



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

Material didáctico para la asignatura de Química Analítica
Aplicada de las Licenciaturas en Farmacia y Bioquímica
Diagnóstica.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

P R E S E N T A:

Yessica Alejandra Jiménez Alvarado

ASESORES:

Dra. María del Rosario Moya Hernández
Dr. Alberto Rojas Hernández



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS.

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Material didáctico para la asignatura de Química Analítica Aplicada de las
Licenciaturas en Farmacia y Bioquímica Diagnóstica

Que presenta la pasante Yessica Alejandra Jiménez Alvarado
 Con número de cuenta: 099182751 para obtener el título de:
Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
 Cuautitlan Izcalli, Mex. a 17 de Enero de 2011

| | | |
|--------------|---|--|
| PRESIDENTE | <u>QFB. Delia Reyes Jaramillo</u> | |
| VOCAL | <u>QFB. Elia Granados Enriquez</u> | |
| SECRETARIO | <u>Dra. María del Rosario Moya Hernández</u> | |
| 1er SUPLENTE | <u>Dr. Julio César Botello Pozos</u> | |
| 2º SUPLENTE | <u>QFB. Martha Angélica Villegas González</u> | |

Dedicatorias

Doy gracias a **DIOS** por todas las bendiciones que me ha dado a lo largo de mi vida y por darme la oportunidad de concluir con una meta más. Tú nunca me has abandonado y siempre me das la fuerza y la fortaleza para seguir adelante con mis proyectos y mis sueños.

Quiero dedicar este trabajo a las personas que me han dado su apoyo durante toda mi vida y que son muy importantes para mí:

A mis papas Javier Jiménez y Luz María Alvarado:

Papá: Gracias por todo tu cariño, tu comprensión, tu apoyo y tu paciencia. Eres un padre ejemplar porque siempre has trabajado muy duro para darle lo mejor a tu familia y gracias a tus esfuerzos concluí mi carrera. Este triunfo también es tuyo. ¡ Te quiero mucho papá !

Mamá: Gracias por todo el amor que me has dado, por tu cariño y por tu comprensión. Para mí eres una excelente madre que siempre me ha apoyado y me ha cuidado en todo momento. Gracias por tus consejos y por darme una palabra de aliento cuando creía que no lograría mis metas. Este triunfo también es tuyo. ¡ Te quiero mucho mamá !

A mis hermanas Luz Gabriela y Erika Jazmín:

Gracias por todo su cariño, su compañía y por cada uno de los momentos que hemos pasado juntas. Siempre las apoyare en cada uno de sus proyectos y recuerden que cuentan conmigo para lo que sea. ¡ Las quiero mucho !

A mi abuelita Pilar de la Rosa y a mi abuelín Luis Alvarado:

Gracias por todo el cariño y el amor que me han dado desde que nací. Son los mejores abuelitos. ¡ Los quiero mucho !

Agradecimientos

A la Dra. María del Rosario Moya Hernández:

Quiero darte las gracias por toda la confianza que depositaste en mí para la realización de esta tesis, por toda tu paciencia y por el tiempo que le dedicaste a la revisión de este trabajo. También quiero agradecerte por la oportunidad que me diste de trabajar contigo, aprendí muchas cosas que me van a ser útiles en mi vida profesional.

Gracias por tu amistad y por ser una excelente profesora ya que gracias a ti le tengo mucho amor a la Química Analítica. Eres uno de mis ejemplos a seguir.

Al Dr. Alberto Rojas Hernández:

Gracias por tu amistad y por el apoyo que me diste en la realización de este trabajo. Cada una de tus aportaciones fue muy importante para lograr nuestro objetivo. Para mí fue un honor trabajar con alguien tan reconocido como tú.

A mis sinodales:

- ❖ Q.F.B Delia Reyes Jaramillo
- ❖ Q.F.B Elia Granados Enriquez
- ❖ Dr. Julio César Botello Pozos
- ❖ Q.F.B Martha Angélica Villegas González

Por el tiempo dedicado para la revisión de esta tesis, muchas gracias por cada una de sus aportaciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por abrirme las puertas de los planteles del Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel (1) Azcapotzalco y de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1. Me siento muy orgullosa de haber pertenecido a esta gran institución porque gracias a ella tuve la oportunidad de terminar mi carrera profesional.

Al Dr. Rodolfo Gómez Balderas:

Gracias por tu amistad y por todas las atenciones que me diste durante mi estancia en el laboratorio.

A la Dra. Guadalupe Pérez Caballero:

Gracias por la amistad que me has brindado desde que te integraste al laboratorio.

A todos mis compañeros del Laboratorio 10 de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria: Marco, Luis, Hilda, Gaby Vera, Miguel, Carmen, Norma, Jennifer Alcántara, Raquel, Adriana, Raúl, Ely, Victor y Jennifer Muñoz.

Gracias por darme la oportunidad de conocerlos, son muy buenos amigos y excelentes personas, gracias por su compañía, su amistad y cada uno de los bellos momentos que pasamos juntos, jamás me olvidare de ustedes porque son muy especiales para mí.

A mis amigos del CCH:

Quiero darle un agradecimiento muy especial a los integrantes de la “banquita de la biblioteca”, y me refiero a Enrique, Fernanda, Erika, Blanca, Abigail, Stephany, Laura, Alejandra, Celene, Arisol, Aldo, Ángel, Paul, Juan Carlos, Gabriel y Beto.

Ustedes fueron mis primeros amigos y con los cuales conocí el verdadero significado de la amistad, se que cada uno de ustedes tendrá mucho éxito en cada uno de sus proyectos y que nuestra amistad seguirá por muchos años más.

A mis amigos QFB's de la generación 29:

Me siento muy orgullosa de haber pertenecido a la generación QFB 29 en la cual encontré muy buenos amigos, por lo tanto quiero agradecer a:

Oscar Cerón Linares: Gracias por todas las risas y por cada uno de los momentos que pasamos juntos en la facultad, siempre me apoyaste cuando te necesite y me diste animó para seguir adelante. Sé que en ti tengo un amigo en quien confiar.

Gabriel Israel Nava Nabté: Tú fuiste de los primeros amigos que tuve en la facultad y a pesar de que nuestra amistad ha tenido altas y bajas me he dado cuenta que puedo contar

contigo para lo que sea, eres un buen amigo y una excelente persona. Adelante Gabriel, se que lograrás tus metas.

Armando Carlos Gómez Sánchez, Aideé Ibáñez Esquivel, Juanita Leticia Villafaña Godínez, Alejandro Cortes Juárez, Laura Marisol Gómez Peláez, Nutzahui Miguel Aguilera Niño

Cada uno de ustedes me dio su apoyo cuando más lo necesite, gracias por su amistad y por todos los momentos agradables que pasamos en la facultad. Les deseo lo mejor en sus vidas.

A todos mis profesores:

Sé que la lista es muy larga y no podré poner sus nombres, pero quiero agradecerles a cada uno de ustedes por brindarme sus conocimientos los cuales fueron fundamentales durante mi formación profesional. Gracias por su tiempo y por su dedicación.

Parte de este trabajo fue presentado en el 44° Congreso Mexicano de Química y en el 28° Congreso Nacional de Educación Química celebrado en Puebla, Puebla del 26-30 de Septiembre del 2009 con el título de :

“Aplicación de la Ley de Hess en Química Analítica”

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Introducción | 1 |
| Objetivos | 4 |
| Capítulo 1. Estudio del Equilibrio Químico en Sistemas de Dos Componentes | 6 |
| 1.1 Sistemas Químicos | 7 |
| 1.1.1 Definición de diferentes sistemas químicos..... | 7 |
| 1.1.2 Tipos de pares donador/receptor conjugado..... | 11 |
| 1.1.3 Procesos o reacciones químicas y sus representaciones como equilibrios químicos o ecuaciones químicas..... | 12 |
| 1.2 Definición de componente y especie | 15 |
| 1.3 La nomenclatura de Gastón Charlot para el estudio de los equilibrios en solución en sistemas de dos componentes | 17 |
| 1.4 Equilibrio químico y constante de equilibrio | 21 |
| 1.4.1 Equilibrio químico desde la óptica de la cinética química..... | 21 |
| 1.4.2 Valor numérico de la constante de equilibrio..... | 26 |
| 1.4.3 Equilibrio químico y energía de Gibbs..... | 27 |
| 1.4.4 Factores que afectan al equilibrio químico: Principio de Le Châtelier..... | 30 |
| 1.4.5 Constantes de disociación y de formación..... | 32 |
| 1.4.6 Equilibrios sucesivos de formación y disociación..... | 33 |
| 1.4.7 Equilibrios globales de formación y disociación..... | 36 |
| 1.4.8 Equilibrios de dismutación y anfolización..... | 39 |
| 1.5 Ley de Hess y su aplicación en la obtención de equilibrios en Química Analítica | 42 |
| 1.5.1 Concepto de Ley de Hess..... | 42 |
| 1.5.2 La extensión de la Ley de Hess a la energía de Gibbs..... | 45 |
| 1.5.3 Aplicación de la Ley de Hess en Química Analítica..... | 47 |
| 1.6 Equilibrios presentes en sistemas polidonadores de partícula L | 53 |
| 1.6.1 Sistemas monodonadores (de la partícula L)..... | 53 |
| 1.6.2 Sistemas bidonadores (de la partícula L)..... | 55 |
| 1.6.3 Sistemas tridonadores (de la partícula L)..... | 62 |
| 1.6.4 Sistemas polidonadores (de la partícula L)..... | 75 |

| | |
|--|-----|
| 1.7 Diagramas de Distribución de Especies | 78 |
| 1.7.1 Diagrama de distribución de las especies de M para sistemas monodonadores (ML /M / L)... | 78 |
| 1.7.2 Diagrama de distribución de las especies de M para sistemas bidonadores (ML ₂ / ML / M / L)..... | 83 |
| 1.7.3 Diagrama de distribución de las especies de M para sistemas tridonadores (ML ₃ / ML ₂ / ML / M / L)..... | 93 |
| 1.7.4 Diagrama de distribución de las especies de M para sistemas polidonadores (ML _n / ML _(n-1) /... / ML _j /... / ML / M / L)..... | 102 |
| 1.8 Escala de Predicción de Reacciones de Charlot | 110 |
| 1.8.1 Convenio de Escala de Predicción de Reacciones | 111 |
| 1.9 Construcción de Escalas de Predicción de Reacciones y Diagramas de Zonas de Predominio | 117 |
| 1.9.1 Construcción de la escala de predicción de reacciones y del diagrama de zonas de predominio para sistemas monodonadores de partícula L..... | 117 |
| 1.9.2 Construcción de la escala de predicción de reacciones y del diagrama de zonas de predominio para sistemas bidonadores de partícula L..... | 120 |
| 1.9.3 Construcción de la escala de predicción de reacciones y del diagrama de zonas de predominio para sistemas tridonadores de partícula L..... | 131 |
| 1.10 Relación entre los Diagramas de Distribución de Especies y los Diagramas de Zonas de Predominio | 142 |
| 1.10.1 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el sistema acetatos protón a partir del diagrama de distribución de especies..... | 142 |
| 1.10.2 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el sistema Ag ⁺ /NH ₃ a partir del diagrama de distribución de especies..... | 143 |
| 1.10.3 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el sistema oxalatos-protón a partir del diagrama de distribución de especies..... | 144 |
| 1.10.4 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el sistema Pb ²⁺ /Br ⁻ a partir del diagrama de distribución de especies..... | 145 |
| 1.10.5 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el sistema fosfatos-protón a partir del diagrama de distribución de especies..... | 146 |

| | |
|---|------------|
| 1.10.6 Construcción del diagrama de zonas de predominio para el DTPA a partir del diagrama de distribución de especies..... | 147 |
| Capítulo 2. Estudio del Equilibrio Químico en Medio Homogéneo con doble amortiguamiento | 148 |
| 2.1 Construcción de la Escala de Predicción de Reacciones y del Diagrama de Zonas de Predominio para complejos metálicos con iones hidróxido..... | 149 |
| 2.1.1 Construcción de la escala de predicción de reacciones y del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pOH y pH..... | 149 |
| 2.2 Construcción de la Escala de Predicción de Reacciones y del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fe(II) con 1,10 fenantrolina (Ofen)..... | 159 |
| 2.3 Construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fe(II)-Ofen-H_2O en el espacio pOfen'/pH..... | 174 |
| 2.3.1 Definición de Sistema de Tres Componentes..... | 174 |
| 2.3.2 Definición de Amortiguamiento Químico y Especie Generalizada..... | 176 |
| 2.3.3 Información necesaria para la construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fe(II)-Ofen- H_2O | 178 |
| 2.3.4 Definición de las Especies Generalizadas para el sistema Fe(II)-Ofen- H_2O | 178 |
| 2.3.5 Construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Lineales para cada una de las Especies Generalizadas..... | 179 |
| 2.3.6 Planteamiento del Equilibrio Generalizado, Equilibrios Representativos y obtención de la trayectoria pOfen'=f(pH)..... | 180 |
| 2.4 Construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-EDTA-H_2O en el espacio pY'/pH..... | 187 |
| 2.4.1 Información necesaria para la Construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-EDTA- H_2O | 189 |
| 2.4.2 Definición de las Especies Generalizadas para el sistema Cu(II)-EDTA- H_2O | 189 |
| 2.4.3 Construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Lineales para cada una de las Especies Generalizadas..... | 190 |
| 2.4.4 Planteamiento del Equilibrio Generalizado, Equilibrios Representativos y obtención de los intervalos de la trayectoria pY'=f(pH)..... | 191 |
| 2.5 Construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-EDTA-en el espacio pY''/pH a pNH_3' y pH impuesto..... | 196 |

| | |
|--|-----|
| 2.5.1 Información necesaria para la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio para los sistemas Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O y Cu (II)-NH ₃ -EDTA-H ₂ O..... | 197 |
| 2.5.2 Estudio de la Estabilidad de los anfolitos para el sistema de dos componentes Cu (II)-NH ₃ | 197 |
| 2.5.3 Definición de las Especies Generalizadas para el sistema Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 199 |
| 2.5.4 Construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Lineales para cada una de las especies generalizadas..... | 200 |
| 2.5.5 Planteamiento del Primer Equilibrio Generalizado para el sistema Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 201 |
| 2.5.5.1 Planteamiento de los Equilibrios Representativos y obtención de los intervalos de la primera trayectoria..... | 201 |
| 2.5.6 Planteamiento del Segundo Equilibrio Generalizado para el sistema Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 203 |
| 2.5.6.1 Planteamiento de los Equilibrios Representativos y obtención de los intervalos de la segunda trayectoria..... | 204 |
| 2.5.7 Planteamiento del Tercer Equilibrio Generalizado para el sistema Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 210 |
| 2.5.7.1 Planteamiento de los Equilibrios Representativos y obtención de los intervalos de la tercera trayectoria..... | 210 |
| 2.5.8 Planteamiento del Cuarto Equilibrio Generalizado para el sistema Cu (II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 214 |
| 2.5.8.1 Planteamiento de los Equilibrios Representativos y obtención de los intervalos de la cuarta trayectoria..... | 214 |
| 2.5.9 Definición de las Especies Generalizadas para el Sistema Cu (II)-NH ₃ -EDTA-H ₂ O..... | 219 |
| 2.5.10 Aplicación de los Diagramas de Zonas de Predominio a Valoraciones Complejométricas..... | 228 |
| Conclusiones | 237 |
| Referencias | 239 |
| Apéndices | 243 |
| Apéndice 1 | 244 |
| Apéndice 2 | 246 |
| Apéndice 3 | 248 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1.1 Representación de la teoría ácido-base de Lewis entre el ión hierro (Fe^{2+}) y el amoníaco (NH_3)..... | 9 |
| Figura 1.2 Representación de la teoría ácido- base de Lewis entre el tricloruro de aluminio y el ión cloruro..... | 9 |
| Figura 1.3 .Representación de los componentes y especies del sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ | 16 |
| Figura 1.4 Evolución de las velocidades directa e inversa de la reacción entre el ácido acético y el etanol para producir acetato de etilo y agua hasta alcanzar el equilibrio..... | 22 |
| Figura 1.5 Esquematización de los posibles caminos para calcular el ΔH_r para la reacción $\text{A+B}\rightarrow\text{C+D}$ | 44 |
| Figura 1.6 Diagrama de Distribución para las especies de ácido acético como función de pH..... | 82 |
| Figura 1.7 Diagrama de Distribución para las especies de Ag^+ como función de pNH_3 | 88 |
| Figura 1.8 Diagrama de Distribución para las especies de ácido oxálico como función de pH..... | 91 |
| Figura 1.9 Diagrama de Distribución para las especies de Pb^{2+} como función de pBr | 97 |
| Figura 1.10 Diagrama de Distribución para las especies de ácido fosfórico como función de pH..... | 100 |
| Figura 1.11 Diagrama de Distribución para las especies de DTPA como función de pH..... | 108 |
| Figura 1.12 Colocación de un par donador/receptor conjugado en la escala de pL | 112 |
| Figura 1.13 Representación del Diagrama de Zonas de Predominio cuando todos los anfólitos pueden predominar..... | 115 |
| Figura 1.14 Representación del Diagrama de Zonas de Predominio en donde no todos los anfólitos pueden predominar..... | 116 |
| Figura 1.15 Colocación del par HAc/Ac^- en la escala de pH | 118 |
| Figura 1.16 Asignación de las especies HAc/Ac^- a sus zonas de predominio respectivas..... | 119 |
| Figura 1.17 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema acetatos–protón, deducido de la figura 1.16..... | 119 |
| Figura 1.18 Colocación de los pares $\text{AgNH}_3^+/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{AgNH}_3^+$ en la escala de pNH_3 ... | 122 |
| Figura 1.19 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfólito AgNH_3^+ | 123 |
| Figura 1.20 Colocación del par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^+$ en la escala de pNH_3 | 124 |

| | |
|--|-----|
| Figura 1.21 Asignación del valor de $p\text{NH}_3$ para el par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^+$ | 125 |
| Figura 1.22 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^+$ | 126 |
| Figura 1.23 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Ag}^+ / \text{NH}_3$ | 126 |
| Figura 1.24 Colocación de los pares $\text{H}_2\text{Ox} / \text{HOx}^-$, $\text{HOx}^- / \text{Ox}^{2-}$ en la escala de pH..... | 128 |
| Figura 1.25. Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito HOx^- | 129 |
| Figura 1.26 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{H}_2\text{Ox} / \text{HOx}^- / \text{Ox}^{2-}$ | 129 |
| Figura 1.27 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema oxalatos-protón..... | 130 |
| Figura 1.28 Colocación de los pares $\text{Pb}(\text{Br})_2 / \text{PbBr}^+$, $\text{Pb}(\text{Br})_3^- / \text{Pb}(\text{Br})_2$ y $\text{PbBr}^+ / \text{Pb}^{2+}$ en la escala de pBr..... | 132 |
| Figura 1.29 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos $\text{Pb}(\text{Br})_2$ y PbBr^+ | 134 |
| Figura 1.30 Asignación del valor de pBr para el par $\text{Pb}(\text{Br})_3^- / \text{PbBr}^+$ | 136 |
| Figura 1.31 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito PbBr^+ | 136 |
| Figura 1.32 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Pb}(\text{Br})_3^- / \text{PbBr}^+ / \text{Pb}^{2+}$ | 137 |
| Figura 1.33 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Pb}^{2+} / \text{Br}$ | 137 |
| Figura 1.34 Colocación de los pares $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ en la escala de pH..... | 139 |
| Figura 1.35 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} | 140 |
| Figura 1.36 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ | 141 |
| Figura 1.37 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema fosfatos-protón..... | 141 |
| Figura 1.38. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Acetatos-Protón..... | 142 |
| Figura 1.39. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Ag}^+ / \text{NH}_3$ | 143 |
| Figura 1.40. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Oxalatos- Protón..... | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figura 1.41. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Pb^{2+}/Br^- | 145 |
| Figura 1.42. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fosfatos –Protón..... | 146 |
| Figura 1.43 Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el DTPA..... | 147 |
| Figura 2.1 Colocación de los pares $HgOH^+/Hg^{2+}$, $Hg(OH)_2/HgOH^+$ en la escala de pOH..... | 153 |
| Figura 2.2 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito $HgOH^+$ | 154 |
| Figura 2.3 Colocación del par $Hg(OH)_2/Hg^{2+}$ en la escala de pOH..... | 154 |
| Figura 2.4 Asignación de la frontera de predominio en pOH para el par $Hg(OH)_2/Hg^{2+}$ | 156 |
| Figura 2.5 Asignación de zonas de predominio para las especies $Hg(OH)_2/Hg^{2+}$ | 156 |
| Figura 2.6 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pOH..... | 156 |
| Figura 2.7 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pH..... | 158 |
| Figura 2.8 Colocación de los pares $Fe(Ofen)_2^{2+}/FeOfen^{2+}$, $FeOfen^{2+}/Fe^{2+}$ y $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe(Ofen)_2^{2+}$ en la escala de pOfen..... | 167 |
| Figura 2.9 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos $Fe(Ofen)_2^{2+}$ y $FeOfen^{2+}$ | 168 |
| Figura 2.10 Asignación del valor de pOfen para el par $Fe(Ofen)_3^{2+}/FeOfen^{2+}$ | 170 |
| Figura 2.11 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito $FeOfen^{2+}$ | 171 |
| Figura 2.12 Colocación del par $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe^{2+}$ en la escala de pOfen..... | 172 |
| Figura 2.13 Asignación del valor de pOfen para el par $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe^{2+}$ | 172 |
| Figura 2.14 Asignación de zonas de predominio para las especies $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe^{2+}$ | 173 |
| Figura 2.15 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $Fe^{2+}/Ofen$ en función del pOfen..... | 173 |
| Figura 2.16 .Representación de los componentes y especies del sistema Fe(II)-Ofen..... | 175 |
| Figura 2.17 .Representación del sistema de tres componentes Fe(II)-Ofen- H_2O | 176 |
| Figura 2.18.Primer intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema Fe(II)-Ofen- H_2O | 182 |
| Figura 2.19 Segundo intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema Fe(II)-Ofen- H_2O | 183 |
| Figura 2.20 Tercer intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema Fe(II)-Ofen- H_2O | 185 |

| | |
|---|-----|
| Figura 2.21 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fe(II)-Ofen-H ₂ O en el espacio pOfen' / pH..... | 186 |
| Figura 2.22 .Representación de los componentes y especies del sistema Cu(II)-EDTA..... | 188 |
| Figura 2.23 .Representación del sistema de tres componentes Cu(II)-EDTA-H ₂ O..... | 188 |
| Figura 2.24 Frontera de predominio entre las especies Cu' y CuY' para el sistema Cu(II)-EDTA-H ₂ O..... | 194 |
| Figura 2.25 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-EDTA-H ₂ O..... | 194 |
| Figura 2.26 .Representación del sistema de cuatro componentes Cu(II)-NH ₃ -EDTA-H ₂ O..... | 196 |
| Figura 2.27 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos Cu(NH ₃) ₃ ²⁺ Cu(NH ₃) ₂ ²⁺ y CuNH ₃ ²⁺ | 198 |
| Figura 2.28 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH ₃ | 198 |
| Figura 2.29 Representación de la frontera de predominio entre las especies Cu' y CuNH ₃ ' en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 203 |
| Figura 2.30 Representación de la primera y segunda trayectoria derivadas de los dos primeros equilibrios generalizados en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 205 |
| Figura 2.31 Representación de los cortes realizados a pH=5 y pH=12..... | 206 |
| Figura 2.32 Representación de la estabilidad del anfolito CuNH ₃ ' a pH=5..... | 207 |
| Figura 2.33 Representación de la estabilidad del anfolito CuNH ₃ ' a pH=12..... | 207 |
| Figura 2.34 Corrección del primer cruce de trayectorias en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 209 |
| Figura 2.35 Representación de la tercera trayectoria derivada del tercer equilibrio generalizado en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 211 |
| Figura 2.36 Corrección del segundo cruce de trayectorias en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 213 |
| Figura 2.37 Representación de la cuarta trayectoria derivada del cuarto equilibrio generalizado en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 215 |
| Figura 2.38 Corrección de la tercera dismutación en el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O..... | 217 |
| Figura 2.39 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O en el espacio pNH ₃ '/pH..... | 218 |
| Figura 2.40 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH ₃ -H ₂ O en el espacio pNH ₃ '/pH amortiguado a pNH ₃ '=0.5..... | 220 |
| Figura 2.41 Diagrama de Zonas de Predominio del sistema Cu(II)/Y'' a pNH ₃ '=0.5 como función del pH..... | 227 |

| | |
|--|-----|
| Figura 2.42 Curva teórica de valoración $pCu''=f$ (mL EDTA)..... | 232 |
| Figura A.1 Hoja de cálculo para la construcción del diagrama de distribución de especies para el DTPA..... | 246 |
| Figura A.2 Colocación de los pares $HgOH^+ / Hg(OH)_2$, $Hg^{2+} / HgOH^+$ en la escala de pH..... | 250 |
| Figura A.3 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito $HgOH^+$ | 251 |
| Figura A.4 Colocación del par $Hg^{2+} / Hg(OH)_2$ en la escala de pH..... | 251 |
| Figura A.5 Asignación de la frontera de predominio en pH para el par $Hg^{2+} / Hg(OH)_2$ | 253 |
| Figura A.6 Asignación de zonas de predominio para las especies $Hg^{2+} / Hg(OH)_2$ | 254 |
| Figura A.7 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pH..... | 254 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1.1 Relación del ΔG con Q y Keq a partir de la ecuación 1.34..... | 29 |
| Tabla 1.2 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema HAc / Ac ⁻ / H ⁺ en función del pH. | 81 |
| Tabla 1.3 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema Ag(NH ₃) ₂ ⁺ / AgNH ₃ ⁺ / Ag ⁺ / NH ₃ en función de pNH ₃ | 87 |
| Tabla 1.4 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema H ₂ Ox / HOx ⁻ / Ox ²⁻ / H ⁺ en función de pH..... | 90 |
| Tabla 1.5 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema Pb(Br) ₃ ⁻ / Pb(Br) ₂ / PbBr ⁺ / Pb ²⁺ / Br ⁻ en función de pBr..... | 96 |
| Tabla 1.6 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻ / H ⁺ en función del pH..... | 99 |
| Tabla 1.7 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema H ₃ D / H ₄ D ⁻ / H ₃ D ²⁻ / H ₂ D ³⁻ / HD ⁴⁻ / D ⁵⁻ / H ⁺ en función del pH..... | 107 |
| Tabla 2.1 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Fe(II)-Ofen-H ₂ O..... | 178 |
| Tabla 2.2 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Cu(II)-EDTA-H ₂ O..... | 189 |
| Tabla 2.3 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Cu(II)-NH ₃ -EDTA-H ₂ O..... | 197 |
| Tabla A.1 Fórmulas para la construcción del diagrama de distribución de especies para el DTPA. | 247 |

GLOSARIO

(*ac*): acuoso

(*l*): líquido

HAc: Ácido acético

Ac⁻: Acetato

(*s*): Sólido

(*g*): Gaseoso

H₂Ox: Ácido oxálico

Ox²⁻: Oxalato

NPD: Número de procesos de dismutación

pL: p de partícula

DTPA (D⁵⁻): Ácido dietilentriaminapentaacético

EDTA (Y⁴⁻): Ácido etilendiaminotetraacético

DCTA (D⁴⁻): Ácido 1,2-diaminociclohexano-tetraacético

DZP: Diagrama de Zonas de Predominio

Ofen: 1,10-fenantrolina

Z: 2,2'-bipiridilo

INTRODUCCIÓN

Hacia 1970 comienza en la UNAM la enseñanza formal de la Química Analítica del profesor Gaston Charlot. Esta llegó a la entonces ENEP-Cuautitlán en 1974 gracias a la contratación de Margarita Rosa Gómez Moliné, quién tenía mucha experiencia de trabajo en la industria y que, habiendo conocido los libros de Charlot durante el ejercicio de su profesión de Química, quiso que en la ENEP-Cuautitlán se enseñara la Química Analítica con este enfoque. La maestra Gómez Moliné buscó en la Facultad de Química de la UNAM profesores interesados en sumarse al proyecto académico de la ENEP-Cuautitlán y enseñar la Química Analítica, y convenció al Dr. Helmut Pitsch Klut de que lo hiciera. Allí, la generación 75-79 de las licenciaturas del Área de Química conocieron los desarrollos sistemáticos de la química de las disoluciones: diagramas de zonas de predominio y escalas de predicción de reacciones ^(Rojas, 2009).

