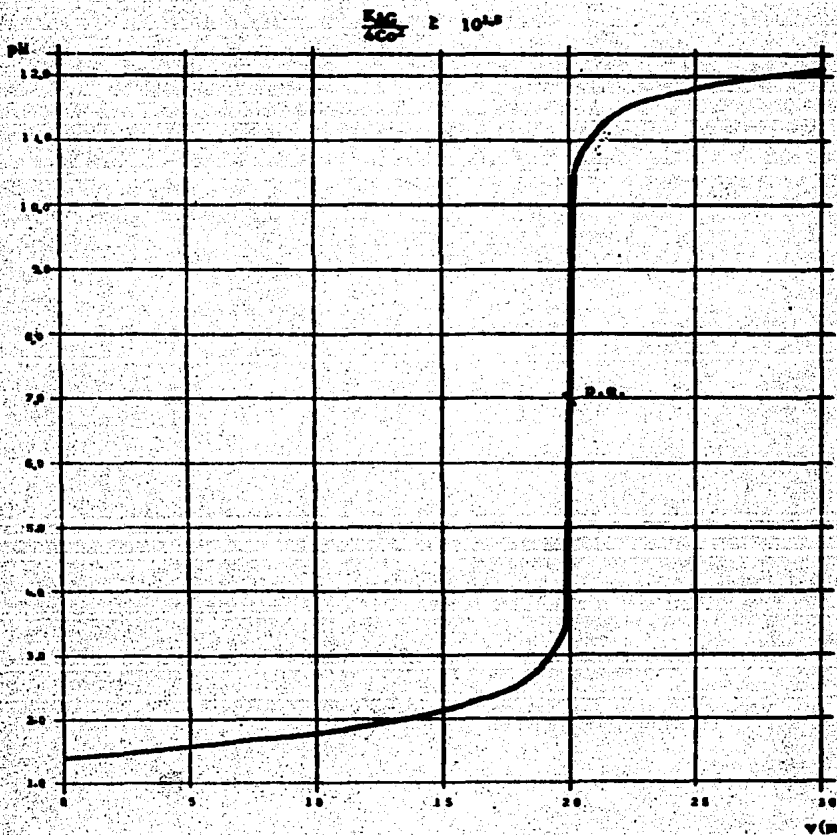
$$pH = -\log \left[\frac{2-0.1v}{50+v} \right]$$

$$pH = \frac{pK_w}{2} = 7.00$$

$$pH = 14 + \log \left[\frac{0.1v-2}{50+v} \right]$$

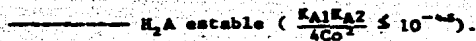
En la gráfica 23, se encuentra trazada la curva teórica $pH = f(v)$ correspondiente al estudio de este primer caso límite; en ella se puede observar que: 1.- en las zonas de a.p.e. y d.p.e. la porción de las curvas correspondientes presentan un comportamiento monolagárico; 2.- estas curvas se unen en un punto de inflexión, el cual corresponde prácticamente al punto de equivalencia de la titulación (*); 3.- en la vecindad del volumen del punto de equivalencia existe un cambio brusco de pH, lo cual permite localizar fácilmente la posición de este último; 4.- el cambio brusco de pH en la vecindad del punto de equivalencia se encuentra ligado a la cuantitatividad de la reacción, esto es, que a un mayor cambio de pH mayor cuantitatividad, de hecho, cuando el cambio de pH en la

* Goldman y Maties (ref. 22) demostraron que el punto de inflexión siempre preceda al punto de equivalencia en la titulación de un ácido fuerte por una base fuerte. Además el error cometido al considerar que el punto de inflexión corresponde al de equivalencia es mayor conforme la concentración analítica del ácido disminuye. Sin embargo a la concentración que se está trabajando (0.02F) el error es tan pequeño que prácticamente el punto de inflexión y el de equivalencia coinciden.



GRAFICA 23.- Curva teórica pH en función de v, relativa a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml); con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde las especies H_2A y HA^- son --- inestables. v corresponde al volumen (ml) de hidróxido de sodio --- agregado.

vecindad del p.e. es observable, se pueda asegurar que la reacción de titulación es cuantitativa ($Qp.e.Z \geq 97\%$).



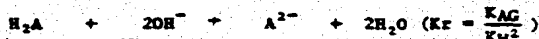
Si el ácido diprótico es estable, el estado de equilibrio del sistema, antes de agregar a la base fuerte, es el siguiente:

equilibrio global de disociación.



inicio	C_0		
equilibrio	$\approx C_0$	αC_0	$2\alpha C_0$

Una vez que el reactivo titulante se agrega, en el sistema ocurre la siguiente reacción de titulación:



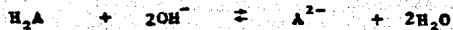
Para esta reacción el parámetro de cuantitatividad en el punto de equivalencia se expresa como: $K_r(C')^2$; de tal forma que cuando $K_r(C')^2 \geq 10^{-6}$, la reacción es cuantitativa ($Qp.e.Z \geq 97\%$) y el valor de α puede despreciarse frente a la unidad. Para este caso concreto se puede asegurar que la reacción de titulación es cuantitativa ya que en la definición inicial del sistema se consideró que la especie A^{2-} es estable.

En la tabla 9, se presenta la variación de concentraciones de las especies que participan en la reacción durante el proceso de titulación; es importante hacer notar que en la construcción de esta tabla se ha supuesto que la base formada (A^{2-}) no es demasiado débil, por tanto, la cantidad de OH^- aportada por el agua es despreciable frente a la cantidad aportada por A^{2-} ; en la misma hoja se encuentran las expresiones de $pH = f(v)$ válidas para cada dominio de z .

En la tabla 10, se presenta la tabla particular de la titulación, es decir, se consideran los valores: $V_0 = 50$ ml., $C_0 = 0.02$ F y $z = 5.0$ definidos previamente en el inciso III.3.1.

Tabla correspondiente a la titulación del ácido diprótico H_2A con -- una base fuerte, en donde: HA^- es inestable, H_2A es estable y A^{2-} es una base no demasiado débil.

equilibrio de la reacción de titulación (cuantitativa)



inicio $v = 0$	C_0			constante
se agrega		zvC_0		
a. p. e. $0 < v < 2V_0/z$	$\frac{C_0(V_0 - zv/2)}{V_0 + v}$	$\frac{zvC_0}{V_0 + v}$	$\frac{zvC_0}{2(V_0 + v)}$	= constante
p. e. $v = 2V_0/z$	$\frac{vV_0C_0}{2(V_0 + v)}$	$\frac{vV_0C_0}{V_0 + v}$	$\frac{V_0C_0}{V_0 + v}$	= constante
d. p. e. $v > 2V_0/z$	$\frac{vV_0C_0}{2(V_0 + v)}$	$\frac{C_0(zv - 2V_0)}{(V_0 + v)}$	$\frac{C_0V_0}{V_0 + v}$	= constante

expresiones de pH

$$v = 0 \quad pH = \frac{1}{3} pK_{AG} - \frac{1}{3} \text{Log} 2C_0$$

$$0 < v < 2V_0/z \quad pH = \frac{1}{2} pK_{AG} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{zv}{2V_0 - zv}$$

$$v = 2V_0/z \quad pH = \frac{2K_{AG} + pK_w}{3} + \frac{1}{3} \text{Log} \frac{zC_0}{z+2}$$

$$v > 2V_0/z \quad pH = pK_w + \text{Log} \frac{C_0(zv - 2V_0)}{V_0 + v}$$

TABLA 9

Tabla correspondiente a la titulación de 50 ml del ácido diprótico - H_2A de concentración 0.02f. con hidróxido de sodio 0.1f; en donde: HA^- es inestable, H_2A es estable y A^{2-} es una base no demasiado débil.

equilibrio de la reacción de titulación (cuantitativa)



inicio $v = 0$ (ml.)	0.02			constante
se agrega		0.1v		
a.p.e. $0 < v < 20$.	$\frac{1-0.05v}{50+v}$	$\frac{v}{50+v}$	$\frac{0.05v}{50+v}$	=constante
p.e. $v = 20$	$\frac{v}{140}$	$\frac{v}{70}$	$\frac{1}{70}$	=constante
d.p.e. $v > 20$	$\frac{v}{100+2v}$	$\frac{0.1v-2}{50+v}$	$\frac{1}{50+v}$	=constante

expresiones de pH

$$\begin{aligned}
 v = 0 \text{ (ml.)} & \quad pH = \frac{1}{3} pK_{AC} + 0.466 \\
 0 < v < 20 & \quad pH = \frac{1}{2} pK_{AC} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{0.05v}{1-0.05v} \\
 v = 20 & \quad pH = \frac{pK_{AC} + 14}{3} - 0.515 \\
 v > 20 & \quad pH = 14 + \text{Log} \frac{0.1v - 2}{50 + v}
 \end{aligned}$$

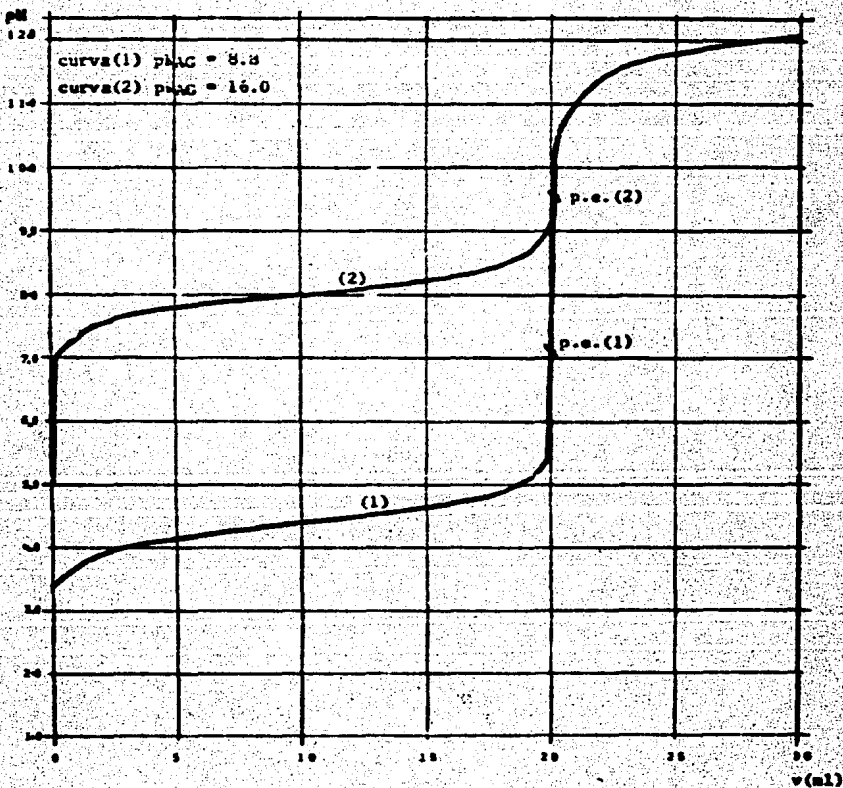
TABLA 10

Más adelante también se encuentra la gráfica 24, en la cual se muestran las curvas $\text{pH} = f(v)$ correspondientes a esta titulación; las ecuaciones de pH utilizadas para trazarlas fueron las de la tabla 10; para la curva 1, $\text{pK}_{\text{AG}} = 8.80$, y para la curva 2, $\text{pK}_{\text{AG}} = 16.00$ (*).

A partir de la gráfica 24 es posible enumerar las siguientes observaciones: 1.- las curvas 1 y 2 presentan una forma bilogarítmica antes del punto de equivalencia, dicho comportamiento se encuentra ligado a la estabilidad de la especie H_2A , esto significa que cuando H_2A es estable, la forma de la curva de titulación $\text{pH} = f(v)$ es bilogarítmica, mientras que cuando H_2A es inestable (gráfica 23) la forma es monologarítmica. 2.- El punto de simetría para esta curva bilogarítmica (a.p.e.) se encuentra prácticamente a la mitad de la titulación ($v = V_0/2$, $\text{pH} = \text{pK}_{\text{AG}}/2$). 3.- La posición del pH en el punto de equivalencia, para estas curvas (1 y 2), ya no se encuentra a la mitad del cambio brusco (aproximadamente) como en la curva de la gráfica 23, sino más bien a la tercera parte del mismo (de abajo hacia arriba); aproximadamente, esto se puede explicar fácilmente al analizar la ecuación utilizada para calcular el pH en este punto -----
($\text{pH} = \frac{\text{pK}_{\text{AG}} + \text{pK}_{\text{w}}}{3} + \frac{1}{3} \text{Log} 2C'$). 4.- Por último, conforme la estabilidad del ácido diprótico es mayor, la curva de titulación resultante sufre un desplazamiento vertical hacia arriba en las zonas de: inicio, a.p.e. y p.e., mientras que la magnitud del cambio brusco de pH disminuye, esto significa que a una mayor estabilidad del ácido, la estabilidad de la dibase conjugada es menor, por tanto, la dibase obtenida en la titulación relativa a la curva 1 es más estable que la obtenida en la titulación relativa a la curva

* Antes de realizar algunos comentarios sobre las curvas trazadas en la gráfica 24, es importante subrayar el hecho de que el estudio de este caso límite, que a primera vista pudiera parecer no estar relacionado a un sistema real, sí lo está. Cuando se realiza la titulación de la sal diácida del E.D.T.A. con sosa, en un medio amortiguado en Ba^{2+} , la curva experimental de la titulación pH-métrica resultante, presenta un comportamiento bastante similar al de la curva 1 de la gráfica 24; además, al aplicar algunas de las ecuaciones desarrolladas en la tabla 10, los resultados obtenidos se aproximan a los datos experimentales. Por tanto, este estudio tiene una razón de ser y la aplicación del mismo a sistemas reales, se encuentra en aquellas titulaciones que se realizan en medios amortiguados.

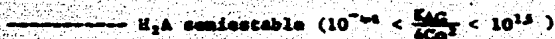
$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \leq 10^{-4}$$



GRAFICA 24.- Variación de pH en función de v, correspondiente a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es estable, HA^- inestable y A^{2-} puede ser o no muy débil. En la curva (1) el valor de pK_{a1} considerado es 8.8, mientras que en la curva (2) es 16.0.

2. (la reacción 1 es más cuantitativa que la 2).

Antes de terminar esta parte, se puede afirmar que en el dominio de pH comprendido entre la curva de la gráfica 23 y la curva 1 de la gráfica 24, se encontrarán las curvas de titulación en las cuales la especie H_2A es semiestable; estas últimas se acercarán o alejarán de las primeras en la medida en la que H_2A tienda a ser estable ó inestable. Las curvas de titulación en las cuales H_2A es semiestable y HA^- inestable se estudian en el siguiente párrafo.



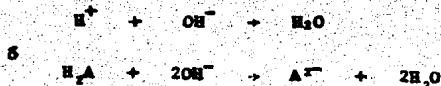
Cuando el ácido diprótico es semiestable, entonces el grado de disociación del mismo, antes de comenzar la titulación, no es despreciable frente a la unidad; por consiguiente, el estado de equilibrio del sistema en esta situación es el siguiente:

equilibrio global de disociación



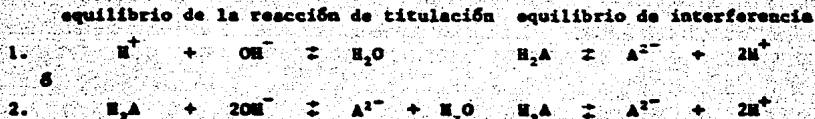
inicio	C_0		
equilibrio	$C_0(1 - \alpha)$	αC_0	$2\alpha C_0$

En el momento en que la disolución de la base fuerte se agrega al sistema inicial en equilibrio, ocurre la reacción de titulación, la cual se encuentra afectada por el equilibrio global de disociación (equilibrio de interferencia). La reacción de titulación, sin embargo, puede estar representada por alguna de las ecuaciones químicas (*) siguientes:



* Planteadas en los párrafos anteriores.

Cualquiera de estas ecuaciones es igualmente válida para ser utilizada en el estado del sistema, siempre y cuando, el efecto de la interferencia está considerado en el mismo. Por tanto, existen dos alternativas posibles para plantear el estado del sistema:



La elección del estado de equilibrio, con una ecuación de titulación δ la otra, solo depende del significado que se le quiera atribuir a α , — así como al tipo de variación que presente la misma. En este estudio se elige la segunda alternativa ya que de esta manera: $\frac{2\alpha V_0 C_0}{V_0 + v}$ (H^+) y el v_2 lor numérico de α es máximo al inicio de la titulación y disminuye conforme transcurre ésta.

Además, la reacción de titulación representada por la ecuación elegida, es cuantitativa en el punto de equivalencia como se demostró en el inciso anterior.

A continuación se presentan las tablas 11 y 12. En la tabla 11 se encuentra el estado del equilibrio, para la titulación de este sistema, en función de v y en términos de: V_0 , C_0 , α , δ y v ; junto con las expresiones de $pH = f(v)$ correspondientes. En la tabla 12 se encuentra la tabla "particular" de la titulación, es decir, considerando los valores: $V_0 = 50$ ml., $C_0 = 0.02F.$, $\delta = 5$.

Tabla correspondiente a la titulación de una disolución del ácido diprótico, H_2A , con una base fuerte, en donde la especie HA^- es inestable, H_2A semiestable y A^{2-} puede ser muy débil.

equilibrio de la reacción de titulación (cuantitativa)



equilibrio de interferencia



inicio $v=0$ (ml)	$Co(1-\alpha)$		αCo	constante	$Co(1-\alpha)$	αCo	$2\alpha Co$
se agrega		$zvCo$					
a. p. e. $0 < v < 2V_0/z$	$\frac{Co(2V_0 - 2\alpha V_0 - zv)}{2(V_0 + v)}$	$\frac{eVoCo}{(V_0 + v)}$	$\frac{Co(zv + 2\alpha V_0)}{2(V_0 + v)}$	constante	$\frac{Co(2V_0 - 2\alpha V_0 - zv)}{2(V_0 + v)}$	$\frac{(zv + 2\alpha V_0)Co}{2(V_0 + v)}$	$\frac{2\alpha V_0 Co}{(V_0 + v)}$
p. e. $v = 2V_0/z$	$\frac{(E - 2\alpha)V_0 Co}{2(V_0 + v)}$	$\frac{eVoCo}{(V_0 + v)}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(E - 2\alpha)V_0 Co}{2(V_0 + v)}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	$\frac{2\alpha V_0 Co}{V_0 + v}$
d. p. e. $v > 2V_0/z$	$\frac{eVoCo}{2(V_0 + v)}$	$\frac{Co(zv - 2V_0)}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	constante	$\frac{eVoCo}{2(V_0 + v)}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	$\frac{2\alpha V_0 Co}{V_0 + v}$

expresiones de pH

1.- $v = 0$ $pH = -\log 2\alpha Co$ $pH = \frac{pKAG}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$

2.- $0 < v < 2V_0/z$ $pH = -\log \frac{2\alpha V_0 Co}{V_0 + v}$ $pH = \frac{pKAG}{2} + \log \frac{zv + 2\alpha V_0}{2V_0 - 2\alpha V_0 - zv}$

3.- $v = 2V_0/z$ $pH = 14 + \log \frac{eVoCo}{V_0 + v}$ $pH = -\log \frac{2\alpha V_0 Co}{V_0 + v}$

4.- $v > 2V_0/z$ $pH = 14 + \log \frac{Co(zv - 2V_0)}{V_0 + v}$

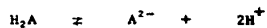
TABLA 11

Tabla relativa a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A , 0.02F, con hidróxido de sodio 0.1f.; en donde: la especie HA^- es inestable, H_2A semiestable y A^{2-} demasiado débil.

equilibrio de la reacción de titulación (cuantitativa)



equilibrio de interferencia



inicio $v=0$ (ml.)	0.02(1- α)		.02 α	constante	0.02(1- α)	0.02 α	0.04 α
se agrega		0.1v					
d.p.e. $0 < v < 20$ (ml.)	$\frac{1-\alpha-0.05v}{50+v}$	$\frac{\epsilon}{50+v}$	$\frac{0.05v + \alpha}{50+v}$	constante	$\frac{1-\alpha-0.05v}{50+v}$	$\frac{0.05v + \alpha}{50+v}$	$\frac{2\alpha}{50+v}$
p.s. $v=20$ (ml.)	$\frac{\epsilon - 2\alpha}{140}$	$\frac{\epsilon}{70}$	$\frac{1}{70}$	constante	$\frac{\epsilon - 2\alpha}{140}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{2\alpha}{70}$
d.p.s. $v > 20$ (ml.)	$\frac{\epsilon}{100+2v}$	$\frac{0.1v - 2}{50+v}$	$\frac{1}{50+v}$	constante	$\frac{\epsilon}{100+2v}$	$\frac{1}{50+v}$	$\frac{2\alpha}{50+v}$

Expresiones de pH

1.- $v=0$ $pH = -\text{Log}(0.04\alpha_0)$ δ $pH = \frac{pK_A}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0}$ (*)

2.- $0 < v < 20$ $pH = \frac{pK_A}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{0.05v + \alpha}{1-\alpha-0.05v}$

3.- $v=20$ $pH = -\text{Log} \frac{2\alpha}{70}$ δ $pH = 14 + \text{Log} \frac{\epsilon}{70}$

4.- $v > 20$ $pH = 14 + \text{Log} \frac{0.1v - 2}{50+v}$

* α_0 corresponde al grado de disociación cuando $v = 0$.

(TABLA 12)

Más adelante se encuentra la gráfica 25, en la cual se muestra la variación del porcentaje del grado de disociación del ácido diprótico en función de v , para los siguientes sistemas: Sistema 1.- $pK_{AG} = 2.39$, por tanto, $\alpha_0^{(a)} = 0.8000$ (curva 1). Sistema 2.- $pK_{AG} = 3.40$, $\alpha_0 = 0.3000$ (curva 2). Sistema 3.- $pK_{AG} = 4.80$, $\alpha_0 = 0.2000$. Y, sistema 4.- $pK_{AG} = 7.35$, por tanto, $\alpha_0 = 0.0300$ (curva 4).

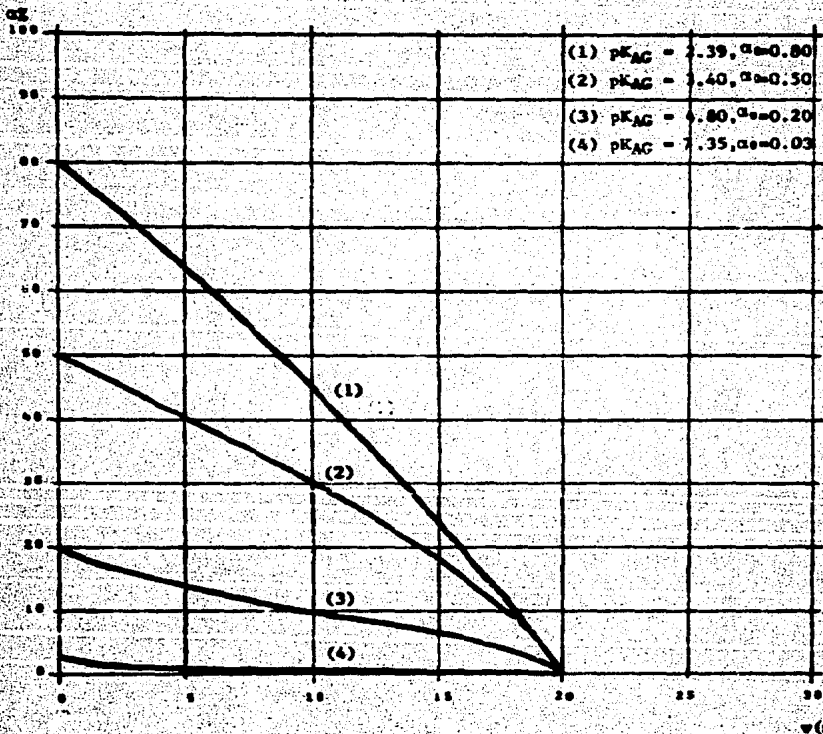
A partir de las curvas de la gráfica 25, se puede concluir: primero, que el grado de disociación α es una función de la cantidad del reactivo titulante agregado (v); segundo, que el valor de α disminuye conforme el v aumenta; y tercero, que α presenta un valor máximo cuando $v=0$ (α_0). Lo anterior permite concluir lo siguiente: Si antes de realizar la titulación del ácido diprótico, este último se encuentra disociado en menos del 3%, - al realizarla, se puede asegurar que la disociación es menor que el valor anterior, por tanto, el equilibrio de la reacción es el predominante.

En la gráfica 26, se encuentran las curvas $pH = f(v)$ para los cuatro sistemas anteriores, además, en líneas punteadas fueron trazadas: la curva de la gráfica 23 y la curva 1 de la gráfica 24.

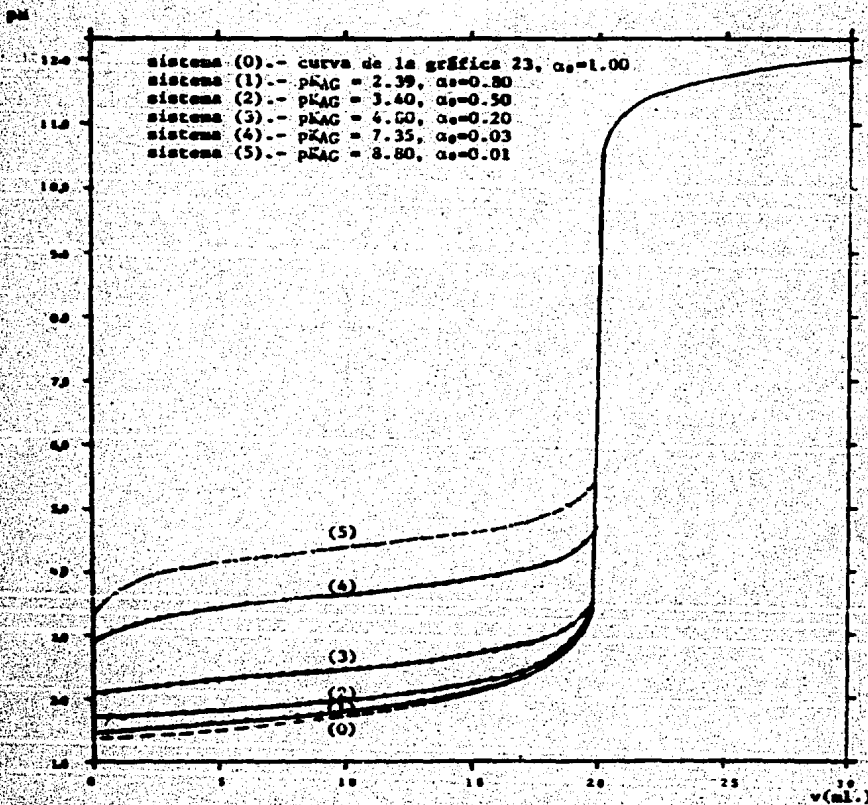
Con base en las ecuaciones de $pH = f(v)$ escritas en la tabla 12, se puede decir que las curvas teóricas de titulación, de la gráfica 26, en la zona situada antes del punto de equivalencia, presentan una forma bilogarítmica ó monologarítmica según sea el valor de α_0 . Cuando el valor de $\alpha_0\%$ se encuentra comprendido entre 0% y 50% la forma de la curva es bilogarítmica, y el punto de inflexión (**) de la misma se encuentra situado en el dominio $0 < v < 10$; de tal forma que, cuando el valor de $\alpha_0\%$ tiende a cero, el volumen en el que se encuentra situado el punto de inflexión tiende a 10 ml; mientras que cuando $\alpha_0\% = 50\%$ el volumen es de 0 ml. Para este último valor de $\alpha_0\%$ la forma de la curva ($0 < v < 20$) es monologarítmica. Cuando el valor de $\alpha_0\%$ se encuentra comprendido entre 50% y 100%, no existe un valor positivo de v en el cual se localice el punto de inflexión, por tanto, la forma de la curva es monologarítmica. Sin embargo para identificar a simple

* α_0 es el grado de disociación del ácido diprótico cuando $v = 0$ ml.

** Se entiende por punto de inflexión de una curva, el punto en el cual la concavidad de ésta cambia de sentido. En el caso de la curva de titulación en cuestión, este punto de inflexión se encuentra situado en el volumen en el cual se cumple: $pH = pK_{AG}/2$.