En 1995 el Dr. Alberto Rojas Hernández de la UAM-Iztapalapa publicó en su tesis doctoral los logros obtenidos durante más de 10 años de estudio en el desarrollo de un método que combina ideas fundamentales de los enfoques de G. Charlot (1967) en Francia y de A. Ringbom (1963) en Finlandia. El método se basa en la definición de especies y equilibrios generalizados, similares a los propuestos por A. Ringbom (1963), que se relacionan a través de constantes multicondicionales que sólo dependen de las condiciones impuestas como amortiguamiento para varios de los componentes del sistema, pero a través de un esquema reaccional del tipo polidonador / anfolitos / polirreceptor / partícula propuesto por G. Charlot (1967). Esto permite generalizar los métodos gráficos de diagramas de zonas de predominio (DZP) y de escalas de predicción de reacciones (también propuestas por G.Charlot, 1967) para sistemas multicomponentes y multirreaccionantes ^(Rojas, 2002).

El Método de Especies y Equilibrios Generalizados consiste en la elaboración de representaciones gráficas unidimensionales o bidimensionales de los sistemas químicos de interés, utilizando como datos las constantes de los equilibrios químicos involucrados. Tales representaciones o diagramas permiten descubrir la gama completa de las interrelaciones entre las diversas especies químicas que integran el sistema estudiado. Desafortunadamente es frecuente que la cantidad de cálculos necesarios para la construcción de los diagramas resulte elevada, o que el procedimiento resulte demasiado laborioso ^(Becerril, 2002).

Históricamente, se ha reconocido que los estudiantes de las carreras del área de Química de la FES-Cuautitlán que estudian el Método de Especies y Equilibrios Generalizados presentan altos índices

de reprobación, lo anterior, se debe en gran medida a la falta de material didáctico de apoyo, originando así problemas de aprovechamiento por parte de los estudiantes.

El presente trabajo de tesis, pretende servir como guía para preparar al estudiante que va a cursar las asignaturas de Química Analítica Aplicada para las Licenciaturas en Farmacia y Bioquímica Diagnóstica, Química Analítica III para la carrera de Química (Plan 2004), Química Analítica II para la carrera de Química Industrial (Plan 1994) y Química Analítica II para la carrera de Ingeniería Química (Plan 2004) dando apoyo durante la primera parte del curso llevando al estudiante paso a paso en el desarrollo de cada uno de los temas mediante ejercicios resueltos que los lleve a una mejor comprensión de su curso teórico.

Este trabajo de tesis está dividido en dos capítulos:

En el capítulo 1: Estudio del Equilibrio Químico en Sistemas de Dos Componentes, se presenta la definición de sistemas químicos, la nomenclatura de Charlot, el estudio del equilibrio químico y la constante de equilibrio, el uso de la Ley de Hess en Química Analítica, la construcción e interpretación de Diagramas de Distribución de Especies y el Convenio de Escala de Predicción de Reacciones de Charlot para la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Lineales.

En el capítulo 2: Estudio del Equilibrio Químico en Medio Homogéneo con Doble Amortiguamiento, se presenta la aplicación del Convenio de Escala de Predicción de Reacciones de Charlot para la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Lineales para hidroxocomplejos con iones metálicos, además aborda el estudio de sistemas de tres o más componentes con la metodología de Charlot a través de múltiples amortiguamientos. Este capítulo introduce a los estudiantes en el concepto de constante condicional, especies generalizadas, equilibrio generalizado y equilibrio representativo los cuales son fundamentales para la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio Bidimensionales en el espacio pL' / pX , además de plantear equilibrios de reacción con doble amortiguamiento que son base de muchas técnicas de Análisis Químico Cualitativo y Cuantitativo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Elaborar apuntes, con el fin de apoyar a los estudiantes de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán del área de Química, en el área de Química Analítica; para los cursos que comprenden el estudio del equilibrio químico en medio amortiguado.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Explicar con detalle conceptos fundamentales que apoyen a los estudiantes a prepararse para el curso, revisando algunos conceptos indispensables en el estudio del equilibrio químico en medio amortiguado y en medio homogéneo.
- ❖ Abordar el estudio de sistemas de tres o más componentes con la metodología de Charlot, a través de múltiples amortiguamientos utilizando el concepto de constante condicional y la definición de especies generalizadas.
- ❖ Explicar de manera detallada la construcción e interpretación de Diagramas de Zonas de Predominio en dos dimensiones, así como su aplicación a la cuantificación de iones metálicos en solución.

CAPÍTULO 1

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

1.1 SISTEMAS QUÍMICOS

Los sistemas químicos son aquéllos formados por elementos o compuestos, en donde puede ocurrir que sustancias reaccionen entre sí, transformándose en otras sustancias.

Las sustancias se representan por medio de especies químicas, en tanto que las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas, también llamadas equilibrios químicos.

1.1.1 DEFINICIÓN DE DIFERENTES SISTEMAS QUÍMICOS

En Química Analítica se pueden distinguir diferentes tipos de equilibrios, por ello los estudiantes de Química están familiarizados con las ideas que se mencionan a continuación:

1.- En el equilibrio ácido-base de Brønsted la partícula que se intercambia es el protón ^(Belarra, 2002).

Un **ácido** se puede identificar por propiedades características, como la capacidad de reaccionar con los metales y de neutralizar a las bases. Ejemplos de ácidos son: el clorhídrico (HCl), el nítrico (HNO₃) o el sulfúrico (H₂SO₄). Una **base o álcali** interviene en reacciones de neutralización de los ácidos. Ejemplos de bases son: el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH). Estos compuestos se disocian por completo en iones en disolución acuosa y son considerados electrolitos fuertes ^(García, 2004).

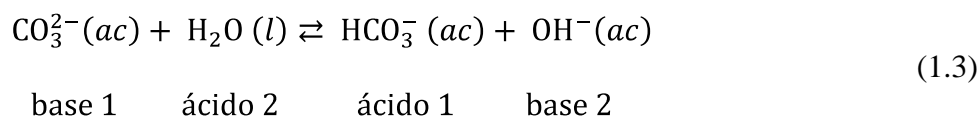
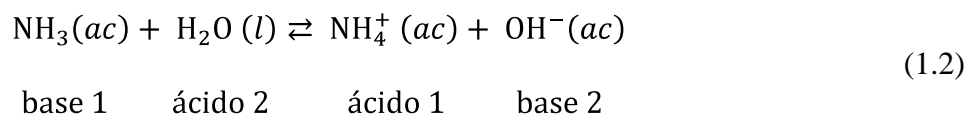
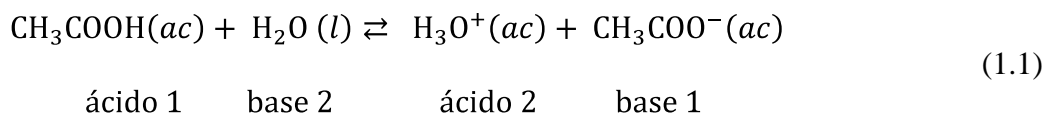
De hecho, la primera definición química de ácidos y bases es consecuencia de la disociación electrolítica en agua. Según la **teoría de Arrhenius**: *Un ácido es una sustancia que al disolverse se disocia generando iones hidronio (H⁺), mientras que una base es aquella que al disolverse produce iones hidroxilo (OH⁻)* ^(García, 2004).

Según la definición anterior, cabe esperar que en la fórmula de un ácido aparezcan átomos de H que puedan disociarse (como H⁺), mientras que en una base se espera que aparezcan grupos OH que puedan disociarse (como OH⁻), junto con iones metálicos. Sin embargo, existen algunos compuestos que no se ajustan a este hecho y presentan propiedades típicas de las bases. El amoníaco (NH₃) constituye un ejemplo de base débil, sin grupos OH, pero que los genera en su reacción con el agua (Ecuación 1.2).

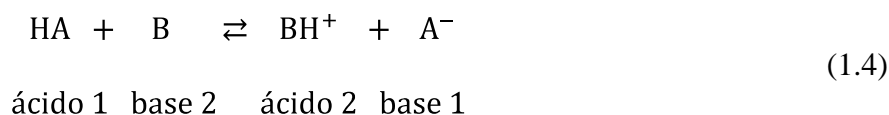
Para interpretar de un modo general el comportamiento de ácidos y bases, se establece la **teoría de Brønsted y Lowry** que es una extensión a la teoría de Arrhenius, y que se basa en la transferencia

de iones H^+ (García, 2004), esta teoría establece que *un ácido es aquella sustancia capaz de disociarse en mayor o menor proporción liberando iones hidrógeno y transformándose en su base conjugada; y una base es una sustancia capaz de unirse con iones hidrógeno para formar el ácido conjugado* (Pérez, 1985).

Algunos ejemplos de la teoría de Brønsted y Lowry se presentan con las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3.



Entonces, una reacción ácido-base puede representarse de forma general como se muestra en la ecuación 1.4 (García, 2004).



donde un ácido 1 (HA) libera un H^+ que es ganado por la base 2 (B), originando el correspondiente anión (A^-), que es su base conjugada, y el catión (BH^+), que será el ácido conjugado de la base inicial. Aunque el ácido y la base se indican como especies neutras, HA y B, pueden ser tanto especies catiónicas como aniónicas (García, 2004).

Otra teoría que definió a los ácidos y a las bases fue la **teoría de Lewis**, esta teoría establece que *un ácido es una especie química que acepta un par de electrones y una base como una especie química que dona un par de electrones para formar un enlace entre ambos* (<http://dta.utalca.cl/quimica/profesor/urzua/cap9/acidobase/acidobase.htm>).

Como ejemplos de la teoría ácido-base de Lewis se pueden citar los siguientes:

En la figura 1.1 se observa como un ácido cargado positivamente (Fe^{2+} deficiente de electrones) y una base neutra con un par de electrones sin compartir (NH_3) se unen para formar un enlace.

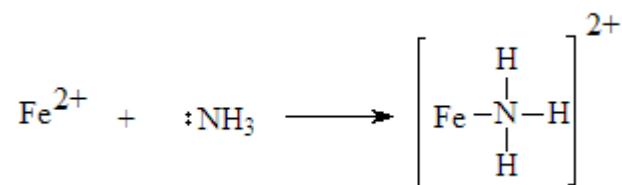


Figura 1.1 Representación de la teoría ácido-base de Lewis entre el ión hierro (Fe^{2+}) y el amoníaco (NH_3).

En la figura 1.2 se observa como un ácido neutro (Aluminio tiene un orbital vacante en la capa de valencia) y la Base (el ion cloruro) posee pares de electrones sin compartir, se unen para formar un enlace.

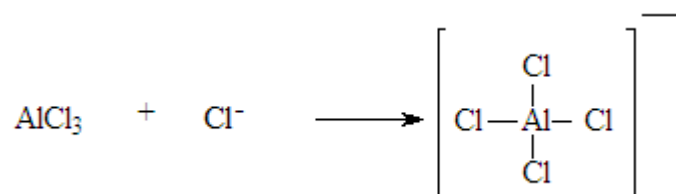


Figura 1.2 Representación de la teoría ácido-base de Lewis entre el tricloruro de aluminio y el ión cloruro.

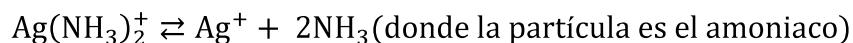
En este trabajo se utilizará fundamentalmente la **teoría de Brønsted y Lowry** porque se relaciona con el avance de las reacciones de intercambio de partículas, que es lo que se va a estudiar.

2.- En el equilibrio de formación de complejos la partícula intercambiada recibe el nombre de **ligando** o **ligante** ^(Belarra, 2002).

El esquema general de los equilibrios de formación de complejos se muestra en la ecuación 1.5.



Ejemplos:



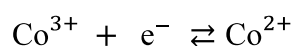
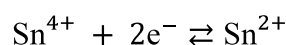
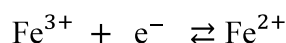
3.- En el equilibrio redox (o de óxido-reducción) la partícula intercambiada es el electrón ^(Belarra, 2002).

Un **oxidante** es una sustancia que puede captar electrones transformándose en su reductor conjugado; y un **reductor** actúa como donador de electrones formando su oxidante conjugado ^(Pérez, 1985).

El esquema general de los equilibrios redox (o de óxido-reducción) se muestra en la ecuación 1.6.



Ejemplos:



Todos los equilibrios que se presentaron anteriormente definen **PARES DONADOR/RECEPTOR CONJUGADO**.

En general, vamos a denominar **PAR DONADOR/RECEPTOR CONJUGADO** como:

Un conjunto de dos especies (formas conjugadas) relacionadas entre sí por un equilibrio de “donación-recepción de partículas”, que pueden ser iones, moléculas neutras o electrones como se muestra en la ecuación 1.7.



La definición anterior es la que da Santiago de Vicente Pérez para lo que llama sistemas químicos, pero en el contexto y aplicación del presente trabajo se prefiere el término pares donador/receptor conjugado ^(Pérez, 1991).

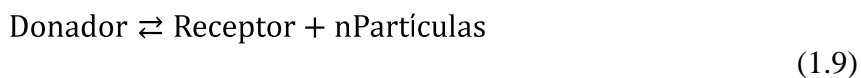
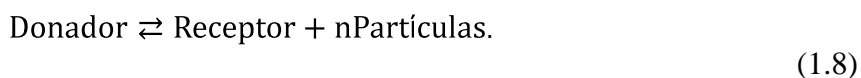
1.1.2 TIPOS DE PARES DONADOR/RECEPTOR CONJUGADO

Teniendo en cuenta la gran importancia que en medio acuoso tienen los iones H^+ y OH^- constituyentes del agua, se van a clasificar los pares (donador/receptor conjugado) de la forma siguiente (Pérez, 1991):

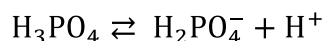
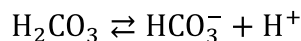
A) Pares donador/receptor conjugado que intercambian iones H^+ u OH^- .

Son los pares ácido-base (de Brønsted).

Esquema general:

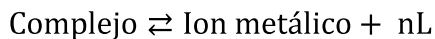
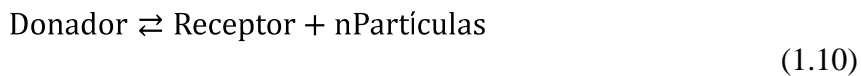


Ejemplos:

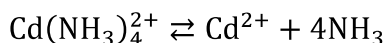
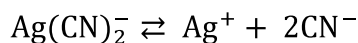
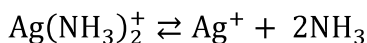


B) Pares donador/ receptor conjugado representativos de la formación de complejos o compuestos de coordinación.

Esquema general:



Ejemplos:

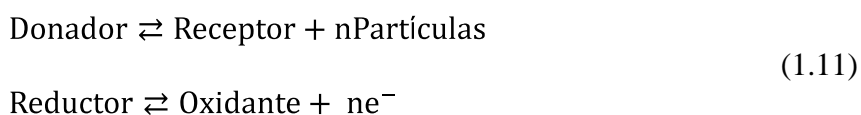


Aunque en estos pares podría considerarse que la partícula puede ser el ligante (L, NH₃, CN, etc.) o el ion del elemento metálico (Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, etc.), en este trabajo sólo se considerará la primera posibilidad, de manera que los iones de elementos metálicos se tomarán como receptores de la partícula.

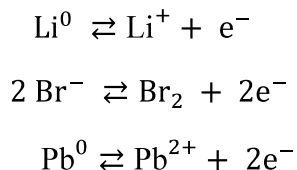
C) Pares donador/receptor conjugado que intercambian electrones.

Son los pares redox.

Esquema general:



Ejemplos:



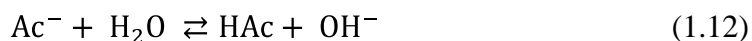
1.1.3. PROCESOS O REACCIONES QUÍMICAS Y SUS REPRESENTACIONES COMO EQUILIBRIOS QUÍMICOS O ECUACIONES QUÍMICAS

Charlot sostuvo que las reacciones químicas, en muchos casos, pueden entenderse como procesos en donde se intercambia una partícula. De esta forma, un donador puede donar una o varias partículas al medio o a un receptor y, en ese proceso los reactivos forman como productos sus especies conjugadas.

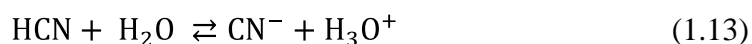
Es así que un donador sólo puede participar en procesos en que done una o varias partículas al medio o a un receptor y, análogamente, un receptor participa en procesos en que recibe una o varias partículas del medio o de un donador. En este esquema, un donador no puede reaccionar con otro donador ni un receptor puede reaccionar con otro receptor.

Las reacciones químicas se pueden clasificar dependiendo de la naturaleza de la partícula intercambiada. Según este criterio, se conocen los siguientes tipos de reacciones ^(Pérez, 1985):

1.- *Reacciones ácido–base (intercambio de H^+ o de OH^-):*



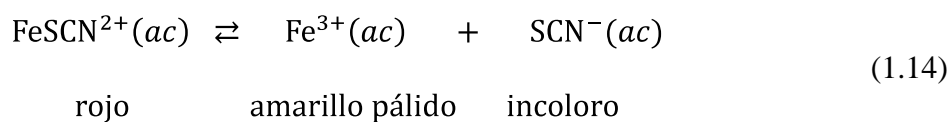
En la ecuación 1.12 se observa como el ion Ac^- , base del sistema HAc/Ac^- , toma iones H^+ de H_2O , ácido del sistema H_2O/OH^- . En la reacción se forma el ácido conjugado de la base Ac^- , HAc y la base conjugada del ácido H_2O , OH^- ^(Pérez, 1985).



En la ecuación 1.13 se observa como el HCN , ácido del sistema HCN/CN^- , cede iones H^+ al medio y forma a la base conjugada que es el ion CN^- , los iones H^+ son captados por el H_2O que es la base del sistema H_3O^+/H_2O para formar al ácido conjugado H_3O^+ .

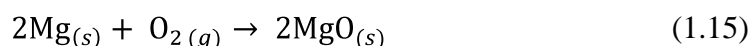
2.- *Reacciones de intercambio de iones (no H^+ ni OH^-) o de moléculas (formación o descomposición de complejos, aparición o disolución de precipitados, etc.).*

El ion $FeSCN^{2+}$ al estar disuelto en agua da como resultado una disolución de color rojo. El equilibrio entre el ión $FeSCN^{2+}$ y los iones Fe^{3+} y SCN^- está dado por la ecuación 1.14 ^(Chang, 2006).

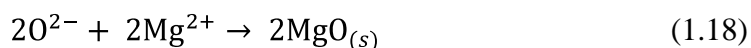


3.- *Reacciones redox* o de intercambio de electrones.

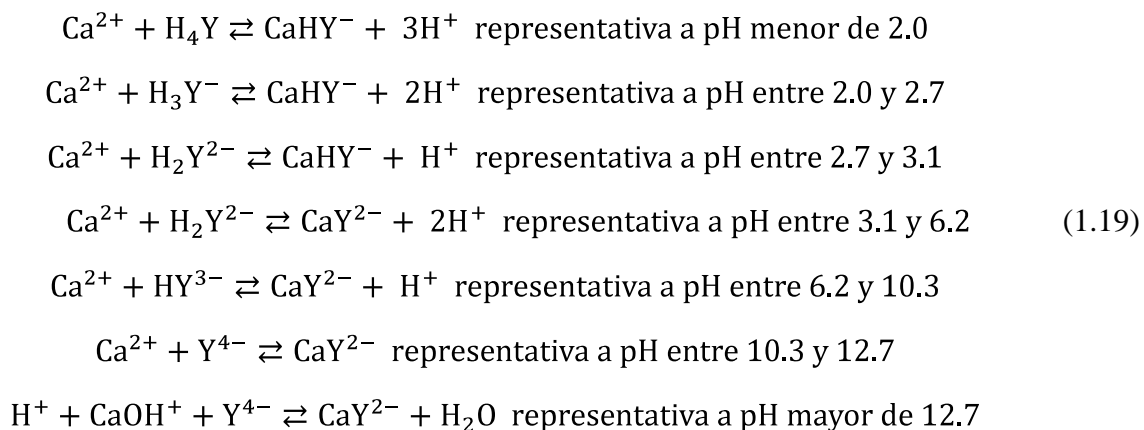
Consideremos la formación de óxido de magnesio (MgO) a partir de magnesio y oxígeno (ecuación 1.15) ^(Chang, 2006).



El óxido de magnesio (MgO) es un compuesto iónico formado por los iones Mg^{2+} y O_2 . En esta reacción, dos átomos de Mg transfieren cuatro electrones a dos átomos de O (en la molécula de O_2). Por conveniencia se puede pensar en este proceso como si tuviese lugar en tres etapas, una que implica la pérdida de cuatro electrones por parte de los dos átomos de Mg (ecuación 1.16), otra que implica la ganancia de los cuatro electrones por una molécula de O_2 (ecuación 1.17) y una más que es la formación del enlace de los iones (ecuación 1.18) ^(Chang, 2006).



4.-*Reacciones mixtas*, son las que implican intercambio simultáneo de partículas de diversa naturaleza. Puede citarse como ejemplo la complejación del calcio con el EDTA a diferentes condiciones de pH para dar lugar a diferentes complejos de calcio con EDTA como se muestra en el conjunto de ecuaciones 1.19:



Es importante mencionar que en este capítulo se estudiarán sistemas en donde se intercambia una sola partícula. Los sistemas en donde se intercambian dos o más partículas a la vez se estudiarán en el capítulo 2.

1.2 DEFINICIÓN DE COMPONENTE Y ESPECIE

Después de estudiar la definición de pares donador/receptor conjugado y la clasificación de los diferentes tipos de equilibrios, es necesario estudiar las definiciones de componente y especie las cuales se presentan a continuación:

ESPECIE: Es la representación de una sustancia química.

COMPONENTE: Es una especie química real o virtual que combinada químicamente con otros componentes da lugar a todas las especies químicas del sistema al alcanzar el equilibrio termodinámico (Trejo, 1993).

Por lo tanto, una buena idea para buscar componentes es identificar en el sistema a todas aquellas especies químicas que no reaccionan, o que reaccionan como una entidad unitaria, y se combinan con otras para formar especies más complejas (Becerril, 2002).

Los componentes de un sistema deben formar un conjunto completo (o base) de especies químicas; esto es, las especies químicas que forman parte del conjunto de componentes deben generar cualquiera de las especies químicas que forman parte del sistema en equilibrio termodinámico (Trejo, 1993).

Por otra parte, un conjunto de componentes bien definido debe estar formado por especies independientes, es decir, si una especie puede formarse por la combinación de 2 o más componentes, no puede ser un componente del sistema (Trejo, 1993).

Para identificar con más facilidad los componentes y las especies en un sistema químico, suponga que tiene el sistema de la figura 1.3. Si se retoma el concepto de componente, en la figura 1.3 se ve como las especies Cu^{2+} y NH_3 son los **componentes** del sistema ya que estas especies químicas no reaccionan, o reaccionan como una entidad unitaria. Si los componentes Cu^{2+} y NH_3 se combinan químicamente, estos dan lugar a las diferentes **especies** del sistema las cuales son CuNH_3^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Por lo tanto, el sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$ es un sistema de dos componentes.

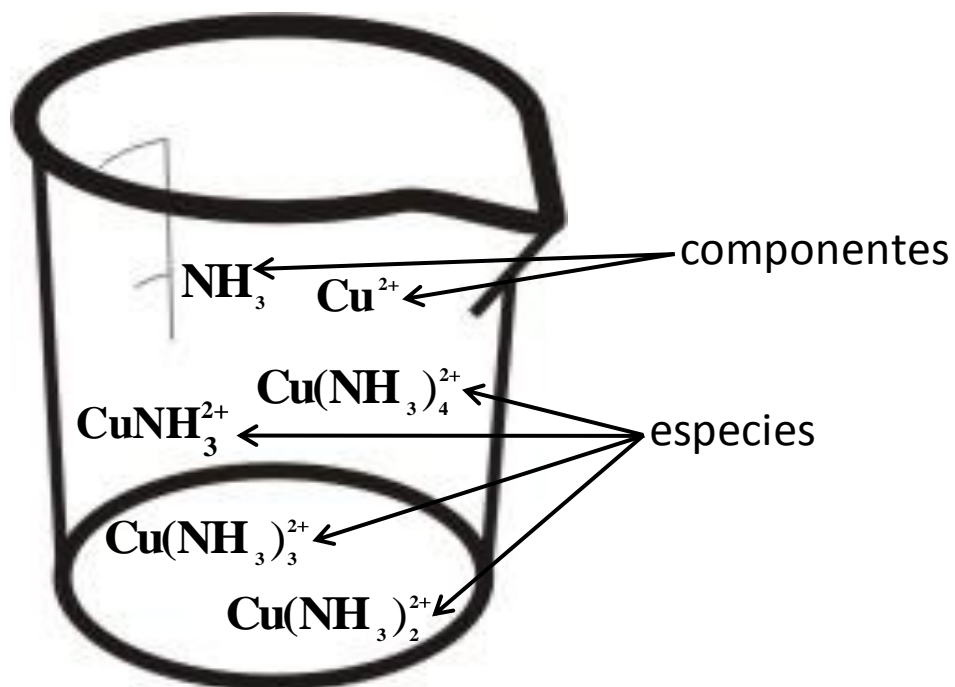


Figura 1.3 .Representación de los componentes y especies del sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3$.

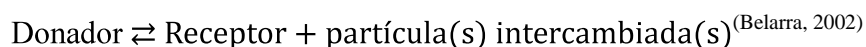
Es importante señalar que los sistemas reales en donde hay reacciones químicas pueden estar formados por muchos componentes y especies. En este capítulo se estudiarán los fundamentos de sistemas que intercambian una partícula, siendo considerados como sistemas de dos componentes (M-L).

1.3 LA NOMENCLATURA DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Una forma de estudiar los equilibrios químicos en disolución acuosa, que permite un tratamiento bastante unificado de los mismos, se basa en considerar que cualquier reacción química se puede interpretar como la transferencia de una (o varias) **partícula(s)** ^(Belarra, 2002), (*se puede definir a la partícula como cualquier unidad discreta de estructura de la materia*).

En el proceso de transferencia, a la sustancia que es capaz de donar la(s) partícula(s) se le llama **donador** y aquella que es capaz de recibir o aceptar la(s) partícula(s) se le llama **receptor**. Además los **anfolitos** son especies que son capaces de reaccionar como donador o como receptor de la partícula, lo cual los hace capaces de reaccionar consigo mismos bajo ciertas circunstancias (Rojas, 1995).

Bajo esta premisa, los equilibrios en disolución responderán al siguiente esquema:



que normalmente se escribe como se muestra en la ecuación 1.20:



en donde están presentes tres especies (M, L y ML_n) de las cuales M y L son los *componentes* que hay en el sistema en equilibrio, los cuales al reaccionar y combinarse dan lugar a las diferentes *especies* que son los diferentes anfolitos y el donador, ML_n .

Además de las definiciones de donador, receptor, anfolito y partícula, Charlot también considera en su método de nomenclatura las definiciones de sistemas monodonadores, bidonadores, tridonadores y polidonadores de la partícula L los cuales se definen a continuación:

SISTEMA MONODONADOR (DE LA PARTÍCULA L): Es un sistema que está formado por una partícula, un donador y su receptor conjugado, cuya representación es la siguiente:



Por ejemplo:

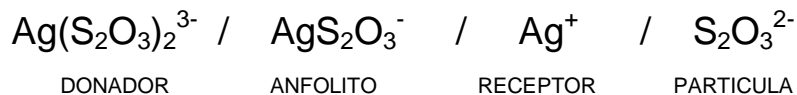


Retomando el concepto de componente y especie que se mencionó en el tema 1.2, se puede observar que en un sistema monodonador van a estar presentes tres especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)) y el donador (ML) que sólo puede donar una partícula.

SISTEMA BIDONADOR (DE LA PARTÍCULA L): Es un sistema que está formado por una partícula, un donador, un receptor y un anfólito, cuya representación es la siguiente:

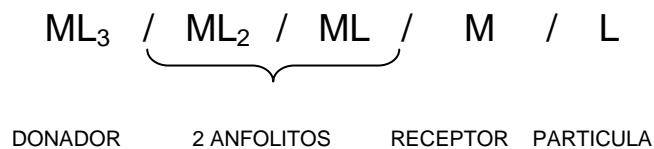


Por ejemplo:

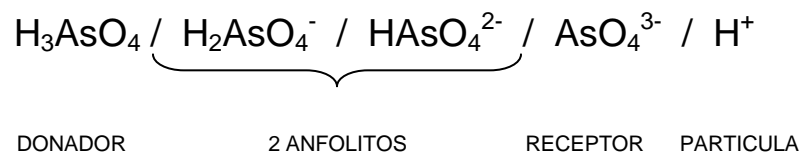


Entonces, en un sistema bidonador van a estar presentes cuatro especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)), un anfólito (ML) y el donador (ML₂).

SISTEMA TRIDONADOR (DE LA PARTÍCULA L): Es un sistema que está formado por una partícula, un donador, un receptor y dos anfólitos, cuya representación es la siguiente:



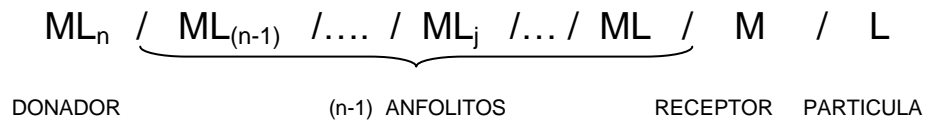
Por ejemplo:



Entonces, en un sistema tridonador van a estar presentes cinco especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)), dos anfólitos (ML y ML₂) y el donador (ML₃).

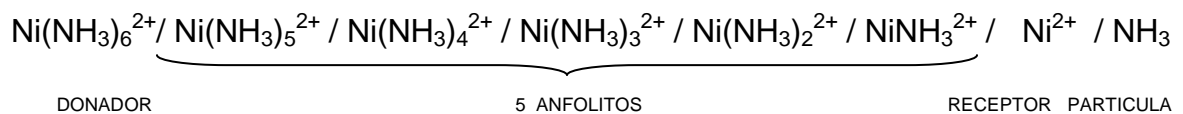
SISTEMAS POLIDONADORES (DE LA PARTÍCULA L): Estos sistemas son llamados sistemas polidonadores o n-donadores de la partícula L ^(Rojas, 1995).

Es un sistema que está formado por una partícula, un donador, un receptor y (n-1) anfolitos, cuya representación es la siguiente:



Donde **n** puede tomar valores desde $n \in \{1, 2, \dots\}$ y nos indica el número de partículas intercambiadas en el sistema, y **j** puede tomar valores desde $j \in \{1, 2, \dots, n - 1\}$.

Por ejemplo:



Entonces, en un sistema polidonador hay (n+2) especies, que son los 2 componentes (la partícula (L) y el receptor (M)), (n-1) anfolitos y el donador (ML_n).

Todos los sistemas que se mencionaron anteriormente serán discutidos a profundidad en el tema 1.6.

EJERCICIOS PROPUESTOS No.1.

De los siguientes sistemas identificar la partícula y, de allí, al donador, al receptor, y al (a los) anfolito(s), clasificando cada sistema como monodonador, bidonador, tridonador, etc. según sea el caso.

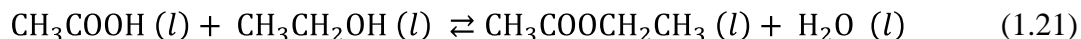
1. $\text{H}^+ / \text{HAc} / \text{Ac}^-$
2. $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{NH}_3 / \text{ZnNH}_3^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
3. $\text{Ba}^{2+} / \text{BaOH}^+ / \text{OH}^-$
4. $\text{CdSCN}^+ / \text{Cd}^{2+} / \text{Cd}(\text{SCN})_3^- / \text{SCN}^- / \text{Cd}(\text{SCN})_2$
5. $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$
6. $\text{AgNH}_3^+ / \text{NH}_3 / \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^+$
7. $\text{CrO}_4^{2-} / \text{HCrO}_4^- / \text{H}^+ / \text{H}_2\text{CrO}_4$
8. $\text{Hg}(\text{Cl})_3^- / \text{Cl}^- / \text{Hg}^{2+} / \text{HgCl}_2 / \text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-} / \text{HgCl}^+$
9. $\text{HOx}^- / \text{H}^+ / \text{Ox}^{2-} / \text{H}_2\text{Ox}$
10. $\text{Br}^- / \text{PbBr}^+ / \text{Pb}^{2+} / \text{Pb}(\text{Br})_2 / \text{Pb}(\text{Br})_3^-$
11. $\text{HCO}_3^- / \text{H}^+ / \text{CO}_3^{2-} / \text{H}_2\text{CO}_3$
12. $\text{Cd}(\text{OH})_3^- / \text{Cd}^{2+} / \text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} / \text{CdOH}^+ / \text{OH}^-$
13. $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{H}^+$
14. $\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{Cl})_3^{2-} / \text{Ag}(\text{Cl})_4^{3-} / \text{Ag}(\text{Cl})_2^- / \text{Cl}^- / \text{AgCl}$
15. $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-} / \text{CuS}_2\text{O}_3^- / \text{Cu}^+$
16. $\text{Pb}(\text{OH})_3^- / \text{OH}^- / \text{Pb}(\text{OH})_2 / \text{Pb}^{2+} / \text{PbOH}^+$
17. $\text{MnOx} / \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}(\text{Ox})_2^{2-} / \text{Ox}^{2-} / \text{Mn}(\text{Ox})_3^{4-}$

1.4 EQUILIBRIO QUÍMICO Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

El estudio del equilibrio químico y su relación con la constante de equilibrio es una herramienta indispensable para el estudio cuantitativo de los equilibrios químicos en disolución, por lo que es fundamental comprender perfectamente su nomenclatura y significado ^(Belarra, 2002).

1.4.1 EQUILIBRIO QUÍMICO DESDE LA ÓPTICA DE LA CINÉTICA QUÍMICA

Para estudiar el concepto de equilibrio químico y de la constante de equilibrio se estudiará un ejemplo de una reacción de esterificación entre el ácido acético (un ácido orgánico de fórmula CH_3COOH) y el etanol (un alcohol de fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) para producir acetato de etilo (un éster de fórmula $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) y agua. El proceso es lento y se lleva a cabo mezclando ambos líquidos en un recipiente (matraz) abierto sometido a calentamiento moderado y sobre él se coloca una columna de reflujo. De forma esquemática, la reacción puede representarse por la ecuación 1.21 ^(García, 2004).



Si se observa la ecuación 1.21 la reacción procede hacia la formación de productos (acetato de etilo y agua); tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, el proceso inverso que es la formación de moléculas de los reactivos (ácido acético y alcohol) a partir de moléculas de los productos se comienza a establecer ^(Chang, 2006).

La reacción de la ecuación 1.21 se representa con una doble flecha (\rightleftharpoons) lo que indica que es un proceso reversible, la doble flecha indica que tanto la reacción hacia la formación de productos como la reacción hacia la formación de reactivos ocurren simultáneamente ^(Whitten, 1998).

A medida que transcurre el tiempo, la reacción hacia la formación de productos disminuye su velocidad (V_{dir}), porque disminuyen las concentraciones de los reactivos (ácido acético y alcohol), y la velocidad de la reacción hacia la formación de reactivos (V_{inv}), que inicialmente era nula, aumentará, al generarse cada vez más éster (figura 1.4) ^(García, 2004).

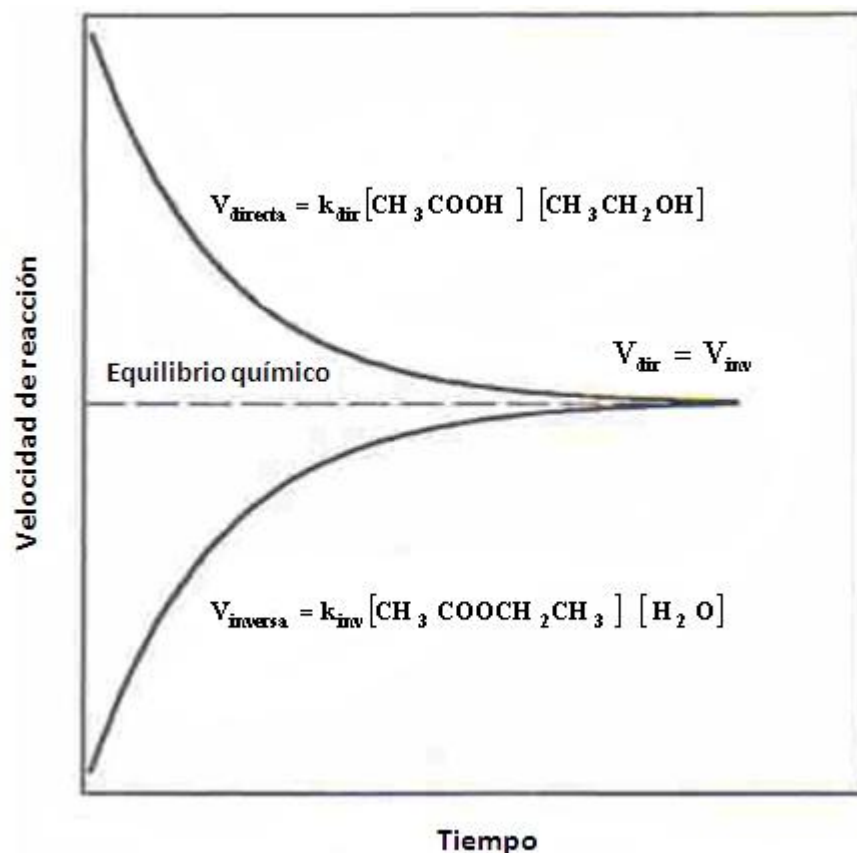


Figura 1.4 Evolución de las velocidades directa e inversa de la reacción entre el ácido acético y el etanol para producir acetato de etilo y agua hasta alcanzar el equilibrio.

Para describir la rapidez de estas transformaciones se utiliza el concepto de **velocidad de reacción** la cual se define como directamente proporcional al cambio de la concentración de un reactivo o de un producto en un determinado intervalo de tiempo. Generalmente la concentración se expresa en mol / L (<http://thales.cica.es/cadiz/ecoweb/ed0765/>).

De acuerdo con la ley de acción de masas propuesta en 1864 por Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) la velocidad de una reacción química es proporcional al producto algebraico de las concentraciones de los reactivos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos (de la ecuación balanceada), de modo que la velocidad de la reacción hacia la formación de productos y la velocidad de la reacción hacia la formación de reactivos vienen representadas por la ecuación 1.22 (García, 2004).

$$V_{dir} = k_{dir} [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] ; V_{inv} = k_{inv} [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}] \quad (1.22)$$

donde k_{dir} y k_{inv} son las *constantes de velocidad* específicas de las reacciones hacia la formación de productos y hacia la formación de reactivos, y los corchetes ([]) expresan unidades de concentración en molaridad. Todas las sustancias se consumen a la misma velocidad con que se forman, por lo cual la composición del sistema permanece invariable. Este estado de equilibrio que se alcanza no es una *situación estática*, ya que las dos reacciones, hacia la formación de productos y hacia la formación de reactivos, siguen verificándose (<http://thales.cica.es/cadiz/ecoweb/ed0765/>); es decir, el equilibrio químico es un *estado dinámico*, característico de una reacción química *reversible*. No se debe concebir erróneamente el estado de equilibrio químico con un *estado estático* de la reacción, donde no sucede nada, ya que el equilibrio químico tiene realmente una “naturaleza dinámica” (García, 2004).

El estado de equilibrio se alcanzará en el momento en el que las reacciones hacia la formación de productos y hacia la formación de reactivos transcurran a la misma velocidad ($V_{dir} = V_{inv}$) (Figura 1.4), con lo que:

$$k_{dir} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{eq} = k_{inv} [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{eq} [\text{H}_2\text{O}]_{eq} \quad (1.23)$$

donde el subíndice *eq* indica que se refiere a concentraciones en la situación de equilibrio. Reordenando la ecuación 1.23 se obtiene la ecuación 1.24:

$$\frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{eq} [\text{H}_2\text{O}]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{eq}} \quad (1.24)$$

A una temperatura determinada, tanto k_{dir} como k_{inv} son constantes y, por lo tanto, su cociente será igualmente una constante como se presenta en la ecuación 1.25:

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{eq} [\text{H}_2\text{O}]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{eq}} \quad (1.25)$$

Cuando las velocidades de las reacciones hacia la formación de productos y hacia la formación de reactivos se igualan y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes, se alcanza el **equilibrio químico** (Figura 1.4) (Chang, 2006).

Por consiguiente, un estado de equilibrio químico sólo puede conseguirse en un *sistema cerrado*, es decir, en un sistema que permita el contacto mutuo entre todas las sustancias que intervienen en la reacción y que no permita que se intercambie materia con los alrededores ^(García, 2004).

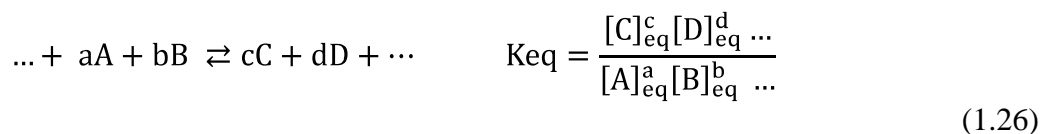
Así, en el momento que se alcanza el equilibrio químico (y como consecuencia de la ley de acción de masas) se cumple la denominada ley del equilibrio químico, que se puede enunciar como:

Cuando una reacción química alcanza el equilibrio, el cociente entre el producto de las concentraciones molares de los productos y de los reactivos, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es siempre una cantidad constante a una temperatura determinada, independientemente de las concentraciones iniciales ^(García, 2004).

Este valor constante, representado por K_{eq} , se denomina **constante de equilibrio**. El subíndice *eq* que se expresó en las ecuaciones 1.23, 1.24 y 1.25 indica que la composición de reactivos y productos ya está en equilibrio ^(García, 2004).

La **expresión de la constante de equilibrio** que se muestra en la ecuación 1.26 predice que el cociente de concentraciones de productos y reactivos es un valor constante, en un sistema en equilibrio, para una determinada reacción química a una temperatura y presión dadas ^(Silva, 2003), además, su valor a cualquier temperatura y presión no depende de las concentraciones iniciales de los reactivos o los productos ni tampoco si hay otras sustancias presentes, mientras éstas no participen en la reacción ^(Brown, 1993).

Si se observa la ecuación 1.26, A, B C y D son las especies químicas involucradas en la reacción y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada ^(Brown, 1993).



Cuando A y B reaccionan para formar C y D a la misma velocidad que C y D reaccionan para formar A y B, el sistema está en *equilibrio* ^(Whitten, 1998).

Entonces, la constante de equilibrio K_{eq} en soluciones diluidas, de la ecuación 1.26 se define como:

El cociente entre el producto de las concentraciones molares de los productos en equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada, dividido por el producto de las concentraciones molares de los reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada ^(García, 2004).

En general, la constante de equilibrio ayuda a predecir la dirección en la que procederá una mezcla de reacción para lograr el equilibrio y también permite calcular las concentraciones de reactivos y de productos una vez alcanzado el equilibrio ^(Chang, 2006).

Una vez que se conoce la ecuación química balanceada, se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio, aun cuando no se conozca el mecanismo de la reacción. *La expresión de la constante de equilibrio depende solamente de la estequiometría de la reacción, no de su mecanismo* ^(Brown, 1993).

EJERCICIOS PROPUESTOS No.2.

Escribir la expresión de la constante de equilibrio (K_{eq}) para las siguientes ecuaciones químicas balanceadas.

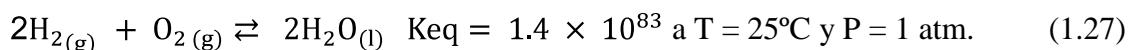
1. $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$
2. $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CuNH_3^{2+}$
3. $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$
4. $Cu(S_2O_3)_3^{5-} \rightleftharpoons Cu(S_2O_3)_2^{3-} + S_2O_3^{2-}$
5. $Ac^- + H^+ \rightleftharpoons HAc$
6. $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$
7. $HOx^- + H^+ \rightleftharpoons H_2Ox$
8. $H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+$
9. $Pb^{2+} + 3Br^- \rightleftharpoons Pb(Br)_3^-$
10. $PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$
11. $Mn^{2+} + 3Ox^{2-} \rightleftharpoons Mn(Ox)_3^{4-}$

1.4.2 VALOR NUMÉRICO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

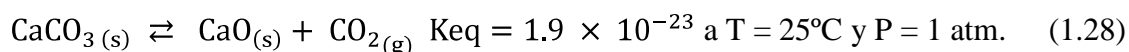
Todo proceso fisicoquímico reversible está determinado por un valor de constante de equilibrio (García, 2004), este valor nos proporciona información importante acerca de la mezcla en equilibrio (Brown, 1993).

A continuación se mencionan los diferentes comportamientos que puede presentar la mezcla de reacción dependiendo del valor numérico de su constante de equilibrio:

1.- Una $K_{eq} \gg 1$ indica que la mezcla en equilibrio contiene una mayor proporción de productos en relación con la concentración de reactivos, lo que generalmente implica que la reacción hacia la formación de productos transcurre casi por completo como se muestra en la ecuación 1.27 (García, 2004).



2. - Una $K_{eq} \ll 1$ indica que la concentración de los productos en el equilibrio es baja en relación con la concentración en el equilibrio de los reactivos, lo que generalmente significa que la reacción hacia la formación de productos no tiene lugar en una gran extensión y la mezcla en equilibrio contiene una mayor proporción de reactivos en relación con la concentración de productos como se muestra en la ecuación 1.28 (García, 2004).



El valor numérico de la constante de equilibrio nos ayuda a predecir en qué sentido evolucionará un sistema para alcanzar el estado de equilibrio partiendo de unas concentraciones iniciales determinadas (García, 2004). Sin embargo, no da información acerca del tiempo en el que se debe esperar que el sistema llegue a esta condición de equilibrio. Por ejemplo, la reacción 1.27 que muestra la formación del agua líquida a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos debe desplazarse mucho hacia la formación de productos, pero para que el proceso ocurra debe darse una energía inicial (una chispa, por ejemplo), de otra forma la mezcla de gases puede estar durante mucho tiempo como si fuera una mezcla no reaccionante.

1.4.3 EQUILIBRIO QUÍMICO Y ENERGÍA DE GIBBS

Dado que el interés de este trabajo es recordar los aspectos más importantes que justifican el uso de las constantes de equilibrio en cálculos básicos de la Química Analítica, no se presentará el concepto de energía de Gibbs con todo el formalismo que se acostumbra a partir de las leyes de la termodinámica, ni su definición a partir de funciones de estado tales como la energía interna, la entropía y la entalpía. Para una presentación de ese tipo puede acudir a las referencias correspondientes: Smith y Missen (1987), Chang (2008).

Basta recordar que la variación de energía de Gibbs ($\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = G_2 - G_1$) mide la cantidad de energía que se puede obtener de un sistema para realizar un trabajo (que no sea expresado como un producto PV), cuyo valor sólo está relacionado con las propiedades iniciales y finales (o del estado 1 y 2) de dicho sistema ^(García, 2004); esto es, la energía de Gibbs es una *función de estado*, de manera que la diferencia entre dos estados sólo depende de las condiciones de dichos estados y no del camino o trayectoria recorridos para llegar a ellos.

También debe recordarse que las propiedades termodinámicas que definen algún tipo de energía son proporcionales al tamaño o extensión del sistema, por lo que se dice que son *propiedades extensivas*.