GRAFICA 25.- Curvas de la variación del porcentaje del grado de disociación en función de v , correspondientes a la titulación de 30 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde: la especie H_2A es semiestable, HA inestable y A^{2-} puede ser muy débil. α , es el valor del grado de disociación cuando $v = 0$ (ml).



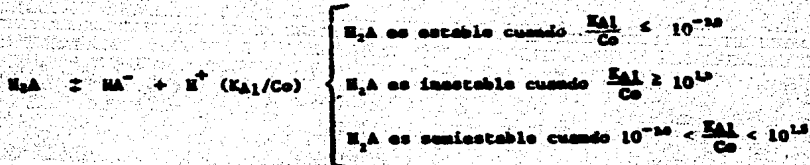
GRAFICA 26.- Curvas teóricas de pH en función de v , para diversos sistemas, correspondientes a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con una base fuerte (0.1mmol/ml); en donde $-$ la especie H_2A puede ser de cualquier estabilidad, HA^- es inestable y A^{2-} puede ser muy débil. α_0 es el valor del grado de disociación cuando $v = 0$ (ml).

vista que la forma es bilogarítmica y que el volúmen en el que se encuentra situado el punto de inflexión es aproximadamente $v_0/2$ ($=10\text{ml}$) es necesario que: $\alpha_2 \leq 1.02$; como lo demuestran, la curva 4 ($\alpha_2 = 0.03$) y la curva 5 ($\alpha_2 = 0.01$). Lo anterior permite concluir lo siguiente: Cuando la forma de la curva de titulación $\text{pH} = f(v)$, en la zona a.p.e., es bilogarítmica a simple vista, se puede asegurar que el ácido diprótico titulado es estable -- (ó débil). Por último, las curvas 0 y 4 (de la gráfica 26) definen los extremos del intervalo de pH en el cual se encuentra comprendida cualquier curva $\text{pH} = f(v)$ de la titulación de 50 ml del ácido diprótico H_2A 0.02F. con sosa 0.1F, en donde: H_2A es semiestable, HA^- inestable y A^{2-} muy débil.

En el siguiente inciso se analiza el segundo bloque en el que fue dividido el estudio de los casos límites. Este bloque corresponde a la situación en la cual la especie HA^- es estable y H_2A de cualquier estabilidad.

III.3.2.2.- HA^- estable y H_2A de cualquier estabilidad.

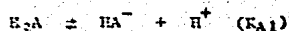
Cuando el anfótero HA^- es estable, es decir: $\text{ApK}_a \geq 3.62$, el equilibrio predominante del sistema, antes de realizar la titulación, corresponde a la primera disociación del ácido diprótico, por consiguiente, el parámetro de estabilidad para éste es: K_{A1}/C_0 , es decir:



A continuación se presenta el estudio de la titulación del ácido diprótico para dos de los casos anteriores.

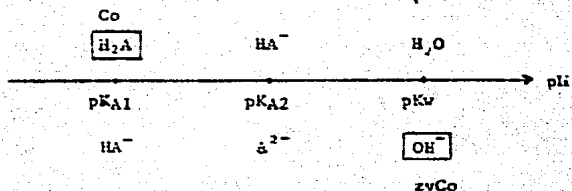
----- H_2A estable ($K_{A1}/C_0 \leq 10^{-10}$)

Puesto que las especies H_2A y HA^- son estables el estado de equilibrio inicial del sistema es el siguiente:

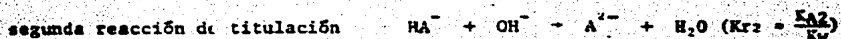


inicio	Co		
equilibrio	=Co	αCo	αCo

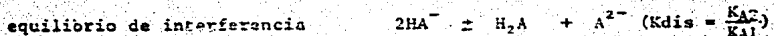
Para describir lo que sucede en el sistema durante el proceso de titulación, enseguida se traza la escala de pH correspondiente.



A partir de la escala anterior puede decirse (*) que durante la titulación ocurren dos reacciones las cuales se presentan en el siguiente orden:



Además sobre estas reacciones se presenta un efecto de interferencia causado por el equilibrio de dismutación de HA^- :



Como en el estudio de este sistema la especie HA^- se considera estable, el efecto de la interferencia no es apreciable durante la titulación excepto en el primer punto de equivalencia, ya que en este punto el efecto

* Consultar la sección II.5.

es máximo, por tanto, el equilibrio de dismutación es el predominante δ - principal. Debido a esto, el parámetro de cuantitatividad en el punto de equivalencia para la primera reacción es ΔpK_A ($\delta pK_{A1}/2$), siempre y cuando la cuantitatividad se encuentre referida a la especie H_2A ; es decir, que la cuantitatividad depende de la estabilidad del anfolito. Cuando el anfolito formado en el p.e.1 es estable, la primera reacción de la titulación es cuantitativa ($Qp.e.1 \geq 0.97$), y será poco cuantitativa cuando el anfolito formado sea semiestable. Para este caso concreto se concluye que la primera reacción de titulación es cuantitativa.

Por otra parte, el parámetro de cuantitatividad en el punto de equivalencia para la segunda reacción es Kr_2C' ($=C'/K_B^*$), siempre y cuando la cuantitatividad esté referida a la especie HA^- . Este parámetro se encuentra, además, ligado a la estabilidad de la base A^{2-} (**); por tanto, cuando la base formada en el p.e.2 es estable, la segunda reacción de titulación es cuantitativa ($Qp.e.2 \geq 0.97$), y es poco cuantitativa cuando la base formada sea semiestable.

Con base en las consideraciones anteriores, a continuación se presentan las tablas 13, 14 y 15. La tabla 13 contiene los distintos estados de equilibrio que ocurren en el sistema durante la titulación en términos de: Vo, Co, z, c y B. La tabla 14 corresponde a la tabla particular de la titulación, es decir, se consideran los valores: Vo = 50 ml., Co = 0.02F y z = 5.0, definidos para esta titulación. Y en la tabla 15 se encuentran las expresiones para el cálculo de pH tomando en cuenta los resultados de la tabla 14.

Al utilizar las expresiones de la tabla 15 y los valores: $pK_{A1} = 5.0$ y $pK_{A2} = 8.6$; en la gráfica 27, se trazó la curva teórica de titulación del pH en función de v que corresponde a un sistema que cumple con las condiciones descritas en este apartado.

A partir de la curva de la gráfica 27, se observa que la variación de pH en las zonas de a.p.e.1 y a.p.e.2 es bilogarítmica (a simple vista) y que las coordenadas de los puntos de inflexión correspondientes son: --- (10,5.0) y (15,8.6) respectivamente; al hecho de que los puntos de inflexión

* $K_B = K_w/K_A$, K_B es la constante de asociación de una base.

** Siempre y cuando A^{2-} no sea demasiado débil.

Tabla relativa a la titulación de la disolución de un ácido diprótico con una base fuerte; en donde las especies H_2A , HA^- y A^{2-} son estables (A^{2-} no es demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción (cuantitativa)

	$H_2A + OH^- \rightleftharpoons HA^- + H_2O$		
inicio $v=0$ (ml.)	Co		constante
se agrega		$zvCo$	
a.p.e.1 $0 < v < V_0/z$	$\frac{Co(V_0-zv)}{V_0+v}$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$\frac{zvCo}{V_0+v}$ constante
p.e.1 $v = V_0/z$	$\frac{\beta VoCo}{V_0+v}$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$ constante

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)

	$HA^- + OH^- \rightleftharpoons A^{2-} + H_2O$		
inicio $v'=0$ (ml.)	$\frac{VoCo}{V_0+v}$		constante
se agrega		$zv'Co$	
a.p.e.2 $0 < v' < V_0/z$	$\frac{Co(V_0-zv')}{V_0+v}$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$\frac{zv'Co}{V_0+v}$ constante
p.e.2 $v' = V_0/z$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$ constante
d.p.e.2 $v' > V_0/z$	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$\frac{Co(zv'-V_0)}{V_0+v}$	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$ constante

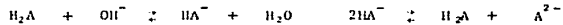
equilibrio de interferencia

	$2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$	
	Co	
	$\frac{zvCo}{V_0+v}$	$\frac{Co(V_0-zv)}{V_0+v}$
	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$	$\frac{\beta VoCo}{V_0+v}$
	$\frac{VoCo}{V_0+v}$	
	$\frac{Co(V_0-zv')}{V_0+v}$	$\frac{\beta VoCo}{V_0+v}$
	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$
	$\frac{\epsilon'VoCo}{V_0+v}$	$= \frac{VoCo}{V_0+v}$

V_0 , v y v' en mililitros; Co en mmol/mililitro ; la relación entre v y v' es: $v = v' + V_0/z$.

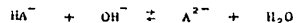
Tabla relativa a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml.) con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml.); en donde las especies H_2A , HA^- y A^{2-} son estables (A^{2-} no es demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción (cuantitativa) equilibrio de interferencia



inicio $v=0$ (ml.)	0.02			constante		0.02	
se agrega		0.1v					
a.p.e.1 $0 < v < 10$	$\frac{1-0.1v}{50+v}$	$\frac{c}{50+v}$	$\frac{0.1v}{50+v}$	constante	$\frac{0.1v}{50+v}$	$\frac{1-0.1v}{50+v}$	$\frac{\beta}{50+v}$
p.e.1 $v=10$	$\frac{\beta}{60}$	$\frac{c}{60}$	$\frac{1}{60}$	constante	$\frac{1}{60}$	$\frac{\beta}{60}$	$\frac{\beta}{60}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)



inicio $v'=0$ (ml.)	$\frac{1}{60}$			constante	$\frac{1}{60}$		
se agrega		0.1v'					
a.p.e.2 $0 < v' < 10$	$\frac{1-0.1v'}{60+v'}$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'}{60+v'}$	constante	$\frac{1-0.1v'}{60+v'}$	$\frac{\beta}{60+v'}$	$\frac{0.1v'}{60+v'}$
p.e.2 $v'=10$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{1}{70}$	constante	$\frac{c'}{70}$	$\frac{\beta}{70}$	$\frac{1}{70}$
d.p.e.2 $v' > 10$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'-1}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$	constante	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{\beta}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$

v_0 , v y v' en mililitros; c_0 en milimol/militro; la relación entre v y v' es: $v = v' + 10$.

TABLA 14

Expresiones para el cálculo del pH en el caso de la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml) con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml.); en donde las especies H_2A , HA^- y A^{2-} son estables (A^{2-} no es demasiado débil).

Primera reacción:

inicio , $v = 0$ (ml) , $pH = \frac{pK_{A1}}{2} - \frac{1}{2} \text{Log}(0.02 \text{ mmol/ml.})$

s.p.e.1 , $0 < v < 10$ (ml), $pH = pK_{A1} + \text{Log} \frac{0.1v'}{1-0.1v'}$

p.e.1 , $v = 10$ (ml) , $pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$

segunda reacción:

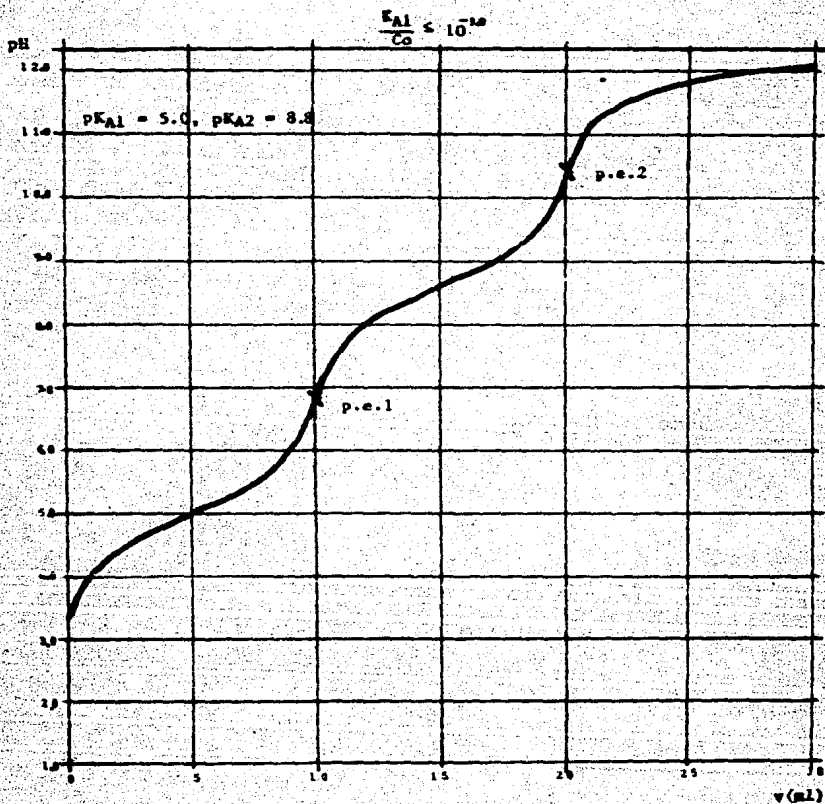
inicio , $v' = 0$ (ml) , $v = 20$ (ml) , $pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$

s.p.e.2 , $0 < v' < 10$ (ml), $10 < v < 20$ (ml) , $pH = pK_{A2} + \text{Log} \frac{0.1v'}{1-0.1v'}$

p.e.2 , $v' = 10$ (ml) , $v = 20$ (ml) , $pH = \frac{pK_w + pK_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1}{70}$

d.p.e.2 , $v' > 10$ (ml) , $v > 20$ (ml) , $pH = pK_w + \text{Log} \frac{0.1v'-1}{60+v'}$

TABLA 15



GRAFICA 27.- Cambio de pH en función de v, relativo a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H₂A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde las especies H₂A, HA⁻ y A²⁻ son escalares. Los valores de pK_A correspondientes a las disociaciones sucesivas del ácido diprótico son: pK_{A1} = 5.0, pK_{A2} = 8.6.

se encuentran en estos valores de v , es decir, a la mitad de la primera reacción y el otro a la mitad de la segunda reacción, se debe a que las especies H_2A , HA^- y A^{2-} son estables. También se observa, que el cambio de pH en la vecindad del primer punto de equivalencia está ligado con la cuantitatividad (referida a la especie H_2A) de la primera reacción y ésta a su vez con la estabilidad del anfótero; mientras que el cambio de pH en la vecindad del segundo punto de equivalencia depende principalmente de la cuantitatividad (referida a la especie HA^-) de la segunda reacción y ésta se encuentra ligada con la estabilidad de la base A^{2-} . De las observaciones anteriores se puede concluir lo siguiente: cuando la forma de la curva de titulación $pH = f(v)$ sea bilogarítmica visiblemente y el cambio de pH en la vecindad del primer punto de equivalencia brusco, se puede asegurar que la especie H_2A es estable, que la primera reacción es cuantitativa, por tanto, la especie HA^- también es estable, y que el volumen en el cual $pH = pK_{A1}$ es prácticamente igual a $V_0/2x$; si además, la forma de la curva es bilogarítmica visiblemente a.p.e.2 y el cambio de pH en la vecindad del segundo punto de equivalencia brusco, la base A^{2-} también es estable, ya que la 2a. reacción es cuantitativa, y el valor del volumen en el cual $pH = pK_{A2}$ es prácticamente igual a $3V_0/2x$.

----- H_2A inestable ($K_{A1}/C_0 \geq 10^{1.5}$).

En el caso de que el ácido diprótico sea inestable, éste se encuentra totalmente disociado:



inicio	= 0	= C_0	= C_0
--------	-----	---------	---------

La especie HA^- pierde su propiedad anfótera y mantiene sólo la de donador^(*); en esta situación, el comportamiento del sistema equivale al de la mezcla de un ácido fuerte y uno débil (ya que se considera que HA^- es estable) ambos a la misma concentración inicial. Por tanto, el estado del sistema antes de comenzar la titulación es el siguiente:

* Consultar la parte final de la sección I.4.4.



inicio	Co		Co
equilibrio	=Co	αCo	=Co

Una vez que el reactivo titulante se agrega, en el sistema ocurren — dos reacciones químicas. La primera corresponde a la neutralización de la acidez libre:



Y la segunda a la reacción de neutralización del ácido débil:



Sobre la primera reacción de neutralización existe un efecto de interferencia provocado por la disociación de la especie HA^- (*). Este efecto se considera poco apreciable durante la primera parte de la titulación en virtud de que la especie HA^- se considera estable; sin embargo, en el primer punto de equivalencia dicho efecto es máximo y el equilibrio de la disociación de HA^- es el predominante. Por esta razón, la cuantitatividad (referida a la especie H^+) en el primer punto de equivalencia depende de la estabilidad de HA^- en este punto; como se considera en este caso que dicha especie es estable, la primera reacción es cuantitativa.

Por otra parte la cuantitatividad (referida a la especie HA^-) de la segunda reacción de neutralización en su punto de equivalencia depende de la estabilidad de la especie A^{2-} , como esta última se considera estable, la segunda reacción también es cuantitativa.

En las tablas 16, 17 y 18, que se muestran a continuación, se encuentran respectivamente: la tabla de la titulación en términos de V_0 , C_0 , z , c , α , c' , y v ; la tabla particular de la titulación en la cual $V_0 = 50$ ml, $C_0 = 0.02$ mmol/ml y $z=5$; y las expresiones para el cálculo del pH válidas para

* Nótese que la especie H^+ es común a los equilibrios: de la primera reacción y de la disociación de HA^- .

aquílos sistemas que cumplen con lo descrito en este apartado.

Más adelante, también se presenta la gráfica 28, la cual contiene dos curvas teóricas de titulación $\text{pH} = f(v)$, trazadas con los datos obtenidos a partir de las ecuaciones de la tabla 18. La curva 1 corresponde al sistema en el cual $\text{p}K_{A1} = 0.0$ y $\text{p}K_{A2} = 7.5$, mientras que la curva 2 al sistema en el que $\text{p}K_{A1} = 0.0$ y $\text{p}K_{A2} = 6.0$.

Como era de esperarse, en la gráfica 28 se observa que las curvas tienen una forma monolagráfica en la zona de a.p.c.1. y bilagrática en la zona de a.p.e.2. Esto concuerda con el hecho, por un lado, de que la especie H_2A es inestable, y por el otro con el de que HA^- y A^{2-} son estables. Además, el cambio de pH en la vecindad del primer punto de equivalencia es mayor en la curva 1 que en la curva 2 debido a que la especie HA^- del sistema 1 es más estable que la del sistema 2. Sin embargo, el cambio de pH en la vecindad del segundo punto de equivalencia es menor en la curva 1 que en la curva 2, puesto que la especie A^{2-} del sistema 2 es más estable que la del sistema 1. Esta última observación, ya discutida, muestra que a mayor estabilidad de la especie HA^- menor es la de su base conjugada -- (A^{2-}). Por último el valor en el cual $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ se encuentra en $v = 15 \text{ ml.}$ ($= 3V_0/2x$).

Después de haber estudiado los casos límites anteriores, en los siguientes incisos se estudiarán otros casos de interés, los cuales muestran como característica principal que las expresiones de sus estados de equilibrio son más generales que las estudiadas hasta ahora, y, por tanto, pueden contener como caso particular a alguno (ó algunos) de estos casos límites.

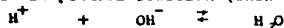
III.3.3.- Caso en el cual H_2A es inestable y HA^- semiestable.

El estudio de la titulación de un ácido diprótico con una base fuerte, en donde la especie H_2A es inestable y HA^- estable, tiene un especial interés, debido a que dentro de los sistemas reales que cumplen con esta condición, se encuentra la titulación del ácido sulfúrico con sosa; titulación -- incluida, entre otras, dentro de la parte experimental del presente trabajo.

Para un sistema definido de esta forma, se sabe que la especie H_2A se encuentra totalmente disociada:

Tabla relativa a la titulación de una disolución del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte; en donde: la especie H_2A es inestable, HA^- y A^{2-} son estables (A^{2-} no es demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción (cuantitativa)



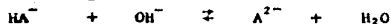
inicio $v=0$ (ml.)	Co		constante	
se agrega		$zvCo$		
a.p.e.1 $0 < v < V_0/z$	$\frac{Co(V_0-zv)}{V_0+v}$	$\frac{zV_0Co}{V_0+v}$	constante	
p.e.1 $v=V_0/z$	$\frac{aV_0Co}{V_0+v}$	$\frac{zV_0Co}{V_0+v}$	constante	

equilibrio de interferencia



Co	aCo	Co
$\frac{CoV_0}{V_0+v}$	$\frac{aV_0Co}{V_0+v}$	$\frac{Co(V_0-zv)}{V_0+v}$
$\frac{CoV_0}{V_0+v}$	$\frac{aV_0Co}{V_0+v}$	$\frac{aV_0Co}{V_0+v}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)



inicio $v'=0$ (ml.)	$\frac{V_0Co}{V_0+v}$		$\frac{aV_0Co}{V_0+v}$	constante
se agrega		$zv'Co$		
a.p.e.2 $0 < v' < 2V_0/z$	$\frac{Co(V_0-zv')}{V_0+v}$	$\frac{z'V_0Co}{V_0+v}$	$\frac{zv'Co}{V_0+v}$	constante
p.e.2 $v'=2V_0/z$	$\frac{z'V_0Co}{V_0+v}$	$\frac{z'V_0Co}{V_0+v}$	$\frac{V_0Co}{V_0+v}$	constante
d.p.e.2 $v' > 2V_0/z$	$\frac{z'V_0Co}{V_0+v}$	$\frac{Co(zv'-V_0)}{V_0+v}$	$\frac{V_0Co}{V_0+v}$	constante

V_0 , v y v' en mililitros; Co en milimol/mililitro; la relación entre v y v' es: $v = v' + V_0/z$.

TABLA 16

Tabla relativa a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/mililitro), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); donde la especie H_2A es inestable y, HA^- y A^{2-} son estables ----- (A^{2-} no es demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción (cuantitativa)				equilibrio de interferencia.		
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$				$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$		
inicio $v = 0$ (ml)	0.02		constante	0.02	0.02α	0.02
se agrega		0.1v				
a.p.e. 1 $0 < v < 10$	$\frac{1-0.1v}{50+v}$	$\frac{c}{50+v}$	constante	$\frac{1}{50+v}$	$\frac{\alpha}{50+v}$	$\frac{1-0.1v}{50+v}$
p.e. 1 $v = 10$	$\frac{\alpha}{60}$	$\frac{c}{60}$	constante	$\frac{1}{60}$	$\frac{\alpha}{60}$	$\frac{\alpha}{60}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)				
$HA^- + OH^- \rightleftharpoons A^{2-} + H_2O$				
inicio $v' = 0$ (ml)	$\frac{1}{60}$		$\frac{\alpha}{60}$	constante
se agrega		$0.1v'$		
a.p.e. 2 $0 < v' < 10$	$\frac{1-0.1v'}{60+v'}$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'}{60+v'}$	constante
p.e. 2 $v' = 10$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{1}{70}$	constante
d.p.e. 2 $v' > 10$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'-1}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$	constante

V_0 , v y v' en mililitros; C_0 en milimol/mililitro; la relación entre v y v' es: $v = v' + 10$.

TABLA 17

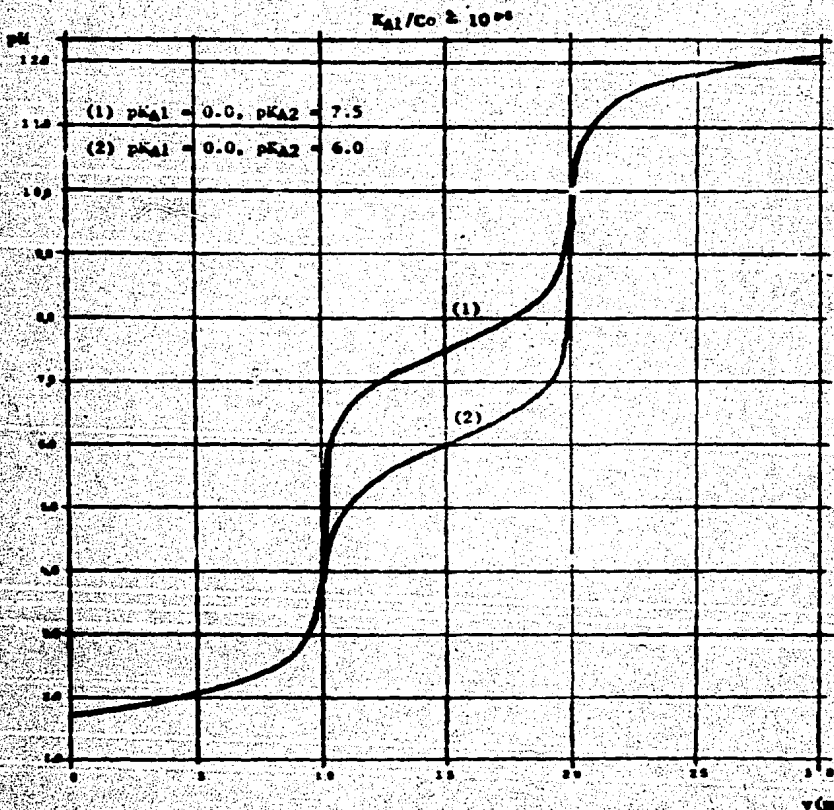
Expresiones para el cálculo del pH en el caso de la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml.); en donde la especie H_2A es inestable y, HA^- y A^{2-} son estables (A^{2-} no es demasiado débil).

Primera reacción:

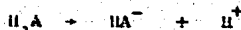
inicio	,	$v = 0$ (ml)	,	$pH = -\text{Log } 0.02$
a.p.e.1	,	$0 < v < 10$ (ml)	,	$pH = -\text{Log } \frac{1-0.1v}{50+v}$
p.e.1	,	$v = 10$ (ml.)	,	$pH = \frac{pK_{A2}}{2} - \frac{1}{2} \text{Log } \frac{1}{60}$

Segunda reacción:

inicio	,	$v' = 0$ (ml.)	,	$v = 20$ (ml.)	,	$pH = \frac{pK_{A2}}{2} - \frac{1}{2} \text{Log } \frac{1}{60}$
a.p.e.2	,	$0 < v' < 10$ (ml.)	,	$10 < v < 20$ (ml.)	,	$pH = pK_{A2} + \text{Log } \frac{0.1v'-1}{1-0.1v'}$
p.e.2	,	$v' = 10$ (ml.)	,	$v = 20$ (ml.)	,	$pH = \frac{pK_w + pK_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log } \frac{1}{70}$
d.p.e.2	,	$v' > 10$ (ml.)	,	$v > 20$ (ml.)	,	$pH = pK_w + \text{Log } \frac{0.1v'-1}{60+v'}$

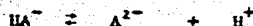


GRAFICA 28.- Curvas de pH en función de v, relativas a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mol/l) con hidróxido de sodio (0.1 mol/l); en donde: la especie H_2A es inestable, HA^- estable y A^{2-} no es demasiado débil. En el sistema (1) $pK_{A1} = 0.0$ y $pK_{A2} = 7.5$, mientras que en el sistema (2) $pK_{A1} = 0.0$ y $pK_{A2} = 6.0$.



inicio	= 0	= Co	= Co
--------	-----	------	------

Además, la especie HA^- ha perdido su propiedad anfótera manteniendo solamente la donadora, y como se considera que ésta es semiestable, el comportamiento del sistema equivale al de una mezcla de dos ácidos, uno de ellos fuerte y el otro de fuerza media. En esta situación el estado de equilibrio para el sistema se expresa de la siguiente manera:



inicio	Co		Co
equilibrio	Co(1- α)	α Co	Co(1+ α)

En el momento en el que la base fuerte se agrega, la reacción de titulación, que ocurre en el sistema, puede ser representada por alguna de las siguientes posibilidades:

- 1.- por dos reacciones químicas; la primera correspondiente a la neutralización de H^+ y la segunda a la neutralización de HA^- .
- 2.- por una sola reacción química, que corresponde a la neutralización de H^+ ; incluyendo el efecto de interferencia causado por la disociación de HA^- .
- 3.- por una sola reacción química, que corresponde a la neutralización de HA^- , incluyendo el efecto de interferencia causado por la disociación de HA^- y la presencia de H^+ .

Cualquiera de las posibilidades mencionadas anteriormente es igualmente válida para representar el estado del sistema y la elección de una de ellas sólo depende de la preferencia particular del autor. Sin embargo, para el estudio del sistema se considerarán de igual manera las proposiciones que plantean sólo una reacción de titulación y una equilibrio interferente, por ser las más interesantes. A continuación se presentan los equilibrios involucrados en las posibilidades mencionadas:

A.- equilibrio de la reacción de titulación equilibrio de interferencia.