El cambio en energía de Gibbs de un sistema cerrado (en donde no hay transferencia de materia con los alrededores) es un criterio de espontaneidad y equilibrio de los procesos a temperatura y presión constantes.

Cuando un proceso presente en un sistema en las condiciones descritas anteriormente ocasiona un cambio en energía de Gibbs negativo ($\Delta G < 0$), dicho proceso avanza naturalmente desde ese estado inicial hasta el estado final (o desde el estado 1 hasta el estado 2), conocido como de equilibrio; y se dice que el proceso es espontáneo. Si el estado inicial corresponde con la condición de equilibrio (o el estado 1 es igual al estado 2), el cambio en energía de Gibbs es cero ($\Delta G = 0$). Si el proceso ocasionara un cambio positivo en energía de Gibbs ($\Delta G > 0$), el mismo no ocurre naturalmente o no es espontáneo (o bien, ocurre en sentido inverso): tendría que darse energía al sistema, de alguna manera, para que el proceso se diera en dicha dirección.

En un sistema a temperatura y presión constantes, en donde hay un proceso de transformación química descrito por la ecuación en equilibrio 1.29.



puede demostrarse que el cambio en energía de Gibbs del mismo se escribe como se muestra en la ecuación (1.30):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + 2.303 RT \log Q \quad (1.30)$$

donde R es la constante universal de los gases, 8.314 J/K mol y T es la temperatura absoluta ^(Brown, 1993), ΔG^0 se conoce como cambio en energía de Gibbs estándar del equilibrio químico. Si se observa con cuidado, se puede ver cómo la ecuación 1.30 está expresada en términos de logaritmo natural (ln) que para cambiar a logaritmo en base 10 (log) se introduce el factor 2.303. Finalmente, en la ecuación 1.30 se tiene el **cociente de reacción, Q**, que para la ecuación 1.29 viene dado por la ecuación 1.31 ^(Whitten, 1998).

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.31)$$

Si se observa la ecuación 1.31 el cociente de reacción tiene la misma *forma* que la constante de equilibrio, **pero implica valores específicos que no son concentraciones de equilibrio** ^(Whitten, 1998). El cociente de la reacción será igual a la constante de equilibrio (Keq) solamente cuando las concentraciones sean tales que el sistema esté en equilibrio: $Q=Keq$ ^(Brown, 1993).

A medida que transcurre la reacción (ecuación 1.29), la energía de la mezcla (ecuación 1.30) y las concentraciones cambian hasta que en el equilibrio $\Delta G=0$, y las concentraciones de reactivos y productos satisfacen la constante de equilibrio. En ese momento, el cociente de reacción Q se hace igual a Keq como se muestra en la ecuación 1.32 ^(Whitten, 1998).

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln Keq = \Delta G^0 + 2.303 RT \log Keq \quad (1.32)$$

Reordenando la ecuación 1.32 nos da la ecuación 1.33:

$$\Delta G^0 = -RT \ln Keq = -2.303 RT \log Keq \quad (1.33)$$

que combinada con la ecuación 1.30 da lugar a la ecuación 1.34:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_{eq}} = -RT \ln \frac{K_{eq}}{Q} \quad (1.34)$$

Para los químicos, la ecuación 1.33 es una de las más importantes en termodinámica ya que permite calcular el valor de la constante de equilibrio de una reacción si se conoce el cambio de energía estándar (ΔG°) y viceversa ^(Chang, 2006). La ecuación 1.34 también es muy relevante porque permite predecir si una mezcla de reacción dada avanza hacia la formación de productos o de reactivos.

Es importante mencionar que la ecuación 1.33 relaciona la constante de equilibrio con el cambio en la energía de Gibbs *estándar* ΔG° y no con el cambio de energía de Gibbs ΔG . El cambio en la energía de Gibbs del sistema tiende a cero según avanza la reacción, y se vuelve cero cuando alcanza el equilibrio (ver ecuación 1.34 y tabla 1.1). Por otra parte, ΔG° es una constante para una reacción en particular a una temperatura y presión dadas ^(Chang, 2006).

Tabla 1.1 Relación del ΔG con Q y K_{eq} a partir de la ecuación 1.34.

| Signo de ΔG | ln (Q/K_{eq}) | Comparación de Q con K_{eq} | aA + bB \rightleftharpoons cC + dD |
|--|-----------------------------------|--|--|
| Cuando ΔG es negativo ($\Delta G < 0$) | Debe ser negativo | Un valor negativo para ln(Q/K) significa que $K > Q$ | El proceso avanza hacia la formación de los productos hasta alcanzar el equilibrio |
| $\Delta G = 0$ | Debe ser 0 | $K = Q$ | El sistema está en equilibrio y la composición de productos y reactivos no cambia |
| Cuando ΔG es positivo ($\Delta G > 0$) | Debe ser positivo | Un valor positivo para ln(Q/K) significa que $K < Q$ | El proceso avanza hacia la formación de los reactivos hasta alcanzar el equilibrio |

Es necesario tener cuidado en el aspecto de las unidades. Cuando se trata de gases, la concentración de los reactivos se debe expresar en atmósferas. La concentración de los sólidos es 1 si se trata de sólidos puros. La concentración de los líquidos es 1 si se trata de líquidos puros inmiscibles con la solución o el gas en donde ocurre la reacción; si hay una mezcla de líquidos, la concentración se expresa en fracción molar. Para sustancias en solución, la concentración apropiada es en moles por litro ^(Brown, 1993).

1.4.4 FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO QUÍMICO: PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones hacia la formación de productos y hacia la formación de reactivos ^(Chang, 2006). Una vez que se alcanza el estado de equilibrio, el sistema permanece en él hasta que es perturbado por algún cambio de las condiciones experimentales ^(García, 2004). Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para hacer que se forme una mayor o menor cantidad del producto deseado ^(Chang, 2006).

Las condiciones experimentales que se pueden controlar son las siguientes:

1. Cambios en las concentraciones de reactivos o de productos.
2. Efecto del cambio de la presión y del volumen.
3. Efecto del cambio de temperatura.

La regla general que permite hacer predicciones cualitativas sobre cómo va a evolucionar el equilibrio se conoce por el nombre de *principio de Le Châtelier*, ^(García, 2004) (por el químico francés Henri Le Châtelier) y establece que:

Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio en la temperatura, la presión y el volumen, o la concentración de alguno de los componentes, el sistema desplazará su equilibrio a una posición en la que se contrarreste el efecto de la perturbación ^(Brown, 1993).

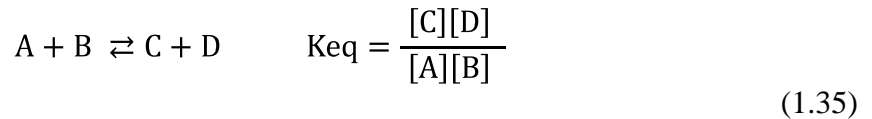
Entonces, el resultado final de este principio es la modificación de las condiciones de equilibrio y, por tanto, afecta a las cantidades de todas las sustancias que intervienen en él ^(García, 2004).

Es importante señalar que este principio sólo sirve para ofrecer información cualitativa acerca de cómo se desplaza un equilibrio como consecuencia de un cambio impuesto desde fuera del propio sistema en equilibrio ^(García, 2004).

Como los sistemas de interés en los cursos de Química Analítica se relacionan con cambios de concentración en soluciones líquidas, a continuación sólo se enfatizará el principio de Le Châtelier relacionado con cambios de concentración.

1. Cambios en las concentraciones de reactivos o de productos.

Considere el sistema en equilibrio representado por la ecuación 1.35.



Si se añade más reactivo o producto al sistema, los cambios se aminorizan desplazando el equilibrio en la dirección que consume algo de la sustancia añadida. Si se añade más A o B, entonces, la reacción hacia la formación de productos prosigue en mayor extensión que la reacción hacia la formación de reactivos hasta que se reestablece el equilibrio. Si se añade más C o D, la reacción hacia la formación de reactivos ocurre en mayor extensión hasta que se reestablece el equilibrio (Whitten, 1998).

Si un producto o reactivo se retira de un sistema en equilibrio, la reacción que produce esa sustancia tiene lugar en mayor extensión que su inversa. Si se retira algo de C o D, entonces la reacción hacia la formación de productos está favorecida hasta que se reestablece el equilibrio. Si se retira algo de A o de B, se favorece la reacción hacia la formación de reactivos (Whitten, 1998).

Se puede comprender el Principio de Le Châtelier en los términos cinéticos que se mencionaron en el tema 1.4.1. La velocidad de la reacción hacia la formación de productos es proporcional a las concentraciones de reactivos elevadas a ciertas potencias (Whitten, 1998).

$$\text{Velocidad}_{dir} = k_{dir}[A]^x[B]^y$$

Cuando añadimos más A a una mezcla en equilibrio, esta velocidad aumenta, de modo que ya no coincide con la velocidad de la reacción hacia la formación de reactivos. A medida que procede la reacción hacia la formación de productos, consumiendo algo de A y B y formando más C y D, la velocidad hacia la formación de productos disminuye y la velocidad hacia la formación de reactivos aumenta hasta que son de nuevo iguales. En ese punto, se ha alcanzado una nueva condición de equilibrio, con más C y D de lo que había presente en la mezcla de equilibrio original (Whitten, 1998).

1.4.5 CONSTANTES DE DISOCIACIÓN Y DE FORMACIÓN

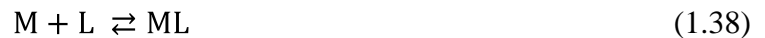
Para estudiar la disociación de una especie se utiliza la constante de equilibrio de disociación. De forma general, el equilibrio se representa de la siguiente manera:



De acuerdo al equilibrio 1.36 se considera que se está llevando a cabo **una disociación de la especie, una disociación va a ser distinguida porque se va a producir la fragmentación de una especie en los componentes que la forman** y según este sentido se define su constante de equilibrio como se muestra en la ecuación.1.37:

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (1.37)$$

Sin embargo, si el equilibrio 1.36 se representa como la formación de la especie a partir de sus componentes se tiene el equilibrio 1.38:



Entonces, en el equilibrio 1.38 se considera que se está llevando a cabo **una formación del compuesto**, y según este sentido se define su constante de equilibrio como se muestra en la ecuación 1.39:

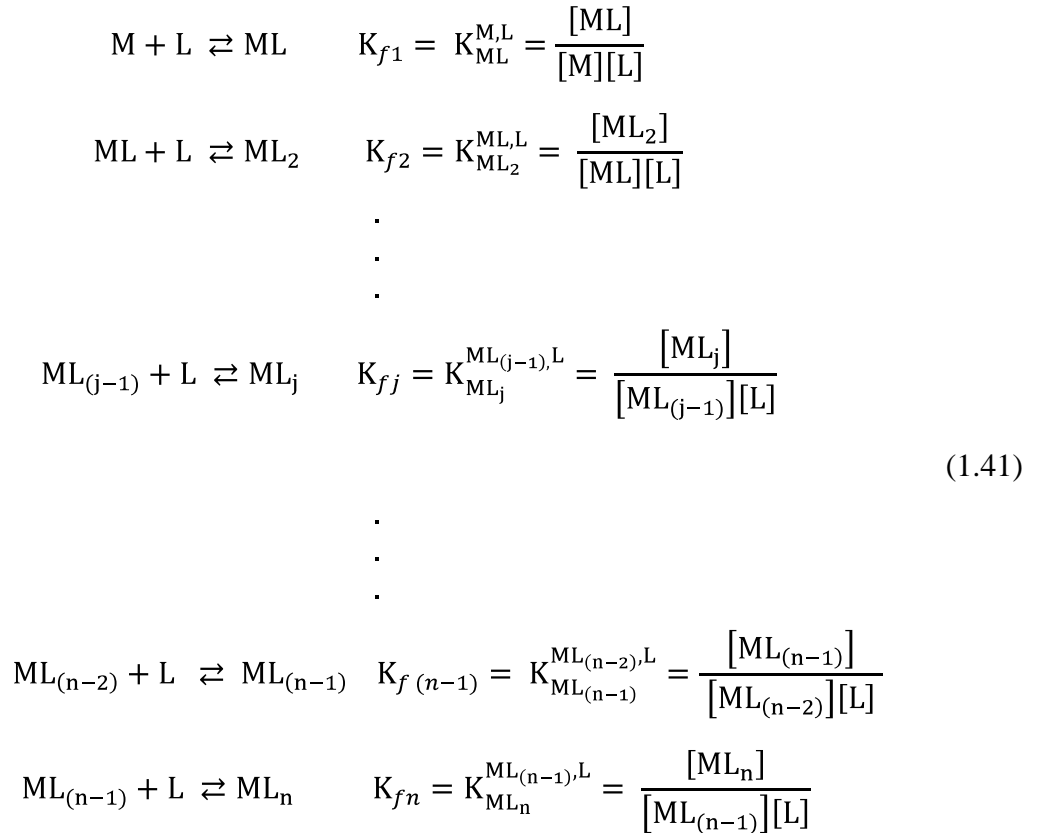
$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1.39)$$

Es posible observar que la ecuación 1.39 es la inversa de la ecuación 1.37. Por lo tanto, si se conoce la constante de formación de una especie, se conocerá de manera directa su constante de disociación como se muestra en la ecuación 1.40.

$$K_f = \frac{1}{K_d} \quad (1.40)$$

1.4.6 EQUILIBRIOS SUCESIVOS DE FORMACIÓN Y DISOCIACIÓN

Cuando se tiene un polidonador ML_n , que es capaz de intercambiar más de una partícula L, entonces se produce una serie sucesiva de equilibrios. Si por ejemplo, M puede reaccionar con L para dar lugar a ML, ML_2, \dots, ML_n , se tiene ^(Belarra, 2002):

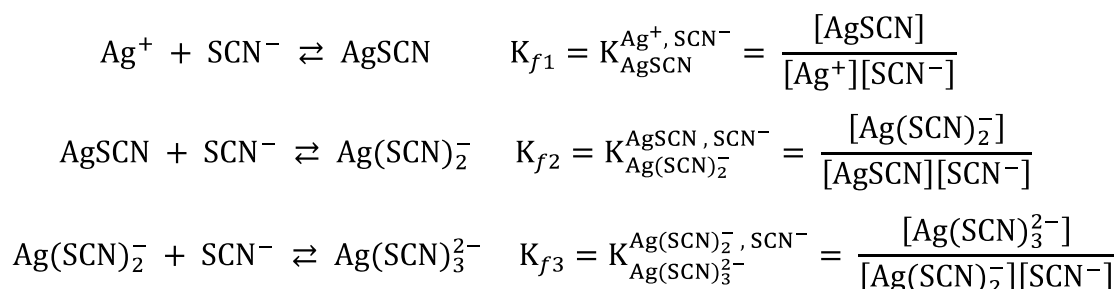


Donde $n \in \{1, 2, \dots\}$ y $j \in \{1, 2, \dots, n-1\}$

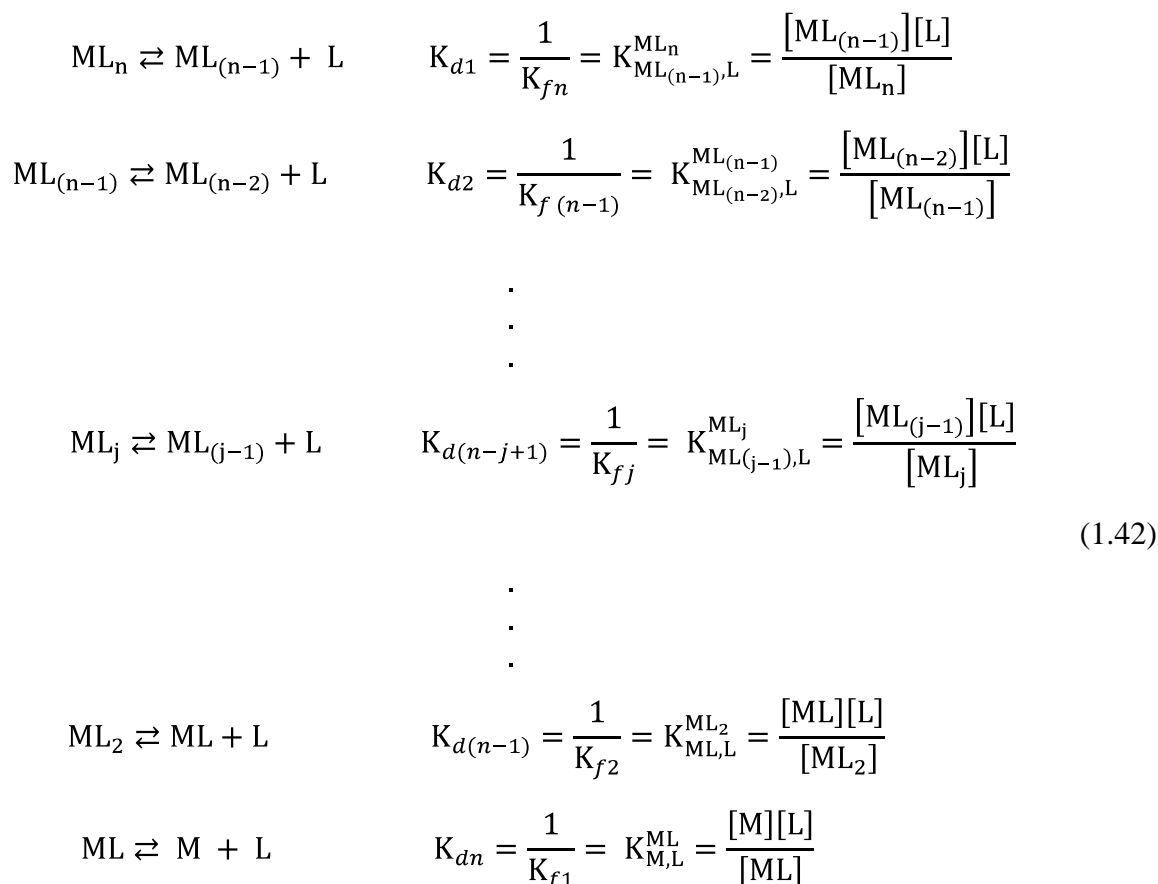
Al conjunto de equilibrios 1.41 se les llama *equilibrios escalonados o sucesivos de formación*. Es importante mencionar que la nomenclatura del tipo $K_{ML}^{M,L}$ es la nomenclatura propuesta por Ringbom ⁽¹⁹⁷⁹⁾ en donde los superíndices en la expresión de la constante de equilibrio representan a los reactivos de la reacción, mientras que los subíndices representan a los productos de la reacción.

Si se observa el conjunto de equilibrios 1.41 se puede ver cómo la formación de las especies es por etapas, ya que primero se forma la primera especie sumando al receptor M con la partícula L que nos da ML, luego esta especie ya formada interactúa con otra partícula para formar ML_2 y así sucesivamente hasta llegar al polidonador.

Por ejemplo, los equilibrios sucesivos de formación para el sistema tridonador $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}/\text{Ag}(\text{SCN})_2^-/\text{AgSCN}/\text{Ag}^+/\text{SCN}^-$ son los siguientes:

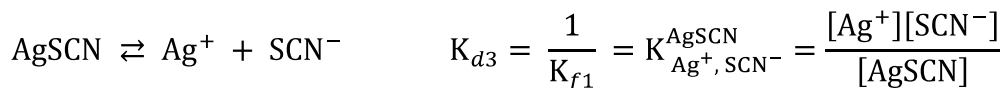
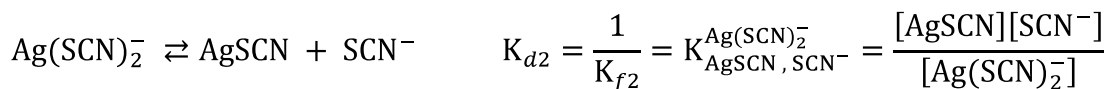
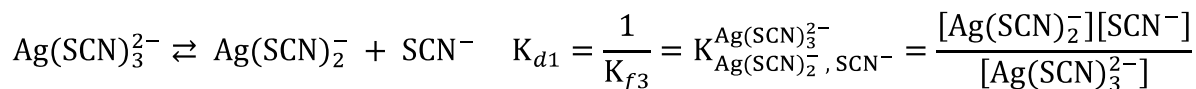


Los equilibrios escalonados o sucesivos de formación también se pueden expresar en su forma inversa como se muestra a continuación:



Al conjunto de equilibrios 1.42 se les llama *equilibrios escalonados o sucesivos de disociación*.

Por ejemplo, los equilibrios sucesivos de disociación para el sistema anterior son los siguientes:



EJERCICIOS PROPUESTOS No.3.

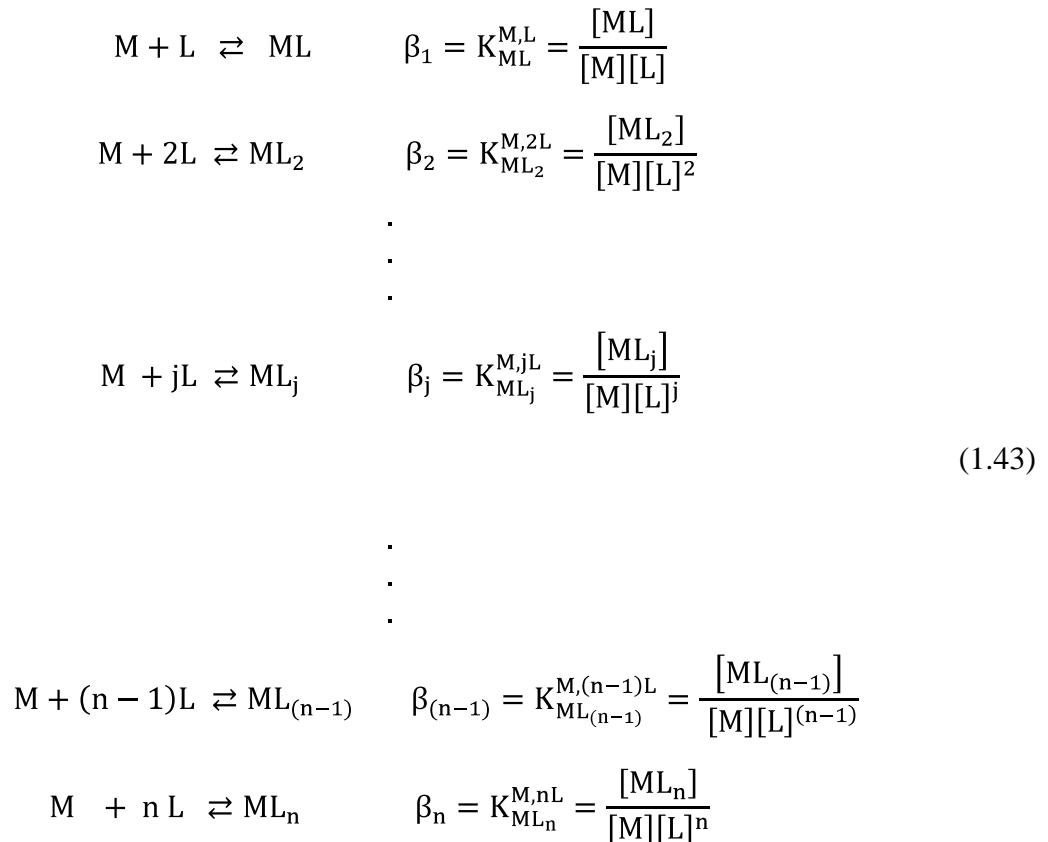
Expresar todos los equilibrios de formación y disociación sucesiva para los siguientes sistemas.

1. $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{FeOH}^+ / \text{Fe}^{2+} / \text{OH}^-$
2. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{CuNH}_3^{2+} / \text{Cu}^{2+} / \text{NH}_3$
3. $\text{Cd}(\text{SCN})_3^- / \text{Cd}(\text{SCN})_2 / \text{CdSCN}^+ / \text{Cd}^{2+} / \text{SCN}^-$
4. $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-} / \text{H}^+$
5. $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} / \text{Ag}(\text{OH})_2^- / \text{AgOH} / \text{Ag}^+ / \text{OH}^-$
6. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{ZnNH}_3^{2+} / \text{Zn}^{2+} / \text{NH}_3$
7. $\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-} / \text{Hg}(\text{Cl})_3^- / \text{HgCl}_2 / \text{HgCl}^+ / \text{Hg}^{2+} / \text{Cl}^-$
8. $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Cd}(\text{OH})_3^- / \text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{CdOH}^+ / \text{Cd}^{2+} / \text{OH}^-$
9. $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}^+$
10. $\text{Ag}(\text{Cl})_4^{3-} / \text{Ag}(\text{Cl})_3^{2-} / \text{Ag}(\text{Cl})_2^- / \text{AgCl} / \text{Ag}^+ / \text{Cl}^-$
11. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{NiNH}_3^{2+} / \text{Ni}^{2+} / \text{NH}_3$

1.4.7 EQUILIBRIOS GLOBALES DE FORMACIÓN Y DISOCIACIÓN

Otra forma de tratar los equilibrios en donde se intercambian varias partículas es mediante el uso de las **constantes globales o totales** de formación. Para designar las constantes de equilibrio de estos equilibrios se usa el símbolo β (por recomendación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC por sus siglas en inglés) y corresponden al intercambio conjunto de todas las partículas ^(Belarra, 2002).