B.-

equilibrio de la reacción de titulación equilibrio de interferencia



Más adelante se encuentran, por un lado, las tablas 19, 20 y 21, las cuales muestran respectivamente: la tabla correspondiente a la titulación en términos de V_0 , v , C_0 , z , ϵ y Q ; la tabla particular de la titulación, es decir, se utilizan los valores $V_0 = 50$ ml, $C_0 = 0.02$ mmol/ml y $z = 5.0$; y las expresiones de pH válidas para un sistema que cumple con las condiciones descritas, en estas tablas se consideran los equilibrios involucrados en A. Por otro lado, también se encuentran las tablas 19', 20' y 21', análogas a las primeras, pero utilizando los equilibrios involucrados en B.

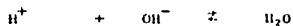
Por medio de las expresiones que se encuentran en las tablas 20 y 20', se obtienen los datos necesarios para trazar las curvas de la gráfica 29. La curva 1 de esta gráfica corresponde a la variación del porcentaje del grado de disociación ($\alpha_1 X$), utilizando los equilibrios involucrados en la tabla 20, en función de v ; mientras que la curva 2 corresponde a la misma variación, pero considerando los equilibrios involucrados en la tabla 20' ($\alpha_1 X$); para ambas curvas se utilizó el siguiente valor de pK_{A2} : $pK_{A2} = 1.90$.

De las curvas de la gráfica 29 se puede observar que: 1.- al dominio de α_1 se encuentra entre 0 y 1. 2.- los valores de α_1 aumentan conforme se incrementa el valor de v , llegándose a un cierto valor límite a partir de los 20 mililitros (α_1 tiende a 1). 3.- α_1 está asociada con la disociación de la especie HA^- durante el proceso de titulación. 4.- el dominio de α_2 se encuentra entre -1 y +1. 5.- los valores de α_2 disminuyen conforme se incrementa el valor de v , llegándose a un cierto valor límite a partir de los 20 mililitros (α_2 tiende a -1). 6.- dado que los valores de α_2 pueden ser negativos, resulta complicado relacionarlos con algún fenómeno químico, sin embargo, al definir la relación $\alpha'_2 = 1 + \alpha_2$, se puede notar que α'_2 (*) está asociada a la disociación global de H_2A . 7.- la relación existente entre α_1 y α_2 es: $\alpha_1 = \alpha_2 + 0.4v$.

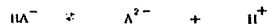
* La curva de $\alpha'_2 X$ en función de v se trazó en líneas punteadas en la gráfica 29 (curva 3).

Tabla relativa a la titulación de una disolución del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte, en donde - la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser demandado débil.

equilibrio de la reacción (cuantitativa)



equilibrio de interferencia.

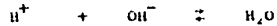


inicio $v = 0$ (ml)	$Co(1+\alpha)$		constante	$Co(1-\alpha)$	αCo	$Co(1+\alpha)$
se agrega		$zVCo$				
a. p. e. $0 < v < 2V_0/z$	$\frac{Co(V_0 + (V_0 - zv))}{V_0 + v}$	$\frac{zV_0Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{CoV_0(1-\alpha)}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(V_0 + (V_0 - zv))}{V_0 + v}$
p. e. $v = 2V_0/z$	$\frac{CoV_0(\alpha + \epsilon - 1)}{V_0 + v}$	$\frac{\epsilon V_0Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{CoV_0(1-\alpha)}{V_0 + v}$	$\frac{V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(\alpha + \epsilon - 1)}{V_0 + v}$
d. p. e. $v > 2V_0/z$	$\frac{\epsilon V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(zv - 2V_0)}{V_0 + v}$	constante	$\frac{CoV_0(1-\alpha)}{V_0 + v}$	$\frac{V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{\epsilon V_0Co}{V_0 + v}$

V_0 y v en mililitros; Co en milimol/mililitro; cuando v tiende a $\frac{2V_0}{z}$, α tiende a 1; cuando $v = 0$, α presenta su valor mínimo.

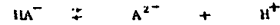
Tabla relativa a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser demasiado débil.

equilibrio de la reacción (cuantitativa)



inicio $v=0$ (ml.)	$0.02(1+\alpha)$		constante
se agrega		$0.1v$	
a.p.e. $0 < v < 20$	$\frac{1+\alpha-0.1v}{50+v}$	$\frac{\epsilon}{50+v}$	constante
p.e. $v = 20$	$\frac{\alpha+\epsilon-1}{70}$	$\frac{\epsilon}{70}$	constante
d.p.e. $v > 20$	$\frac{\epsilon}{50+v}$	$\frac{0.1v-2}{50+v}$	constante

equilibrio de interferencia



$0.02(1-\alpha)$	0.02α	$0.02(1+\alpha)$
$\frac{1-\alpha}{50+v}$	$\frac{\alpha}{50+v}$	$\frac{1+\alpha-0.1v}{50+v}$
$\frac{1-\alpha}{70}$	$= \frac{1}{70}$	$\frac{\alpha+\epsilon-1}{70}$
$\frac{1-\alpha}{50+v}$	$\frac{1}{50+v}$	$\frac{\epsilon}{50+v}$

V_0 y v en mililitros ; C_0 en milimol/mililitro.

Expresiones para el cálculo del pH en el caso de la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml.), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml.); en donde: la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser muy débil.

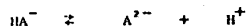
inicio	, v = 0 (ml)	, pH = -Log 0.02 (1+ α)	5	pH = pK _{A2} + Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$
a.p.e.	, 0 < v < 20 (ml)	, pH = -Log $\frac{1+\alpha-0.1v}{50+v}$	5	pH = pK _{A2} + Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$
p.e.	, v = 20 (ml.)	, pH = -Log $\frac{\alpha+v-1}{70}$	5	pH = pK _w + Log $\frac{\alpha}{70}$
d.p.e.	, v > 20 (ml)	, pH = 14 + Log $\frac{0.1v-2}{50+v}$		

Tabla correspondiente a la titulación de una disolución del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte; en donde la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser muy débil.

equilibrio de la reacción (cuantitativa)



equilibrio de interferencia



inicio $v=0$ (ml)	$Co(1-\alpha)$		αCo	constante
no agrega		$zvCo$		
a. p. e. $0 < v < 2V_0/z$	$\frac{Co(V_0 - \alpha v - zv)}{V_0 + v}$	$\frac{vVoCo}{V_0 + v}$	$\frac{(zv + \alpha v_0)Co}{V_0 + v}$	constante
p. e. $v = 2V_0/z$	$\frac{CoVo(\epsilon - \alpha - 1)}{Vo + v}$	$\frac{\epsilon VoCo}{Vo + v}$	$\frac{VoCo}{Vo + v}$	constante
d. p. e. $v > 2V_0/z$	$\frac{LV_0Co}{Vo + v}$	$\frac{Co(zv - 2V_0)}{Vo + v}$	$\frac{VoCo}{Vo + v}$	constante

$Co(1-\alpha)$	αCo	$Co(1+\alpha)$
$\frac{Co(V_0 - \alpha v_0 - zv)}{V_0 + v}$	$\frac{(zv + \alpha v_0)Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha)}{Vo + v}$
$\frac{CoVo(\epsilon - \alpha - 1)}{Vo + v}$	$\frac{VoCo}{Vo + v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha)}{Vo + v}$
$\frac{\epsilon VoCo}{Vo + v}$	$\frac{VoCo}{Vo + v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha)}{Vo + v}$

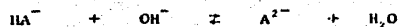
V_0 y v en mililitros, Co en milimol/mililitro; cuando v tiende a $\frac{2V_0}{z}$, α tiende a -1 ;

cuando $v = 0$, α presenta su valor máximo.

TABLA 19'

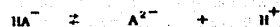
Tabla correspondiente a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml.) con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml.); en donde la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser muy débil.

equilibrio de la reacción (cuantitativa)



inicio $v=0$ (ml)	$0.02(1-\alpha)$		0.02α	constante
se agrega		$0.1v$		
a.p.e. $0 < v < 20$	$\frac{1-\alpha-0.1v}{50+v}$	$\frac{c}{50+v}$	$\frac{\alpha+0.1v}{50+v}$	constante
p.e. $v = 20$	$\frac{(c-\alpha-1)}{70}$	$\frac{c}{70}$	$= \frac{1}{70}$	constante
d.p.e. $v > 20$	$\frac{c}{50+v}$	$\frac{0.1v-2}{50+v}$	$\frac{1}{50+v}$	constante

equilibrio de interferencia



$0.02(1-\alpha)$	0.02α	$0.02(1+\alpha)$
$\frac{1-\alpha-0.1v}{50+v}$	$\frac{\alpha+0.1v}{50+v}$	$\frac{1+\alpha}{50+v}$
$\frac{c-\alpha-1}{70}$	$= \frac{1}{70}$	$\frac{1+\alpha}{70}$
$\frac{c}{50+v}$	$\frac{1}{50+v}$	$\frac{1+\alpha}{50+v}$

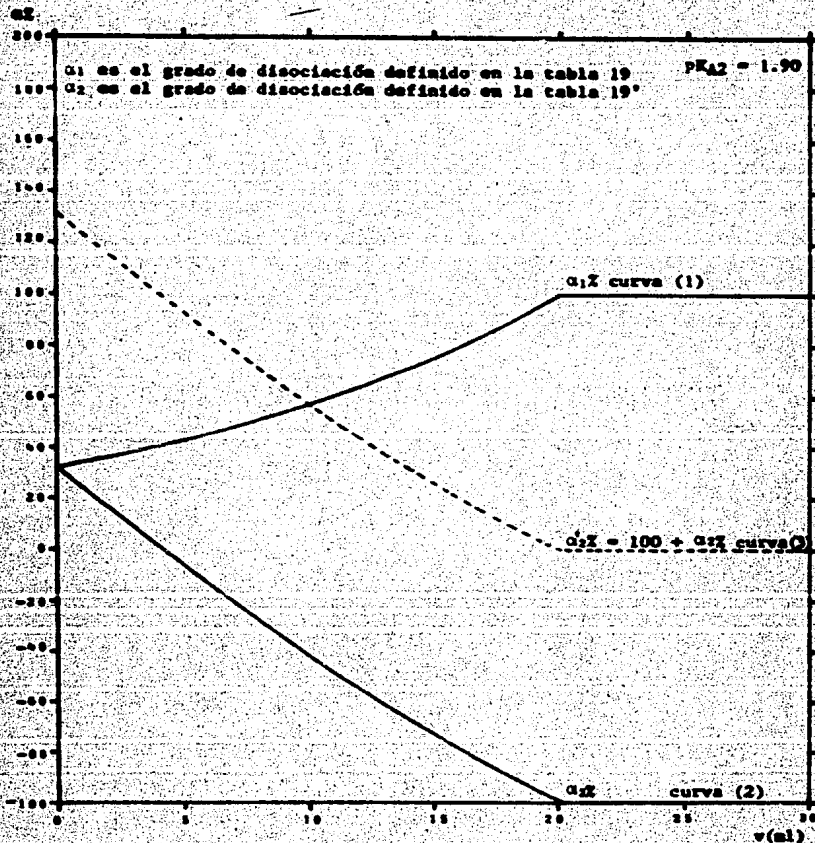
V_0 y v en mililitros; C_0 en milimol/mililitro.

TABLA 20*

Expresiones para el cálculo del pH en el caso de la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es inestable, HA^- semiestable y A^{2-} puede ser muy débil.

inicio	,	$v = 0$ (ml)	,	$pH = -\text{Log } 0.02(1+\alpha)$	δ	$pH = pK_{A2} + \text{Log } \frac{\alpha}{1-\alpha}$
a.p.e.	,	$0 < v < 20$ (ml)	,	$pH = -\text{Log } \frac{1+\alpha}{50+v}$	δ	$pH = pK_{A1} + \text{Log } \frac{\alpha + 0.1v}{1-\alpha - 0.1v}$
p.e.	,	$v = 20$ (ml)	,	$pH = -\text{Log } \frac{1+\alpha}{70}$	δ	$pH = pK_w + \text{Log } \frac{c}{70}$
d.p.e.	,	$v > 20$ (ml)	,	$pH = 14 + \text{Log } \frac{0.1v-2}{50+v}$		

TABLA 21'



GRÁFICA 29. - Variación de $\alpha_1 X$ y $\alpha_2 X$ relativa a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es inestable, la especie HA^- es semiestable y A^{2-} es estable (y puede ser muy débil) y $pK_{A2} = 1.90$. La curva en líneas punteadas corresponde a la función $100 + \alpha_1 X = f(v)$.

Las observaciones anteriores permiten establecer las siguientes consideraciones: Los estados de equilibrio planteados en las tablas 19 y 19' son igualmente válidos para analizar al sistema en estudio; en estos estados de equilibrio se plantean sólo una ecuación química para representar la reacción de titulación y un equilibrio de interferencia sobre la misma. Finalmente, el hecho de que estas dos posibilidades, entre otras, sean igualmente válidas para analizar al sistema químico deja entrever un principio fundamental: que en el estudio de un sistema químico pueden existir varios estados de equilibrio igualmente válidos siempre y cuando éstos estén formados por equilibrios fundamentales (ó linealmente independientes) ó combinaciones de los mismos. Se puede notar que en el estudio de este apartado los equilibrios fundamentales son:



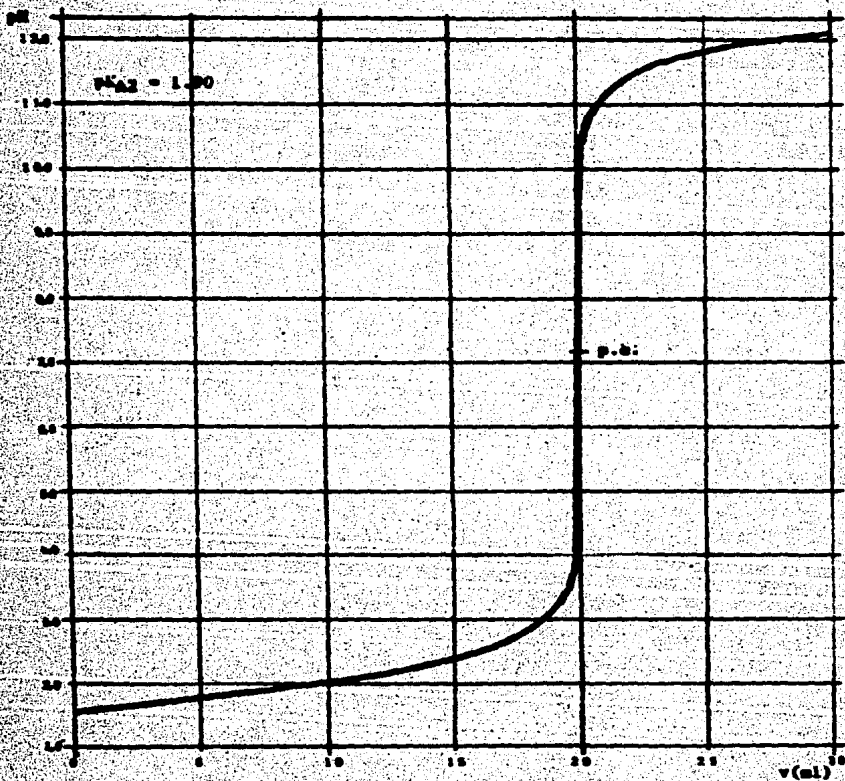
Por esta razón el estado de equilibrio planteado en la tabla 19':



es válido en virtud de que está formado por una combinación de los equilibrios fundamentales.

Por otra parte, al utilizar las ecuaciones de $\text{pH} = f(v)$ expresadas en las tablas 21 ó 21' (*) y el valor $\text{pK}_{A2} = 1.90$, se obtienen los datos necesarios para construir la curva teórica de titulación de la gráfica 30. En esta gráfica se puede observar solamente un punto de equivalencia en $v = 20$ ml.; además, la porción de la curva antes de este punto (a.p.e.) y después del mismo (d.p.e.) presenta un comportamiento monologarítmico (véase hablando); lo cual era de esperarse en virtud de que la especie H_2A es inestable y HA^- semiestable. Por último, nótese la similitud que existe, en términos generales, entre esta curva y la de la gráfica 23.

* Los resultados numéricos de pH obtenidos al utilizar las expresiones de la tabla 21 son iguales, para un mismo valor de v, que los obtenidos al utilizar las expresiones de la tabla 21'.



GRAFICA 30.- Curva teórica pH en función de v, correspondiente a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mol/l), con hidróxido de sodio (0.1 mol/l); en donde la especie H_2A es inestable y la especie HA^- es semiestable, A^{2-} es estable (pero muy débil) y $pK_{a1} = 1.90$.

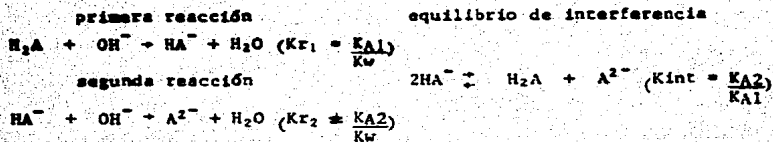
III.3.4.- Caso en el cual H_2A es estable y HA^- semiestable.

Para aquellos sistemas en los cuales el ácido diprótico es estable, - la especie HA^- se comporta como un anfilito, de tal forma que la estabilidad de este último puede estimarse a través del parámetro ΔpK_A (δpK_{A1}). Dado que en esta situación se considera que el anfilito es semiestable, - se sabe que el equilibrio de dismutación es interferente sobre el equilibrio de disociación del bindonador; por tanto, la variable $2B$ presenta - un valor que no es despreciable frente al de α antes de iniciar la titulación. Lo interesante al plantear el estudio de un sistema que cumple con esta condición es observar la variación que presenta B durante el proceso de titulación.

Basándose en lo analizado en el apartado I.4.4., el estado de equilibrio inicial (antes de realizar la titulación) para un sistema en el cual H_2A es estable y HA^- semiestable se expresa de la siguiente manera:

	equilibrio de disociación		equilibrio de interferencia
	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$		$2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$
inicio	Co		Co
equilibrio	=Co	($\alpha - 2B$)Co	=Co
	oCo		8Co

Cuando el reactivo titulante se agrega al sistema, es posible plantear varios estados de equilibrio igualmente válidos para estudiarlo (consultar el apartado III.3.3.); sin embargo, dentro de las opciones posibles se elige la siguiente: Se consideran dos reacciones de titulación, la primera correspondiente a la neutralización de H_2A y la segunda a la neutralización de HA^- , las cuales se encuentran afectadas en forma apreciable por la dismutación del anfilito; es decir:



De las reacciones anteriores la única que es cuantitativa (referida al -- reactivo titulado) en el punto de equivalencia es la segunda ya que la es

pecio A^{2-} se considera estable.

Más adelante se encuentran las tablas 22, 23 y 24. En la tabla 22 se encuentra expresado el estado de equilibrio, correspondiente a esta titulación, en términos de: V_0 , v , C_0 , z , ϵ y β . En la tabla 23 se encuentra expresado el estado de equilibrio particular de la titulación, es decir, se consideran los valores particulares para este sistema ($V_0 = 50$ ml. \rightarrow $C_0 = 0.02$ mmol/ml y $z = 5.0$). Por último, en la tabla 24 se encuentran las expresiones de pH que son válidas para este sistema durante la titulación.

Basándose en las expresiones contenidas en la tabla 23, se trazaron en la gráfica 31 las curvas de $2S\% = f(v)$ para los siguientes sistemas:

sistema 1: $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 0.0$

sistema 2: $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 1.0$

sistema 3: $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 2.0$

Algunas observaciones importantes que pueden plantearse con la ayuda de la gráfica 31 son: 1.- La curva $2S\% = f(v)$ es simétrica en el intervalo $0 \leq v \leq 20$ (ml), encontrándose el eje de simetría en $v = 10$ (ml); esto se debe básicamente a que el parámetro ΔpK_A es adimensional, así como a que el ácido diprótico y su dibase conjugada son estables. 2.- $2S\%$ presenta un valor máximo en $v = 10$ (ml), esto es, que el efecto de la interferencia es máximo en el primer punto de equivalencia, este hecho permite asegurar que la cuantitatividad (referida a la formación de la especie HA^-) del primer punto de equivalencia se encuentra directamente ligada al parámetro ΔpK_A . 3.- Para un volumen dado, el valor de $2S\%$ se incrementa conforme el de ΔpK_A disminuye; de tal forma que cuando $\Delta pK_A \geq 3.62$, la primera reacción es cuantitativa en su punto de equivalencia, por lo que el valor de $2S$ puede desprejiciarse en las expresiones del estado de equilibrio, como en la tabla 13; mientras que cuando $\Delta pK_A < 3.62$, la primera reacción es poco cuantitativa en su punto de equivalencia, por lo que el valor $2S$ debe considerarse en las expresiones del estado de equilibrio, como en la tabla 22.

Por medio de las ecuaciones contenidas en la tabla 24, se obtuvieron los datos con los cuales se trazaron, en la gráfica 32, las curvas teóricas de titulación $pH = f(v)$ de los siguientes sistemas:

Table relativa a la titulación de una disolución del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte; en donde la especie H_2A es estable, HA^- semiestable y A^{2-} estable (pero no demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción					equilibrio de interferencia		
	H_2A	$+ OH^-$	\rightleftharpoons	$HA^- + H_2O$	$2HA^-$	\rightleftharpoons	$H_2A + A^{2-}$
inicio $v = 0$	Co			constante		Co	
se agrega		$zvCo$					
a.p.s.1 $0 < v < V_0/z$	$\frac{Co(V_0 - zv + \beta V_0)}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(zv - 2\beta V_0)}{V_0 + v}$	constante	$\frac{Co(zv - 2\beta V_0)}{V_0 + v}$	$\frac{Co(V_0 - zv + \beta V_0)}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$
p.s.1 $v = V_0/z$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co V_0 (1 - 2\beta)}{V_0 + v}$	constante	$\frac{Co V_0 (1 - 2\beta)}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)

	HA^-	$+ OH^-$	\rightleftharpoons	$A^{2-} + H_2O$			
inicio $v' = 0$	$\frac{Co V_0 (1 - 2\beta)}{V_0 + v}$			$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{Co V_0 (1 - 2\beta)}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$
se agrega		$zv'Co$					
a.p.s.2 $0 < v' < V_0/z$	$\frac{Co(V_0 - 2\beta V_0 - zv')}{V_0 + v}$	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(zv' - \beta V_0)}{V_0 + v}$	constante	$\frac{Co(V_0 - 2\beta V_0 - zv')}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(zv' - \beta V_0)}{V_0 + v}$
p.s.2 $v' = V_0/z$	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{V_0 Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{V_0 Co}{V_0 + v}$
d.p.s.2 $v' > V_0/z$	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co(zv' - V_0)}{V_0 + v}$	$\frac{V_0 Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{\beta' V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{\beta V_0 Co}{V_0 + v}$	$\frac{V_0 Co}{V_0 + v}$

V_0, v y v' en mililitros; Co en mmol/mililitro; la relación entre v y v' es: $v = v' + V_0/z$.

TABLA 22

Tabla relativa a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es estable, HA^- es semiestable y A^{2-} es estable -- (pero no demasiado débil).

equilibrio de la primera reacción					equilibrio de interferencia		
	H_2A	$+ OH^-$	$\rightleftharpoons HA^- + H_2O$		$2HA^-$	$\rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$	
inicio $v = 0$	0.02			constante		0.02	
se agrega		0.1v					
a.p.e.1 $0 < v < 10$	$\frac{1-0.1v+\beta}{50+v}$	$\frac{c}{50+v}$	$\frac{0.1v-2\beta}{50+v}$	constante	$\frac{0.1v-2\beta}{50+v}$	$\frac{1-0.1v+\beta}{50+v}$	$\frac{\beta}{50+v}$
p.e.1 $v = 10$	$\frac{\beta}{60}$	$\frac{c}{60}$	$\frac{1-2\beta}{60}$	constante	$\frac{1-2\beta}{60}$	$\frac{\beta}{60}$	$\frac{\beta}{60}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)

	HA^-	$+ OH^-$	$\rightleftharpoons A^{2-} + H_2O$				
inicio $v' = 0$	$\frac{1-2\beta}{60}$		$\frac{\beta}{60}$	constante	$\frac{1-2\beta}{60}$	$\frac{\beta}{60}$	$\frac{\beta}{60}$
se agrega		0.1v'					
a.p.e. 2 $0 < v' < 10$	$\frac{1-2\beta-0.1v'}{60+v'}$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'+\beta}{60+v'}$	constante	$\frac{1-2\beta-0.1v'}{60+v'}$	$\frac{\beta}{60+v'}$	$\frac{0.1v'+\beta}{60+v'}$
p.e.2 $v' = 10$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{1}{70}$	constante	$\frac{c'}{70}$	$\frac{\beta}{70}$	$\frac{1}{70}$
d.p.e. 2 $v' > 10$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'-1}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$	constante	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{\beta}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$

• V_0 , v y v' en mililitros; C_0 en mmol/ml; la relación entre v y v' es: $v = v' + V_0/z$.

Expresiones para el cálculo del pH en el caso de la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido diprotico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es inestable, HA^- es semiestable y A^{2-} es estable (pero no demasiado débil).

inicio , $v = 0$, $pH = -\text{Log}(0.02\alpha)$, en el caso de que $2\beta \leq 0.03\alpha$ entonces $pH = \frac{pK_{A1}}{2} - \frac{1}{2} \text{Log}(0.02)$.

s.p.e. 1 , $0 < v < 10$, $pH = pK_{A1} + \text{Log} \frac{0.1v - 2\beta}{1 - 0.1v + \beta}$ ó $pH = pK_{A2} + \text{Log} \frac{\beta}{0.1v - 2\beta}$.

p.e.1 , $v = 10$, $pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$.

inicio , $v' = 0$, $v = 10$, $pH = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2}$.

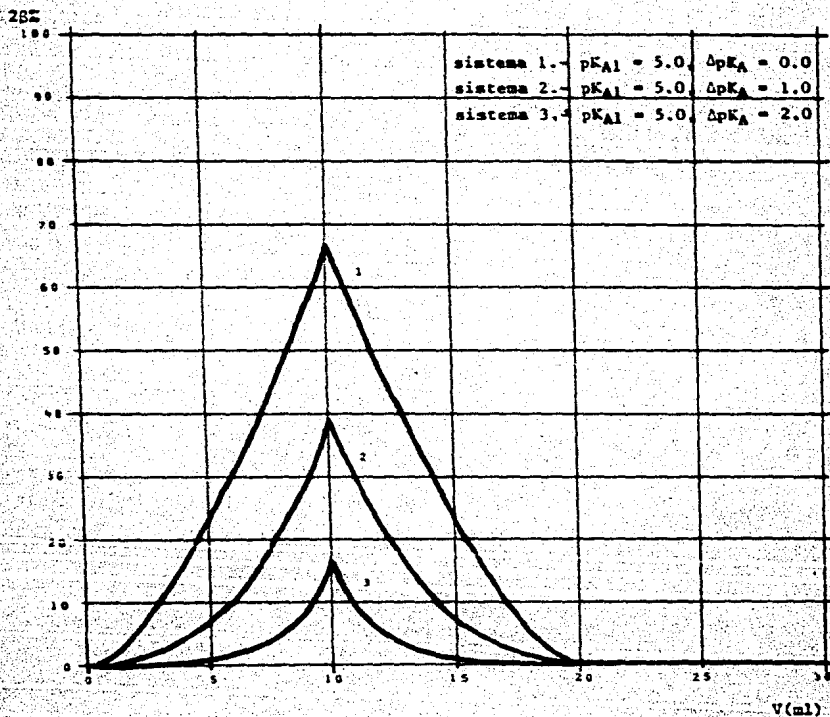
s.p.e. 2 , $0 < v' < 10$, $10 < v < 20$, $pH = pK_{A2} + \text{Log} \frac{0.1v' + \beta}{1 - 2\beta - 0.1v'}$ ó $pH = pK_{A1} + \text{Log} \frac{1 - 2\beta - 0.1v'}{\beta}$.

p.e. 2 , $v' = 10$, $v = 20$, $pH = \frac{pK_w + pK_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{1}{7\beta}$.

s.p.e. 2 , $v' > 10$, $v > 20$, $pH = 14 + \text{Log} \frac{0.1v' - 1}{60 + v'}$.

v y v' en mililitros.

TABLA 24.