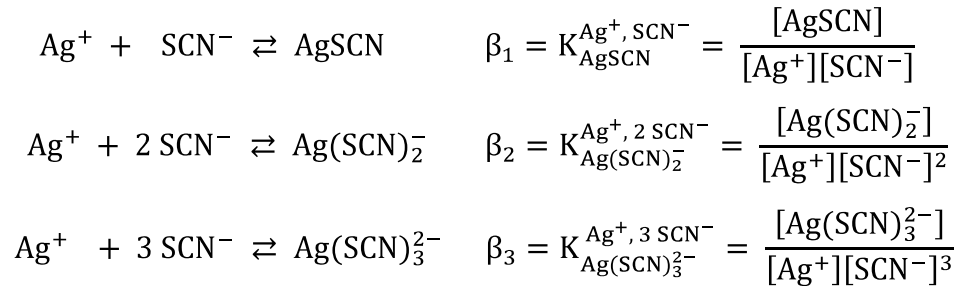
Los *equilibrios de formación global* van a estar representados por el conjunto de equilibrios 1.43:



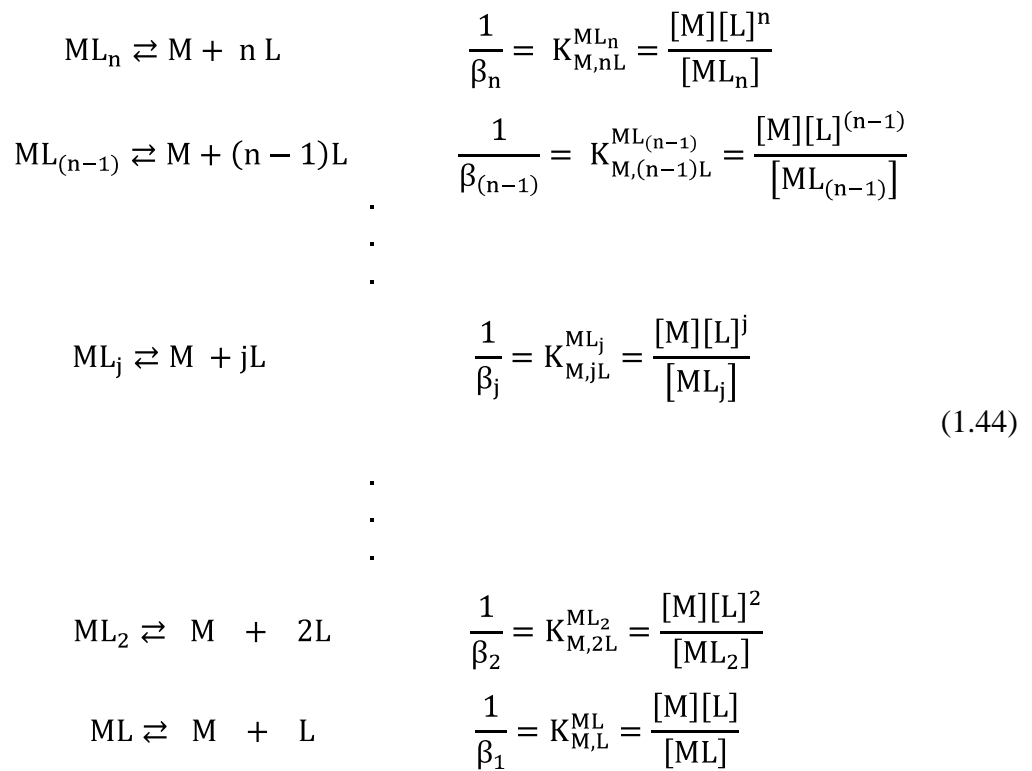
Donde $n \in \{1, 2, \dots\}$ y $j \in \{1, 2, \dots, n-1\}$

Si se observa el conjunto de equilibrios 1.43 se ve como se necesita un receptor más la partícula que se intercambia para poder formar diferentes especies; así, cada equilibrio formado tendrá su constante global (β_j), el subíndice j indica el número de partículas con las que reacciona M, hasta llegar al polidador.

Por ejemplo, los equilibrios de formación global para el sistema tridonador $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}/\text{Ag}(\text{SCN})_2^-/\text{AgSCN}/\text{Ag}^+/\text{SCN}^-$ son los siguientes:

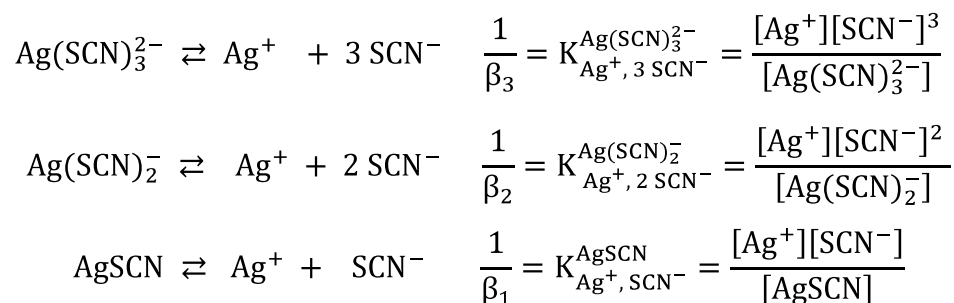


Los equilibrios de formación global también se pueden expresar en su forma inversa como se muestra a continuación:



Al conjunto de equilibrios 1.44 se les llama *equilibrios de disociación global*.

Por ejemplo, los equilibrios de disociación global para el sistema anterior son los siguientes:



Después de estudiar el conjunto de equilibrios de formación y disociación sucesiva (conjunto de equilibrios 1.41 y 1.42) así como el conjunto de equilibrios de formación y disociación global (conjunto de equilibrios 1.43 y 1.44) es importante señalar que cuando se tiene el primer equilibrio de formación global (β_1) con su respectivo valor de constante de equilibrio, automáticamente se está obteniendo el primer equilibrio de formación sucesiva, como se muestra en la ecuación 1.45.



Los equilibrios de formación y disociación sucesiva así como los equilibrios de formación y disociación global se estudiarán a profundidad en los temas 1.5 y 1.6.

EJERCICIOS PROPUESTOS No.4.

Expresar todos los equilibrios de formación y disociación global para los siguientes sistemas.

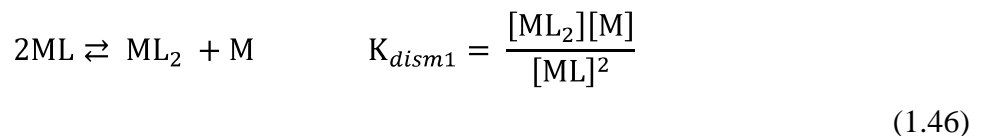
1. $\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{FeOH}^+ / \text{Fe}^{2+} / \text{OH}^-$
2. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{CuNH}_3^{2+} / \text{Cu}^{2+} / \text{NH}_3$
3. $\text{Cd}(\text{SCN})_3^- / \text{Cd}(\text{SCN})_2 / \text{CdSCN}^+ / \text{Cd}^{2+} / \text{SCN}^-$
4. $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-} / \text{AsO}_4^{3-} / \text{H}^+$
5. $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} / \text{Ag}(\text{OH})_2^- / \text{AgOH} / \text{Ag}^+ / \text{OH}^-$
6. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{ZnNH}_3^{2+} / \text{Zn}^{2+} / \text{NH}_3$
7. $\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-} / \text{Hg}(\text{Cl})_3^- / \text{HgCl}_2 / \text{HgCl}^+ / \text{Hg}^{2+} / \text{Cl}^-$
8. $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Cd}(\text{OH})_3^- / \text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{CdOH}^+ / \text{Cd}^{2+} / \text{OH}^-$
9. $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{H}^+$
10. $\text{Ag}(\text{Cl})_4^{3-} / \text{Ag}(\text{Cl})_3^{2-} / \text{Ag}(\text{Cl})_2^- / \text{AgCl} / \text{Ag}^+ / \text{Cl}^-$
11. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{NiNH}_3^{2+} / \text{Ni}^{2+} / \text{NH}_3$

1.4.8 EQUILIBRIOS DE DISMUTACIÓN Y ANFOLIZACIÓN

En el tema 1.3 se dió la definición de anfolitos, los cuales se definieron como especies que son capaces de reaccionar como donadores o como receptores de la partícula, lo cual los hace capaces de reaccionar consigo mismos bajo ciertas circunstancias ^(Rojas,1995), sin embargo, es importante mencionar que además de tener el conjunto de equilibrios de formación y disociación sucesiva así como el conjunto de equilibrios de formación y disociación global se tiene a los *equilibrios de dismutación* cuya definición es la siguiente:

“El equilibrio de dismutación es una reacción donde el anfolito reacciona consigo mismo para dar como productos solamente una especie con mayor número de partículas que él y una especie con menor número de partículas que él”.

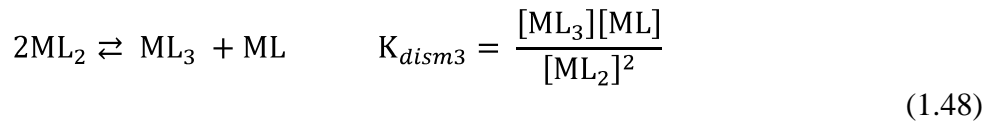
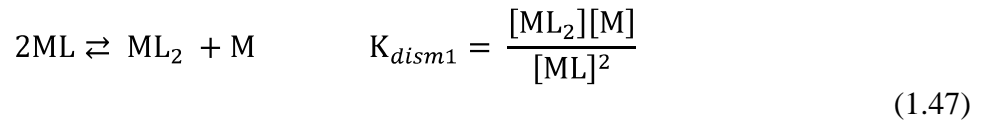
Los equilibrios de dismutación van a estar presentes en todos los sistemas polidonadores de la partícula L (bidonadores, tridonadores, etc.). Por ejemplo, para un sistema bidonador, donde se tiene al anfolito ML, su equilibrio de dismutación quedaría representado por la ecuación 1.46, donde se puede observar que el anfolito ML reacciona consigo mismo para dar a ML₂ (especie con mayor número de partículas que él) y a M (especie con menor número de partículas que él).



En el caso de un sistema tridonador, que teóricamente debería tener 2 anfolitos (ML y ML₂), es importante mencionar que cada anfolito interviene en dos equilibrios de dismutación diferentes ^(Rojas, 1995), por lo tanto, los equilibrios de la ecuación 1.47 son los equilibrios de dismutación para el anfolito ML, mientras que los equilibrios de la ecuación 1.48 son los equilibrios de dismutación para el anfolito ML₂.

En el primer equilibrio de dismutación para ML, mostrado en la ecuación 1.47, ML reacciona consigo mismo para dar como producto a ML₂ (especie con mayor número de partículas que él) y M (especie con menor número de partículas que él). Además, existe otra posibilidad de dismutación para esta especie, mostrada en el segundo equilibrio de la ecuación 1.47, donde ML reacciona consigo mismo para formar ML₃ (especie con mayor número de partículas que él) y M (especie con menor número de partículas que él).

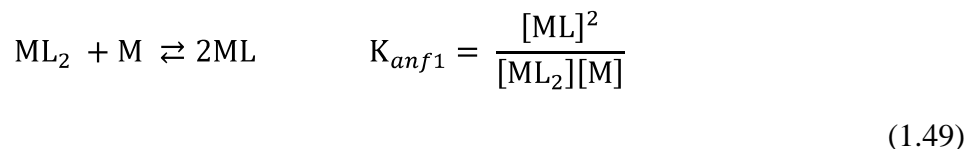
Para el anfolito ML_2 , también existen dos posibilidades de dismutación, como se muestra en la ecuación 1.48.



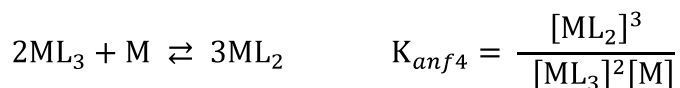
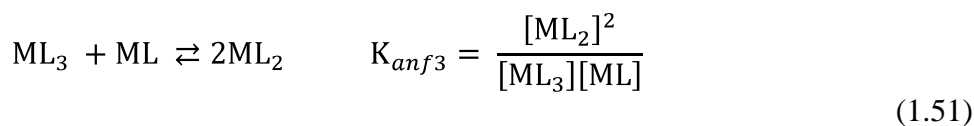
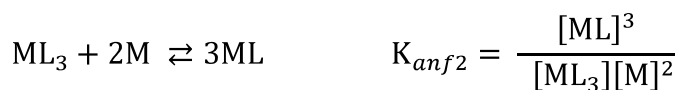
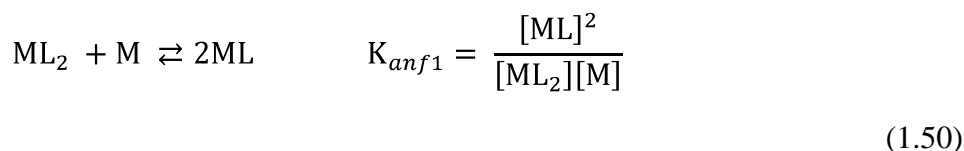
Es importante señalar que los equilibrios de dismutación **nunca se balancean con partícula** (en el esquema propuesto por Charlot), pues las partículas intercambiadas provienen del mismo anfolito.

El número de equilibrios de dismutación puede ser más grande según la naturaleza del sistema polidonador de partícula L que se tenga, en el tema 1.6 se explicará lo anterior.

Los equilibrios de dismutación de la ecuación 1.46, 1.47 y 1.48 se pueden representar en su forma inversa, y a estos equilibrios se les llama **equilibrios de anfolización**. Entonces, el equilibrio de anfolización para un sistema bidonador quedaría representado por la ecuación 1.49.



Y los equilibrios de anfolización para un sistema tridonador quedarían representados por las ecuaciones 1.50 y 1.51.



EJERCICIOS PROPUESTOS No.5.

Expresar todos los equilibrios de dismutación y anfolización para los siguientes sistemas.

1. $Cd(SCN)_3^- / Cd(SCN)_2 / CdSCN^+ / Cd^{2+} / SCN$
2. $H_2SO_4 / HSO_4^- / SO_4^{2-} / H^+$
3. $Cu(S_2O_3)_3^{5-} / Cu(S_2O_3)_2^{3-} / CuS_2O_3^- / Cu^+ / S_2O_3^{2-}$
4. $H_2CO_3 / HCO_3^- / CO_3^{2-} / H^+$
5. $H_2CrO_4 / HCrO_4^- / CrO_4^{2-} / H^+$
6. $Pb(OH)_3^- / Pb(OH)_2 / PbOH^+ / Pb^{2+} / OH^-$
7. $Mn(Ox)_3^{4-} / Mn(Ox)_2^{2-} / MnOx / Mn^{2+} / Ox^{2-}$
8. $Fe(OH)_2 / FeOH^+ / Fe^{2+} / OH^-$
9. $H_3AsO_4 / H_2AsO_4^- / HAsO_4^{2-} / AsO_4^{3-} / H^+$
10. $Ag(OH)_3^{2-} / Ag(OH)_2^- / AgOH / Ag^+ / OH^-$

1.5 LEY DE HESS Y SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE EQUILIBRIOS EN QUÍMICA ANALÍTICA

En el tema anterior se explicó que hay diferentes conjuntos de equilibrios que se utilizan en el método propuesto por Charlot, los cuales son:

- a) Equilibrios de formación sucesiva.
- b) Equilibrios de disociación sucesiva.
- c) Equilibrios de formación global.
- d) Equilibrios de disociación global.
- e) Equilibrios de dismutación.
- f) Equilibrios de anfolización.

Sin embargo, la ley de Hess será de gran utilidad para obtener el conjunto de equilibrios de disociación y formación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio a partir del conjunto de equilibrios de formación y disociación global, así como también se puede obtener el conjunto de equilibrios de formación y disociación global a partir del conjunto de equilibrios de formación y disociación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio, además la ley de Hess será de gran apoyo para obtener los equilibrios de dismutación y anfolización con sus respectivos valores de constante de equilibrio.

1.5.1 CONCEPTO DE LEY DE HESS

Cuando se busca saber qué tanto calor está presente en una reacción, es porque este juega un papel muy importante, esto se debe a que en todo cambio químico hay ruptura y formación de nuevos enlaces químicos y para que suceda esa ruptura, se requiere energía y algunas veces en la formación de los nuevos enlaces se requiere de menor energía para su formación y por tanto se desprende la energía sobrante, razón por la cual, el estudio del calor y de su relación con los cambios químicos resulta tan importante. Además de lo anterior es necesario conocer si el proceso depende no sólo de si el cambio se efectúa a volumen o presión constante, sino también de las cantidades de sustancia considerada, su estado físico, temperatura y presión (http://es.geocities.com/ciencia_basica_experimentos/hess.htm).

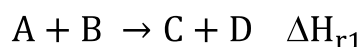
Dentro de la termodinámica, el calor reversible asociado a una reacción a presión constante se conoce como cambio en entalpía de la reacción y se simboliza como ΔH_r . Por convenio, un *signo negativo* para ΔH_r corresponde a una reacción *exotérmica* y un *signo positivo* a una reacción *endotérmica*. (http://es.geocities.com/ciencia_basica_experimentos/hess.htm).

Para estimar en forma indirecta un cambio en entalpía de reacción desconocida (ΔH_r) se emplea la ley de Hess de la suma de los calores o simplemente **ley de Hess**, llamada así en honor del químico suizo Germain Henri Hess ^(Chang, 2008), quien la propuso por primera vez. Esta ley se puede definir como sigue: “*Si una serie de reactivos reaccionan para dar una serie de productos, la cantidad de calor involucrado (liberado o absorbido), es siempre la misma, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas; siempre y cuando, las condiciones de presión y temperatura de las diferentes etapas sean las mismas*” ^(Velásquez, 2009). En la actualidad esto parece evidente porque, en termodinámica, las propiedades extensivas que son funciones de estado (como la energía interna, la entalpía, la entropía o la energía de Gibbs) sólo dependen de las condiciones del estado al que se asocian y no del camino o trayectoria recorrido para llegar a dicho estado.

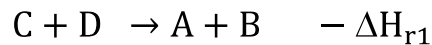
La regla general para aplicar la ley de Hess consiste en combinar una serie de ecuaciones químicas correspondientes a una serie de etapas (sumarlas, invertirlas o multiplicarlas por un factor) cada una con su respectivo valor de ΔH_r de forma que, cuando se sumen todas las etapas (todas las ecuaciones), se cancelen todas las especies, excepto aquéllas correspondientes a los reactivos y productos que han de aparecer en la reacción final balanceada. De esta manera se calcula el ΔH_r para la reacción final como una suma de etapas.

Es importante recordar que si al momento de combinar todas las ecuaciones químicas es necesario invertir una de ellas para lograr que se cancelen las especies que no se requieren en la reacción final, entonces el ΔH_r para esa ecuación cambia de signo, ya que el proceso inverso de un proceso exotérmico es endotérmico y viceversa; además, si la ecuación requiere ser multiplicada por un factor para obtener las especies que se requieren en la reacción final, se multiplica toda la ecuación química incluyendo su valor de ΔH_r .

Por ejemplo, si se tiene la siguiente reacción:



Y se requiere invertirla, esta quedaría:



O si se requiere multiplicarla por un factor quedaría:



Una forma de comprender cómo se calcula el ΔH_r para una reacción por medio de la Ley de Hess, es empleando la figura 1.5:

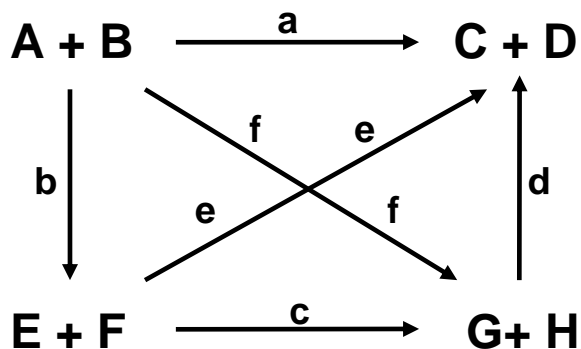
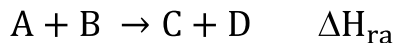


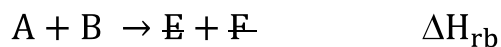
Figura 1.5 Esquematización de los posibles caminos para calcular el ΔH_r para la reacción



Si se observa la figura 1.5, se ve cómo el proceso que inicia con los reactivos A y B para generar los productos C y D, se puede realizar directamente en una etapa (camino a):



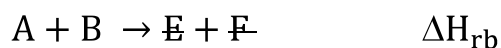
En dos etapas (camino b y camino e):



O bien camino f y camino d:



O en tres etapas (camino b, camino c y camino d):



No importa el número de etapas que se requieran para obtener el ΔH_r de la reacción, ya que la cantidad de calor involucrada en el proceso total siempre será la misma.

Para comprender lo que se mencionó anteriormente, en el apéndice 1 se muestra un ejemplo de la aplicación de la Ley de Hess para el cálculo del ΔH_r para el ácido acético y la autoprotólisis del agua.

1.5.2 LA EXTENSIÓN DE LA LEY DE HESS A LA ENERGÍA DE GIBBS

Los conceptos de la ley de Hess pueden ser generalizados para encontrar cambios en la energía de Gibbs, entre otras propiedades extensivas que también son funciones de estado (http://en.wikipedia.org/wiki/Hess's_Law). Resulta curioso señalar que este hecho, muy utilizado hasta en los libros de Química General de nivel licenciatura, muy pocas veces se menciona como una generalización de la ley de Hess.

Así, por ejemplo, si una reacción (r) se obtiene como la suma de otras dos (1 y 2) cuyos cambios en sus energías de Gibbs estándar son conocidos (ΔG_1^0 y ΔG_2^0), al generalizar la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \quad (1.52)$$

Ahora bien, de acuerdo a la ecuación 1.33 se obtiene la ecuación 1.53.

$$\begin{aligned}\Delta G_1^0 &= -2.303 RT \log K_{eq1} \\ \Delta G_2^0 &= -2.303 RT \log K_{eq2} \\ \Delta G_r^0 &= -2.303 RT \log K_{eqr}\end{aligned}\tag{1.53}$$

Al sustituir la ecuación 1.53 en la ecuación 1.52 se tiene la ecuación 1.54:

$$-2.303 RT \log K_{eqr} = -2.303 RT \log K_{eq1} + -2.303 RT \log K_{eq2}\tag{1.54}$$

Factorizando el segundo miembro de la ecuación 1.54 se llega a la ecuación 1.55.

$$-2.303 RT \log K_{eqr} = -2.303 RT(\log K_{eq1} + \log K_{eq2})\tag{1.55}$$

Aplicando las propiedades de una suma de logaritmos al segundo miembro de la ecuación 1.55, se obtiene la ecuación 1.56.

$$-2.303 RT \log K_{eqr} = -2.303 RT \log(K_{eq1} K_{eq2})\tag{1.56}$$

Reagrupando la ecuación 1.56, se obtiene la ecuación 1.57.

$$\begin{aligned}\log K_{eqr} &= \frac{-2.303 RT \log(K_{eq1} K_{eq2})}{-2.303 RT} \\ \log K_{eqr} &= \log(K_{eq1} K_{eq2}) = \log K_{eq1} + \log K_{eq2}\end{aligned}\tag{1.57}$$

Si se eleva la base 10 al primer miembro y al segundo miembro de la ecuación 1.57, finalmente se obtiene la ecuación 1.58.

$$\begin{aligned}10^{\log K_{eqr}} &= 10^{\log(K_{eq1} K_{eq2})} \\ K_{eqr} &= K_{eq1} K_{eq2}\end{aligned}\tag{1.58}$$

Si se observa la ecuación 1.57 se puede ver cómo el valor logarítmico de la constante de equilibrio de la reacción ($\log K_{eqr}$) será igual a la suma de los logaritmos de los valores de las constantes de los equilibrios sumados, o bien, de acuerdo a la ecuación 1.58 se observa como el valor de la constante de equilibrio de la reacción (K_{eqr}) será igual al producto de los valores de las constantes de los equilibrios sumandos.

Entonces, las ecuaciones 1.57 y 1.58, al ser deducidas directamente de la generalización de la ley de Hess, también pueden ser llamadas la **ley de Hess para las constantes de equilibrio**.

En el siguiente subtema se explicará a detalle lo anterior.

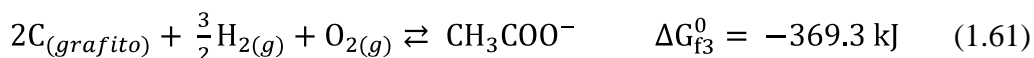
1.5.3 APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS EN QUÍMICA ANALÍTICA

En el subtema 1.4.3 se explicó que para los químicos la ecuación 1.33 es una de las más importantes en termodinámica ya que permite calcular el valor de la constante de equilibrio (K_{eq}) de una reacción si se conoce el cambio de energía estándar (ΔG°) de la reacción.

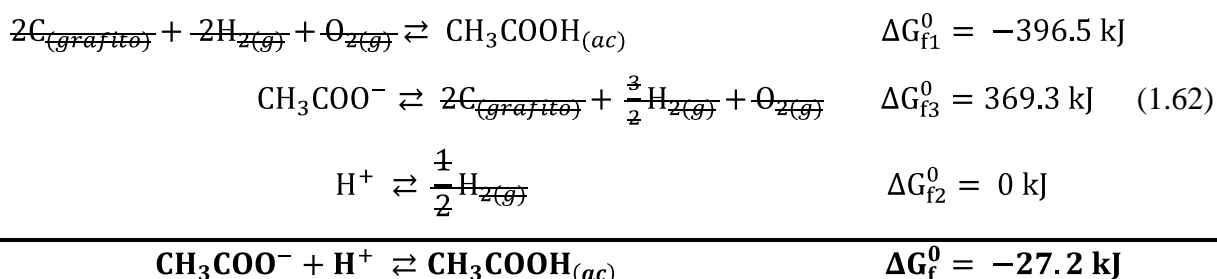
Si se quiere conocer el valor de la constante de equilibrio (K_{eq}) de una reacción primero es necesario calcular el cambio de energía estándar (ΔG°) de la reacción apoyándose de la ley de Hess para después sustituirlo en la ecuación 1.33.

En el apéndice 1 se mostró como obtener el valor de ΔH_f para el ácido acético y para la autoprotólisis del agua, ahora se calculará el valor de ΔG° para las mismas reacciones y con esto obtener la K_{eq} del ácido acético y K_w del agua como se muestra a continuación:

Para obtener ΔG° para el ácido acético se tienen las ecuaciones 1.59, 1.60 y 1.61.



Entonces, se realiza la suma de las ecuaciones 1.59, 1.60 y 1.61 para cancelar las especies que no son necesarias en la reacción final y así obtener al ácido acético con su valor de ΔG° como se muestra en la ecuación 1.62.



Entonces, el ΔG° para la reacción 1.62 es de -27.2 kJ, este valor (expresado en Joules) se sustituye en la ecuación 1.33 para obtener la K_{eq} del ácido acético como se muestra a continuación:

$$\Delta G^0 = -2.303 RT \log Keq$$

$$-27200 \text{ J} = -2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(1 \text{ mol})(298 \text{ K}) \log Keq$$

$$-27200 \text{ J} = -5705.848316 \text{ J} \log Keq$$

$$\frac{-27200 \text{ J}}{-5705.848316 \text{ J}} = \log Keq$$

$$4.76 = \log Keq$$

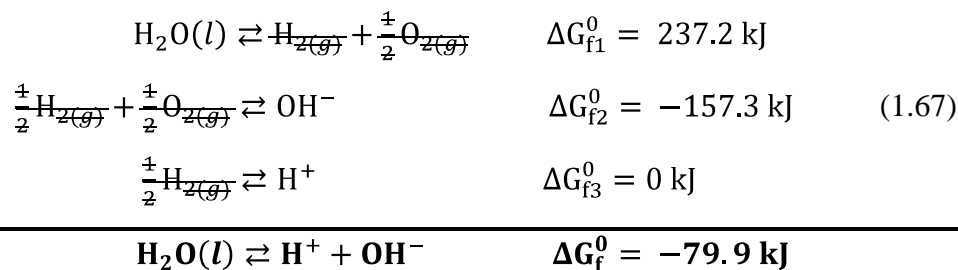
$$Keq = 10^{4.76} \quad (1.63)$$

Entonces, en la ecuación 1.63 se tiene el valor de la Keq para el ácido acético que es de $10^{4.76}$.

Para obtener ΔG^0 para la autoprotólisis del agua se tienen las ecuaciones 1.64, 1.65 y 1.66.



Entonces, se realiza la suma de las ecuaciones 1.64, 1.65 y 1.66 para cancelar las especies que no son necesarias en la reacción final y así obtener la reacción que representa la autoprotólisis del agua con su valor de ΔG^0 como se muestra en la ecuación 1.67.



Entonces, el ΔG^0 para la reacción 1.67 es de 79.9 kJ, este valor (expresado en Joules) se sustituye en la ecuación 1.33 para obtener el valor de Kw para la autoprotólisis del agua como se muestra a continuación:

$$\Delta G^0 = -2.303 RT \log Kw$$

$$79900 \text{ J} = -2.303 \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)(1 \text{ mol})(298 \text{ K}) \log Kw$$

$$79900 \text{ J} = -5705.848316 \text{ J} \log Keq$$

$$\frac{79900 \text{ J}}{-5705.848316 \text{ J}} = \log Kw$$

$$-14.00317632 = \log Kw$$

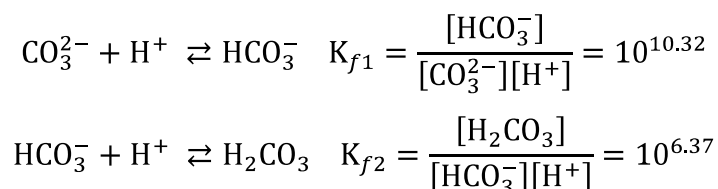
$$Keq = 10^{-14} \quad (1.68)$$

Entonces, en la ecuación 1.68 se tiene el valor de Kw para la autoprotólisis del agua que es de 10^{-14} .

Como se explicó anteriormente, la ley de Hess es una herramienta indispensable para la obtención de la entalpía en la termoquímica, además de que la misma puede ser generalizada para la obtención de la energía de Gibbs estándar, sin embargo, en química analítica es muy importante en su forma de ley de Hess para las constantes de equilibrio, ya que a partir de ella se puede obtener el conjunto de equilibrios sucesivos a partir del conjunto de equilibrios globales y viceversa con sus respectivos valores de constante de equilibrio. Cabe señalar que en lo sucesivo se utilizarán valores de constantes de equilibrio a 25°C y 1 atm, a menos que se señale lo contrario.

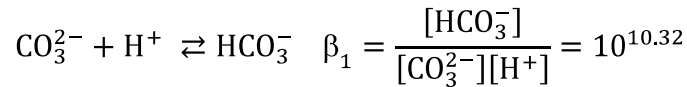
Un ejemplo de esta aplicación es la siguiente:

Se tienen los equilibrios de formación sucesiva del ácido carbónico (H_2CO_3) (Ringbom, 1979, pág. 343) con sus respectivos valores de constante de equilibrio:

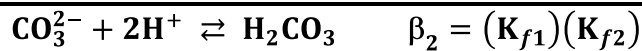
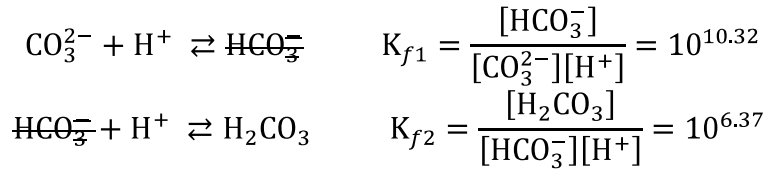


A partir de estos equilibrios se desea obtener el conjunto de equilibrios de formación y disociación global con sus respectivos valores de constante de equilibrio.

Como se explicó en el subtema 1.4.7, cuando se tiene el primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}) automáticamente se tiene el primer equilibrio de formación global:



Para obtener el segundo equilibrio de formación global es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación:

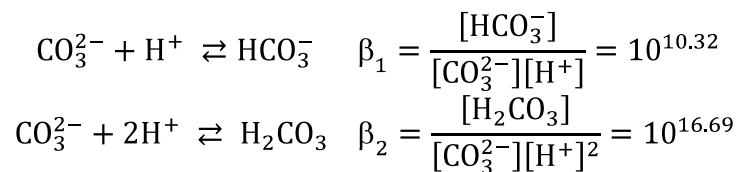


$$\beta_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+][\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}$$

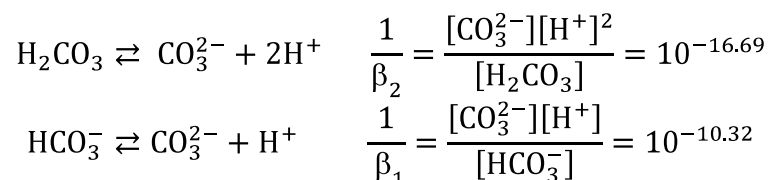
$$\beta_2 = (10^{10.32})(10^{6.37}) = 10^{16.69}$$

Para obtener el valor de β_2 fue necesario retomar lo que se explicó en el subtema 1.5.2, donde se mencionó que el valor de la constante de equilibrio de la reacción (K_{eqr}) será igual al producto de las constantes de los equilibrios sumandos, en este caso, para obtener el valor de β_2 fue necesario multiplicar las constantes de los equilibrios de formación sucesiva del ácido carbónico, las constantes de equilibrio están expresadas en log base 10 y como una multiplicación de logaritmos es igual a una suma de logaritmos, por esta razón se suman los exponentes, y por lo tanto el valor de β_2 será igual a $10^{16.69}$.

Finalmente, se obtiene el conjunto de equilibrios de formación global:



Al invertir el conjunto de equilibrios de formación global se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación global:

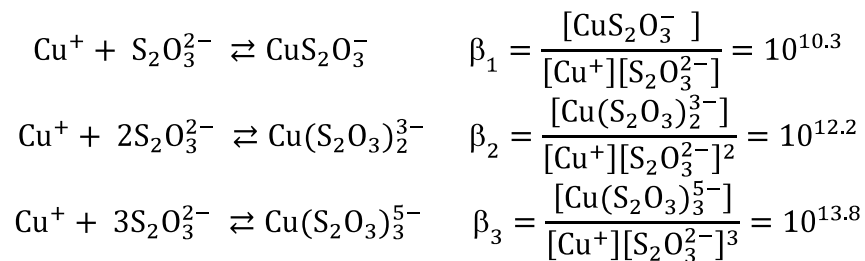


Ahora se explicará un ejemplo de cómo se obtiene el conjunto de equilibrios de formación y disociación sucesiva a partir del conjunto de equilibrios de formación y disociación global.

El tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) forma complejos con el ion cobre (Cu^+), se encuentran reportados tres valores de $\log \beta$ (Ringbom, 1979, pág.365) los cuales son:

$$Cu(S_2O_3)_n^{1-2n} \quad \log \beta_1 = 10.3 \quad \log \beta_2 = 12.2 \quad \log \beta_3 = 13.8$$

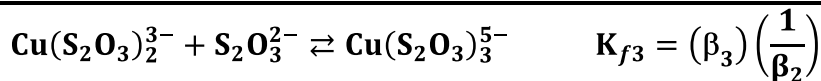
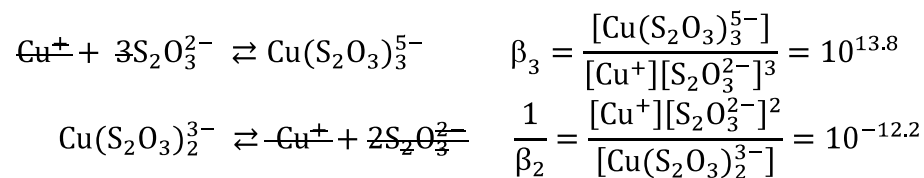
Debido a que los datos proporcionados son $\log \beta$, automáticamente se tiene el conjunto de equilibrios de formación global:



Como se conoce el primer equilibrio de formación global automáticamente se tiene el primer equilibrio de formación sucesiva:

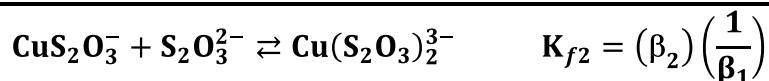
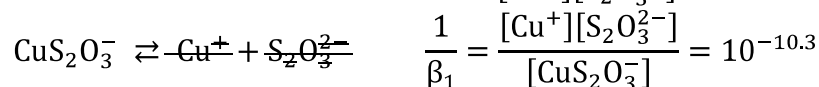


Para obtener el conjunto de equilibrios de formación sucesiva es necesario aplicar la ley de Hess:



$$K_{f3} = \frac{[Cu(S_2O_3)_3^{5-}][Cu^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Cu^+][S_2O_3^{2-}]^3[Cu(S_2O_3)_2^{3-}]} = \frac{[Cu(S_2O_3)_3^{5-}]}{[S_2O_3^{2-}][Cu(S_2O_3)_2^{3-}]}$$

$$K_{f3} = (10^{13.8})(10^{-12.2}) = 10^{1.6}$$



$$K_{f2} = \frac{[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Cu}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{CuS}_2\text{O}_3^-]} = \frac{[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{CuS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

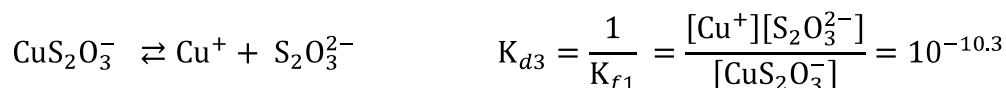
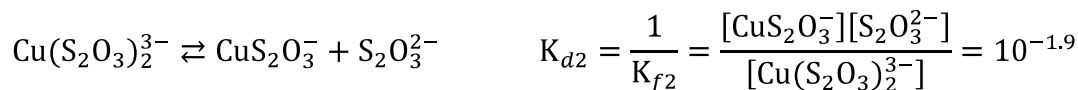
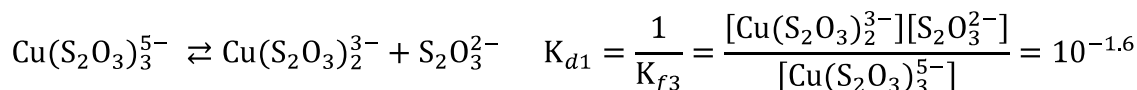
$$K_{f2} = (10^{12.2})(10^{-10.3}) = 10^{1.9}$$

Para obtener el valor de K_{f2} y K_{f3} fue necesario retomar lo que se hizo en el ejercicio anterior, y para esto se multiplicaron las constantes de los equilibrios de formación global necesarios en cada caso dando como resultado para la $K_{f2} = 10^{1.9}$ y $K_{f3} = 10^{1.6}$.

Después de aplicar la ley de Hess, se obtuvo el conjunto de equilibrios de formación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio:

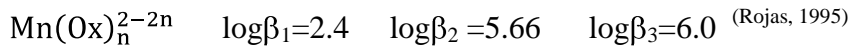
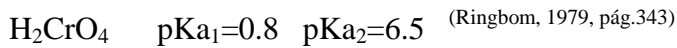


Al invertir el conjunto de equilibrios de formación sucesiva se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación sucesiva:



EJERCICIOS PROPUESTOS No.6.

Para los siguientes sistemas:



1.-Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, y disociación sucesiva bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

1.6 EQUILIBRIOS PRESENTES EN SISTEMAS POLIDONADORES DE PARTÍCULA L

En el tema 1.3 se dió una definición general de sistemas monodonadores, bidonadores, tridonadores; o, en general, de polidonadores de la partícula L.

En este apartado y en los siguientes se presentan algunas de las conclusiones más importantes de su tratamiento para sistemas de dos componentes.

1.6.1 SISTEMAS MONODONADORES (DE LA PARTÍCULA L)

Como se definió en el tema 1.3, en un sistema monodonador van a estar presentes tres especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)) y el donador (ML).



Es importante señalar que en este tipo de sistemas solo se tiene un equilibrio químico de formación (Trejo, 1993).



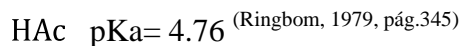
y un equilibrio químico de disociación:



Si se observan los equilibrios anteriores, se puede concluir que estos equilibrios nos proporcionan la misma información química ya que son **INVERSOS** (Trejo, 1993).

EJERCICIO RESUELTO No.1.

El ácido acético (HAc) es un sistema monodonador que tiene reportado un valor de pKa:



- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir el equilibrio químico de disociación y de formación, cada uno con su respectiva constante de equilibrio.

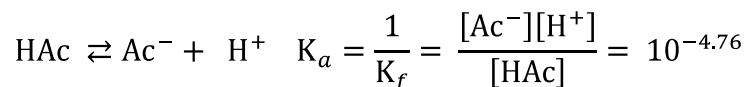
RESOLUCIÓN

- 1) Como el ácido acético es un sistema monodonador, las especies presentes en el sistema son:

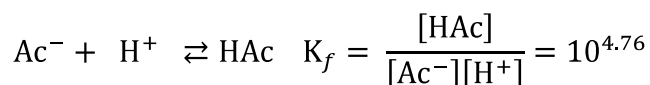


Donador / Receptor / Partícula

- 2) El equilibrio de disociación del ácido acético es el siguiente:.



El equilibrio de formación del ácido acético es el siguiente:.

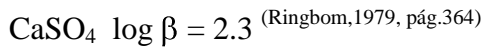
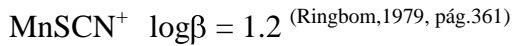


CONCLUSIÓN

Los sistemas monodonadores presentan 3 especies relacionadas en el método de Charlot a través de 1 equilibrio de formación o bien 1 equilibrio de disociación.

EJERCICIOS PROPUESTOS No.7.

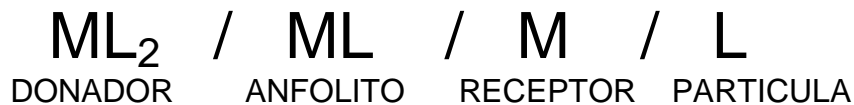
Para los siguientes sistemas obtener lo que se pide:



- Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- Escribir el equilibrio químico de formación y de disociación, cada uno con su respectiva constante de equilibrio.

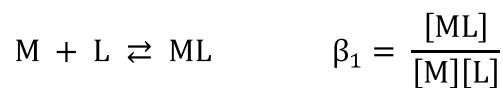
1.6.2 SISTEMAS BIDONADORES (DE LA PARTÍCULA L)

En un sistema bidonador van a estar presentes cuatro especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)), un anfolito (ML) y el donador (ML_2).



En un sistema bidonador los equilibrios que están implicados son:

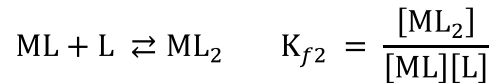
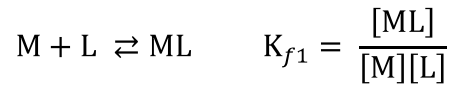
Dos equilibrios de formación global



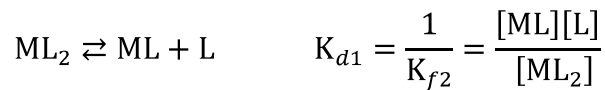
Dos equilibrios de disociación global



Dos equilibrios de formación sucesiva



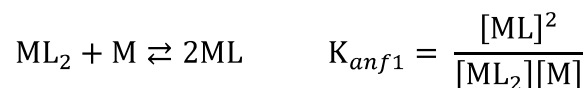
Dos equilibrios de disociación sucesiva



En este tipo de sistemas sólo existe un anfolito (ML) que tiene asociado un equilibrio de dismutación ^(Rojas, 1995).

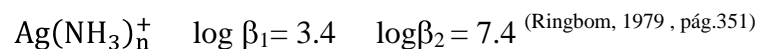


Y un equilibrio de anfolización:



EJERCICIO RESUELTO No.2.

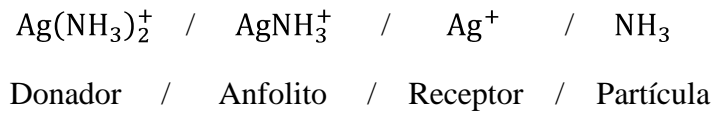
El ion Ag^+ forma complejos con el amoníaco (NH_3), los valores reportados para estos complejos son:



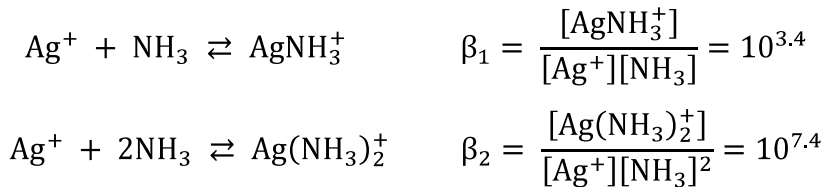
- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, el equilibrio de dismutación y el equilibrio de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

RESOLUCIÓN

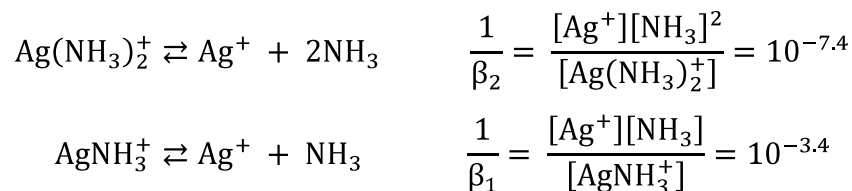
1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:



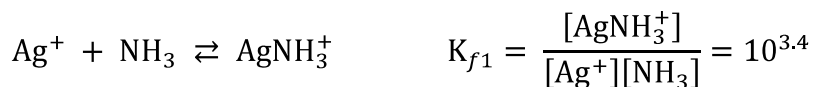
2) Equilibrios de formación global (datos del ejercicio):



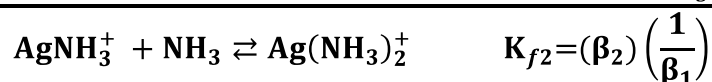
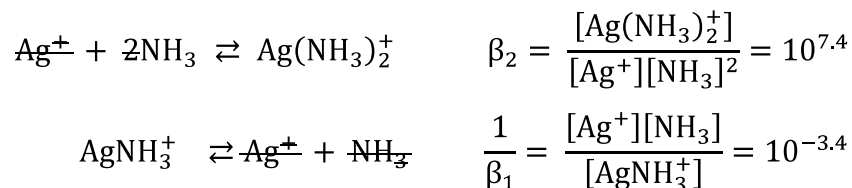
Equilibrios de disociación global



Para obtener el conjunto de equilibrios de formación sucesiva es necesario aplicar la Ley de Hess. Como se estudió en temas anteriores, el primer equilibrio de formación global (β_1) corresponde al primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}):



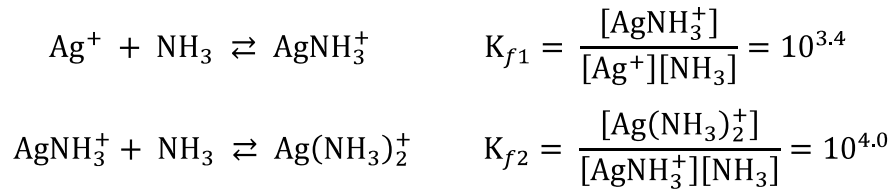
Ahora se aplica la ley de Hess para obtener el segundo equilibrio de formación sucesiva:



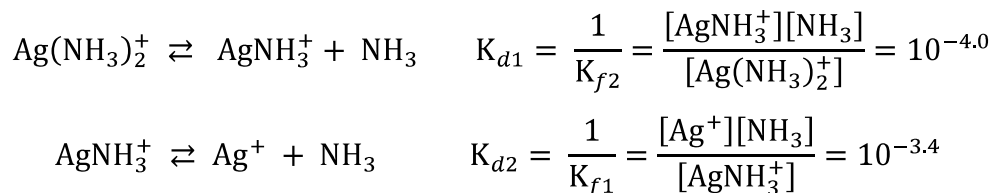
$$K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2[\text{AgNH}_3^+]} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3][\text{AgNH}_3^+]}$$

$$K_{f2} = (10^{7.4})(10^{-3.4}) = 10^{4.0}$$

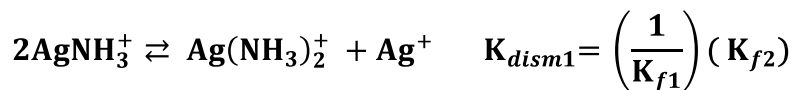
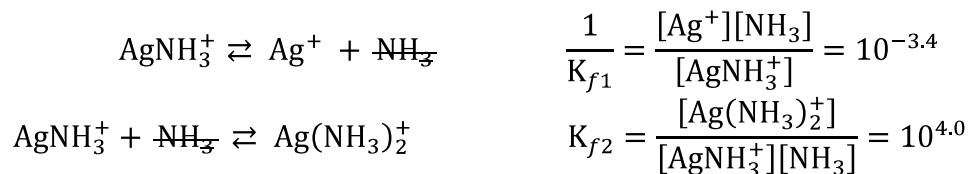
Finalmente se obtiene el conjunto de equilibrios de formación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio:



Invirtiéndolo el conjunto de equilibrios de formación sucesiva, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



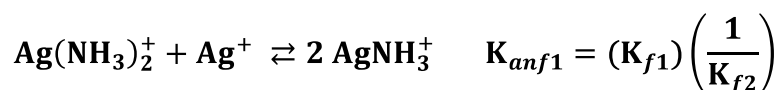
Para obtener el equilibrio de dismutación también es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación:



$$K_{dism1} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+]^2}$$

$$K_{dism1} = (10^{-3.4})(10^{4.0}) = 10^{0.6}$$

Invirtiéndolo el equilibrio de dismutación se obtiene el equilibrio de anfolización.

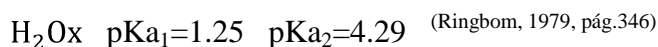


$$K_{anf1} = (10^{3.4})(10^{-4.0}) = 10^{-0.6}$$

Es importante mencionar que en este capítulo y en el capítulo 2 se utilizaran los equilibrios sucesivos en la ley de Hess para obtener los equilibrios de dismutación y anfolización. Sin embargo, este conjunto de equilibrios no es único, pues también es posible utilizar los equilibrios globales.

EJERCICIO RESUELTO No.3.