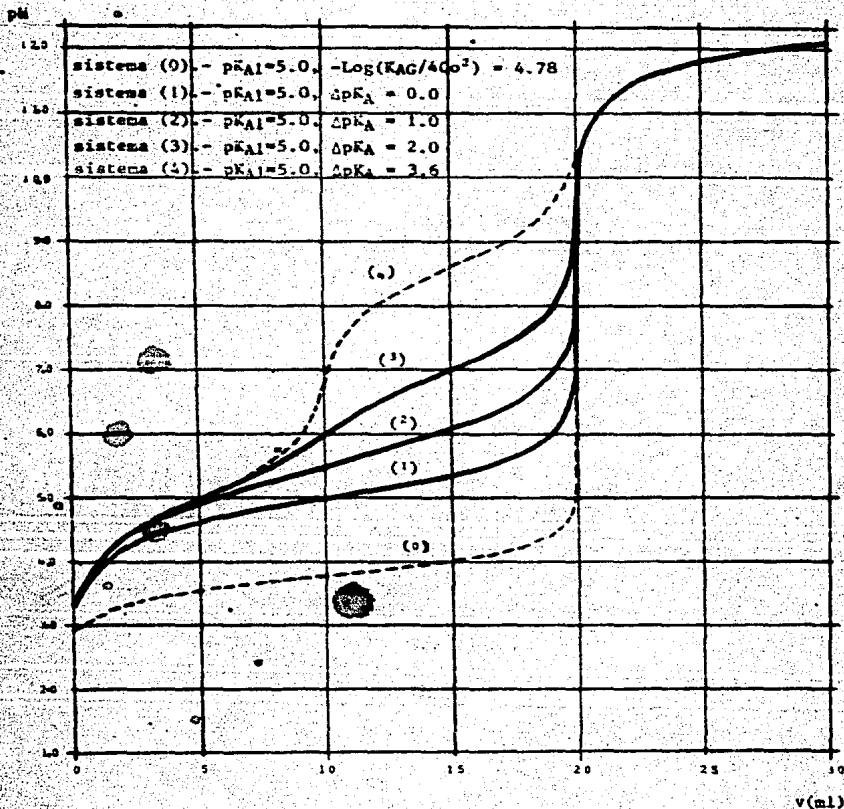
GRAFICA 31.- Variación de 2BZ en función de v para tres sistemas dados, correspondientes a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es estable, HA^- es semiestable y A^{2-} es estable (pero no demasiado débil). 2B representa el grado de dismutación del anfótero.

sistema 0.- $pK_{A1} = 5.0$, $-\log(K_{AG}/4Co^2) = 4.78$; sistema 1.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 0.0$; sistema 2.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 1.0$; sistema 3.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 2.0$; sistema 4.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 3.6$ (*).

En la gráfica 32 se puede apreciar en detalle la evolución que sufre las curvas de titulación en función de la estabilidad del anfólito. Cuando el anfólito es inestable, curva 0, y dado que el ácido diprótico es estable, se observa un solo punto de equivalencia en $v = 20$ ml ($2Vo/z$), y el comportamiento de la curva antes de este punto es bilogárptico encontrándose el punto de inflexión correspondiente en las coordenadas ($pK_{AG}/2$, Vo/z) (consultar el apartado III.3.2.1). Cuando el anfólito es estable, curva 4, se observan dos puntos de equivalencia (consultar el apartado III.3.2.2.), el primero en las coordenadas (pK_{A1} , Vo/z), y el segundo en $v = 2Vo/z$, además, el comportamiento de la curva en los intervalos $0 < v < Vo/z$ y $Vo/z < v < 2Vo/z$ es bilogárptico, encontrándose el primer punto de inflexión en las coordenadas (pK_{A1} , $Vo/2z$) y el segundo en (pK_{A2} , $3Vo/2z$). Cuando el anfólito es semiestable, curvas 1, 2 y 3, se observa sólo un punto de equivalencia en $v = 2Vo/z$, además, el comportamiento de la curva antes de este punto es bilogárptico encontrándose el punto de inflexión en las coordenadas ($pK_{AG}/2$, Vo/z).

De las observaciones anteriores se puede concluir lo siguiente: 1.- El punto de inflexión de la curva 0 ($pK_{AG}/2$, Vo/z) evoluciona hasta llegar a ser un punto de equivalencia observable de la primera reacción en la curva 4, esto permite asegurar que el cambio brusco de pH es cuantitativo de la reacción en este punto está en función de la estabilidad del anfólito; por tanto, la reacción es cuantitativa (cambio de pH observable) cuando el anfólito es estable. 2.- El hecho de que cualquiera de las curvas de titulación $pH = f(v)$ presentan un comportamiento bilogárptico antes del segundo punto de equivalencia se deba a que el ácido diprótico es estable. 3.- Por último, el cambio brusco de pH en la vecindad del segundo punto de equivalencia está relacionado con la estabilidad de la especie A^{2-} , como este cambio es observable A^{2-} es estable, además la estabilidad de la especie es mayor, relativamente hablando, en el sistema 0 que en cualquiera de los otros, y de menor estabilidad en el sistema 4.

* La curva de $pH = f(v)$ para el sistema 4 es la misma que la de la gráfica 27.



GRAFICA 32.- Variación de pH en función de v , para diversos sistemas, relativa a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde la especie H_2A es estable, HA^- es de cualquier estabilidad y A^{2-} es estable. En la curva punteada inferior el anfólito es inestable, mientras que en la curva punteada superior el anfólito es estable (curvas límites).

III.3.3.- Caso en el que H_2A y HA^- pueden tener cualquier estabilidad.

Al seguir la estructura hasta el momento planteada en el estudio de la titulación de un ácido diprótico con una base fuerte, esto es, considerar sistemas en los cuales los parámetros del mismo generaban como resultado casos sencillos e ínfimos, al inicio, y en seguida, casos un poco más generales que los anteriores, en este apartado y para finalizar el estudio de esta titulación, se analiza el sistema en el cual las especies H_2A y HA^- son de cualquier estabilidad.

Para un sistema en el cual las especies involucradas presentan a la vez varios fenómenos importantes (disociación, dimerización, reacción e interferencia), el modelo de Perturbaciones Aditivas establece que en la composición del estado del sistema se involucran aquellos equilibrios químicos relativos a estos fenómenos y que las expresiones de las concentraciones de las especies involucradas contengan a las variables relacionadas con éstos (α , γ , ϵ y β) en una combinación aditiva.

En el sistema en estudio se considera que las especies H_2A y HA^- son de cualquier estabilidad. En el caso de que ambas especies sean semiestables, el equilibrio de disociación del ácido diprótico, así como el equilibrio de dimerización del anfolito tienen que estar involucradas en el estado del sistema. El estado de equilibrio que se propone durante el proceso de titulación es el siguiente: dos reacciones de titulación, la primera corresponde a la neutralización de H_2A , y la segunda a la neutralización de HA^- ; las cuales se encuentran afectadas por dos equilibrios de interferencia, por un lado el de disociación del ácido diprótico, y por el otro, el de dimerización de HA^- , esto es:

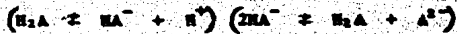
Primera reacción



Segunda reacción



Equilibrios de interferencia



En las tablas 25, 26 y 27, que se muestran a continuación, se encuentran, respectivamente: el estado de equilibrio en términos de: V_0 , v , v' , C_0 , s , α , β y ϵ ; el estado del sistema al considerar los valores: $V_0 = 50ml.$

$C_0 = 0.02$ mol/ml y $z = 3.0$; y, las expresiones de pH, válidas durante el proceso de titulación del sistema en estudio.

Métese que a partir de las expresiones contenidas en la tabla 25 es posible obtener el estado de equilibrio de cualquiera de los casos estudiados hasta el momento, una vez hecha la aproximación que pudiera ser válida; por tanto, la utilidad de la tabla 25 en sistemas reales, sólo está justificada cuando las especies H_2A y HA^- son semiestables pero A^{2-} es estable.

En la gráfica 33 se muestran las variaciones del porcentaje del grado de disociación y del porcentaje del grado de dismutación, durante el proceso de titulación, para un sistema en el que: $pK_{A1} = 4.50$ y $pK_{A2} = 6.00$ ($\Delta pK_A = 1.50$). Como se observa en la gráfica 33, cuando $v = 0$, el valor de α es máximo (α_0), mientras que el valor de 2β es menor que el de α ; en tanto que cuando $v = 10$ ml (p.e.l), el valor de 2β es máximo y el valor de α es menor que el de 2β . Las observaciones anteriores son válidas para cualquier sistema en el que las especies H_2A y HA^- son semiestables.

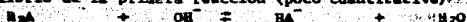
En la gráfica 34 se encuentran las curvas teóricas de titulación $pH = f(v)$, de los siguientes sistemas:

sistema	pK_{A1}	pK_{A2}	ΔpK_A	$-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$	$-\text{Log}(K_{A2}/C_0)$	$-\text{Log}(K_{A1}C_0/4C_0^2)$
1	6.00	6.00	0.00	4.30	4.30	9.20
2	4.50	6.00	1.50	2.80	4.30	7.70
3	3.00	6.00	3.00	1.30	4.30	6.20
4	1.50	6.00	4.50	-0.20	4.30	4.70
5	0.00	6.00	6.00	-1.70	4.30	3.20
6	0.00	4.50	4.50	-1.70	2.80	1.70
7	0.00	3.00	3.00	-1.70	1.30	-0.20
8	0.00	1.50	1.50	-1.70	-0.20	-1.30
9	0.00	0.00	0.00	-1.70	-1.70	-2.80

Los valores de pH utilizados para el trazo de estas curvas, se calcularon al utilizar las expresiones de la tabla 27; los valores de α , β y ϵ' involucrados en estas expresiones (consultar tabla 26) se calcularon, al resolver las ecuaciones resultantes por medio de un método de aproximaciones sucesivas. Además, estos valores de pH se verificaron, al compararlos con los --

Tabla relativa a la titulación de una disolución del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte; en donde las especies H_2A y HA^- son semiestables, en tanto que la especie A^{2-} es estable (y puede ser muy débil).

equilibrio de la primera reacción (poco cuantitativa):



equilibrio de disociación



inicio $v = 0$	$Co(1-\alpha+\beta)$		$Co(\alpha-2\beta)$	constante	$Co(1-\alpha+\beta)$	$(\alpha-2\beta)Co$	αCo	$(\alpha-2\beta)Co$
se agrega		$zvCo$						
a.p.e.1 $0 < v < V_0/s$	$\frac{Co[V_0(1-\alpha+\beta)-zv]}{V_0 + v}$	$\frac{zV_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co[V_0(\alpha-2\beta)+zv]}{V_0 + v}$	constante	$\frac{Co[V_0(1-\alpha+\beta)-zv]}{V_0 + v}$	$\frac{Co[V_0(\alpha-2\beta)+zv]}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co[V_0(\alpha-2\beta)+zv]}{V_0 + v}$
p.e.1 $v = V_0/s$	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{zV_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)



inicio $v' = 0$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$		$\frac{zV_0Co}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$
se agrega		$zv'Co$						
a.p.e.2 $0 < v' < V_0/s$	$\frac{Co[V_0(1+\alpha-2\beta)-zv']}{V_0 + v}$	$\frac{z'V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co[V_0\beta-zv']}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{Co[V_0(1+\alpha-2\beta)-zv']}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0(1+\alpha-2\beta)}{V_0 + v}$
p.e.2 $v' = V_0/s$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{z'V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$
a.p.e.2 $v' = V_0/s$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{(zv'-V_0)Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{\alpha V_0Co}{V_0 + v}$	$\frac{CoV_0}{V_0 + v}$

V_0 , v y v' en mililitros; Co en milimol/mililitro; la relación que hay entre v y v' es: $v = v' + V_0/s$.

a disociación del ácido diprótico H_2A , con una base fuerte; semiestables, en tanto que la especie A^{2-} es estable (y --

constante) $\rightarrow H_2O$

		equilibrio de disociación			equilibrio de dismutación		
		H_2A	HA^-	$+ H^+$	$2HA^-$	H_2A	$+ A^{2-}$
B)	constante	$Co(1-\alpha+\beta)$	$(\alpha-2\beta)Co$	αCo	$(\alpha-2\beta)Co$	$Co(1-\alpha+\beta)$	βCo
β/α	constante	$\frac{Co [Vo(1-\alpha+\beta)-z\gamma]}{Vo + v}$	$\frac{Co [Vo(\alpha-2\beta)+z\gamma]}{Vo + v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{Co [Vo(\alpha-2\beta)+z\gamma]}{Vo + v}$	$\frac{Co [Vo(1-\alpha+\beta)-z\gamma]}{Vo + v}$	$\frac{\beta Vo Co}{Vo+v}$
$1-2\beta$	constante	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha-2\beta)}{Vo+v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha-2\beta)}{Vo + v}$	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{\beta Vo Co}{Vo+v}$

constante) $\rightarrow H_2O$

β/α	constante	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha-2\beta)}{Vo+v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{CoVo(1+\alpha-2\beta)}{Vo+v}$	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{\beta Vo Co}{Vo+v}$
β/α	constante	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{Co [Vo(1+\alpha-2\beta)-z\gamma^*]}{Vo + v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{Co [Vo(1+\alpha-2\beta)-z\gamma^*]}{Vo+v}$	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{Co(\beta Vo+v\gamma^*)}{Vo+v}$
β/α	constante	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)VoCo}{Vo + v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{Co\gamma}{Vo+v}$
β/α	constante	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)VoCo}{Vo + v}$	$\frac{\alpha Vo Co}{Vo+v}$	$\frac{(c'-2\beta+\alpha)VoCo}{Vo + v}$	$\frac{(\beta-\alpha)VoCo}{Vo+v}$	$\frac{CoVo}{Vo+v}$

La relación que hay entre v y v' es: $v = v' + Vo/z$.

TABLA 25

Tabla relativa a la titulación de 50 ml. de la disolución del ácido débil H₂A (0.02 mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1mmol/ml); en donde las especies H₂A y MA⁻ son semiestables, en tanto que la especie A²⁻ es estable (y puede ser muy débil).

equilibrio de la primera reacción (poco cuantitativa)					equilibrio de disociación			equilibrio de dimerización		
H ₂ A + OH ⁻ ⇌ MA ⁻ + H ₂ O					H ₂ A ⇌ HA ⁻ + H ⁺			2HA ⁻ ⇌ H ₂ A + A ²⁻		
inicio v = 0	0.02(1-α+β)		0.02(α-2β)	constante	0.02(1-α+β)	0.02(α-2β)	0.02α	0.02(α-2β)	0.02(1-α+β)	0.02β
se agrega		0.1v								
p.e. 1 0cv < 10	$\frac{1-0.1v(\alpha+\beta)}{50+v}$	$\frac{c}{50+v}$	$\frac{0.1v(\alpha-2\beta)}{50+v}$	constante	$\frac{1-0.1v(\alpha-\beta)}{50+v}$	$\frac{0.1v(\alpha-2\beta)}{50+v}$	$\frac{\alpha}{50+v}$	$\frac{0.1v(\alpha-2\beta)}{50+v}$	$\frac{1-0.1v(\alpha+\beta)}{50+v}$	$\frac{\beta}{50+v}$
p.e. 1 v = 10	$\frac{\beta-\alpha}{60}$	$\frac{c}{60}$	$\frac{1+\alpha-2\beta}{60}$	constante	$\frac{\beta-\alpha}{60}$	$\frac{1+\alpha-2\beta}{60}$	$\frac{\alpha}{60}$	$\frac{1+\alpha-2\beta}{60}$	$\frac{\beta-\alpha}{60}$	$\frac{\beta}{60}$

equilibrio de la segunda reacción (cuantitativa)

MA ⁻ + OH ⁻ ⇌ A ²⁻ + H ₂ O				
inicio v' = 0	$\frac{1+\alpha-2\beta}{60}$		$\frac{\beta}{60}$	constante
se agrega		0.1v'		
p.e. 2 0cv' < 10	$\frac{1-0.1v'(\alpha-2\beta)}{60+v'}$	$\frac{c'}{60+v'}$	$\frac{0.1v'(\beta)}{60+v'}$	constante
p.e. 2 v' = 10	$\frac{c'-2\beta+\alpha}{70}$	$\frac{c'}{70}$	$\frac{1}{70}$	constante
p.e. 2 v' > 10	$\frac{c'-2\beta+\alpha}{60+v'}$	$\frac{0.1v'}{60+v'}$	$\frac{1}{60+v'}$	constante

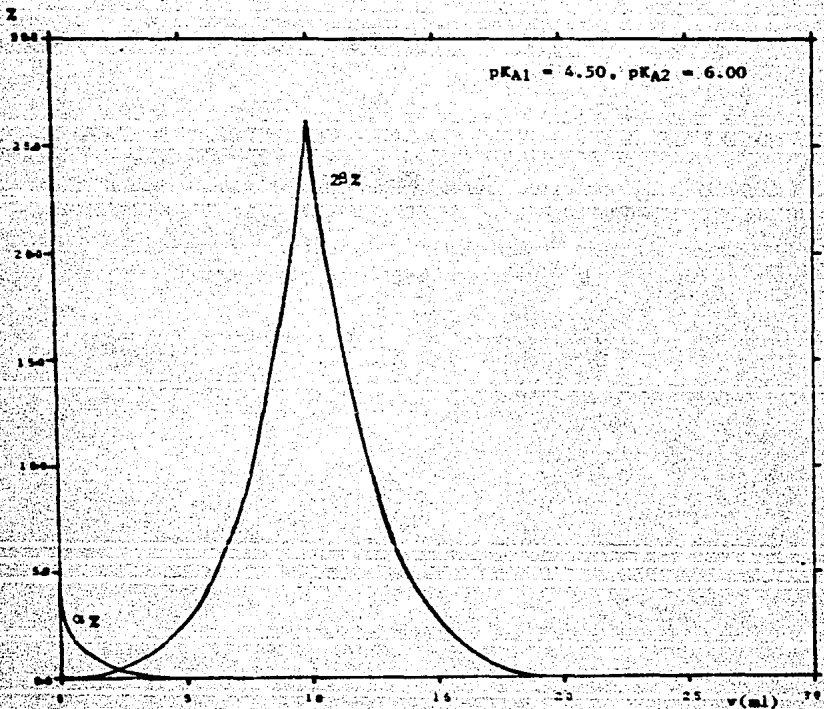
V₀, v y v' en mililitros; C₀ en milimol/ml.; la relación que hay entre v y v' es: v = v' + V₀/s.

TABLA 26

Expresiones para el cálculo de pH en el caso de la titulación de 50ml de la disolución del ácido diprótico H₂A (0.02mmol/ml), con hidróxido de sodio (0.1 mmol/ml); en donde las especies H₂A y HA⁻ son semiestables, en tanto que la especie A²⁻ es estable (y puede ser muy débil).

inicio	v = 0 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{30}$	o	pH = $\text{pK}_{A1} + \text{Log} \frac{\alpha-2\beta}{1-\alpha+\beta}$	o	pH = $\text{pK}_{A2} + \text{Log} \frac{\beta}{\alpha-2\beta}$	
a.p.e.1	0 < v < 10 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{50+v}$	o	pH = $\text{pK}_{A1} + \text{Log} \frac{0.1v'+\alpha-2\beta}{1-0.1v'+\beta}$	o	pH = $\text{pK}_{A2} + \text{Log} \frac{\beta}{0.1v'+\alpha-2\beta}$	
p.e.1	v = 10 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{60}$	o	pH = $\frac{\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{\beta}{\beta-\alpha}$			
inicio	v' = 0 (ml)	v = 10 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{60}$	o	pH = $\frac{\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2}}{2} + \frac{1}{2} \text{Log} \frac{\beta}{\beta-\alpha}$		
a.p.e.2	0 < v' < 10 (ml)	10 < v < 20 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{60+v'}$	o	pH = $\text{pK}_{A1} + \text{Log} \frac{1-0.1v'+\alpha-2\beta}{\beta-\alpha}$	o	pH = $\text{pK}_{A2} + \text{Log} \frac{0.1v'+\beta}{1-0.1v'+\alpha-2\beta}$
p.e.2	v' = 10 (ml)	v = 20 (ml)	pH = $-\text{Log} \frac{\alpha}{70}$	o	pH = 14 + $\text{Log} \frac{\beta}{70}$		
a.p.e.2	v' > 10 (ml)	v > 20 (ml)	pH = 14 + $\text{Log} \frac{0.1v'-1}{60+v'}$				

TABLA 27



GRAFICA 33.- Variación de α y Z en función de v, correspondiente a la titulación de 50 ml del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con una base fuerte (0.1 mmol/ml); en donde las especies H_2A y HA^- son semiestables, A^{2-} es estable, y, $pK_{A1} = 4.50$ y $pK_{A2} = 6.00$. Cuando $v = 0$ ml, el valor de α es máximo, en tanto que, cuando $v = 10$ ml, el valor de Z lo es.

obtenidos a partir de la ecuación general $v = f(\text{pH})$ relativa a la titulación de un ácido diprótico (ref. 13). Una vez sustituidos los valores: $V_0 = 50(\text{ml})$, $C_0 = 0.02(\text{mmol/ml})$ y $\alpha = 5.0$, en la ecuación general, se obtiene la siguiente expresión:

$$v = \frac{1 + 50s - 1/0_0 \frac{|H^+|^2}{K_{A2}} + 1/0_0}{0.1 - s}$$

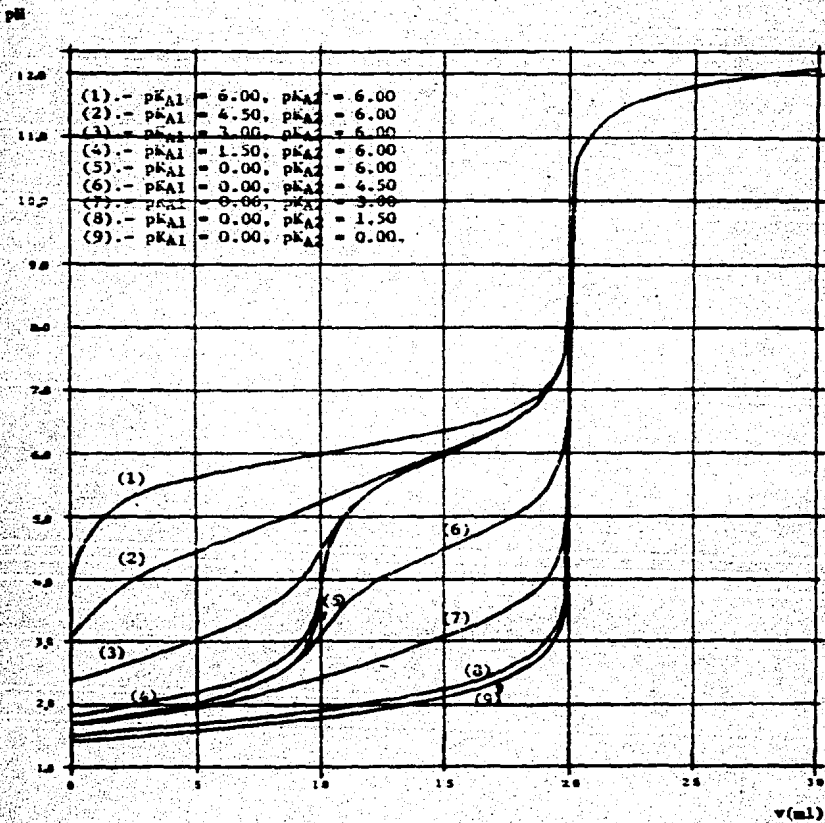
en donde: $s = |\text{OH}^-| - |\text{H}^+| = \frac{K_w}{|\text{H}^+|} - |\text{H}^+|$

$$0_0 = 1 + \frac{|\text{H}^+|}{K_{A2}} + \frac{|\text{H}^+|^2}{K_{A1}}$$

Las curvas de la gráfica 34, muestran en su conjunto, la evolución que sufren las mismas en función de las estabildades de las especies H_2A y HA^- (*). A continuación se clasifican las curvas de titulación con base en la estabilidad de estas dos especies: En la curva 1 (gráfica 34) la especie H_2A es estable, mientras que HA^- es semiestable (sistema estudiado en el apartado III.3.4.); nótese que el comportamiento de la curva es el mismo que el de la curva 0, gráfica 32. En las curvas de los sistemas 2 y 3, las especies H_2A y HA^- son semiestables. En las curvas de los sistemas 4 y 5, la especie H_2A es semiestable e inestable respectivamente, en tanto que HA^- es estable (sistema estudiado en el apartado III.3.2.2.); nótese que el comportamiento de estas curvas es similar al de la curva 2 de la gráfica 28. En las curvas de los sistemas 6, 7 y 8, la especie H_2A es inestable y HA^- semiestable (sistema estudiado en el inciso III.3.3.); nótese que el comportamiento de las curvas 7 y 8 es similar al de la curva de la gráfica 30. Por último, en la curva del sistema 9, las especies H_2A y HA^- son inestables. (sistema estudiado en el apartado III.3.2.1); la curva de este sistema es idéntica a la curva de la gráfica 23.

Lo anterior permite concluir que el estado de equilibrio expresado en la tabla 25 es válido para todos aquellos sistemas en los cuales las especies H_2A y HA^- presentan cualquier estabilidad y A^{2-} es estable. La generalidad del estado de equilibrio antes mencionado, muestra la importancia

* Recuérdese que la especie A^{2-} se considera estable en cualquiera de los sistemas.



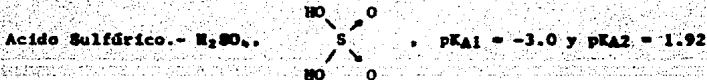
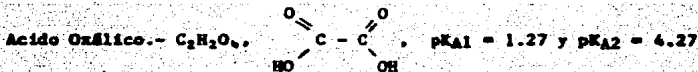
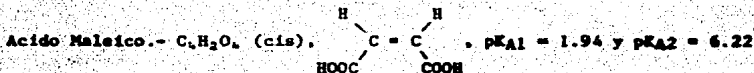
GRAFICA 34.- Curvas teóricas de pH en función de v, para diversos sistemas, correspondientes a la titulación de 50 ml de la disolución del ácido diprótico H_2A (0.02 mmol/ml), con una base fuerte (0.1 mmol/ml); en donde las especies H_2A y HA^- son de cualquier estabilidad, y la especie A^{2-} se considera estable (incluso puede ser muy débil).

que tiene el Modelo de Perturbaciones Aditivas en el estudio de los equilibrios químicos en disolución.

III.4.- Parte experimental.

III.4.1.- Generalidades.

El trabajo experimental, cuyos resultados se presentan más adelante, consistió en realizar la titulación, por separado, de algunos ácidos dipróticos con el hidróxido de sodio. Los ácidos dipróticos elegidos son el ácido maleico, el ácido oxálico y el ácido sulfúrico. Esta elección fue hecha con base en que el comportamiento entre las curvas de titulación de $pH = f(v)$, para cada sistema, fuese perfectamente distinguible. A continuación se escriben las fórmulas de los ácidos elegidos junto con sus respectivos datos de pK_A 's reportados en la literatura química(*).



Antes de comenzar con la descripción del experimento, es importante hacer notar, que durante el proceso de titulación la cantidad de las especies iónicas involucradas en el sistema, así como el volumen total del mismo, se modifican; lo cual provoca que la fuerza iónica, $I (= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^{2+})$, del sistema varía continuamente durante la adición del reactivo titulante.

Al modificarse continuamente la fuerza iónica del sistema, también se modifican los valores de los coeficientes de actividad (γ_i) de las especies

* Datos reportados en agua a 25°C (ref. 24).

** C_i es la concentración del i -ésimo ión y Z_i es la valencia del mismo.

iónicas presentes en el mismo. Esta variación en los valores de los coeficientes de actividad se incrementa conforme transcurre la titulación. Es debido a este fenómeno que ocurren modificaciones sobre el comportamiento esperado de las curvas de titulación $pH = f(v)$. Aunque el efecto de la fuerza iónica, para esta titulación, no puede eliminarse, sí se puede mantener casi constante, esto se logra, cuando a la disolución por titular se le agrega un electrolito fuerte e inerte, de concentración analítica mucho mayor que la de cualquiera de las especies involucradas en la titulación, de tal forma que el término $C_1 Z_1^2$ relativo al electrolito, predomina sobre los otros términos de la sumatoria en la ecuación de la fuerza iónica, y por tanto, esta última presenta un valor aproximadamente constante durante la titulación.

En la gráfica 35 (pág. 179) se muestran las curvas experimentales $pH = f(v)$, correspondientes a la titulación del ácido oxálico sólo (curva de trazo punteado), y en presencia de Cloruro de potasio 1f. (curva de trazo continuo), con hidróxido de sodio. Las condiciones en las que se realizó la titulación, así como la descripción del experimento se explican en el apartado III.4.2.

Como se observa en la gráfica 35, entre las dos curvas de titulación existen algunas diferencias. Una de estas diferencias, y quizás la más obvia, es que los valores de pH correspondientes a la titulación del ácido oxálico sólo, para cualquier volumen, son mayores que los obtenidos cuando la fuerza iónica es aproximadamente constante. Para explicar esta observación considerese lo siguiente: Sea pH^0 el valor inicial de pH correspondiente a la titulación de ácido oxálico sólo y pH^* el valor inicial a fuerza iónica constante; en esta situación y en el mismo sentido, $\gamma_{H^+}^0$ y $\gamma_{H^+}^*$ corresponden a los valores iniciales de los coeficientes de actividad del ión hidrógeno, respectivamente. Como se sabe, el valor del coeficiente de actividad de una especie iónica en disolución tiende a 1 cuando esta última se comporta idealmente, esto es, cuando los valores de las concentraciones de las iones involucrados son muy pequeños (I tiende a cero); mientras que para disoluciones de comportamiento real, el valor del coeficiente se encuentra entre 0 y 1; alejándose este valor más de la unidad conforme la fuerza iónica aumenta. Lo anterior permite asegurar que $\gamma_{H^+}^0$ es menor que $\gamma_{H^+}^*$, y ambos menores que la unidad, mientras que $-\log(\gamma_{H^+}^0)$ es mayor que $-\log(\gamma_{H^+}^*)$ y ambos son

valores positivos. Aplicando la definición de pH a estos sistemas, se tiene lo siguiente:

$$pH^0 = -\text{Log}|H^+|^0 = -\text{Log} \gamma_H^0 [H^+] = -\text{Log}[H^+] - \text{Log} \gamma_H^0 \quad (*)$$

$$pH^{0'} = -\text{Log}|H^+|^{0'} = -\text{Log} \gamma_H^{0'} [H^+] = -\text{Log}[H^+] - \text{Log} \gamma_H^{0'}$$

por tanto se concluye que: $pH^{0'} < pH^0$. Aplicando el mismo razonamiento en las zonas de a.p.d.l, p.e.l, etcétera, se llega en términos generales a la misma conclusión: que el pH en función de v a fuerza iónica impuesta es menor que el obtenido cuando se titula el ácido diprótico solo.

Con base en lo expuesto en el párrafo anterior, es muy importante hacer notar que en las titulaciones que se realizan a fuerza iónica constante, las constantes termodinámicas de acidez ya no son los parámetros inmediatos que permiten analizar las estabilidades de las especies involucradas a esta fuerza iónica y, por tanto, la predicción del comportamiento de la curva de titulación $pH = f(v)$ no es fácil de hacer. Sin embargo puede definirse un parámetro que cumpla con esta función. Este parámetro se denomina comúnmente constante mixta de acidez (ref. 25). La constante mixta de acidez (**) involucra en su expresión a la actividad del ión hidrógeno y a las concentraciones del par conjugado ácido-base. A continuación se expresan las constantes mixtas de acidez para un ácido diprótico H_2A .

$$K_{A1}' = \frac{|H^+| [HA^-]}{[H_2A]} ; K_{A2}' = \frac{|H^+| [A^{2-}]}{[HA^-]} \quad \text{y} \quad K_{AG}' = \frac{|H^+|^2 [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

Estos parámetros presentan un valor numérico aproximadamente constante durante la titulación en virtud de que la fuerza iónica es casi constante; además, están involucrados con los parámetros de estabilidad ó cuantitativa de las especies, a esta fuerza iónica (K_{A1}'/Co , $\Delta pK_{A2}'$, $K_{AG}'/4Co^2$, etcétera). Una vez que se conoce la estabilidad de H_2A , HA^- y A^{2-} la predicción del comportamiento de la curva de titulación $pH = f(v)$ es inmediata.

La descripción detallada del experimento relativo a las titulaciones de los ácidos dipróticos antes mencionados se presenta en siguiente apartado.

* $|H^+|$ es la actividad del ión hidrógeno y $[H^+]$ la concentración del mismo ión.

** La constante mixta de acidez se simboliza en adelante como K_A' mientras que K_A representa la constante termodinámica de acidez.

III.4.2.- Descripción del experimento.

----- Preparación de las disoluciones por titular.

Las disoluciones del ácido maleico y del ácido oxálico se preparan pesando una cierta cantidad de reactivo sólido respectivo, el cual se disuelve en agua destilada; esta disolución se lleva a nivel del aforo con el mismo disolvente en una matraz volumétrico de 50 ml. con lo cual se logra una concentración aproximada 0.02F del ácido diprótico. En el caso del ácido sulfúrico se mide el volumen necesario de este reactivo, para que una vez disuelto y llevado a nivel del aforo, con agua destilada, en un matraz volumétrico de 50 ml. también se obtenga una concentración aproximada, del mismo, 0.02F. Además, junto con el ácido diprótico respectivo, se disuelve la cantidad necesaria de cloruro de potasio, de tal forma que cuando la disolución masca se lleva a nivel de aforo, la concentración del electrolito sea aproximadamente 1F.

El agua destilada utilizada en la preparación de las disoluciones anteriores se purga previamente con nitrógeno gaseoso, un determinado intervalo de tiempo, con el fin de eliminar el CO_2 presente en la misma.

Por último hay que señalar que las disoluciones por titular se preparan el mismo día en el que se realizan las titulaciones.

----- Preparación de la disolución titulante.

La disolución de hidróxido de sodio se prepara diluyendo 10 veces con agua destilada (y previamente purgada con nitrógeno gaseoso) el contenido de una ampollita Merck (reactivo tritisol) de este reactivo. Lográndose así una concentración analítica del reactivo titulante 0.1000F.

----- Manipulación experimental.

La manipulación experimental se realiza básicamente en el siguiente orden:

1.- En una celda de vidrio de doble camisa y con tapa esmerilada de 5 bocas (*) se colocan los 50 ml de la disolución por titular junto con una barra magnética; después de esto, la celda es sellada con su tapa y colocada sobre un agitador magnético. En esta situación la disolución se mantiene en continua agitación.

2.- Utilizando dos mangueras de látex, la celda se conecta a un baño termostático (Lauda C-12, modelo T-1) de agua, ajustando la temperatura del sistema a $24.5^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

3.- En las bocas de la tapa de la celda se colocan: un electrodo de vidrio y un electrodo de colomel saturado, ambos conectados a un potenciómetro; - un termómetro y un tubo de vidrio por donde fluye el nitrógeno gaseoso. Todos estos editamentos se sumergen en la disolución por titular. En la última boca que resta de la tapa se coloca la punta de la bureta; esta bureta contiene a la disolución titulante.

4.- Por medio de la bureta se adicionan incrementos de volumen de la disolución del hidróxido de sodio a los 50 ml de la disolución por titular; estos incrementos son en general de 0.5 ml, pero en la vecindad de los puntos de equivalencia son de 0.2 ml. El proceso de titulación se detiene cuando el volumen total del reactivo titulante agregado es de 30 ml.

* El esquema de la celda sin la tapa es el siguiente:

5.- Por último, después de cada adición del reactivo titulante se deja pasar un intervalo de tiempo razonable, con el fin de que el sistema alcance el equilibrio; una vez que se llega a esta situación, por medio del potenciómetro se toman las lecturas de pH en función del volumen del reactivo titulante agregado.

Es necesario hacer notar que antes de realizar el proceso de titulación, el potenciómetro se calibró con una solución amortiguadora de pH=7.0 (marca comercial Sigus) a la temperatura de 25°C.

----- Eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio.

También, antes de efectuar las titulaciones mencionadas en el párrafo anterior, se determinó la eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio usado durante el experimento. Bates (ref. 26) define la respuesta de un electrodo de vidrio de la siguiente manera:

$$R = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}$$

en donde E representa la fuerza electromotriz.

Como se observa, la respuesta de un electrodo de vidrio está asociada a la pendiente de un gráfico de E vs pH. Cuando la respuesta del electrodo sigue un comportamiento ideal (Nernstiano), la gráfica corresponde a una línea recta y el valor de la pendiente es de 59.76 milivolts/unidad de pH a 25°C.

Sin embargo el parámetro que nos permite juzgar el funcionamiento del electrodo de vidrio es la eficiencia electromotriz (ref. 27). Se: esta cantidad es una fracción menor que la unidad y se encuentra definida por:

$$Se = \frac{E_x - E_s}{E_x - E_h}$$

en donde: E_x y E_s son los valores de fem de las disoluciones X y S respectivamente obtenidos al utilizar al electrodo de vidrio

y

E_x y E_h son los valores de fem de las mismas disoluciones obtenidos al utilizar al electrodo de hidrógeno.

En otras palabras, la eficiencia electromotriz mide qué tan cercana se encuentra la cantidad de milivolts/unidad de pH producida por el electrodo de vidrio respecto del valor ideal. En el caso de que la desviación presente una magnitud apreciable, ésta puede corregirse por medio de un control de ajuste de pendiente, cuando el potenciómetro está equipado con este control, o en su defecto por el control de temperatura.

En la determinación de la eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio utilizado en las titulaciones; Primeramente, se preparan por duplicado 3 disoluciones amortiguadoras de pH 2, 3 y 4.5 (ref. 28) respectivamente. En seguida, se midió el pH de cada una de estas disoluciones, encontrándose los siguientes valores: 2.04, 2.03, 3.05, 3.02, 4.52 y 4.52 a 25°C. Finalmente, se calcularon los valores de la eficiencia electromotriz mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ef}} = \frac{7 - \text{pH medido}}{7 - \text{pH conocido}}$$

los resultados obtenidos fueron los siguientes: 0.992, 0.994, 0.987, 0.995, 0.992 y 0.992.

Como el valor promedio de la eficiencia electromotriz fue de 0.992, se consideró innecesario hacer alguna corrección al potenciómetro en cuanto al control de pendiente o temperatura se refiera.

III.4.3.- Reactivos, material y equipo.

Los reactivos, el material químico, así como el equipo, utilizados para realizar la parte experimental se enlistan a continuación.

----- Reactivos.

Acido maleico, reactivo analítico Merck
Acido oxálico, reactivo analítico Baker
Acido sulfúrico, reactivo analítico Baker
Hidróxido de sodio en ampollita, reactivo tritisol Merck
Cloruro de potasio, reactivo analítico Monterrey
Nitrógeno gaseoso, Infra
Solución amortiguadora de pH = 7, Sigma

Agua destilada.

----- Material

Agitador de vidrio

Bureta de vidrio de 50 ml (TEKK)

Celda de vidrio de doble camisa con tapa esmerilada de 5 bocas

Matraces volumétricas de 50 ml y 1000 ml (PYREX)

Nuez para soporte universal

Pinzas para soporte universal

Pipeta volumétrica de 50 ml (PYREX)

Placa

Soporte Universal

Vasos de precipitado de 50 y 100 ml (PYREX)

----- Equipo

Agitador magnético, CORNING PC 353

Baño termostático, MCM Luda C-12 Modelo T-1

Barra magnética

Electrodo de vidrio, CORNING Cat. No. 47 60 22.

Electrodo saturado de calomel, CORNING Cat. No. 47 60 02

Potenciómetro, CORNING modelo 12

Termómetro de 0°C a 100°C, TAYLOR

III.4.4.- Resultados Experimentales.

A continuación se presentan en forma tabulada los pH's medidos en función del volumen de hidróxido de sodio agregado, de cada una de las titulaciones realizadas. En la tabla 28 se encuentran los datos relativos a la titulación del ácido oxálico; en la tabla 29 los datos relativos a la titulación del ácido oxálico en presencia de Cloruro de potasio 1F; en la tabla 30 los relativos a la titulación del ácido maléico en presencia de cloruro de potasio 1F; y en la tabla 31 los datos relativos a la titulación del ácido sulfúrico con presencia de cloruro de potasio 1F.

Resultados experimentales de $\text{pH} = f(v)$ correspondientes a la titulación de 50 ml. de ácido oxálico, de concentración analítica 0.02 F. aproximadamente, con hidróxido de sodio 0.1000 N. ($T = 24.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$).

v(ml)	pH	v(ml)	pH	v(ml)	pH
0.0	1.93	11.0	3.41	20.2	9.43
0.5	1.95	11.5	3.54	20.5	10.08
1.0	1.98	12.0	3.63	21.0	10.70
1.5	2.01	12.5	3.74	21.5	11.01
2.0	2.04	13.0	3.83	22.0	11.18
2.5	2.08	13.5	3.93	22.5	11.32
3.0	2.11	14.0	4.05	23.0	11.43
3.5	2.15	14.5	4.12	23.5	11.51
4.0	2.19	15.0	4.18	24.0	11.57
4.5	2.22	15.5	4.25	24.5	11.63
5.0	2.27	16.0	4.33	25.0	11.68
5.5	2.32	16.5	4.44	25.5	11.72
6.0	2.37	17.0	4.54	26.0	11.76
6.5	2.43	17.5	4.66	26.5	11.80
7.0	2.50	18.0	4.81	27.0	11.84
7.5	2.57	18.5	5.00	27.5	11.87
8.0	2.66	19.0	5.24	28.0	11.90
8.5	2.76	19.2	5.42	28.5	11.93
9.0	2.87	19.4	5.69	29.0	11.95
9.5	3.01	19.6	6.02	29.5	11.97
10.0	3.13	19.8	6.79	30.0	11.99
10.5	3.28	20.0	7.62		

TABLA 28

Resultados experimentales de $\text{pH} = f(v)$ relativos a la titulación de 50 ml. de NaCl oxálico, de concentración analítica 0.02 F. aproximadamente, y en presencia de cloruro de potasio 1.0 F., con hidruído de sodio 0.1000 N. ($T = 24.5^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$).

v(ml)	pH	v(ml)	pH	v(ml)	pH
0.0	1.84	11.0	3.06	20.5	10.63
0.5	1.86	11.5	3.16	21.0	10.97
1.0	1.88	12.0	3.24	21.5	11.13
1.5	1.93	12.5	3.33	22.0	11.26
2.0	1.96	13.0	3.42	22.5	11.36
2.5	1.99	13.5	3.51	23.0	11.43
3.0	2.03	14.0	3.59	23.5	11.50
3.5	2.06	14.5	3.68	24.0	11.56
4.0	2.10	15.0	3.75	24.5	11.61
4.5	2.14	15.5	3.84	25.0	11.65
5.0	2.18	16.0	3.94	25.5	11.59
5.5	2.22	16.5	4.03	26.0	11.72
6.0	2.27	17.0	4.14	26.5	11.75
6.5	2.32	17.5	4.27	27.0	11.78
7.0	2.38	18.2	4.49	27.5	11.81
7.5	2.44	18.6	4.64	28.0	11.84
8.0	2.52	19.0	4.89	28.5	11.86
8.5	2.59	19.2	5.11	29.0	11.88
9.0	2.68	19.4	5.38	19.5	11.91
9.5	2.77	19.6	6.57	30.0	11.93
10.0	2.86	19.8	9.32		
10.5	2.96	20.0	9.90		

TABLA 29

Resultados experimentales de $\text{pH} = f(v)$ correspondientes a la titulación de 50 ml. de ácido málico, de concentración analítica 0.02 F. aproximadamente, y en presencia de cloruro de potasio 1.0 F., con hidróxido de sodio 0.1000 N. ($T = 24.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$).

v(ml.)	pH	v(ml.)	pH	v(ml.)	pH
0.0	2.02	10.0	4.40	20.0	10.60
0.5	2.04	10.5	4.73	20.5	10.95
1.0	2.07	11.0	4.94	21.0	11.13
1.5	2.11	11.5	5.10	21.5	11.29
2.0	2.14	12.0	5.23	22.0	11.39
2.5	2.18	12.5	5.35	22.5	11.46
3.0	2.21	13.0	5.46	23.0	11.53
3.5	2.25	13.5	5.56	23.5	11.58
4.0	2.30	14.0	5.65	24.0	11.63
4.5	2.34	14.5	5.74	24.5	11.68
5.0	2.39	15.0	5.83	25.0	11.72
5.5	2.45	15.5	5.91	25.5	11.76
6.0	2.51	16.0	6.03	26.0	11.79
6.5	2.57	16.5	6.13	26.5	11.82
7.0	2.65	17.0	6.24	27.1	11.85
7.5	2.73	17.5	6.37	27.5	11.87
8.0	2.88	18.0	6.53	28.0	11.89
8.5	3.06	18.5	6.78	28.5	11.92
9.0	3.32	19.0	7.17	29.0	11.94
9.2	3.44	19.2	7.58	29.5	11.96
9.4	3.71	19.4	9.22	30.0	11.98
9.6	3.91	19.6	9.89		
9.8	4.14	19.8	10.46		

TABLA 30

Resultados experimentales de $\text{pH} = f(v)$ relativos a la titulación de 50 ml. de ácido sulfúrico, de concentración analítica 0.02 F. aproximadamente, y en presencia de cloruro de potasio 1.0 F., con hidróxido de sodio 0.1000 N. ($T = 24.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$).

v(ml.)	pH	v(ml.)	pH	v(ml.)	pH
0.0	1.60	11.0	2.06	20.2	10.51
0.5	1.62	11.5	2.09	20.5	10.77
1.0	1.63	12.0	2.12	21.0	11.03
1.5	1.65	12.5	2.16	21.5	11.18
2.0	1.67	13.0	2.19	22.0	11.30
2.5	1.68	13.5	2.23	22.5	11.39
3.0	1.70	14.0	2.28	23.0	11.46
3.5	1.72	14.5	2.32	23.5	11.52
4.0	1.74	15.0	2.37	24.0	11.58
4.5	1.75	15.5	2.43	24.5	11.63
5.0	1.77	16.0	2.49	25.0	11.67
5.5	1.79	16.6	2.58	25.5	11.71
6.0	1.81	17.0	2.65	26.0	11.74
6.5	1.83	17.5	2.74	26.5	11.78
7.0	1.85	18.0	2.88	27.0	11.80
7.5	1.88	18.5	3.06	27.5	11.83
8.0	1.90	19.0	3.34	28.0	11.85
8.5	1.93	19.2	3.60	28.5	11.88
9.0	1.95	19.4	4.27	29.0	11.90
9.5	1.98	19.6	8.44	29.5	11.92
10.0	2.01	19.8	9.66	30.0	11.94
10.5	2.03	20.0	10.26		

TABLA 3i

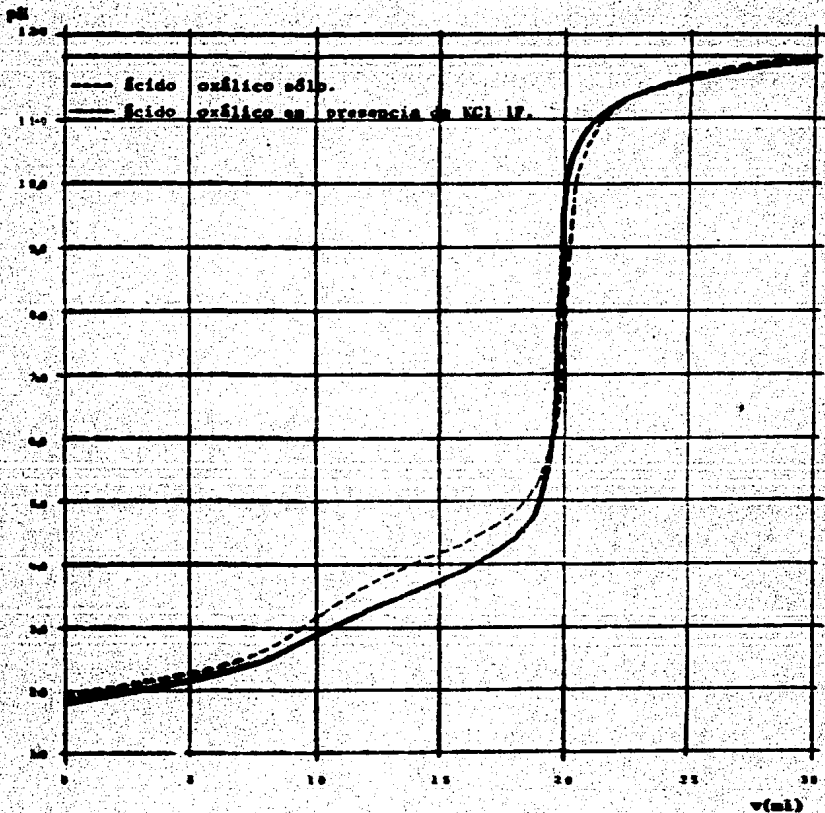
Con los datos de las tablas 28 y 29 se trazan las curvas de la gráfica 35, con los de la tabla 30 la curva de la gráfica 36, con los de la tabla 31 la curva de la gráfica 37. Por último, con los datos de las tablas 29, 30 y 31 se trazan las curvas de la gráfica 38.

En el siguiente apartado se discuten los resultados $\text{pH} = f(v)$ obtenidos en las titulaciones realizadas en forma experimental.

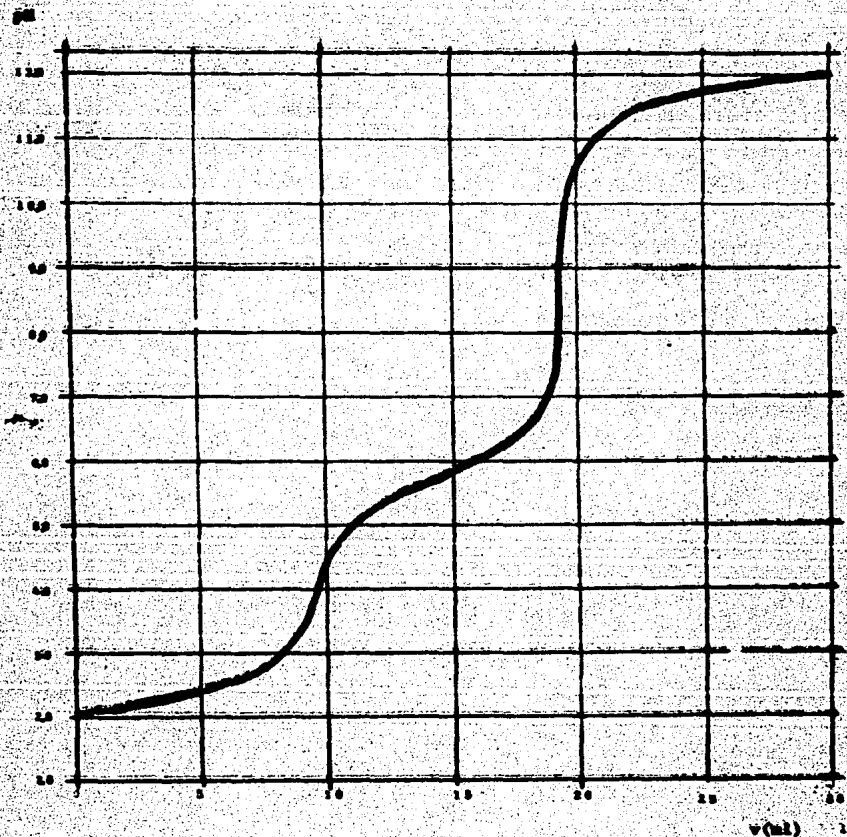
III.4.5.- Discusión de los resultados experimentales con base en el modelo presentado.

En este apartado se hace una breve discusión de los resultados experimentales, obtenidos en las titulaciones por separado de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido maleico con hidróxido de sodio, con base en el modelo de perturbaciones aditivas aplicado a la titulación de un ácido diprótico por una base fuerte. Para ello, se analiza el comportamiento de la curva de titulación experimental de pH en función de v , con la finalidad de conocer en forma cualitativa: las estabildades de las especies involucradas en el proceso de titulación, las cuantitatividades de las reacciones de titulación, así como el grado de interferencia del equilibrio de disociación y del de dismutación sobre la reacción (6 reacciones) de titulación.

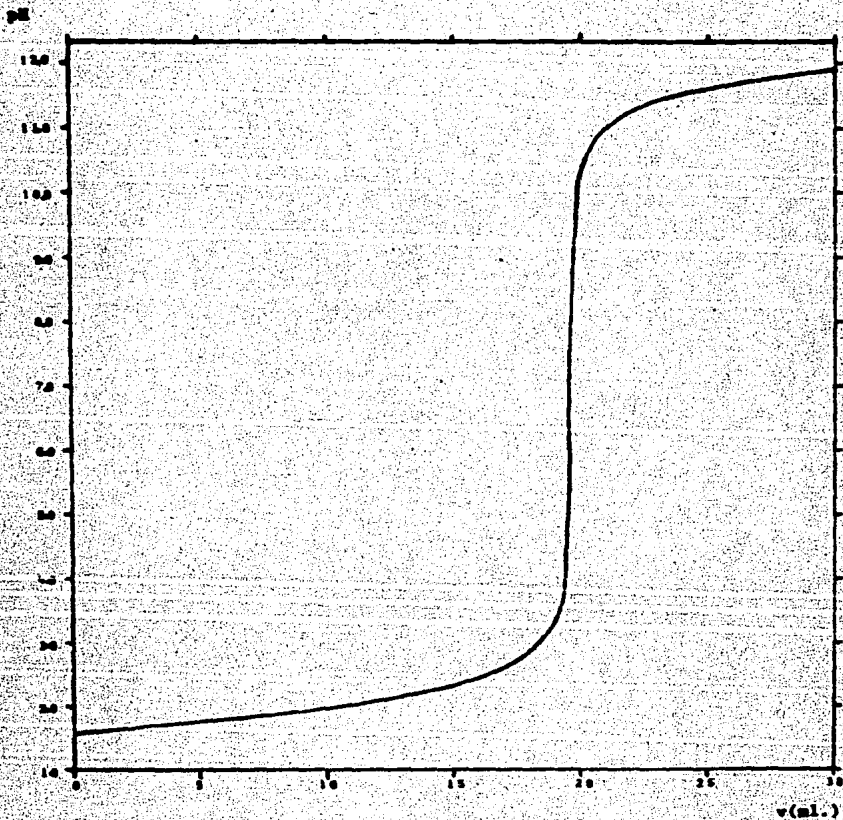
En la gráfica 35 se encuentra la curva de $\text{pH} = f(v)$ relativa a la titulación del ácido oxálico, en presencia de cloruro de potasio (curva continua), con hidróxido de sodio. A partir de esta gráfica se observa que: 1.- el valor inicial de pH es de 1.84 unidad; 2.- existe solamente un punto de equivalencia, el cual presenta un cambio de 6 unidades de pH en la vecindad de 19.8 ml.; 3.- en el intervalo de 0 a 10 ml. el comportamiento de la curva es monolgarítmico, sin embargo, a partir de $v = 8$ ml. la variación de pH con respecto al volumen es más pronunciada que en $0 \leq v < 8$ (ml.); 4.- en el intervalo de 10 a 20 mililitros el comportamiento de la curva es bilogarítmico, encontrándose el punto de inflexión después de los 15 mililitros (y no en $v = 15$ ml.). Con base en lo anterior se puede concluir lo siguiente: el ácido oxálico a esta concentración analítica es semiestable (y no inestable ya que el pH inicial es mayor que 1.70 unidad); el ion oxalato ácido es un anfótero semiestable, aunque por el comportamiento de la curva en $10 < v < 20$ (ml.) está más cerca de la estabilidad que de la inest.