El ácido oxálico es un sistema bidonador que tiene reportados dos valores de pKa:



- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, el equilibrio de dismutación y el equilibrio de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

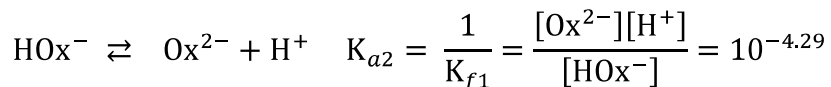
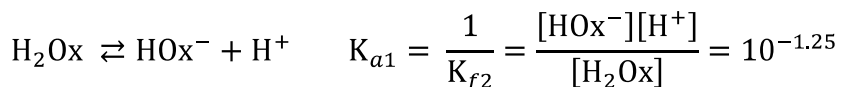
RESOLUCIÓN

- 1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:

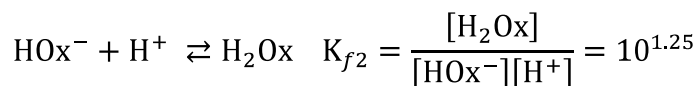
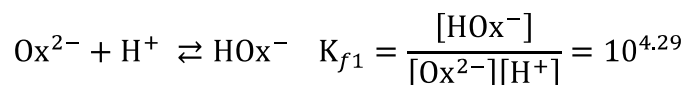


Donador / Anfolito / Receptor / Partícula

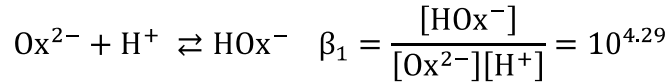
- 2) Equilibrios de disociación sucesiva (datos del ejercicio):



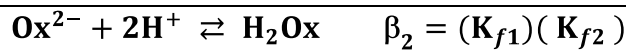
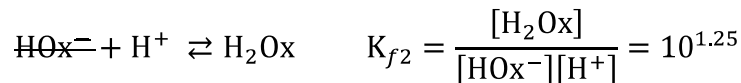
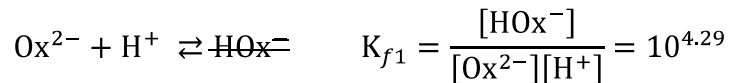
Equilibrios de formación sucesiva



Para obtener el conjunto de equilibrios de formación global es necesario aplicar la ley de Hess. El primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}) corresponde al primer equilibrio de formación global (β_1):



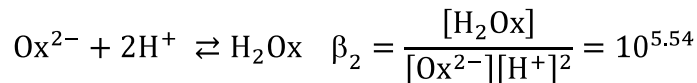
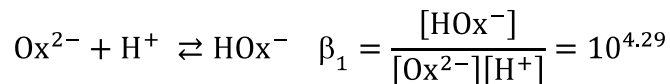
Ahora se aplica la ley de Hess para obtener el segundo equilibrio de formación global:



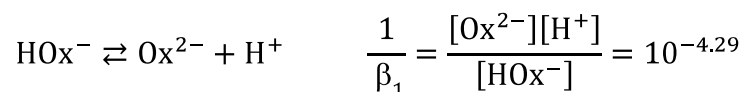
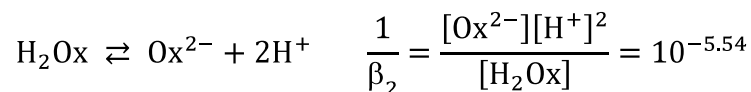
$$\beta_2 = \frac{[\text{HOx}^-][\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{Ox}^{2-}][\text{H}^+][\text{HOx}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{Ox}^{2-}][\text{H}^+]^2}$$

$$\beta_2 = (10^{4.29})(10^{1.25}) = 10^{5.54}$$

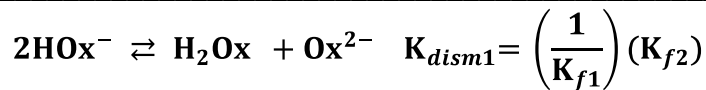
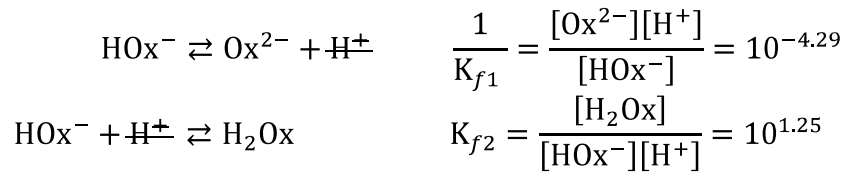
Finalmente se obtiene el conjunto de equilibrios de formación global como se muestra a continuación:



Invirtiendo el conjunto de equilibrios de formación global, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación global con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



Para obtener el equilibrio de dismutación también es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación:



$$K_{dism1} = \frac{[\text{Ox}^{2-}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-][\text{HOx}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ox}^{2-}][\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-]^2}$$

$$K_{dism1} = (10^{-4.29})(10^{1.25}) = 10^{-3.04}$$

Invirtiendo el equilibrio de dismutación, se obtiene el equilibrio de anfolización.



$$K_{anf1} = (10^{4.29})(10^{-1.25}) = 10^{3.04}$$

CONCLUSIÓN

Los sistemas bidonadores presentan 4 especies relacionadas en el método de Charlot a través de 2 equilibrios de formación o disociación global, 2 equilibrios de formación o disociación sucesiva, 1 equilibrio de dismutación y 1 equilibrio de anfolización.

EJERCICIO PROPUESTO No.8.

El ion Cr^{2+} forma complejos con el tiocianato (SCN^-), los valores reportados para estos complejos son:

$$\text{Cr}(\text{SCN})_n^{2-n} \quad \log \beta_1 = 1.1 \quad \log \beta_2 = 1.9 \quad (\text{Ringbom, 1979, pág.361})$$

- Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, el equilibrio de dismutación y el equilibrio de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

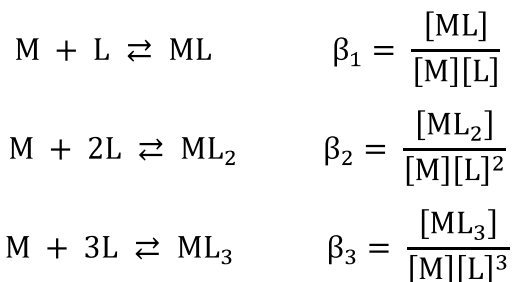
1.6.3 SISTEMAS TRIDONADORES (DE LA PARTÍCULA L)

En un sistema tridonador van a estar presentes cinco especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)), los dos anfolitos (ML y ML₂) y el donador (ML₃).

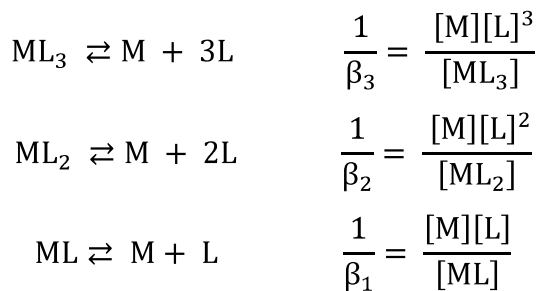


En un sistema tridonador los equilibrios que están implicados son:

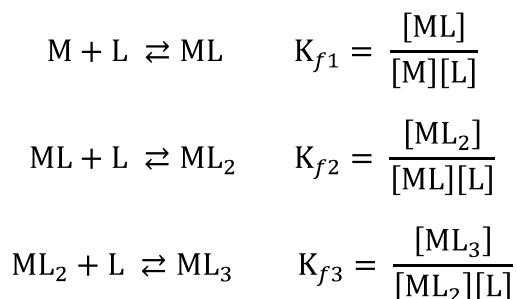
Tres equilibrios de formación global



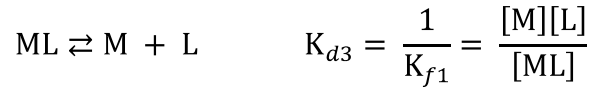
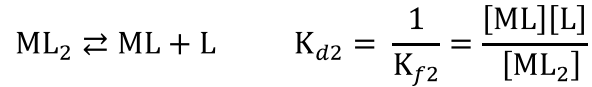
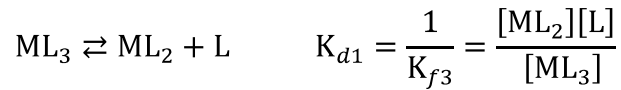
Tres equilibrios de disociación global



Tres equilibrios de formación sucesiva



Tres equilibrios de disociación sucesiva



En este tipo de sistemas están presentes dos anfolitos (ML_2 y ML). Cada anfolito interviene en dos equilibrios de dismutación diferentes (Rojas, 1995) como se presenta a continuación:

Anfolito ML



Anfolito ML_2

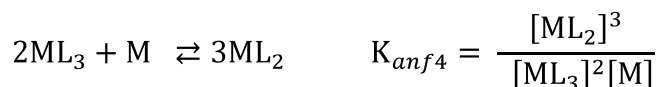


Así también, cada anfolito interviene en dos equilibrios de anfolización:

Anfolito ML



Anfolito ML_2



EJERCICIO RESUELTO No.4.

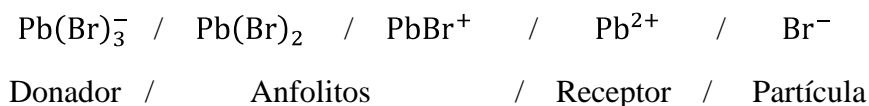
El ion Pb^{2+} forma complejos con el ion bromuro (Br^-), los valores reportados para estos complejos son los siguientes:

$$Pb(Br)_n^{2-n} \quad \log\beta_1 = 1.1 \quad \log\beta_2 = 1.4 \quad \log\beta_3 = 2.2 \quad (\text{Ringbom, 1979, pág. 367})$$

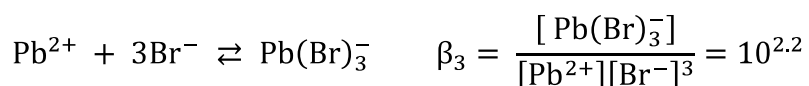
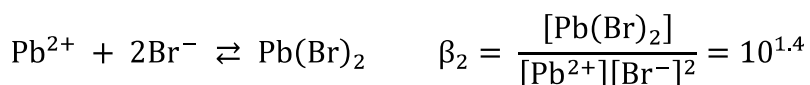
- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, los equilibrios de dismutación y los equilibrios de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

RESOLUCIÓN

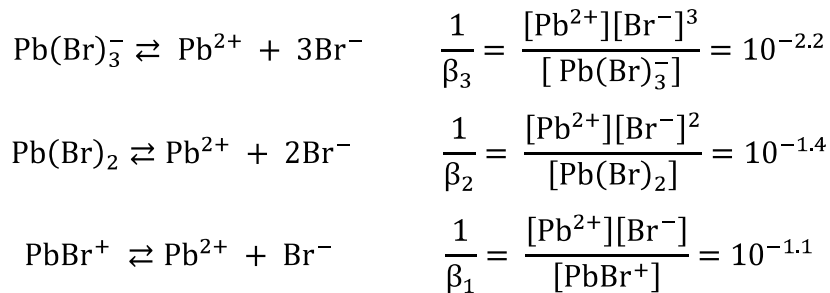
- 1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:



- 2) Equilibrios de formación global (datos del ejercicio):



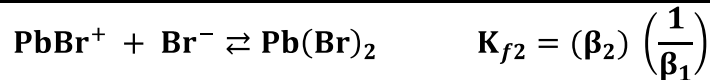
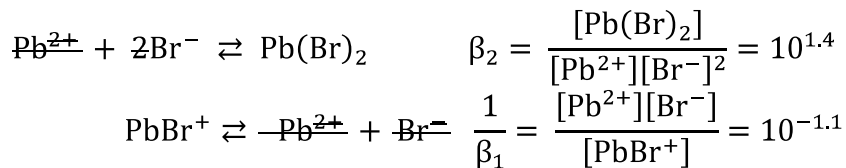
Equilibrios de disociación global



Para obtener el conjunto de equilibrios de formación sucesiva es necesario aplicar la ley de Hess. Entonces, el primer equilibrio de formación global (β_1), corresponde al primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}):

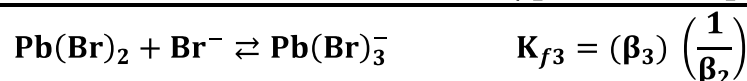
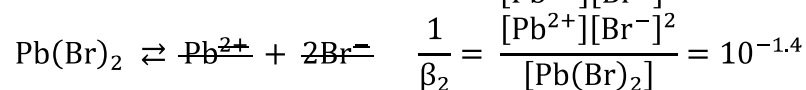


Ahora se aplica la ley de Hess para obtener el segundo y tercer equilibrio de formación sucesiva:



$$K_{f2} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2[\text{PbBr}^+]} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_2]}{[\text{Br}^-][\text{PbBr}^+]}$$

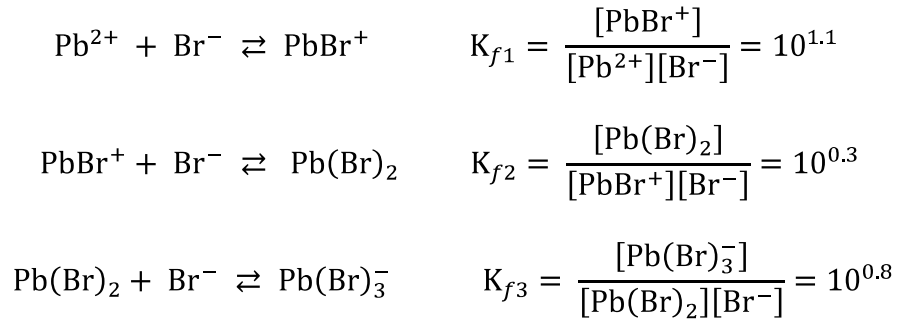
$$K_{f2} = (10^{1.4})(10^{-1.1}) = 10^{0.3}$$



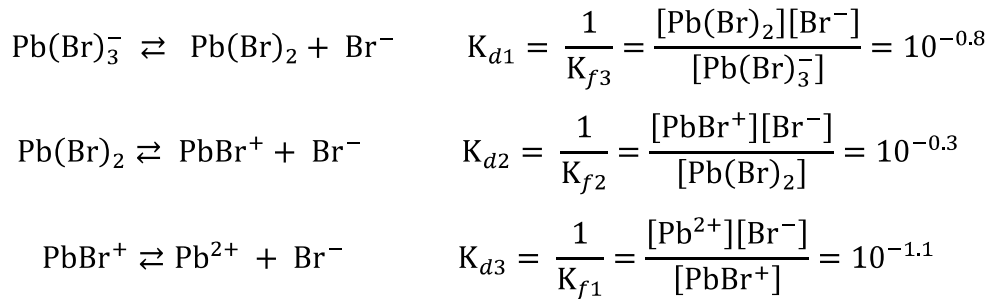
$$K_{f3} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-][\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^3[\text{Pb}(\text{Br})_2]} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2]}$$

$$K_{f3} = (10^{2.2})(10^{-1.4}) = 10^{0.8}$$

Finalmente se obtiene el conjunto de equilibrios de formación sucesiva como se muestra a continuación:

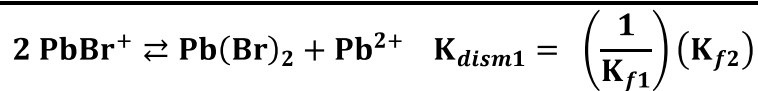
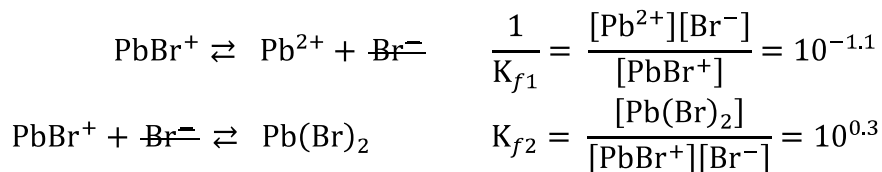


Invirtiendo el conjunto de equilibrios de formación sucesiva, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



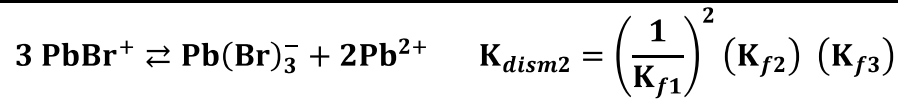
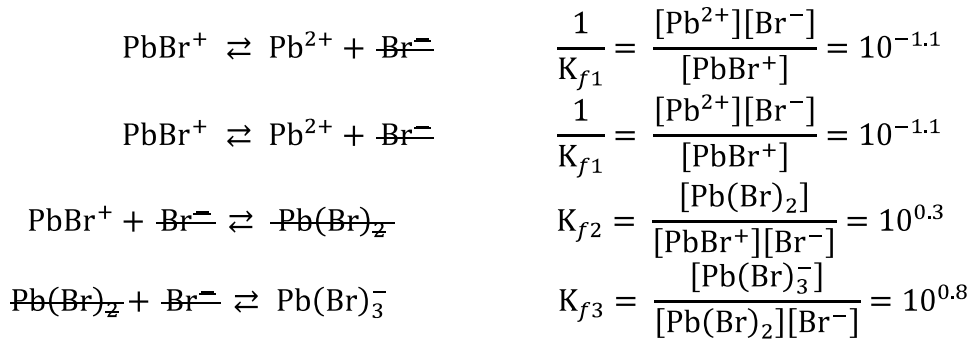
Para obtener los equilibrios de dismutación para cada anfolito también es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación

Anfolito PbBr^+



$$K_{dism1} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2]}{[\text{PbBr}^+][\text{PbBr}^+][\text{Br}^-]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Pb}(\text{Br})_2]}{[\text{PbBr}^+]^2}$$

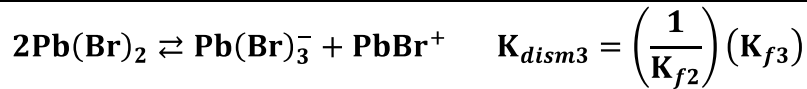
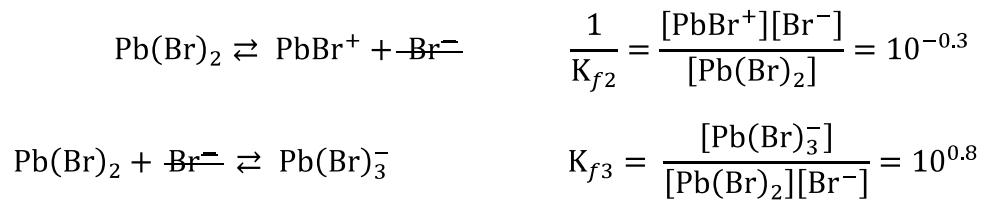
$$K_{dism1} = (10^{-1.1}) (10^{0.3}) = 10^{-0.8}$$



$$K_{dism2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-][\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2^-][\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+][\text{PbBr}^+][\text{PbBr}^+][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2^-][\text{Br}^-]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]^2[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+]^3}$$

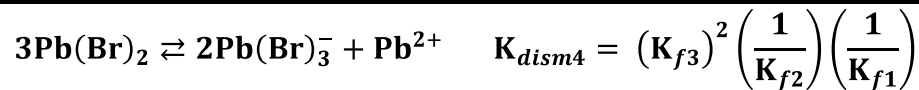
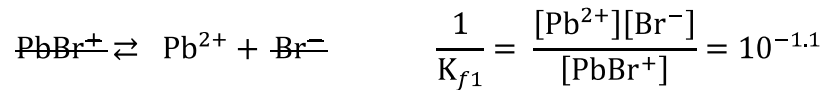
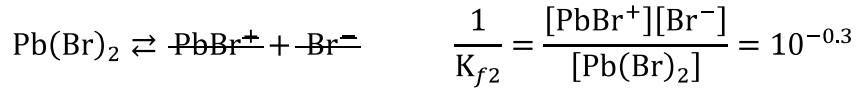
$$K_{dism2} = (10^{-1.1})^2 (10^{0.3})(10^{0.8}) = 10^{-1.1}$$

Anfolito $\text{Pb}(\text{Br})_2$



$$K_{dism3} = \frac{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Br}^-]} = \frac{[\text{PbBr}^+][\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{Pb}(\text{Br})_2]^2}$$

$$K_{dism3} = (10^{-0.3})(10^{0.8}) = 10^{0.5}$$

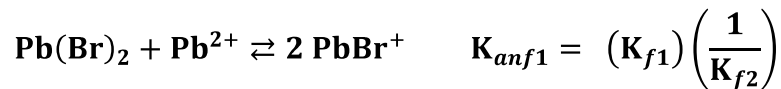


$$K_{dism4} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-][\text{Pb}(\text{Br})_3^-][\text{PbBr}^+][\text{Br}^-][\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]}{[\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{PbBr}^+]} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]^2[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}(\text{Br})_2]^3}$$

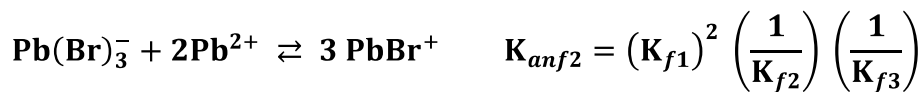
$$K_{dism4} = (10^{0.8})^2 (10^{-0.3})(10^{-1.1}) = 10^{0.2}$$

Invirtiendo los equilibrios de dismutación, se obtienen los equilibrios de anfolización.

Anfolito PbBr^+

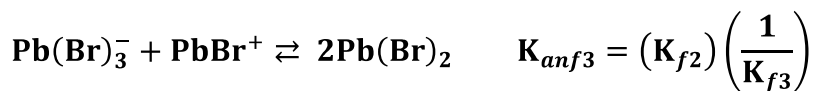


$$K_{anf1} = (10^{1.1}) (10^{-0.3}) = 10^{0.8}$$

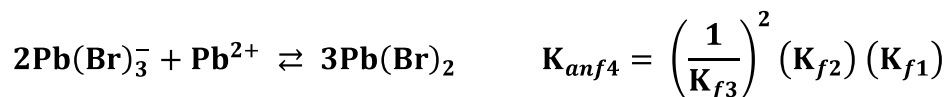


$$K_{anf2} = (10^{1.1})^2 (10^{-0.3})(10^{-0.8}) = 10^{1.1}$$

Anfolito $\text{Pb}(\text{Br})_2$



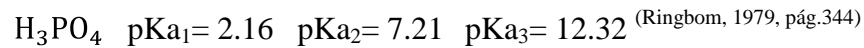
$$K_{anf3} = (10^{0.3})(10^{-0.8}) = 10^{-0.5}$$



$$K_{anf4} = (10^{-0.8})^2 (10^{0.3})(10^{1.1}) = 10^{-0.2}$$

EJERCICIO RESUELTO No.5.