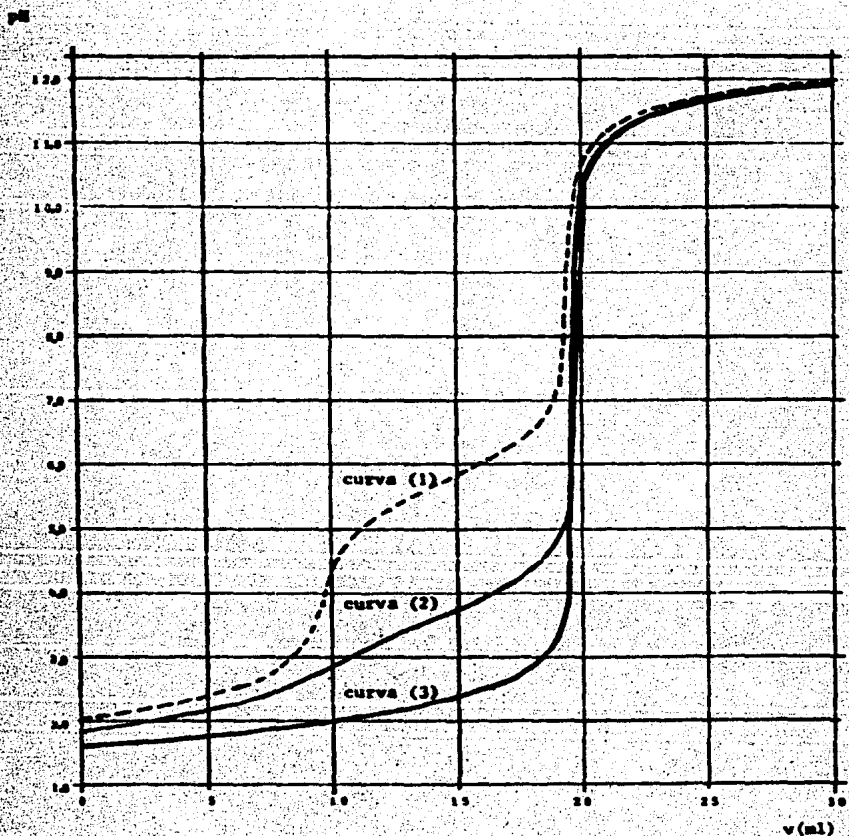
GRÁFICA 35.- Curvas experimentales pH en función de v relativas a la titulación de 50 ml de ácido oxálico (aproximadamente 0.02F.) s/Cl. (curva en líneas punteadas), y en presencia de Cloruro de potasio 1F. (curva en líneas continuas), con hidróxido de sodio 0.1000 N.



GRAFICA 36.- Curva experimental $pH = f(v)$ correspondiente a la titulación de 50ml de ácido málico de concentración 0.02F. aproximadamente, en presencia de cloruro de potasio (F), con hidróxido de sodio 0.1000 N.



GRAFICA 37.- Curva experimental pH en función de v relativa a la titulación de 50 ml. de ácido sulfúrico (aproximadamente 0.02 F.) en presencia de cloruro de potasio 1F., con hidróxido de sodio 0.1000 N.



GRAFICA 38.- Curvas experimentales de, pH en función de v, relativas a las titulaciones de 50 ml de ácido málico (curva 1), de ácido oxálico (curva 2) y de ácido sulfúrico (curva 3), en presencia de cloruro de potasio 1F., con hidróxido de sodio 0.1000 N. La concentración del ácido diprótico es aproximadamente 0.02 F.

tabilidad; por último, el íón oxalato es estable debido al cambio brusco de pH en la vecindad de 19,8 ml.. Esto, permite proponer, entre otros, el siguiente estado de equilibrio: dos reacciones de titulación, la primera relativa a la neutralización del ácido oxálico y la segunda a la neutralización del oxalato ácido; las cuales se encuentran afectadas por dos equilibrios de interferencia, por un lado al de disociación del ácido oxálico, y por el otro, el de dismutación del oxalato ácido. En esta situación la primera reacción es poco cuantitativa (referida a la formación del oxalato ácido) en su punto de equivalencia debido a que el anfolito es semiestable, mientras que la segunda reacción es cuantitativa (referida a la formación del íón oxalato) debido a que el íón oxalato es estable (*).

maleico

Para la titulación del ácido y a partir de la gráfica 36 se observa que: 1.- el pH inicial es de 2.02 unidades; 2.- existen dos puntos de equivalencia, el primero en la vecindad de 9.5 ml. y el segundo en la vecindad de 19 ml.; 3.- en el intervalo de 0 a 9.5 ml. el comportamiento de la curva (a simple vista) es monolوغarítmico; 4.- en el intervalo de 9.5 ml. a 19 ml. el comportamiento de la curva es bilogarıtmico encontrándose el punto de inflexión a la mitad de este intervalo. Debido a esto se concluye lo siguiente: el ácido maleico a esta concentración analítica es semiestable (pero no inestable), el anfolito correspondiente es estable, en tanto que la dibasa también es estable. En esta situación el estado de equilibrio se puede plantear de la siguiente manera: dos reacciones de titulación, la primera relativa a la neutralización del ácido maleico y la segunda relativa a la neutralización del maleato ácido; la primera reacción se encuentra afectada por la disociación del ácido maleico y en el primer punto de equivalencia por el equilibrio de dismutación (**).

Por último, para la titulación del ácido sulfúrico y a partir de la gráfica 37, se puede concluir lo siguiente: el ácido sulfúrico a esta concentración analítica es inestable ya que el pH inicial es menor que 1.70 -- unidad; el sulfato ácido como donador es semiestable y no inestable ya que --

* Es importante hacer notar la similitud que hay entre esta curva y la curva 6 de la gráfica 34.

** Nótese la semejanza entre esta curva y la curva 4 de la gráfica 34.

el pH inicial es mayor que 1.40 unidad; mientras que el ión sulfato es estable (muy débil) debido al cambio brusco de pH en la vecindad del punto de equivalencia. En esta situación se puede plantear el siguiente estado de equilibrio: Una sola reacción química relativa a la neutralización del sulfato ácido, que incluya el efecto de la interferencia causado por la disociación del sulfato ácido y la presencia del ión hidrógeno proveniente de la disociación del ácido sulfúrico (*).

* Nótese la semejanza entre esta curva y la curva 8 de la gráfica 34.

CONCLUSIONES

A continuación, y con base en las ideas desarrolladas en el presente trabajo, se presentan las siguientes conclusiones.

1.- Los fundamentos del modelo de Perturbaciones Aditivas descansan sobre nociones y fenómenos de carácter químico. Por un lado, la noción de estabilidad de una especie y, por otro lado, los fenómenos de: disociación, dismutación, interacción química e interferencia química; a estos fenómenos se les asignan las variables α , γ , ϵ y β respectivamente. Obviamente, los fenómenos químicos mencionados están relacionados con la estabilidad de la especie en cuestión. Cuando el modelo se utiliza en la resolución de algún problema que involucre equilibrios químicos en disolución, el manejo de los conceptos antes mencionados, le permiten a un alumno de nivel licenciatura discernir los factores químicos que importan en la resolución del problema planteado.

2.- Dentro de los fenómenos químicos que fundamentan al modelo, el fenómeno asociado a la interferencia que produce un equilibrio químico sobre otro (el cual se cuantifica por medio de la variable β), es, en esencia, - un aporte totalmente original en el estudio de los equilibrios químicos en disolución.

3.- Los parámetros α , γ , ϵ y β , son las variables necesarias y suficientes para definir el estado de equilibrio de un sistema cualquiera en el que se involucran equilibrios químicos. Además, la concentración al equilibrio de cualquier especie involucrada en el estado del sistema, está expresada por una combinación aditiva de estas variables.

4.- El hecho de que las variables mencionadas en el punto anterior se combinen en forma aditiva en las expresiones del estado de equilibrio de un sistema representa una gran ventaja para la comprensión del modelo, por parte de un alumno de nivel licenciatura.

5.- Los "casos límites", introducidos sistemáticamente en cada uno de los capítulos del presente trabajo, se encuentran relacionados directamente con la noción de equilibrio principal ó predominante; ya que por lo general el estado del sistema, para uno de estos casos, está representado solamente por un equilibrio químico; lo cual significa que uno de los cuatro fenómenos, mencionados en el punto 1, es predominante sobre los otros.

6.- La definición de parámetros relacionados a la estabilidad, a la cuantitatividad y a la interferencia (K/Co , $K_G/4Co^2$, ΔpK , KrC^1 , etc.) permiten discernir muy fácilmente, una vez que los valores límites de estos parámetros se determinan, si en el planteamiento del estado del sistema — basta considerar solamente un equilibrio químico ó es necesario introducir más de uno.

7.- Los casos límites también permiten marcar claramente los intervalos dentro de los cuales se encuentra la respuesta a un problema de un nivel más complejo (estados de sistemas que involucran a más de un equilibrio químico). Por ejemplo, cuando se desea calcular el pH de la disolución de un ácido diprótico en donde la especie H_2A es estable y HA^- es semiestable, se sabe que el valor se encuentra entre los valores de pH de una disolución del ácido diprótico en donde H_2A y HA^- son especies estables y de pH de una disolución del ácido diprótico en donde la especie H_2A es estable y HA^- es inestable...

8.- La aplicación que tiene el modelo en la predicción del comportamiento de las curvas de titulación utilizando simplemente los parámetros de estabilidad de especie, de cuantitatividad de reacción y de interferencia entre equilibrios, quedó demostrada en el capítulo III; pero además, lo contrario también es cierto, esto es, la aplicación del modelo para predecir estabildades de especies, cuantitatividades de reacciones así como la interferencia entre equilibrios, a partir del análisis del comportamiento de una curva de titulación experimental.

9.- La obtención de "nuevas" ecuaciones de pF (consultar el apartado - III.3.21), a partir del modelo, que tienen validez en sistemas amortiguados de intercambio de dos partículas.

10.- Cuando el estado del sistema se encuentra representado por tres equilibrios químicos, los métodos de resolución para determinar las variables α , β , γ y δ , son largos y complejos, incluso con la ayuda de una calculadora programable.

Para terminar, es importante hacer notar que el tema abordado en el presente trabajo, apenas se ha iniciado y dista mucho de estar agotado en sus posibilidades. Por tanto, es necesario llevar a cabo otros trabajos sobre el tema en cuestión, para lograr un desarrollo completo del mismo.

y, conocer así las posibilidades y alcances del modelo. Dentro de los enfoques posibles que pueden presentar estos trabajos se sugieren los siguientes: A).- seguir estudiando los fundamentos del modelo. B).- estudiar la parte matemática relativa al modelo con el fin de desarrollar, entre otras cosas, métodos que simplifiquen la resolución numérica de un problema dado, etcétera. C).- La aplicación del modelo a sistemas reales (*). - D).- Complementar el modelo con otros que ya existen; por ejemplo, desarrollar el apoyo gráfico del modelo mediante los diagramas logarítmicos (ref. 30).

* Existe un trabajo de tesis desarrollado por Gabriel Decelis M. (ref. 29) en la Sección de Química Analítica de la F.E.S. Cuautitlán, bajo la dirección del M. en C. Alberto Rojas Hernández, en el cual las ideas del modelo de Perturbaciones Aditivas, entre otras, son aplicadas.

A N E X O I

En este apartado, y con base en el modelo de Perturbaciones Aditivas, se encuentra el desarrollo algebraico que permite demostrar que el cuadrado de la concentración de la partícula para una mezcla de dos donadores estables - $([P]_M^2)$ es igual a la suma de los cuadrados de las concentraciones de la partícula de cada uno de los donadores sólo $([P]_1^2 + [P]_2^2)$.

Considérese la disolución de la mezcla de los donadores AP y BP. α_1 corresponde al grado de disociación del donador AP en la mezcla, mientras que α_1' es el grado de disociación del mismo donador sólo. De la misma forma, α_2 corresponde al grado de disociación del donador BP en la mezcla, en tanto — que, α_2' es el grado de disociación del mismo donador sólo. La concentración analítica de AP es C_0 y la de BP es zC_0 , en esta situación z corresponde a la relación que hay entre las concentraciones de BP y AP.

Cuando los donadores son estables, y se consideran las disoluciones de los mismos por separado, la concentración de la partícula en cada disolución se expresa de la siguiente manera (consultar la tabla 1, pag. 13):

$$[P]_1 = \alpha_1' C_0 = \sqrt{K_1 C_0} \dots (1), \text{ y, } [P]_2 = z \alpha_2' C_0 = \sqrt{z K_2 C_0} \dots (2)$$

elevado al cuadrado las expresiones (1) y (2), y sumando estos resultados se obtiene:

$$[P]_1^2 + [P]_2^2 = C_0(K_1 + zK_2) \dots (3)$$

Esta expresión corresponde a la suma de los cuadrados de las concentraciones de la partícula de cada uno de los donadores sólo (y estables) en términos de K_1 , K_2 , z y C_0 .

Cuando los donadores son estables, las expresiones de α_1 y α_2 relativas a esta mezcla y en términos de K_1 , K_2 , z y C_0 son (consultar la página 75):

$$\alpha_1 = \frac{\sqrt{K_1/C_0}}{\sqrt{1+zK_2/K_1}} \dots (4) \text{ , y , } \alpha_2 = \frac{\sqrt{K_2/C_0}}{\sqrt{z + K_1/K_2}} \dots (5)$$

Mientras que, la concentración de la partícula en la mezcla es:

$$[P]_M = (\alpha_1 + z\alpha_2)C_0 \dots (6)$$

Elevando al cuadrado la expresión anterior se obtiene:

$$[P]_M^2 = (\alpha_1^2 + 2z\alpha_1\alpha_2 + z^2\alpha_2^2) C_0^2 \dots (7)$$

Al sustituir en la relación (7) los valores de α_1 y α_2 por las relaciones (4) y (5) respectivamente, y al realizar algunas simplificaciones algebraicas se obtiene el siguiente resultado:

$$[P]_M^2 = \left(\frac{K_1^2}{(K_1+zK_2)} + \frac{2zK_1K_2}{(K_1+zK_2)} + \frac{z^2K_2^2}{(K_1+zK_2)} \right) C_0 \dots (8)$$

Nótese que en la relación (8) el numerador corresponde al cuadrado del binomio K_1+zK_2 , el cual, además corresponde al denominador de la misma relación.

es decir:

$$[P]_{\bar{m}}^2 = \frac{(K_1 + zK_2)^2}{(K_1 + zK_2)} C_0 \dots (9)$$

Finalmente, al simplificar la expresión anterior se obtiene:

$$[P]_{\bar{m}}^2 = (K_1 + zK_2) C_0 \dots (10)$$

La expresión (10) es idéntica a la expresión (3), por tanto, se ha de mostrar que: $[P]_{\bar{m}}^2 = [P]_1^2 + [P]_2^2$; relación válida sólo cuando los donadores presentes en la mezcla son estables.

A N E X O II

A continuación se presentan los datos en forma tabulada con los cuales se trazaron las curvas de cada una de las gráficas contenidas en el presente trabajo.

Estos datos se obtuvieron por medio de programas desarrollados en una calculadora Texas Instruments TI 66 Programable.

PARA LA GRAFICA 1.

αz	Log Kd/Co
0.31	-5.00
0.42	-4.75
0.56	-4.50
0.75	-4.25
0.99	-4.00
1.32	-3.75
1.76	-3.50
2.34	-3.25
3.11	-3.00
4.13	-2.75
5.47	-2.50
7.22	-2.25
9.51	-2.00
12.50	-1.75
16.30	-1.50
21.00	-1.25
27.00	-1.00

αz	Log Kd/Co
34.20	-0.75
42.60	-0.50
52.00	-0.25
61.80	0.00
71.40	0.25
79.80	0.50
86.60	0.75
91.60	1.00
94.91	1.25
97.00	1.50
98.30	1.75
99.00	2.00
99.40	2.25
99.70	2.50
99.80	2.75
99.90	3.00

PARA LA GRAFICA 2.

-Log Co	α %							
	pKd=0	pKd=1	pKd=2	pKd=3	pKd=4	pKd=5	pKd=6	pKd=7
0.0	61.0	27.0	9.5	3.1	1.0	0.3	0.1	= 0.0
0.5	79.8	42.6	16.3	5.5	1.8	0.6	0.2	= 0.0
1.0	91.6	61.8	27.0	9.5	3.1	1.0	0.3	0.1
1.5	97.0	79.8	42.6	16.3	5.5	1.8	0.6	0.2
2.0	99.0	91.6	61.8	27.0	9.5	3.1	1.0	0.3
2.5	99.7	97.0	79.8	42.6	16.3	5.5	1.8	0.6
3.0	99.9	99.0	91.6	61.8	27.0	9.5	3.1	1.0
3.5	=100.0	99.7	97.0	79.8	42.6	16.3	5.5	1.8
4.0	=100.0	99.9	99.9	91.6	61.8	27.0	9.5	3.1
4.5	=100.0	=100.0	99.7	97.0	79.8	42.6	16.3	5.5
5.0	=100.0	=100.0	99.9	99.0	91.6	61.8	27.0	9.5
5.5	=100.0	=100.0	=100.0	99.7	97.0	79.8	42.6	16.3
6.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.9	99.0	91.6	61.8	27.0
6.5	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.9	97.0	79.8	42.6
7.0	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.0	91.6	61.8

PARA LA GRAFICA 3.

Log Kdis	2γ Z	Log Kdis	2γ Z
-5.00	0.6	0.25	72.7
-4.75	0.8	0.50	78.0
-4.50	1.1	0.75	82.5
-4.25	1.5	1.00	86.3
-4.00	2.0	1.25	89.4
-3.75	2.6	1.50	91.8
-3.50	3.4	1.75	93.7
-3.25	4.5	2.00	95.2
-3.00	5.9	2.25	96.4
-2.75	7.7	2.50	97.3
-2.50	10.1	2.75	97.9
-2.25	13.0	3.00	98.4
-2.00	16.7	3.25	98.8
-1.75	21.0	3.50	99.1
-1.50	26.2	3.75	99.3
-1.25	32.2	4.00	99.5
-1.00	38.7	4.25	99.6
-0.75	45.7	4.50	99.7
-0.50	52.9	4.75	99.8
-0.25	60.0	5.00	99.8
0.00	66.7		

PARA LA GRAFICA 4.

-Log(K ₁ /Co)	2γZ								
	-Log(K ₂ /Co)								
	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
3.0	66.7	38.7	16.7	5.9	2.0	0.6	0.2	0.1	0.0
3.5	78.0	52.9	26.2	10.1	3.4	1.1	0.4	0.1	0.0
4.0	86.3	66.7	38.7	16.7	5.9	2.0	0.6	0.2	0.1
4.5	91.8	78.0	52.9	26.2	10.1	3.4	1.1	0.4	0.1
5.0	95.2	86.3	66.7	38.7	16.7	5.9	2.0	0.6	0.2
5.5	97.3	91.8	78.0	52.9	26.2	10.1	3.4	1.1	0.4
6.0	98.4	95.2	86.3	66.7	38.7	16.7	5.9	2.0	0.6
6.5	99.1	97.3	91.8	78.0	52.9	26.2	10.1	3.4	1.1
7.0	99.5	98.4	95.2	86.3	66.7	38.7	16.7	5.9	2.0
7.5	99.7	99.1	97.3	91.8	78.0	52.9	26.2	10.1	3.4
8.0	99.8	99.5	98.4	95.2	86.3	66.7	38.7	16.7	5.9
8.5	99.9	99.7	99.1	97.3	91.8	78.0	52.9	26.2	10.1
9.0	99.9	99.8	99.5	98.4	95.2	86.3	66.7	38.7	16.7
9.5	100.0	99.9	99.7	99.1	97.3	91.8	78.0	52.9	26.2
10.0	100.0	99.9	99.8	99.3	98.4	95.2	86.3	66.7	38.7

PARA LA GRAFICA 5.

α	Log (K/Co)	Log(Kg/4Co ²)	Log(Kg/27Co ³)
1	-4.00	-6.00	-8.00
2	-3.39	-5.09	-6.79
3	-3.03	-4.55	-6.08
5	-2.58	-3.88	-5.18
10	-1.95	-2.95	-3.95
15	-1.58	-2.40	-3.22
20	-1.30	-2.00	-2.70
25	-1.08	-1.68	-2.28
30	-0.89	-1.41	-1.94
35	-0.72	-1.18	-1.64
40	-0.57	-0.97	-1.37
45	-0.43	-0.78	-1.13
50	-0.30	-0.60	-0.90
55	-0.17	-0.43	-0.69
60	-0.05	-0.26	-0.49
65	0.08	-0.10	-0.29
70	0.21	0.10	-0.10
75	0.35	0.23	0.10
80	0.50	0.41	0.31
85	0.68	0.61	0.54
90	0.91	0.86	0.82
95	1.26	1.23	1.21
97	1.50	1.48	1.47
98	1.68	1.67	1.66
99	1.99	1.99	1.98

PARA LA GRAFICA 6.

ΔpK	αZ	βZ	$\alpha \frac{Z}{H}$
∞	$\alpha Z = 3.11$	0.00	—
5.00	3.11	0.00	0.01
4.00	3.11	0.00	0.03
3.00	3.11	0.00	0.06
2.00	3.11	0.00	0.14
0.10	3.12	0.01	0.29
0.50	3.14	0.03	0.43
0.29	3.16	0.05	0.50
-0.03	3.21	0.10	0.64
-0.56	3.43	0.30	0.97
-0.84	3.65	0.50	1.19
-1.04	3.89	0.70	1.39
-1.20	4.14	0.90	1.58
-1.27	4.27	1.00	1.67
-1.41	4.53	1.20	1.84
-1.58	4.95	1.50	2.10
-1.71	5.31	1.75	2.32
-1.83	5.69	2.00	2.54
-1.94	6.08	2.25	2.76
-2.04	6.48	2.50	2.98
-2.13	6.89	2.75	3.20
-2.19	7.14	2.90	3.34

ΔpK	αZ	βZ	$\alpha \frac{Z}{H}$
-2.22	7.31	3.00	3.43
-2.26	7.48	3.10	3.52
-2.29	7.65	3.20	3.61
-2.32	7.82	3.30	3.70
-2.36	7.99	3.40	3.80
-2.42	8.14	3.60	3.98
-2.48	8.69	3.80	4.17
-2.54	9.05	4.00	4.35
-2.59	9.41	4.20	4.54
-2.65	9.77	4.40	4.73
-2.70	10.13	4.60	4.91
-2.75	10.50	4.80	5.10
-2.80	10.87	5.00	5.29
-2.85	11.33	5.25	5.55
-2.91	11.79	5.50	5.77
-2.97	12.26	5.75	6.01
-3.02	12.73	6.00	6.25
-3.12	13.68	6.50	6.73
-3.21	14.63	7.00	7.21
-3.30	15.59	7.50	7.70
-3.38	16.55	8.00	8.19

PARA LA GRÁFICA 7.

$$-\log (K_1 / C_0) = 2.0$$

ΔpK	$\alpha\%$	$\beta\%$	$\alpha\beta\%$		ΔpK	$\alpha\%$	$\beta\%$	$\alpha\beta\%$
—	$\alpha_0\% = 9.51$	0.00	—		-2.02	27.13	12.00	13.12
2.00	9.52	0.01	0.63		-2.11	28.91	13.00	14.05
1.30	9.56	0.05	1.08		-2.20	30.72	14.00	14.99
0.99	9.61	0.10	1.36		-2.28	32.53	15.00	15.94
0.49	9.82	0.30	1.99		-2.36	34.37	16.00	16.86
0.25	10.02	0.50	2.38		-2.44	36.23	17.00	17.83
-0.09	10.56	1.00	3.10		-2.51	38.10	18.00	18.86
-0.31	11.12	1.50	3.67		-2.58	39.98	19.00	19.76
-0.48	11.71	2.00	4.17		-2.65	41.87	20.00	20.72
-0.62	12.32	2.50	4.64		-2.72	43.76	21.00	21.69
-0.75	12.95	3.00	5.10		-2.78	45.67	22.00	22.65
-0.86	13.61	3.50	5.54		-2.84	47.58	23.00	23.62
-0.96	14.28	4.00	5.98		-2.95	51.43	25.00	25.58
-1.14	15.69	5.00	6.84		-3.09	56.27	27.50	28.02
-1.30	17.17	6.00	7.71		-3.21	61.13	30.00	30.48
-1.44	18.72	7.00	8.59		-3.33	66.00	32.50	32.92
-1.58	20.32	8.00	9.48		-3.44	70.90	35.00	35.40
-1.70	21.96	9.00	10.38		-3.54	75.81	37.50	37.86
-1.81	23.65	10.00	11.28		-3.64	80.73	40.00	40.32
-1.92	25.37	11.00	12.20					

PARA LA GRAFICA 8.

Log(K ₂ /Co)	cmX	-Log(K ₂ /Co)	cmX
-4.00	0.0	-0.25	30.2
-3.75	0.0	0.00	41.4
-3.50	0.0	0.25	53.6
-3.25	0.0	0.50	65.6
-3.00	0.1	0.75	76.1
-2.75	0.2	1.00	84.4
-2.50	0.3	1.25	90.3
-2.25	0.6	1.50	94.2
-2.00	1.0	1.75	96.6
-1.75	1.7	2.00	98.0
-1.50	3.0	2.25	98.9
-1.25	5.1	2.50	99.4
-1.00	8.4	2.75	99.6
-0.75	13.5	3.00	99.8
-0.50	20.7		

Los datos de la curva punteada corresponden a los de la gráfica uno.

PARA LA GRAFICA 9.

Log(k/Co)	αz						
	Z=0.0	Z=0.3	Z=1.0	Z=3	Z=10	Z=30	Z=100
-4.00	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.75	1.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.50	1.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.25	2.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.00	3.1	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.75	4.1	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
-2.50	5.5	1.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0
-2.25	7.2	1.7	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0
-2.00	9.5	2.9	1.0	0.3	0.1	0.0	0.0
-1.75	12.5	4.8	1.7	0.6	0.2	0.1	0.0
-1.50	16.3	7.7	3.0	1.0	0.3	0.1	0.0
-1.25	21.0	11.8	5.0	1.8	0.6	0.2	0.1
-1.00	27.0	17.4	8.4	3.2	1.0	0.3	0.1
-0.75	34.2	24.6	13.5	5.5	1.7	0.6	0.2
-0.50	42.6	33.3	20.7	9.3	3.0	1.0	0.3
-0.25	52.0	43.4	30.2	15.1	5.3	1.8	0.6
0.00	61.8	54.3	41.4	23.6	9.0	3.2	1.0
0.25	71.4	65.1	53.7	34.7	15.0	5.6	1.7
0.50	79.8	75.0	65.6	47.0	23.6	9.5	3.0
0.75	86.8	83.2	76.1	60.9	35.2	15.7	5.3
1.00	91.6	89.3	84.4	72.8	48.8	25.0	9.1
1.25	94.9	93.5	90.3	82.3	62.6	37.0	15.1
1.50	97.0	96.1	94.2	89.0	74.6	51.0	24.0
1.75	98.3	97.8	96.6	93.4	83.8	64.7	36.0
2.00	99.0	98.7	98.0	96.2	90.1	76.5	50.0
2.25	99.4	99.3	99.0	97.8	94.2	85.2	64.0
2.50	99.7	99.6	99.4	98.7	96.6	91.1	76.0
2.75	99.8	99.8	99.6	99.3	98.0	94.8	84.8
3.00	99.9	99.9	99.8	99.6	98.9	97.0	90.8
3.25	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.4	98.3	94.6
3.50	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	96.6	99.0	97.0
3.75	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.5	98.2
4.00	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	=100.0	99.7	99.0

PARA LA GRAFICA 10.

Z - 1

Log(K ₁ /K ₂)	K ₁ /Co=10 ^{1.5}		K ₁ /Co=10 ^{-1.0}		K ₁ /Co=10 ^{-1.5}		K ₁ /Co=10 ^{-3.0}	
	Z ₀₁	Z ₀₂	Z ₀₁	Z ₀₂	Z ₀₁	Z ₀₂	Z ₀₁	Z ₀₂
5.000	97.03	0.03	61.80	0.00	16.27	0.00	3.11	0.00
4.500	97.00	0.10	61.80	0.00	16.27	0.00	3.11	0.00
4.000	97.00	0.31	61.80	0.005	16.27	0.00	3.11	0.00
3.500	96.99	1.01	61.79	0.05	16.27	0.01	3.11	0.00
3.000	96.93	3.06	61.76	0.16	16.26	0.02	3.11	0.00
2.500	96.77	8.66	61.66	0.51	16.24	0.06	3.10	0.01
2.000	96.41	21.18	61.37	1.56	16.18	0.19	3.10	0.03
1.500	95.82	42.04	60.54	4.63	16.00	0.60	3.06	0.10
1.000	95.14	66.21	58.52	12.36	15.47	1.80	2.97	0.30
0.500	94.63	84.79	54.79	27.71	14.18	4.96	2.71	0.87
0.000	94.37	94.37	50.00	50.00	11.81	11.81	2.21	2.21
-0.500	94.26	98.11	45.26	72.74	8.88	23.56	1.56	4.76
-1.000	94.23	99.39	43.18	88.37	6.34	40.37	0.98	9.57
-1.500	94.22	99.80	42.04	95.82	4.63	60.54	0.60	16.00
-2.000	94.21	99.94	41.62	98.62	3.67	79.23	0.36	26.86
-2.500	94.21	99.99	41.49	99.56	3.23	91.36	0.23	42.52
-3.000	94.21	100	41.44	99.86	3.06	96.93	0.16	61.77
-3.500	94.21	100	41.43	99.95	3.01	98.99	0.12	79.82
-4.000	94.21	100	41.43	100	2.99	99.68	0.11	91.60
-4.500	94.21	100	41.43	100	2.98	99.90	0.10	97.02
-5.000	94.21	100	41.43	100	2.98	99.97	0.10	99.02

PARA LA GRAFICA 11

$$(K_1/Co) = 1.0$$

Log(K ₁ /K ₂)	z = 0.1		z = 1.0		z = 10.0	
	α ₁ %	α ₂ %	α ₁ %	α ₂ %	α ₁ %	α ₂ %
5.00	61.80	0.00	61.80	0.00	61.80	0.00
4.50	61.80	0.00	61.80	0.00	61.79	0.00
4.00	61.80	0.01	61.80	0.02	61.76	0.02
3.50	61.80	0.05	61.79	0.05	61.66	0.05
3.00	61.80	0.16	61.76	0.16	61.37	0.16
2.50	61.79	0.51	61.66	0.51	60.49	0.48
2.00	61.76	1.59	61.37	1.56	58.18	1.37
1.50	61.67	4.84	60.54	4.63	53.21	3.47
1.00	61.43	13.71	58.52	12.36	45.18	7.61
0.50	60.90	33.00	54.79	27.71	35.36	14.75
0.00	60.17	60.17	50.00	50.00	25.95	25.95
-0.50	59.59	82.34	45.26	72.74	18.59	41.93
-1.00	59.29	93.58	43.18	88.37	13.73	61.43
-1.50	59.18	97.86	42.04	95.82	11.02	79.66
-2.00	59.14	99.31	41.62	98.62	9.76	91.54
-2.50	59.13	99.78	41.49	99.56	9.27	97.00
-3.00	59.13	99.93	41.44	99.86	9.10	99.01
-3.50	59.13	100.00	41.43	99.95	9.04	99.68
-4.00	59.13	100.00	41.43	100.00	9.02	99.90
-4.50	59.13	100.00	41.43	100.00	9.02	99.99
-5.00	59.13	100.00	41.43	100.00	9.02	99.99

PARA LA GRAFICA 12.

Log Co	X _a	X _a	Log α	Log α _s
0.0	27.0	0.0	-0.57	-13.43
1.0	61.8	0.0	-0.21	-11.80
2.0	91.6	0.0	-0.04	- 9.96
3.0	99.0	0.0	-0.04	- 8.00
4.0	99.9	0.0	0.00	- 6.00
5.0	100.0	0.0	0.00	- 4.00
6.0	100.0	3.0	0.00	- 2.00
6.5	100.0	9.1	0.00	- 0.20
7.0	100.0	61.8	0.00	- 0.27
7.5	100.0	270.2	0.00	0.43
8.0	100.0	951.2	0.00	0.98
9.0	100.0	9950.1	0.00	2.00

pKsol=14
pK = 1

LogCo	X _a	X _a	Log α	Log α _s
0.0	0.1	0.0	-2.00	-12.00
1.0	3.1	0.0	-1.51	-10.99
2.0	9.3	0.0	-1.02	- 8.98
3.0	27.0	0.0	-0.57	- 7.43
4.0	61.8	0.0	-0.21	- 5.79
5.0	91.6	0.0	-0.04	- 4.00
6.0	99.0	0.0	0.00	- 2.00
6.5	99.9	9.1	0.00	- 1.03
7.0	100.0	61.8	0.00	- 0.21
7.5	100.0	270.2	0.00	0.43
8.0	100.0	951.2	0.00	0.98
9.0	100.0	9950.1	0.00	1.98

pKsol=14
pK = 5

LogCo	X _a	X _a	Log α	Log α _s
0.0	0.0	0.0	-3.5	-10.50
1.0	0.0	0.0	-3.0	- 9.00
2.0	0.0	0.0	-2.5	- 7.30
3.0	0.0	0.0	-2.00	- 6.00
4.0	3.1	0.0	-1.50	- 4.49
5.0	9.5	0.1	-1.02	- 2.98
6.0	25.6	3.4	-0.56	- 1.46
6.5	36.6	18.2	-0.44	- 0.74
7.0	44.5	80.2	-0.35	- 0.09
7.5	48.1	293.1	-0.32	0.47
8.0	49.3	975.6	-0.31	1.00
9.0	49.9	9975.0	-0.30	2.00

pKsol=14
pK = 7

PARA LA GRAFICA 13.

LogCo	X a	X a _s	Log a	Log a _s
0.0	0.1	0.0	-2.00	-12.00
1.0	3.1	0.0	-1.51	-10.99
2.0	9.5	0.0	-1.02	- 8.98
3.0	27.0	0.0	-0.57	- 7.43
4.0	61.8	0.0	-0.21	- 5.79
5.0	91.6	0.0	-0.04	- 4.00
6.0	99.0	0.0	0.00	- 2.00
6.5	99.6	9.1	0.00	- 1.03
7.0	100.0	61.8	0.00	- 0.21
7.5	100.0	270.2	0.00	0.43
8.0	100.0	951.2	0.00	0.98
9.0	100.0	9950.1	0.00	1.98

pK = 4
pKsolv = 14

LogCo	Zn	X a _s	Log a	Log a _s
0.0	1.0	0.0	-2.00	-9.00
1.0	3.1	0.0	-1.50	-7.49
2.0	9.5	0.0	-1.02	-5.98
3.0	27.0	0.0	-0.57	-4.43
4.0	61.7	0.2	-0.21	-2.79
5.0	90.8	9.9	-0.04	-1.00
5.5	95.2	53.1	-0.02	-0.20
6.0	96.4	271.7	-0.01	0.43
7.0	96.9	3114.2	-0.01	1.49
8.0	96.9	31574.3	-0.01	2.50
9.0	96.9	316179.3	-0.01	3.50

pK=4
pKsolv=11

LogCo	X a	X a _s	Log a	Log a _s
0.0	0.1	0.0	-2.00	-6.00
1.0	3.1	0.0	-1.50	-4.49
2.0	9.5	0.1	-1.02	-2.98
3.0	25.6	3.4	-0.60	-1.46
3.5	36.6	18.2	-0.44	-0.74
4.0	44.5	80.2	-0.35	-0.96
4.5	48.1	293.0	-0.32	0.47
5.0	49.4	975.6	-0.31	1.00
6.0	50.0	9975.0	-0.30	2.00
7.0	50.0	99975.0	-0.30	3.00
8.0	50.0	999975.0	-0.30	4.00
9.0	50.0	9999975.0	-0.30	5.00

pK = 4
pKsolv = 8

PARA LA GRAFICA 14.

ΔpK	eK	$cinK$
4.0	0.99	99.01
3.5	1.75	98.25
3.0	3.06	96.93
2.5	5.32	94.68
2.0	9.09	90.91
1.5	15.10	84.90
1.0	24.02	75.97
0.5	36.00	64.01
0.0	50.00	50.00
-0.5	64.01	36.00
-1.0	75.97	24.02
-1.5	84.90	15.10
-2.0	90.91	9.09
-2.5	94.68	5.32
-3.0	96.93	3.06
-3.5	98.25	1.75
-4.0	99.01	0.99

PARA LA GRAFICA 15

ΔpR	$c\%$			
	$\varepsilon = 0.1$	$\varepsilon = 0.3$	$\varepsilon = 0.7$	$\varepsilon = 1.0$
4.0	0.00	0.00	0.02	0.99
3.5	0.00	0.00	0.05	1.75
3.0	0.00	0.01	0.16	3.06
2.5	0.00	0.04	0.50	5.32
2.0	0.01	0.13	1.49	9.09
1.5	0.03	0.39	4.04	15.10
1.0	0.11	1.17	9.35	24.02
0.5	0.33	3.12	17.91	36.00
0.0	0.91	6.92	28.82	50.00
-0.5	2.13	12.19	40.15	64.01
-1.0	3.93	17.59	50.00	75.97
-1.5	5.80	22.00	57.40	84.90
-2.0	7.33	25.11	62.41	90.91
-2.5	8.38	27.11	65.55	94.68
-3.0	9.05	28.33	67.44	96.93
-3.5	9.45	29.05	68.54	98.25
-4.0	9.69	29.46	69.17	99.01

PARA LA GRAFICA 16

ΔpK	cZ			
	$z = 1.0$	$z = 3.0$	$z = 10.0$	$z = 50.0$
4.0	0.99	0.00	0.00	0.00
3.5	1.75	0.01	0.00	0.00
3.0	3.06	0.05	0.01	0.00
2.5	5.32	0.16	0.03	0.01
2.0	9.09	0.49	0.11	0.02
1.5	15.10	1.52	0.35	0.06
1.0	24.02	4.46	1.08	0.20
0.5	36.00	11.66	3.27	0.64
0.0	50.00	25.00	9.09	1.96
-0.5	64.01	42.73	21.27	5.73
-1.0	75.97	60.36	39.27	14.78
-1.5	84.90	74.56	58.06	30.75
-2.0	90.91	84.49	73.29	50.17
-2.5	94.68	90.86	83.85	67.45
-3.0	96.93	94.72	90.53	80.03
-3.5	98.25	96.98	94.55	88.20
-4.0	99.01	98.29	96.89	93.18

PARA LA GRAFICA 17

$$z = 0.5$$

$pK_{3/2}$	$pK_{3/1} = 1.50$			$pK_{3/1} = 3.00$			$pK_{3/1} = 4.50$		
	$pK_{3/1}$	βX	ϵX	$pK_{3/2}$	βX	ϵX	$pK_{3/2}$	βX	ϵX
-0.00	1.50	24.74	0.51	3.00	24.98	0.02	4.50	25.00	0.00
-0.25	1.25	19.38	0.67	2.75	19.66	0.02	4.25	19.67	0.00
-0.50	1.00	14.41	0.83	2.50	14.70	0.03	4.00	14.71	0.00
-0.75	0.75	10.15	0.98	2.25	10.42	0.03	3.75	10.43	0.00
-1.00	0.50	6.78	1.12	2.00	7.00	0.04	3.50	7.01	0.00
-1.25	0.25	4.31	1.23	1.75	4.48	0.04	3.25	4.49	0.00
-1.50	0.00	2.63	1.31	1.50	2.75	0.04	3.00	2.75	0.00
-1.75				1.25	1.63	0.05	2.75	1.64	0.00
-2.00				1.00	0.95	0.05	2.50	0.95	0.00
-2.25				0.75	0.55	0.05	2.25	0.55	0.00
-2.50				0.50	0.31	0.05	2.00	0.31	0.00
-2.75				0.25	0.18	0.05	1.75	0.18	0.00
-3.00				0.00	0.10	0.05	1.50	0.10	0.00
-3.25							1.25	0.06	0.00
-3.50							1.00	0.03	0.00
-3.75							0.75	0.02	0.00
-4.00							0.50	0.01	0.00
-4.25							0.25	0.01	0.00
-4.50							0.00	0.00	0.00

PARA LA GRAFICA 18

$z = 0.5$

$pK_{1/2}$	$pK_{3/1} = 1.50$			$pK_{3/1} = 3.00$			$pK_{3/1} = 4.50$		
	$pK_{3/2}$	$\text{Log } \beta$	$\text{Log } \epsilon$	$pK_{3/2}$	$\text{Log } \beta$	$\text{Log } \epsilon$	$pK_{3/2}$	$\text{Log } \beta$	$\text{Log } \epsilon$
-0.00	1.50	-0.606	-2.289	3.00	-0.602	-3.779	4.50	-0.602	-5.278
-0.25	1.25	-0.710	-2.175	2.75	-0.706	-3.662	4.25	-0.706	-5.162
-0.50	1.00	-0.841	-2.082	2.50	-0.833	-3.565	4.00	-0.832	-5.064
-0.75	0.75	-0.993	-2.006	2.25	-0.982	-3.486	3.75	-0.982	-4.985
-1.00	0.50	-1.169	-1.949	2.00	-1.155	-3.424	3.50	-1.154	-4.924
-1.25	0.25	-1.366	-1.908	1.75	-1.349	-3.380	3.25	-1.348	-4.879
-1.50	0.00	*1.580	-1.881	1.50	-1.561	-3.350	3.00	-1.560	-4.849
-1.75				1.25	-1.786	-3.331	2.75	-1.786	-4.829
-2.00				1.00	-2.021	-3.319	2.50	-2.021	-4.818
-2.25				0.75	-2.263	-3.312	2.25	-2.262	-4.818
-2.50				0.50	-2.508	-3.308	2.00	-2.507	-4.806
-2.75				0.25	-2.755	-3.305	1.75	-2.754	-4.804
-3.00				0.00	-3.003	-3.304	1.50	-3.002	-4.803
-3.25							1.25	-3.251	-4.802
-3.50							1.00	-3.501	-4.802
-3.75							0.75	-3.750	-4.801
-4.00							0.50	-4.000	-4.801
-4.25							0.25	-4.250	-4.801
-4.50							0.00	-4.500	-4.801

PARA LA GRAFICA 19

$pK_{1/2}$	$pK_{2/1} = 1.50$		$pK_{2/1} = 3.00$		$pK_{2/1} = 4.50$	
	$pK_{2/2}$	$\text{Log}(c+\beta)$	$pK_{2/2}$	$\text{Log}(c+\beta)$	$pK_{2/2}$	$\text{Log}(c+\beta)$
-0.00	1.50	-0.598	3.00	-0.602	4.50	-0.602
-0.25	1.25	-0.698	2.75	-0.706	4.25	-0.706
-0.50	1.00	-0.817	2.50	-0.832	4.00	-0.832
-0.75	0.75	-0.953	2.25	-0.981	3.75	-0.982
-1.00	0.50	-1.102	2.00	-1.152	3.50	-1.154
-1.25	0.25	-1.256	1.75	-1.345	3.25	-1.348
-1.50	0.00	-1.404	1.50	-1.554	3.00	-1.560
-1.75			1.25	-1.774	2.75	-1.785
-2.00			1.00	-2.000	2.50	-2.020
-2.25			0.75	-2.226	2.25	-2.261
-2.50			0.50	-2.444	2.00	-2.505
-2.75			0.25	-2.647	1.75	-2.750
-3.00			0.00	-2.827	1.50	-2.995
-3.25					1.25	-3.239
-3.50					1.00	-3.479
-3.75					0.75	-3.713
-4.00					0.50	-3.936
-4.25					0.25	-4.142
-4.50					0.00	-4.324

PARA LA GRAFICA 20

$$z = 1.0$$

$pK_{1/2}$	$pK_{3/1} = 1.50$			$pK_{3/1} = 3.00$			$pK_{3/1} = 4.50$		
	$pK_{3/2}$	βZ	ϵZ	$pK_{3/2}$	βZ	ϵZ	$pK_{3/2}$	βZ	ϵZ
0.00	1.50	48.55	2.90	3.00	49.95	0.10	4.50	50.00	0.00
-0.25	1.25	40.98	3.76	2.75	42.78	0.13	4.25	42.85	0.00
-0.50	1.00	33.62	4.82	2.50	35.90	0.18	4.00	36.00	0.00
-0.75	0.75	26.71	6.08	2.25	29.54	0.23	3.75	29.66	0.01
-1.00	0.50	20.46	7.52	2.00	23.87	0.31	3.50	24.02	0.01
-1.25	0.25	15.04	9.06	1.75	18.96	0.41	3.25	19.16	0.01
-1.50	0.00	10.56	10.56	1.50	14.82	0.55	3.00	15.09	0.02
-1.75				1.25	11.41	0.72	2.75	11.75	0.02
-2.00				1.00	8.63	0.94	2.50	9.07	0.03
-2.25				0.75	6.40	1.20	2.25	6.95	0.04
-2.50				0.50	4.62	1.51	2.00	5.30	0.05
-2.75				0.25	3.22	1.84	1.75	4.01	0.07
-3.00				0.00	2.16	2.16	1.50	3.02	0.10
-3.25							1.25	2.25	0.13
-3.50							1.00	1.66	0.17
-3.75							0.75	1.21	0.22
-4.00							0.50	0.86	0.27
-4.25							0.25	0.59	0.33
-4.50							0.00	0.39	0.39

PARA LA GRAFICA 21.

$z = 1.0$

$pK_1/2$	$pK_2/1 = 1.50$			$pK_2/1 = 3.00$			$pK_2/1 = 4.50$		
	$pK_2/2$	Log β	Log c	$pK_2/2$	Log β	Log c	$pK_2/2$	Log β	Log c
0.00	1.50	-0.314	-1.538	3.00	-0.301	-3.001	4.50	-0.301	-4.500
-0.25	1.25	-0.387	-1.425	2.75	-0.369	-2.887	4.25	-0.368	-4.375
-0.50	1.00	-0.473	-1.317	2.50	-0.445	-2.752	4.00	-0.444	-4.250
-0.75	0.75	-0.573	-1.216	2.25	-0.529	-2.628	3.75	-0.528	-4.125
-1.00	0.50	-0.689	-1.123	2.00	-0.622	-2.505	3.50	-0.619	-4.000
-1.25	0.25	-0.823	-1.043	1.75	-0.722	-2.383	3.25	-0.717	-3.875
-1.50	0.00	-0.976	-0.976	1.50	-0.829	-2.261	3.00	-0.821	-3.750
-1.75				1.25	-0.943	-2.143	2.75	-0.930	-3.626
-2.00				1.00	-1.064	-2.029	2.50	-1.042	-3.501
-2.25				0.75	-1.194	-1.920	2.25	-1.158	-3.376
-2.50				0.50	-1.335	-1.821	2.00	-1.276	-3.253
-2.75				0.25	-1.491	-1.735	1.75	-1.397	-3.129
-3.00				0.00	-1.665	-1.665	1.50	-1.520	-3.008
-3.25							1.25	-1.647	-2.888
-3.50							1.00	-1.779	-2.772
-3.75							0.75	-1.917	-2.662
-4.00							0.50	-2.064	-2.562
-4.25							0.25	-2.225	-2.474
-4.50							0.00	-2.403	-2.403

PARA LA GRAFICA 22

$$z = 1.0$$

pk _{1/2}	pk _{3/1} = 1.50		pk _{3/1} = 3.00		pk _{3/1} = 4.50	
	pk _{3/2}	Log (c+β)	pk _{3/2}	Log (c + β)	pk _{3/2}	Log (c + β)
0.00	1.50	-0.289	3.00	-0.300	4.50	-0.301
-0.25	1.25	-0.349	2.75	-0.367	4.25	-0.368
-0.50	1.00	-0.415	2.50	-0.443	4.00	-0.444
-0.75	0.75	-0.484	2.25	-0.526	3.75	-0.528
-1.00	0.50	-0.553	2.00	-0.616	3.50	-0.619
-1.25	0.25	-0.618	1.75	-0.713	3.25	-0.717
-1.50	0.00	-0.675	1.50	-0.813	3.00	-0.821
-1.75			1.25	-0.916	2.75	-0.929
-2.00			1.00	-1.019	2.50	-1.041
-2.25			0.75	-1.119	2.25	-1.155
-2.50			0.50	-1.213	2.00	-1.271
-2.75			0.25	-1.295	1.75	-1.389
-3.00			0.00	-1.364	1.50	-1.506
-3.25					1.25	-1.623
-3.50					1.00	-1.737
-3.75					0.75	-1.845
-4.00					0.50	-2.944
-4.25					0.25	-2.031
-4.50					0.00	-2.102

PARA LA GRAFICA 23.

V(ml)	pH
0.0	1.40
0.5	1.41
1.0	1.43
1.5	1.44
2.0	1.46
2.5	1.48
3.0	1.49
3.5	1.51
4.0	1.53
4.5	1.55
5.0	1.56
5.5	1.58
6.0	1.60
6.5	1.62
7.0	1.64
7.5	1.66
8.0	1.68
8.5	1.71
9.0	1.73
9.5	1.75
10.0	1.78
10.5	1.80
11.0	1.83

V(ml)	pH
11.5	1.86
12.0	1.89
12.5	1.92
13.0	1.95
13.5	1.99
14.0	2.03
14.5	2.07
15.0	2.11
15.5	2.16
16.0	2.22
16.5	2.28
17.0	2.35
17.5	2.43
18.0	2.53
18.5	2.66
19.0	2.84
19.2	2.94
19.4	3.06
19.6	3.24
19.8	3.54
20.0	7.00
20.2	10.45
20.4	10.75

V(ml)	pH
20.6	10.93
20.8	11.05
21.0	11.15
21.5	11.32
22.0	11.44
22.5	11.54
23.0	11.61
23.5	11.68
24.0	11.73
24.5	11.78
25.0	11.82
25.5	11.86
26.0	11.90
26.5	11.93
27.0	11.96
27.5	11.98
28.0	12.01
28.5	12.03
29.0	12.06
29.5	12.08
30.0	12.10

PARA LA GRAFICA 24

V(ml)	pH	
	pK _{G1}	pK _{G2}
0.0	3.40	5.80
0.5	3.60	7.19
1.0	3.76	7.36
1.5	3.85	7.45
2.0	3.92	7.52
2.5	3.98	7.58
3.0	4.02	7.62
3.5	4.06	7.66
4.0	4.10	7.70
4.5	4.13	7.73
5.0	4.16	7.76
5.5	4.19	7.79
6.0	4.22	7.82
6.5	4.24	7.84
7.0	4.26	7.86
7.5	4.29	7.89
8.0	4.31	7.91
8.5	4.33	7.93
9.0	4.36	7.96
9.5	4.38	7.98
10.0	4.40	8.00
10.5	4.42	8.02
11.0	4.44	8.04

V(ml)	pH	
	pK _{G1}	pK _{G2}
11.5	4.46	8.06
12.0	4.49	8.09
12.5	4.51	8.11
13.0	4.53	8.13
13.5	4.56	8.16
14.0	4.58	8.18
14.5	4.61	8.21
15.0	6.64	8.24
15.5	4.67	8.27
16.0	4.70	8.30
16.5	4.74	8.34
17.0	4.78	8.38
17.5	4.82	8.42
18.0	4.88	8.48
18.5	4.94	8.54
19.0	5.04	8.64
19.2	5.09	8.69
19.4	5.15	8.75
19.6	5.24	8.84
19.8	5.40	9.00
20.0	7.17	9.48
20.2	10.45	10.45
20.4	10.75	10.75

v(ml)	pH	
	pK _{G1}	pK _{G2}
20.6	10.93	10.93
20.8	11.05	11.05
21.0	11.15	11.15
21.5	11.32	11.32
22.0	11.44	11.44
22.5	11.54	11.54
23.0	11.61	11.61
23.5	11.68	11.68
24.0	11.73	11.73
24.5	11.78	11.78
25.0	11.82	11.82
25.5	11.86	11.86
26.0	11.90	11.90
26.5	11.93	11.93
27.0	11.96	11.96
27.5	11.98	11.98
28.0	12.01	12.01
28.5	12.03	12.03
29.0	12.06	12.06
29.5	12.08	12.08
30.0	12.10	12.10

pK_{G1} = 8.8 ; pK_{G2} = 16.0

PARA LA GRAFICA 25

v(ml.)	αX			
	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4
0.0	80.00	50.00	20.00	3.00
0.5	78.43	49.00	19.19	2.36
1.0	76.85	48.01	18.44	1.96
1.5	75.24	47.03	17.73	1.70
2.0	73.63	46.05	17.07	1.52
2.5	71.99	45.07	16.45	1.38
3.0	70.33	44.09	15.86	1.27
3.5	68.65	43.12	15.31	1.18
4.0	66.95	42.14	14.79	1.10
4.5	65.23	41.17	14.29	1.04
5.0	63.49	40.19	13.81	0.98
5.5	61.72	39.21	13.35	0.93
6.0	59.94	38.22	12.92	0.88
6.5	58.13	37.23	12.49	0.84
7.0	56.30	36.23	12.08	0.80
7.5	54.45	35.22	11.69	0.77
8.0	52.57	34.20	11.30	0.74
8.5	50.67	33.17	10.92	0.71
9.0	48.75	32.13	10.55	0.68
9.5	46.80	31.07	10.19	0.65
10.0	44.83	30.00	9.82	0.62
10.5	42.83	28.91	9.48	0.60
11.0	40.81	27.80	9.12	0.58

v(ml.)	αX			
	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4
11.5	38.76	26.67	8.77	0.55
12.0	36.69	25.52	8.42	0.53
12.5	34.59	24.33	8.07	0.50
13.0	32.47	23.12	7.72	0.48
13.5	30.32	21.88	7.36	0.46
14.0	28.15	20.61	7.00	0.44
14.5	25.94	19.29	6.62	0.41
15.0	23.72	17.93	6.24	0.39
15.5	21.46	16.52	5.85	0.37
16.0	19.18	15.05	5.45	0.34
16.5	16.87	13.53	5.02	0.32
17.0	14.54	11.93	4.57	0.29
17.5	12.18	10.25	4.09	0.27
18.0	9.80	8.47	3.57	0.24
18.5	7.39	6.58	2.98	0.20
19.0	4.95	4.56	2.30	0.16
19.2	3.97	3.71	1.98	0.15
19.4	2.98	2.83	1.63	0.12
19.6	1.99	1.92	1.23	0.10
19.8	1.00	0.98	0.72	0.07
20.0	0.00	0.00	0.00	0.00
-	-	-	-	-
30.0	0.00	0.00	0.00	0.00

sistema 1.- $pK_{AG} = 2.39$; sistema 2.- $pK_{AG} = 3.40$; sistema 3.- $pK_{AG} = 4.80$; sistema 4.- $pK_{AG} = 7.35$.

PARA LA GRAFICA 26

v (ml)	pH			
	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4
0.0	1.49	1.70	2.10	2.92
0.5	1.51	1.71	2.12	3.03
1.0	1.52	1.72	2.14	3.11
1.5	1.53	1.74	2.16	3.18
2.0	1.55	1.75	2.18	3.23
2.5	1.56	1.76	2.20	3.28
3.0	1.58	1.78	2.22	3.32
3.5	1.59	1.79	2.24	3.36
4.0	1.61	1.81	2.26	3.39
4.5	1.62	1.82	2.28	3.42
5.0	1.64	1.83	2.30	3.45
5.5	1.65	1.85	2.32	3.47
6.0	1.67	1.86	2.34	3.50
6.5	1.69	1.88	2.35	3.52
7.0	1.70	1.90	2.37	3.55
7.5	1.72	1.91	2.39	3.57
8.0	1.74	1.93	2.41	3.59
8.5	1.76	1.94	2.43	3.62
9.0	1.78	1.96	2.45	3.64
9.5	1.80	1.98	2.46	3.66
10.0	1.82	2.00	2.48	3.68
10.5	1.85	2.02	2.50	3.70
11.0	1.87	2.04	2.52	3.72

v (ml)	pH			
	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4
11.5	1.90	2.06	2.54	3.75
12.0	1.93	2.08	2.57	3.77
12.5	1.96	2.11	2.59	3.79
13.0	1.99	2.13	2.61	3.81
13.5	2.02	2.16	2.63	3.84
14.0	2.06	2.19	2.66	3.86
14.5	2.09	2.22	2.69	3.89
15.0	2.14	2.26	2.72	3.92
15.5	2.18	2.30	2.75	3.95
16.0	2.24	2.34	2.78	3.98
16.5	2.29	2.39	2.82	4.02
17.0	2.36	2.45	2.86	4.06
17.5	2.44	2.52	2.92	4.10
18.0	2.54	2.60	2.98	4.16
18.5	2.67	2.72	3.06	4.23
19.0	2.84	2.88	3.18	4.32
19.2	2.94	2.97	3.24	4.37
19.4	3.07	3.09	3.33	4.44
19.6	3.24	3.26	3.45	4.53
19.8	3.54	3.55	3.68	4.69
20.0	7.00	7.00	7.00	7.01
20.2	10.45	10.45	10.45	10.45
20.4	10.75	10.75	10.75	10.75

v (ml)	pH			
	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4
20.6	10.93	10.93	10.93	10.93
20.8	11.05	11.05	11.05	11.05
21.0	11.15	11.15	11.15	11.15
21.5	11.32	11.32	11.32	11.32
22.0	11.44	11.44	11.44	11.44
22.5	11.54	11.54	11.54	11.54
23.0	11.61	11.61	11.61	11.61
23.5	11.68	11.68	11.68	11.68
24.0	11.73	11.73	11.73	11.73
24.5	11.78	11.78	11.78	11.78
25.0	11.82	11.82	11.82	11.82
25.5	11.86	11.86	11.86	11.86
26.0	11.90	11.90	11.90	11.90
26.5	11.93	11.93	11.93	11.93
27.0	11.96	11.96	11.96	11.96
27.5	11.98	11.98	11.98	11.98
28.0	12.01	12.01	12.01	12.01
28.5	12.03	12.03	12.03	12.03
29.0	12.06	12.06	12.06	12.06
29.5	12.08	12.08	12.08	12.08
30.0	12.10	12.10	12.10	12.10

sistema 1.- pKAG = 2.39; sistema 2.- pKAG = 3.40; sistema 3.- pKAG = 4.80; sistema 4.- pKAG = 7.35.
 Los datos de la curva punteada inferior corresponden a los de la gráfica 23.
 Los datos de la curva punteada superior corresponden a los de la gráfica 24.

PARA LA GRÁFICA 27.

V(ml)	pH		V(ml)	pH		V(ml)	pH
0.0	3.35		10.4	7.22		20.2	10.45
0.5	3.72		10.6	7.40		20.4	10.75
1.0	4.05		10.8	7.54		20.6	10.93
1.5	4.25		11.0	7.65		20.8	11.05
2.0	4.40		11.5	7.85		21.0	11.15
2.5	4.52		12.0	8.00		21.5	11.32
3.0	4.63		12.5	8.12		22.0	11.44
3.5	4.73		13.0	8.23		22.5	11.54
4.0	4.82		13.5	8.33		23.0	11.61
4.5	4.91		14.0	8.42		23.5	11.68
5.0	5.00		14.5	8.51		24.0	11.73
5.5	5.09		15.0	8.60		24.5	11.78
6.0	5.18		15.5	8.69		25.0	11.82
6.5	5.27		16.0	8.78		25.5	11.86
7.0	5.37		16.5	8.87		26.0	11.90
7.5	5.48		17.0	8.97		26.5	11.93
8.0	5.60		17.5	9.08		27.0	11.96
8.5	5.75		18.0	9.20		27.5	11.98
9.0	5.95		18.5	9.35		28.0	12.01
9.2	6.06		19.0	9.55		28.5	12.03
9.4	6.19		19.2	9.66		29.0	12.06
9.6	6.38		19.4	9.80		29.5	12.08
9.8	6.69		19.6	9.96		30.0	12.10
10.0	6.80		19.8	10.29			
10.2	6.91		20.0	10.38			

PARA LA GRAFICA 28.

Sistema 2: $pK_{A1} < 0.19$; $pK_{A2} = 6.0$

Sistema 1: $pK_{A1} < 0.19$; $pK_{A2} = 7.5$

V(ml)	pH sistema 2	pH sistema 1
0.0	1.70	1.70
0.5	1.72	1.72
1.0	1.75	1.75
1.5	1.7b	1.78
2.0	1.81	1.81
2.5	1.84	1.84
3.0	1.88	1.88
3.5	1.91	1.91
4.0	1.95	1.95
4.5	2.00	2.00
5.0	2.04	2.04
5.5	2.09	2.09
6.0	2.15	2.15
6.5	2.21	2.21
7.0	2.28	2.28
7.5	2.36	2.36
8.0	2.46	2.46
8.5	2.59	2.59
9.0	2.77	2.77
9.2	2.87	2.87
9.4	2.99	2.99
9.6	3.17	3.17
9.8	3.46	3.48
10.0	3.89	4.64
10.2	4.31	5.81

V(ml)	pH sistema 2	sistema 1
10.4	4.62	6.12
10.6	4.80	6.30
10.8	4.94	6.44
11.0	5.05	6.55
11.5	5.25	6.75
12.0	5.40	6.90
12.5	5.52	7.02
13.0	5.63	7.13
13.5	5.73	7.23
14.0	5.82	7.32
14.5	5.91	7.41
15.0	6.00	7.50
15.5	6.08	7.59
16.0	6.18	7.68
16.5	6.27	7.77
17.0	6.37	7.87
17.5	6.48	7.98
18.0	6.60	8.10
18.5	6.75	8.25
19.0	6.95	8.45
19.2	7.06	8.56
19.4	7.19	8.69
19.6	7.38	8.88
19.8	7.69	9.19
20.0	9.08	9.83

V(ml)	pH sistema 2	pH sistema 1
20.2	10.45	10.45
20.4	10.75	10.75
20.6	10.93	10.93
20.8	11.05	11.05
21.0	11.15	11.15
21.5	11.32	11.32
22.0	11.44	11.44
22.5	11.54	11.54
23.0	11.61	11.61
23.5	11.68	11.73
24.0	11.73	11.73
24.5	11.78	11.78
25.0	11.82	11.82
25.5	11.86	11.86
26.0	11.90	11.90
26.5	11.92	11.92
27.0	11.96	11.96
27.5	11.99	11.99
28.0	12.01	12.01
28.5	12.03	12.03
29.0	12.06	12.06
29.5	12.08	12.08
30.0	12.10	12.10

PARA LA GRAFICA 29.

$pK_{A2} = 1.90$

v(ml)	$\alpha_1\%$	$\alpha_2\%$
0.0	32.25	32.25
0.5	33.16	28.16
1.0	34.10	24.10
1.5	35.06	20.06
2.0	36.06	16.06
2.5	37.09	12.09
3.0	38.15	8.15
3.5	39.23	4.23
4.0	40.39	0.38
4.5	41.54	-3.46
5.0	42.74	-7.25
5.5	43.98	-11.02
6.0	45.26	-14.74
6.5	46.58	-18.42
7.0	47.94	-22.06
7.5	49.34	-25.66
8.0	50.78	-29.22
8.5	52.26	-32.73
9.0	53.79	-36.20
9.5	55.37	-39.63
10.0	56.99	-43.00
10.5	58.66	-46.33
11.0	60.38	-49.62

v(ml.)	$\alpha_1\%$	$\alpha_2\%$
11.5	62.15	-52.85
12.0	63.97	-56.03
12.5	65.83	-59.16
13.0	67.75	-62.25
13.5	69.72	-65.28
14.0	71.74	-68.26
14.5	73.81	-71.19
15.0	75.93	-74.06
15.5	78.11	-76.89
16.0	80.34	-79.66
16.5	82.61	-82.38
17.0	84.95	-85.05
17.5	87.33	-87.67
18.0	89.76	-90.24
18.5	92.25	-92.75
19.0	94.78	-95.22
19.2	95.81	-96.19
19.4	96.84	-97.15
19.6	97.89	-98.11
19.8	98.94	-99.05
20.0	100.00	-100.00
—	—	—
30.0	100.00	-100.00

$\alpha_1\%$ es el porcentaje del grado de disociación definido en la tabla 20.
 $\alpha_2\%$ es el porcentaje del grado de disociación definido en la tabla 20'.
 la curva punteada corresponde a: $100 + \alpha_2\% = f(v)$.

PARA LA GRAFICA 30

$pH_{A2} = 1.90$

v(ml.)	pH
0.0	1.58
0.5	1.59
1.0	1.61
1.5	1.63
2.0	1.65
2.5	1.67
3.0	1.69
3.5	1.71
4.0	1.73
4.5	1.75
5.0	1.77
5.5	1.79
6.0	1.82
6.5	1.84
7.0	1.86
7.5	1.89
8.0	1.91
8.5	1.94
9.0	1.97
9.5	1.99
10.0	2.02
10.5	2.05
11.0	2.08
11.5	2.11
12.0	2.15
12.5	2.18
13.0	2.22
13.5	2.26
14.0	2.30
14.5	2.35
15.0	2.40
15.5	2.45
16.0	2.51
16.5	2.58

v(ml.)	pH
17.0	2.65
17.5	2.74
18.0	2.84
18.5	2.97
19.0	3.16
19.2	3.26
19.4	3.39
19.6	3.57
19.9	3.87
20.0	7.16
20.2	10.45
20.4	10.75
20.6	10.93
20.8	11.05
21.0	11.15
21.5	11.32
22.0	11.44
22.5	11.54
23.0	11.61
23.5	11.68
24.0	11.73
24.5	11.78
25.0	11.82
25.5	11.86
26.0	11.90
26.5	11.93
27.0	11.96
27.5	11.98
28.0	12.01
28.5	12.03
29.0	12.06
29.5	12.08
30.0	12.10

PARA LA GRAFICA 31

v(ml)	28%		
	sistema 1	sistema 2	sistema 3
0.0	0.01	0.00	0.00
0.5	0.44	0.05	0.00
1.0	1.57	0.21	0.02
1.5	3.21	0.49	0.05
2.0	5.26	0.91	0.10
2.5	7.64	1.46	0.16
3.0	10.31	2.18	0.25
3.5	13.23	3.06	0.37
4.0	16.37	4.14	0.52
4.5	19.71	5.43	0.71
5.0	23.24	6.94	0.95
5.5	26.94	8.69	1.26
6.0	30.79	10.71	1.67
6.5	34.80	13.02	2.19
7.0	38.96	15.63	2.87
7.5	43.25	18.57	3.77
8.0	47.67	21.86	5.00
8.5	52.23	25.51	6.69
9.0	56.92	29.53	9.03
9.5	61.73	33.94	12.28
10.0	66.67	38.74	16.67
10.5	61.73	33.94	12.28
11.0	56.92	29.53	9.03

v(ml)	28%		
	sistema 1	sistema 2	sistema 3
11.5	52.23	25.51	6.69
12.0	47.67	21.86	5.00
12.5	43.25	18.57	3.77
13.0	38.96	15.63	2.87
13.5	34.80	13.02	2.19
14.0	30.79	10.71	1.67
14.5	26.94	8.69	1.26
15.0	23.24	6.94	0.95
15.5	19.71	5.43	0.71
16.0	16.37	4.14	0.52
16.5	13.23	3.06	0.37
17.0	10.31	2.18	0.25
17.5	7.64	1.46	0.16
18.0	5.26	0.91	0.10
18.5	3.21	0.49	0.05
19.0	1.57	0.21	0.02
19.2	1.04	0.13	0.01
19.4	0.61	0.07	0.01
19.6	0.29	0.03	0.00
19.8	0.07	0.01	0.00
20.0	0.00	0.00	0.00
-	-	-	-
30.0	0.00	0.00	0.00

sistema 1.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 0.0$; sistema 2.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 1.0$
 sistema 3.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 2.0$;

PARA LA GRAFICA 32

v(ml)	pH			
	sistema 0	sistema 1	sistema 2	sistema 3
0.0	2.85	3.34	3.35	3.35
0.5	3.00	3.68	3.71	3.72
1.0	3.15	3.97	4.04	4.04
1.5	3.24	4.13	4.23	4.24
2.0	3.31	4.25	4.37	4.39
2.5	3.37	4.34	4.49	4.52
3.0	3.41	4.42	4.59	4.63
3.5	3.43	4.48	4.68	4.72
4.0	3.49	4.54	4.76	4.82
4.5	3.52	4.59	4.84	4.90
5.0	3.55	4.64	4.91	4.99
5.5	3.59	4.68	4.97	5.07
6.0	3.61	4.72	5.04	5.15
6.5	3.63	4.76	5.10	5.24
7.0	3.66	4.80	5.16	5.33
7.5	3.68	4.83	5.22	5.42
8.0	3.70	4.87	5.27	5.52
8.5	3.72	4.90	5.33	5.63
9.0	3.75	4.93	5.39	5.75
9.5	3.77	4.97	5.44	5.87
10.0	3.79	5.00	5.50	6.00
10.5	3.81	5.03	5.56	6.13
11.0	3.83	5.06	5.61	6.25
11.5	3.86	5.10	5.67	6.37
12.0	3.88	5.13	5.73	6.48
12.5	3.90	5.17	5.78	6.58
13.0	3.92	5.20	5.84	6.67
13.5	3.95	5.24	5.90	6.76
14.0	3.97	5.28	5.96	6.84
14.5	4.00	5.32	6.03	6.93
15.0	4.03	5.36	6.09	7.01
15.5	4.06	5.41	6.16	7.10
16.0	4.09	5.45	6.24	7.18
16.5	4.13	5.52	6.32	7.27
17.0	4.17	5.58	6.41	7.37
17.5	4.21	5.66	6.51	7.48
18.0	4.27	5.75	6.62	7.60
18.5	4.33	5.87	6.77	7.75
19.0	4.43	6.03	6.96	7.95
19.2	4.48	6.12	7.07	8.06
19.4	4.54	6.24	7.20	8.19
19.6	4.63	6.41	7.38	8.38
19.8	4.79	6.71	7.69	8.69

continúa en la siguiente hoja....

...continuación de la hoja anterior.

20.0	7.60	8.58	9.08	9.58
20.2	10.45	10.45	10.45	10.45
20.4	10.75	10.75	10.75	10.75
20.6	10.93	10.93	10.93	10.93
20.8	11.05	11.05	11.05	11.05
21.0	11.15	11.15	11.15	11.15
21.5	11.32	11.32	11.32	11.32
22.0	11.44	11.44	11.44	11.44
22.5	11.54	11.54	11.54	11.54
23.0	11.61	11.61	11.61	11.61
23.5	11.68	11.68	11.68	11.68
24.0	11.73	11.73	11.73	11.73
24.5	11.78	11.78	11.78	11.78
25.0	11.82	11.82	11.82	11.82
25.5	11.86	11.86	11.86	11.86
26.0	11.90	11.90	11.90	11.90
26.5	11.93	11.93	11.93	11.93
27.0	11.96	11.96	11.96	11.96
27.5	11.98	11.98	11.98	11.98
28.0	12.01	12.01	12.01	12.01
28.5	12.03	12.03	12.03	12.03
29.0	12.06	12.06	12.06	12.06
29.5	12.08	12.08	12.08	12.08
30.0	12.10	12.10	12.10	12.10

sistema 0.- $pK_{A1} = 5.0$, $-\text{Log}(K_{A1}/4C_0^2) = 4.78$

sistema 1.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 0.0$

sistema 1.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 1.0$

sistema 3.- $pK_{A1} = 5.0$, $\Delta pK_A = 2.0$

Los datos del sistema 4 corresponden con los de la gráfica 27.

PARA LA GRAFICA 33.

$$pK_{A1} = 4.50 \quad , \quad pK_{A2} = 6.00 \quad , \quad \Delta pK_A = 1.50$$

v(ml)	αZ	26Z
0.0	3.90	0.01
0.5	2.10	0.03
1.0	1.28	0.09
1.5	0.87	0.18
2.0	0.64	0.33
2.5	0.50	0.53
3.0	0.40	0.79
3.5	0.32	1.13
4.0	0.27	1.57
4.5	0.22	2.11
5.0	0.19	2.78
5.5	0.16	3.60
6.0	0.13	4.62
6.5	0.11	5.87
7.0	0.10	7.40
7.5	0.08	9.27
8.0	0.07	11.55
8.5	0.06	14.32
9.0	0.05	17.65
9.5	0.04	21.62
10.0	0.03	26.27
10.5	0.03	21.62

v(ml)	αZ	26Z
11.0	0.02	17.65
11.5	0.02	14.31
12.0	0.02	11.54
12.5	0.01	9.26
13.0	0.01	7.38
13.5	0.01	5.85
14.0	0.01	4.61
14.5	0.01	3.59
15.0	0.01	2.76
15.5	0.01	2.09
16.0	0.00	1.55
16.5	0.00	1.11
17.0	0.00	0.77
17.5	0.00	0.51
18.0	0.00	0.31
18.5	0.00	0.17
19.0	0.00	0.07
19.2	0.00	0.04
19.4	0.00	0.02
19.6	0.00	0.01
19.8	0.00	0.00
20.0	0.00	0.00
-	-	-
30.0	0.00	0.00

PARA LA GRAFICA 34.

v(ml)	(1)	(2)	(3)	(4)	pH				
					(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0.0	3.85	3.11	2.34	1.86	1.71	1.71	1.69	1.52	1.41
0.5	4.67	3.38	2.46	1.88	1.73	1.73	1.71	1.54	1.42
1.0	4.97	3.60	2.53	1.91	1.76	1.76	1.74	1.56	1.44
1.5	5.13	3.77	2.59	1.94	1.79	1.79	1.76	1.57	1.45
2.0	5.25	3.91	2.66	1.98	1.82	1.82	1.79	1.59	1.47
2.5	5.34	4.02	2.73	2.01	1.85	1.85	1.82	1.61	1.49
3.0	5.42	4.13	2.80	2.04	1.89	1.89	1.85	1.62	1.50
3.5	5.48	4.22	2.86	2.08	1.92	1.92	1.88	1.64	1.52
4.0	5.54	4.31	2.93	2.12	1.96	1.96	1.91	1.66	1.54
4.5	5.59	4.39	3.00	2.16	2.00	2.00	1.94	1.68	1.55
5.0	5.64	4.47	3.08	2.21	2.05	2.05	1.98	1.70	1.57
5.5	5.68	4.54	3.15	2.26	2.10	2.09	2.02	1.72	1.59
6.0	5.72	4.62	3.23	2.32	2.15	2.15	2.05	1.74	1.61
6.5	5.76	4.69	3.32	2.38	2.21	2.21	2.10	1.76	1.63
7.0	5.80	4.77	3.41	2.45	2.29	2.28	2.14	1.78	1.65
7.5	5.83	4.85	3.51	2.54	2.37	2.36	2.18	1.80	1.67
8.0	5.87	4.93	3.63	2.64	2.47	2.45	2.23	1.82	1.69
8.5	5.90	5.00	3.77	2.77	2.60	2.57	2.28	1.85	1.71
9.0	5.93	5.09	3.94	2.95	2.78	2.71	2.33	1.87	1.74
9.2	-	-	4.03	3.04	2.87	2.78	2.36	-	-
9.4	-	-	4.13	3.17	3.00	2.86	2.38	-	-
9.5	5.97	5.17	-	-	-	-	-	1.89	1.76
9.6	-	-	4.24	3.33	3.16	2.95	2.40	-	-
9.8	-	-	4.37	3.58	3.43	3.05	2.42	-	-
10.0	6.00	5.25	4.51	3.98	3.89	3.15	2.45	1.92	1.78
10.2	-	-	4.65	4.39	4.36	3.26	2.47	-	-
10.4	-	-	4.78	4.64	4.64	3.36	2.49	-	-
10.5	6.03	5.33	-	-	-	-	-	1.95	1.81
10.6	-	-	4.90	4.82	4.81	3.45	2.52	-	-
10.8	-	-	5.00	4.94	4.94	3.54	2.54	-	-
11.0	6.06	5.41	5.09	5.05	5.05	3.61	2.56	1.98	1.84
11.5	6.10	5.50	5.26	5.25	5.25	3.78	2.63	2.00	1.87
12.0	6.13	5.58	5.41	5.40	5.40	3.92	2.69	2.04	1.90
12.5	6.17	5.65	5.55	5.52	5.52	4.04	2.75	2.07	1.93
13.0	6.20	5.73	5.64	5.63	5.63	4.14	2.82	2.10	1.96
13.5	6.24	5.81	5.73	5.73	5.73	4.24	2.88	2.14	2.00
14.0	6.28	5.88	5.83	5.82	5.82	4.33	2.95	2.18	2.03
14.5	6.32	5.96	5.91	5.91	5.91	4.42	3.02	2.22	2.08
15.0	6.36	6.04	6.00	6.00	6.00	4.50	3.09	2.27	2.12
15.5	6.41	6.12	6.09	6.09	6.09	4.59	3.17	2.32	2.17
16.0	6.46	6.20	6.18	6.18	6.18	4.68	3.25	2.37	2.22
16.5	6.52	6.29	6.27	6.27	6.27	4.77	3.33	2.43	2.28
17.0	6.58	6.38	6.37	6.37	6.37	4.87	3.42	2.50	2.35
17.5	6.66	6.49	6.48	6.48	6.48	4.98	3.52	2.59	2.44
18.0	6.75	6.61	6.60	6.60	6.60	5.10	3.64	2.69	2.54
18.5	6.87	6.76	6.75	6.75	6.75	5.25	3.79	2.82	2.67

continúa en la siguiente hoja....

... continuación de la hoja anterior.

19.0	7.03	6.96	6.95	6.95	6.95	5.43	3.99	3.00	2.84
19.2	7.12	7.06	7.06	7.06	7.06	5.36	4.09	3.10	2.94
19.4	7.24	7.20	7.20	7.19	7.19	5.70	4.23	3.22	3.07
19.6	7.41	7.38	7.38	7.38	7.38	5.88	4.41	3.40	3.25
19.8	7.71	7.69	7.69	7.69	7.69	6.19	4.72	3.70	3.55
20.0	9.08	9.03	9.08	9.08	9.08	8.33	7.59	7.08	7.00
20.2	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45
20.4	10.75	10.75	10.75	10.75	10.75	10.75	10.75	10.75	10.75
20.6	10.93	10.93	10.93	10.93	10.93	10.93	10.93	10.93	10.93
20.8	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05	11.05
21.0	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
21.5	11.32	11.32	11.32	11.32	11.32	11.32	11.32	11.32	11.32
22.0	11.44	11.44	11.44	11.44	11.44	11.44	11.44	11.44	11.44
22.5	11.54	11.54	11.54	11.54	11.55	11.54	11.54	11.54	11.54
23.0	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61
23.5	11.68	11.68	11.68	11.68	11.68	11.68	11.68	11.68	11.68
24.0	11.73	11.73	11.73	11.73	11.73	11.73	11.73	11.73	11.73
24.5	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78
25.0	11.82	11.82	11.82	11.82	11.82	11.82	11.82	11.82	11.82
25.5	11.86	11.86	11.86	11.86	11.86	11.86	11.86	11.86	11.86
26.0	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90
26.5	11.93	11.93	11.93	11.93	11.93	11.93	11.93	11.93	11.93
27.0	11.96	11.96	11.96	11.96	11.96	11.96	11.96	11.96	11.96
27.5	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99
28.0	12.01	12.01	12.01	12.01	12.01	12.01	12.01	12.01	12.01
28.5	12.03	12.03	12.03	12.03	12.03	12.03	12.03	12.03	12.03
29.0	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06	12.06
29.5	12.08	12.08	12.08	12.08	12.08	12.08	12.08	12.08	12.08
30.0	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10	12.10

- sistema (1).- $pK_{A1} = 6.00$, $pK_{A2} = 6.00$;
 sistema (2).- $pK_{A1} = 4.50$, $pK_{A2} = 6.00$
 sistema (3).- $pK_{A1} = 3.00$, $pK_{A2} = 6.00$
 sistema (4).- $pK_{A1} = 1.50$, $pK_{A2} = 6.00$
 sistema (5).- $pK_{A1} = 0.00$, $pK_{A2} = 6.00$
 sistema (6).- $pK_{A1} = 0.00$, $pK_{A2} = 4.50$
 sistema (7).- $pK_{A1} = 0.00$, $pK_{A2} = 3.00$
 sistema (8).- $pK_{A1} = 0.00$, $pK_{A2} = 1.50$
 sistema (9).- $pK_{A1} = 0.00$, $pK_{A2} = 0.00$.

BIBLIOGRAFIA

A).- Bibliografía citada.

- ref. 1.- Marlehurst, J., J. Chem. Educ., 17, p 466, 1940.
- ref. 2.- Charlot, G., Anal. Chim. Acta, 1, p 73, 1947.
- ref. 3.- Elenkova, M.G., Talanta, 27, p 699, 1980.
- ref. 4.- Charlot, G., Curso de Química Analítica General, tomo I. Toray-Masson, España, 1980.
- ref. 5.- Sillén L. G. in I.M. Kolthoff and P.J. Elving: Eds., Treatise on Analytical Chemistry, 1st ed., Wiley-Interscience, New York, 1959, Part I, Vol 1, Chapter B, p 280-290.
- ref. 6.- Hogfeldt, E. in I.M. Kolthoff and P. J. Elving: Eds., Treatise on Analytical Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1979, Part I, Vol 2, Chapter 15, P 4-21.
- ref. 7.- Fritz, J.J., J. Chem. Educ., 30, p 442, 1953.
- ref. 8.- Blaedel, W.J. and Meloche V. W., Elementary Quantitative - Analysis theory and Practice, Row Peterson and Company --- p 322-324.
- ref. 9.- Meites, L. An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics, 1st edition, Pergamon Press, 1981, p 151-155.
- ref. 10.- referencia 7.
- ref. 11.- Grunwald, E.; Kirschenbaum L. J., Introducción al Análisis Químico Cuantitativo, Prentice/Hall, 1973, p 56-61.
- ref. 12.- Charlot, G. Curso de Química Analítica General. Tomo I, Toray-Masson, España, 1980, p 21 y 44.
- ref. 13.- Meites, L., J. Chem. Educ., 49, p 682, 1972.
- ref. 14.- B. M. Smith and A. E. Martell, Critical Stability Constants. Vol 4, Plenum Press, New York, 1976.
- ref. 15.- Ringbom, A., J. Chem. Educ., 35, p 282, 1958.
- ref. 16.- Kolthoff, I.M.; Sandell, E.G.; Neehan, E.J.; Bruckenstein, S., Quantitative Chemical Analysis, 4th ed., The Macmillan Company, London, 1969, p 94.
- ref. 17.- Chaston, H.H.S., J. Chem. Educ., 56, p 24, 1979.
- ref. 18.- Ringbom, A., Formación de Complejos en Química Analítica. 1a. ed., Alhambra, 1979, p 186-187.

- ref. 19.- referencia 11.
ref. 20.- referencia 9.
ref. 21.- SEnches, B. J. L., Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1985.
ref. 22.- Meites, L. and Goldman, J.A., Anal. Chim. Acta, 79, ----
p. 472, 1963.
ref. 23.- referencia 13.
ref. 24.- Lange, N.F., Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed, Edi-
tor Dean J.A., MacGraw-Hill, p 5-16, 5-46 y 5-52.
ref. 25.- R.H. Smith and A.E. Martell, Critical Stability Constants,
Vol. 4, Plenum Press, New York, 1976, p xi y xii.
ref. 26.- Bates, R.G., Determination of pH, 2nd ed., John Wiley and
Sons, 1973, p 341-344.
ref. 27.- Westcott, C.C., pH Measurements, Academic Press, 1978, --
p 48.
ref. 28.- CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed. 1980-1981,
p D-148.
ref. 29.- Decalis, M.G., Comportamiento y Estructura del Silicato de
Sodio en Solución Acuosa, Tesis, F.E.S. Cuautitlán, UNAM,
1984.
ref. 30.- Pérez, S. V., Química de las Disoluciones. Diagramas y Cál-
culos Gráficos, 1a. ed., Alhambra, 1979.

B).- Bibliografía consultada.

- 1.- Davidson, D.; Geller K. J. Chem. Educ., 30, p238, 1953.
- 2.- Nightingale, E. R., J. Res. Educ., 34, p 277, 1957.
- 3.- Bolie, V.V., J. Chem. Educ., 35, p 449, 1958.
- 4.- Emery, A. R., J. Chem. Educ., 42, p 131, 1965.
- 5.- Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H., J. Chem. Educ., 42, p 375, 1965.
- 6.- Tabbutt, F.D., J. Chem. Educ., 43, p 245, 1966.
- 7.- Yingst, A., J. Chem. Educ., 44, p 601, 1967.
- 8.- Fernando, Q.; Butcher, J., J. Chem. Educ., 44, p 166, 1967.
- 9.- Waser, J., J. Chem. Educ., 44, p 274, 1967.
- 10.- Goldman, J. A., J. Chem. Educ., 44, p 658, 1967.
- 11.- Sturrock, P. E., J. Chem. Educ., 45, p 258, 1968.
- 12.- House, J. E.; Reiter, R. C., J. Chem. Educ., 45, p 679, 1968.
- 13.- Cortelyou, W. P., J. Chem. Educ., 45, p 677, 1968.

- 14.- Lewis, R., J. Chem. Educ., 47, p 187, 1970.
- 15.- Koczoruk, W. J.; Fernando, Q., J. Chem. Educ., 49, p 202, 1972.
- 16.- Sellers, H. G.; Caruso, J. A., J. Chem. Educ., 50, p 547, 1973.
- 17.- Brannon, D. L., J. Chem. Educ., 51, p 812, 1974.
- 18.- Burke, J. D., J. Chem. Educ., 53, p 79, 1976.
- 19.- Stairs, R. A., J. Chem. Educ., 55, p 99, 1978.
- 20.- Felty, W. L., J. Chem. Educ., 55, p 577, 1978.
- 21.- Still, E.; Sara, R., J. Chem. Educ., 54, p 348, 1977.
- 22.- Marasaki, H., Talanta, 26, p 605, 1979.
- 23.- Marasaki, H., Talanta, p 187, 1980.
- 24.- Marasaki, H., Talanta, p 193, 1980.
- 25.- Marasaki, H., Talanta, p 409, 1980.
- 26.- Thompson, B., J. Chem. Educ., p 743, 1981.
- 27.- Litchinsky, D.; Pudis, H.; Tomson, B.; White, W. D., Anal. Chem., 41, p 1726, 1969.