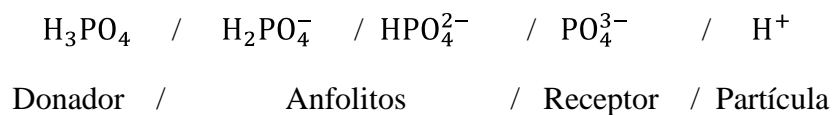
El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un sistema tridonador que tiene reportados tres valores de pKa:



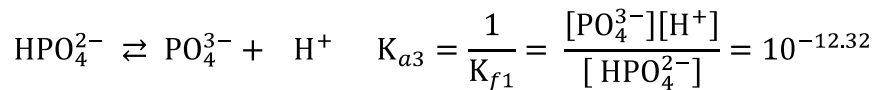
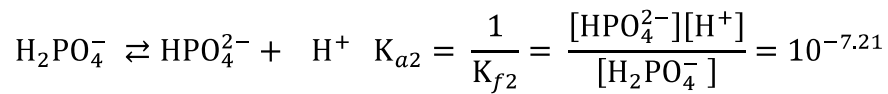
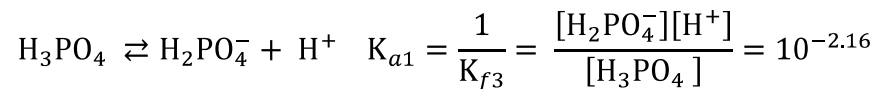
- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, los equilibrios de dismutación y los equilibrios de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

RESOLUCIÓN

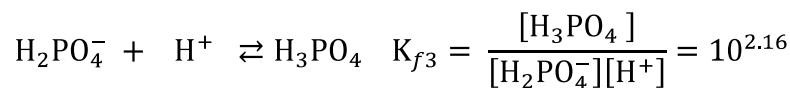
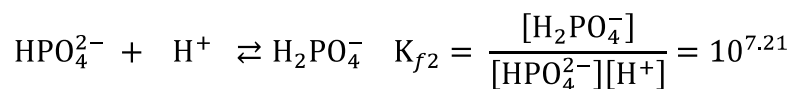
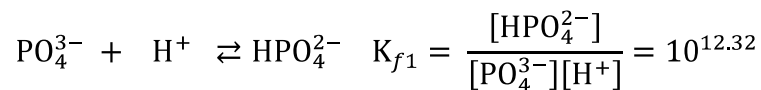
- 1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:



- 2) Equilibrios de disociación sucesiva (datos del ejercicio):



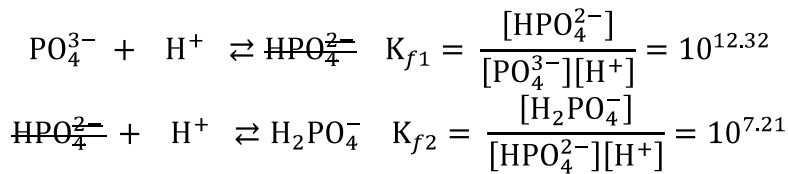
Equilibrios de formación sucesiva



Para obtener el conjunto de equilibrios de formación global es necesario aplicar la ley de Hess. El primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}) corresponde al primer equilibrio de formación global (β_1):

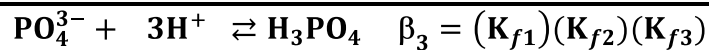
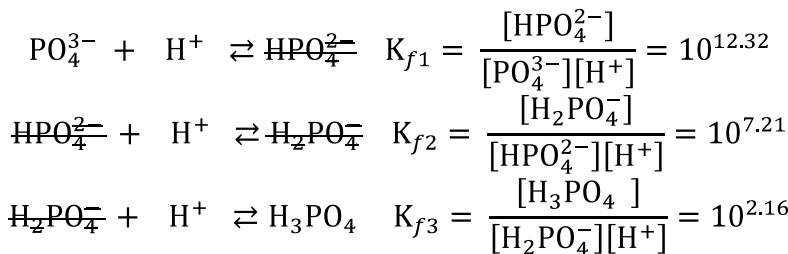


Ahora se aplica la Ley de Hess para obtener el segundo y tercer equilibrio de formación global:



$$\beta_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}$$

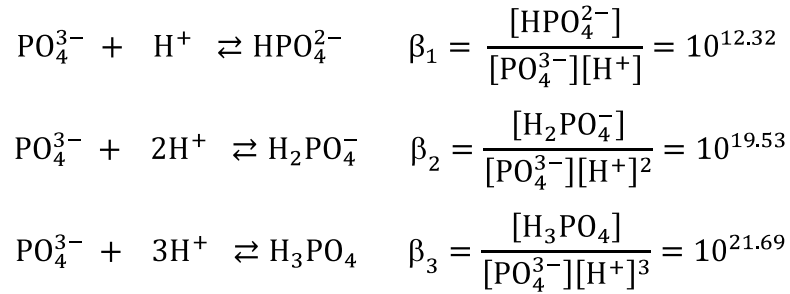
$$\beta_2 = (10^{12.32})(10^{7.21}) = 10^{19.53}$$



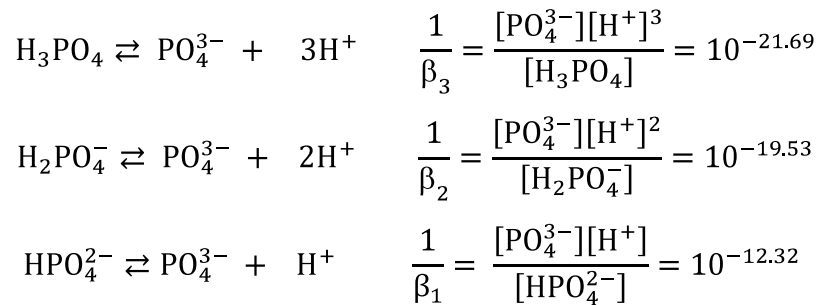
$$\beta_3 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3}$$

$$\beta_3 = (10^{12.32})(10^{7.21})(10^{2.16}) = 10^{21.69}$$

Finalmente se obtiene el conjunto de equilibrios de formación global como se muestra a continuación:

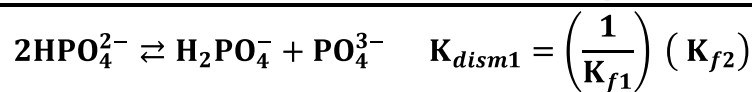
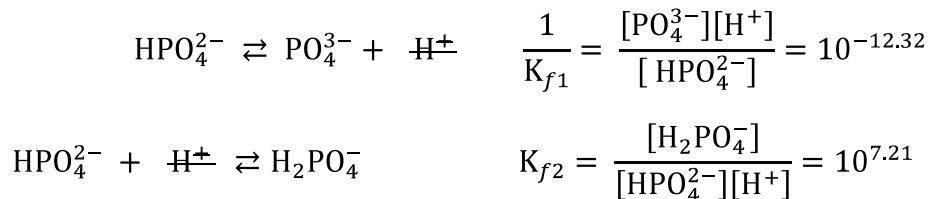


Invertiendo el conjunto de equilibrios de formación global, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación global con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



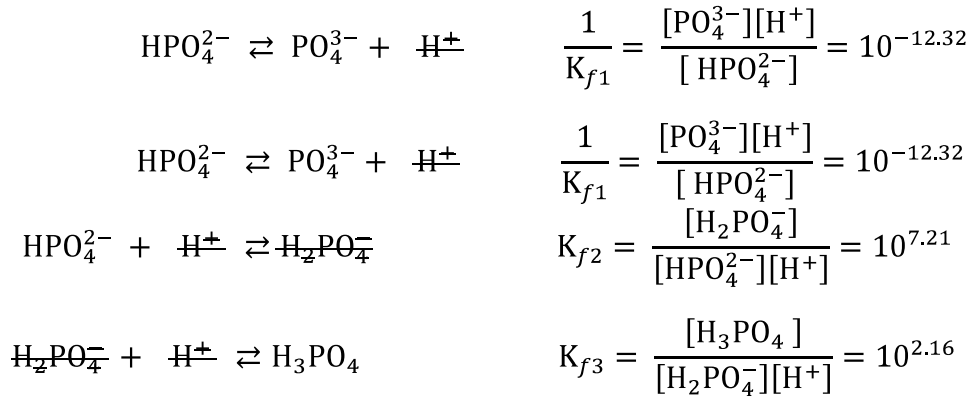
Para obtener los equilibrios de dismutación para cada anfólito también es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación:

Anfólito HPO_4^{2-}



$$K_{dism1} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}$$

$$K_{dism1} = (10^{-12.32})(10^{7.21}) = 10^{-5.11}$$

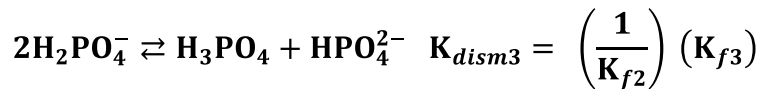
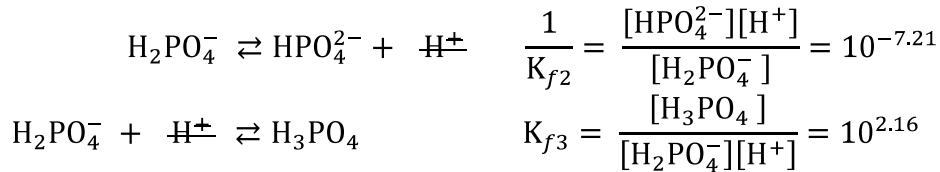


$$3\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{PO}_4^{3-} \quad K_{dism2} = \left(\frac{1}{K_{f1}}\right)^2 (K_{f2})(K_{f3})$$

$$K_{dism2} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]^2[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^3}$$

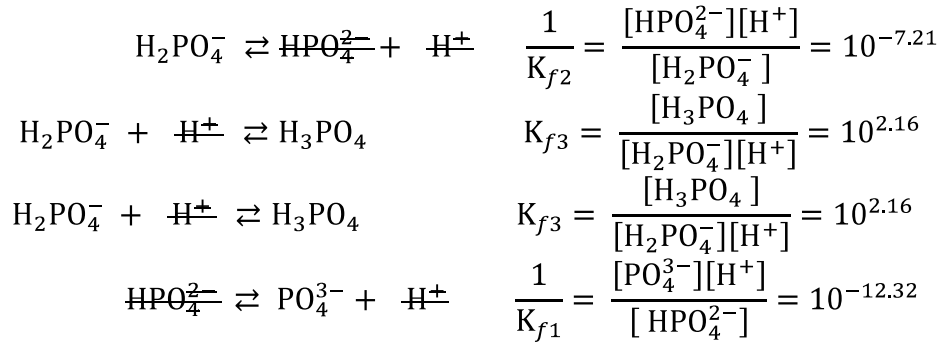
$$K_{dism2} = (10^{-12.32})^2(10^{2.16})(10^{7.21}) = 10^{-15.27}$$

Anfolito H_2PO_4^-



$$K_{dism3} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2}$$

$$K_{dism3} = (10^{-7.21})(10^{2.16}) = 10^{-5.05}$$

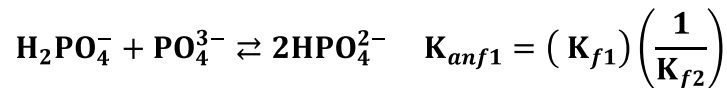


$$K_{dism4} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{H}_3\text{PO}_4][\text{H}_3\text{PO}_4][\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]^2[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^3}$$

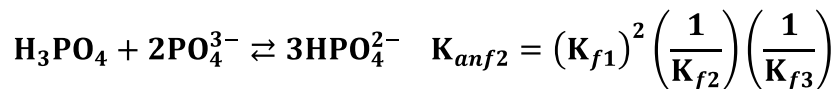
$$K_{dism4} = (10^{-7.21})(10^{2.16})^2(10^{-12.32}) = 10^{-15.21}$$

El inverso de los equilibrios de dismutación, corresponde a los equilibrios de anfolización.

Anfolito HPO_4^{2-}

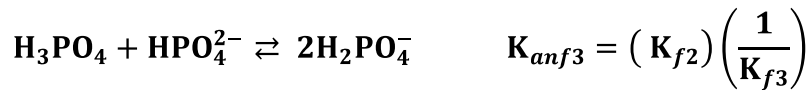


$$K_{anf1} = (10^{12.32})(10^{-7.21}) = 10^{5.11}$$



$$K_{anf2} = (10^{12.32})^2(10^{-2.16})(10^{-7.21}) = 10^{15.27}$$

Anfolito H_2PO_4^-



$$K_{anf3} = (10^{7.21})(10^{-2.16}) = 10^{5.05}$$



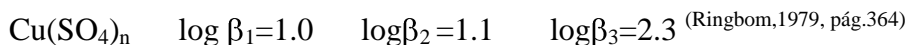
$$K_{anf4} = (10^{7.21})(10^{-2.16})^2(10^{12.32}) = 10^{15.21}$$

CONCLUSIÓN

Los sistemas tridonadores presentan 5 especies relacionadas en el método de Charlot a través de 3 equilibrios de formación o disociación global, 3 equilibrios de formación o disociación sucesiva, 4 equilibrios de dismutación y 4 equilibrios de anfolización.

EJERCICIO PROPUESTO No.9.

El ión Cu^{2+} forma complejos con SO_4^{2-} , los valores reportados para estos complejos son:



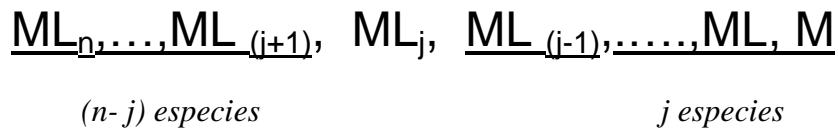
- Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, los equilibrios de dismutación y los equilibrios de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.

1.6.4 SISTEMAS POLIDONADORES (DE LA PARTÍCULA L)

En un sistema polidonador van a estar presentes (n+2) especies que son los dos componentes (el receptor (M) y la partícula (L)), (n-1) anfolitos y el donador (ML_n).

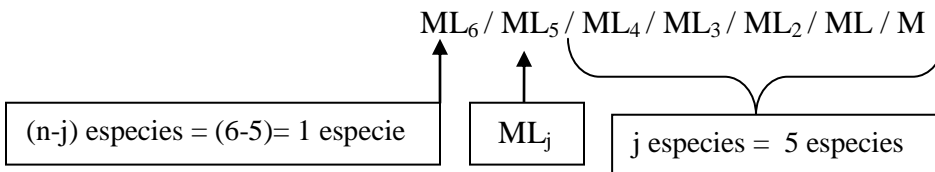


Para este tipo de sistemas hay n equilibrios de formación y disociación global; n equilibrios de formación y disociación sucesiva así como hay (n-1) anfolitos con equilibrios de dismutación ^(Rojas, 1995). Por otra parte, se puede demostrar que en este caso general el anfolito ML_j tiene asociados j(n-j) procesos de dismutación diferentes, contando el número de especies que hay antes y después de este anfolito ^(Rojas, 1995).



Por ejemplo, si se desea conocer el número de equilibrios de dismutación de un sistema hexadonador del tipo ML₆ / ML₅ / ML₄ / ML₃ / ML₂ / ML / M / L, es necesario demostrar que el anfolito ML_j (que en este caso puede ser ML₅ / ML₄ / ML₃ / ML₂ / ML) tiene asociados j(n-j) procesos de dismutación diferentes, para esto es necesario contar el número de especies que hay antes y después de cada anfolito, como se muestra a continuación:

Para el anfolito ML₅:

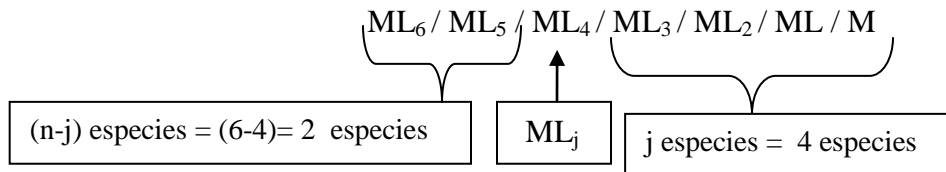


ML₅, j(n-j)=5(6-5)= 5 equilibrios de dismutación

Entonces, el anfolito ML_5 tiene asociados 5 equilibrios de dismutación.

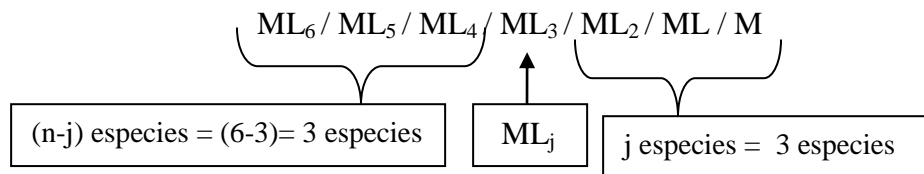
A continuación se muestra lo anterior para los anfolitos restantes del sistema hexadonador:

Para el anfolito ML_4 :



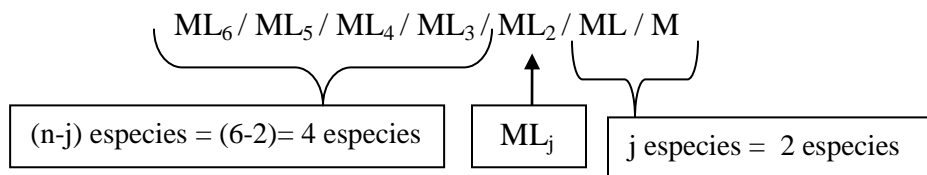
ML_4 , $j(n-j) = 4(6-4) = 8$ equilibrios de dismutación

Para el anfolito ML_3 :



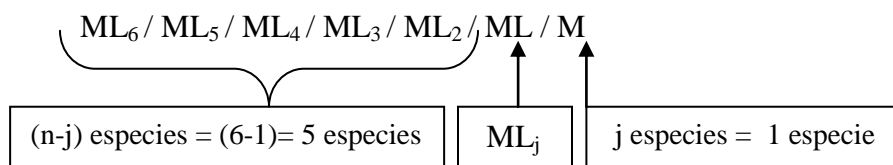
ML_3 , $j(n-j) = 3(6-3) = 9$ equilibrios de dismutación

Para el anfolito ML_2 :



ML_2 , $j(n-j) = 2(6-2) = 8$ equilibrios de dismutación

Para el anfolito ML :



ML , $j(n-j) = 1(6-1) = 5$ equilibrios de dismutación

De esta forma, el número total de procesos de dismutación diferentes (NPD) es la suma del número de procesos de dismutación por anfolito ^(Rojas, 1995) que para este sistema serían:

$$\begin{aligned} \text{NPD} &= 5(6 - 5) + 4(6 - 4) + 3(6 - 3) + 2(6 - 2) + 1(6 - 1) \\ &\quad \text{ML}_5 \quad \text{ML}_4 \quad \text{ML}_3 \quad \text{ML}_2 \quad \text{ML} \\ \text{NPD} &= 5 + 8 + 9 + 8 + 5 = 35 \text{ equilibrios de dismutación} \end{aligned}$$

De forma general:

$$\text{NPD} = \sum_{j=1}^{(n-1)} j(n-j) = n \sum_{j=1}^{(n-1)} j - \sum_{j=1}^{(n-1)} j^2 = \frac{n(n^2 - 1)}{6} \tag{1.69}$$

Si aplicamos la ecuación 1.69 para calcular el número de equilibrios de dismutación para el sistema hexadonador $\text{ML}_6 / \text{ML}_5 / \text{ML}_4 / \text{ML}_3 / \text{ML}_2 / \text{ML} / \text{M} / \text{L}$ con $n=6$, entonces,

$$\text{NPD} = \frac{6(6^2 - 1)}{6} = 35 \text{ equilibrios de dismutación}$$

Entonces, en un sistema hexadonador hay 35 equilibrios de dismutación diferentes ^(Rojas, 1995) y la ecuación 1.69 será de gran ayuda para calcular el número de equilibrios de dismutación en un sistema polidonador de partícula.

1.7 DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

El Diagrama de Distribución de Especies es una representación gráfica común para los sistemas que se encuentran en solución acuosa, el cual se define como *la representación de las fracciones molares de las especies que contienen a M con respecto al $-\log[L]$ (que se define como p de partícula (pL))*^(Rojas, 1995).

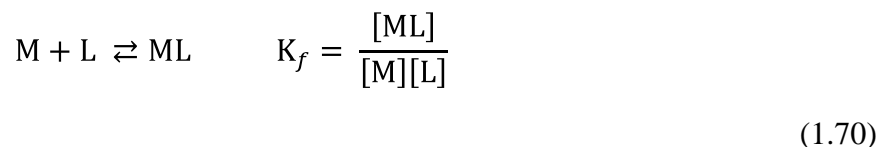
En este tema se presentará la construcción de los Diagramas de Distribución de Especies para sistemas monodonadores, bidonadores, tridonadores y polidonadores de partícula.

El primer paso para construir un diagrama de distribución de las especies de M para sistemas bidonadores, tridonadores y polidonadores de partícula es obtener el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio para cada sistema.

Es importante mencionar que también se puede utilizar cualquier conjunto de equilibrios independientes ^(Smith y Missen, 1987), como por ejemplo, el conjunto de equilibrios de formación sucesiva, sin embargo, se recomienda utilizar el conjunto de equilibrios de formación global ya que a partir de este conjunto de equilibrios se obtienen con más facilidad las ecuaciones algebraicas que nos ayudarán a la construcción de los diagramas de distribución de especies.

1.7.1. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES DE M PARA SISTEMAS MONODONADORES (ML / M / L)

En el subtema 1.6.1 se mencionó que los sistemas monodonadores sólo presentan un equilibrio de formación y un equilibrio de disociación. Para construir el diagrama de distribución de las especies de M para un sistema monodonador sólo se necesita el equilibrio de formación con su respectiva constante de equilibrio como se muestra en la ecuación 1.70.



Por definición, la fracción molar de la especie M será su concentración molar, entre la suma de las concentraciones de todas las especies del sistema que la contengan como se muestra en la ecuación 1.71.

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML]} \quad (1.71)$$

Del mismo modo, la fracción molar de la especie ML será su concentración molar, entre la suma de las concentraciones de todas las especies del sistema que contengan a M, como lo muestra la ecuación 1.72.

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML]} \quad (1.72)$$

Para expresar las ecuaciones 1.71 y 1.72 en función de la concentración de partícula, es necesario despejar [ML] de la K_f de la ecuación 1.70:

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = K_f [M][L] \quad (1.73)$$

La ecuación 1.73 se sustituye en las ecuaciones 1.71 y 1.72:

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML]} = \frac{[M]}{[M] + K_f [M][L]} = \frac{\cancel{[M]}(1 + K_f [L])}{\cancel{[M]}(1 + K_f [L])} = \frac{1}{(1 + K_f [L])}$$

$$f_M = \frac{1}{1 + K_f [L]} \quad (1.74)$$

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML]} = \frac{K_f [M][L]}{[M] + K_f [M][L]} = \frac{K_f \cancel{[M]}[L]}{\cancel{[M]}(1 + K_f [L])} = \frac{K_f [L]}{(1 + K_f [L])}$$

$$f_{ML} = f_M K_f [L] \quad (1.75)$$

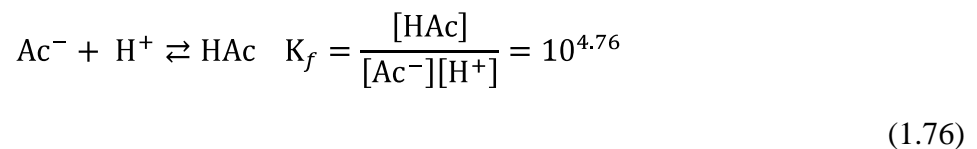
Entonces, las ecuaciones 1.74 y 1.75 son las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares (f_M y f_{ML}) que demuestran la dependencia de las fracciones con respecto a [L] y K_f .

EJERCICIO RESUELTO No.6.

Elaborar el diagrama de distribución para las especies de ácido acético (HAc/Ac⁻) como función de pH.

RESOLUCIÓN

Para construir el diagrama de distribución para las especies de ácido acético se necesita su equilibrio de formación con su respectiva constante de equilibrio, este equilibrio se obtuvo en el ejercicio resuelto 1 del subtema 1.6.1.



Además es necesario expresar las ecuaciones 1.71 y 1.72 para las especies de ácido acético como se muestra a continuación:

$$f_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{HAc}]} \quad (1.77)$$

$$f_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]} \quad (1.78)$$

Ya que se tienen las ecuaciones 1.77 y 1.78, se despeja [HAc] de la K_f de la ecuación 1.76.

$$K_f = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = 10^{4.76}$$
$$[\text{HAc}] = 10^{4.76} [\text{Ac}^-][\text{H}^+] \quad (1.79)$$

La ecuación 1.79 se sustituye en las ecuaciones 1.77 y 1.78:

$$f_{\text{Ac}^-} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{HAc}]} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{Ac}^-] + 10^{4.76} [\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{Ac}^-](1 + 10^{4.76} [\text{H}^+])} = \frac{1}{(1 + 10^{4.76} [\text{H}^+])}$$
$$f_{\text{Ac}^-} = \frac{1}{1 + 10^{4.76} [\text{H}^+]} \quad (1.80)$$

$$f_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]} = \frac{10^{4.76} [\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-] + 10^{4.76} [\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = \frac{10^{4.76} [\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{Ac}^-](1 + 10^{4.76} [\text{H}^+])}$$

$$f_{\text{HAc}} = \frac{10^{4.76} [\text{H}^+]}{(1 + 10^{4.76} [\text{H}^+])}$$

$$f_{\text{HAc}} = f_{\text{Ac}^-} \cdot 10^{4.76} [\text{H}^+] \quad (1.81)$$

Finalmente, las ecuaciones 1.80 y 1.81 corresponden a las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares f_{Ac^-} y f_{HAc} con las cuales se va a construir el diagrama de distribución para las especies de ácido acético como función de pH.

El diagrama de distribución de especies se puede construir fácilmente en una hoja de cálculo (por ejemplo Microsoft Excel) (tabla 1.2), en una columna se colocan los valores de las concentraciones de $[\text{H}^+]$, en otra se obtiene el $-\log [\text{H}^+]$ (para obtener el valor de pH), en las otras se introducen las ecuaciones 1.80 y 1.81 y en la última se realiza la suma de las fracciones molares (f_{Ac^-} y f_{HAc}) para cada valor de pH la cual siempre debe ser igual a la unidad.

Tabla 1.2 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $\text{HAc} / \text{Ac}^- / \text{H}^+$ en función del pH.

| $[\text{H}^+]$ | pH | f_{Ac^-} | f_{HAc} | $f_{\text{Ac}^-} + f_{\text{HAc}}$ |
|----------------|-------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| 10^0 | 0 | 1.73777E-05 | 0.999982622 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 0.00017375 | 0.99982625 | 1 |
| 10^{-2} | 2 | 0.001734786 | 0.998265214 | 1 |
| 10^{-3} | 3 | 0.017081172 | 0.982918828 | 1 |
| 10^{-4} | 4 | 0.148051654 | 0.851948346 | 1 |
| $10^{-4.76}$ | 4.76 | 0.5 | 0.5 | 1 |
| 10^{-5} | 5 | 0.634743335 | 0.365256665 | 1 |
| 10^{-6} | 6 | 0.94558714 | 0.05441286 | 1 |
| 10^{-7} | 7 | 0.994278524 | 0.005721476 | 1 |
| 10^{-8} | 8 | 0.999424891 | 0.000575109 | 1 |
| 10^{-9} | 9 | 0.999942459 | 5.75407E-05 | 1 |
| 10^{-10} | 10 | 0.999994246 | 5.75437E-06 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.2 se observa lo siguiente:

- ❖ Conforme va disminuyendo la concentración de $[\text{H}^+]$ el pH aumenta y si se va aumentando la concentración de $[\text{H}^+]$, el pH disminuye, esto se debe a que estas relaciones son inversas.
- ❖ Si el pH aumenta, la fracción f_{Ac^-} aumenta.

- ❖ Si el pH aumenta, la fracción f_{HAc} disminuye.
- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a $\text{pH}=4.76$, se ve como las fracciones molares f_{Ac^-} y f_{HAc} son iguales.

Ya que se tienen los valores de la tabla 1.2, se grafica el diagrama de distribución colocando en el eje de las abscisas el pH y en el eje de las ordenadas las fracciones molares f_{Ac^-} y f_{HAc} como se muestra en la figura 1.6.

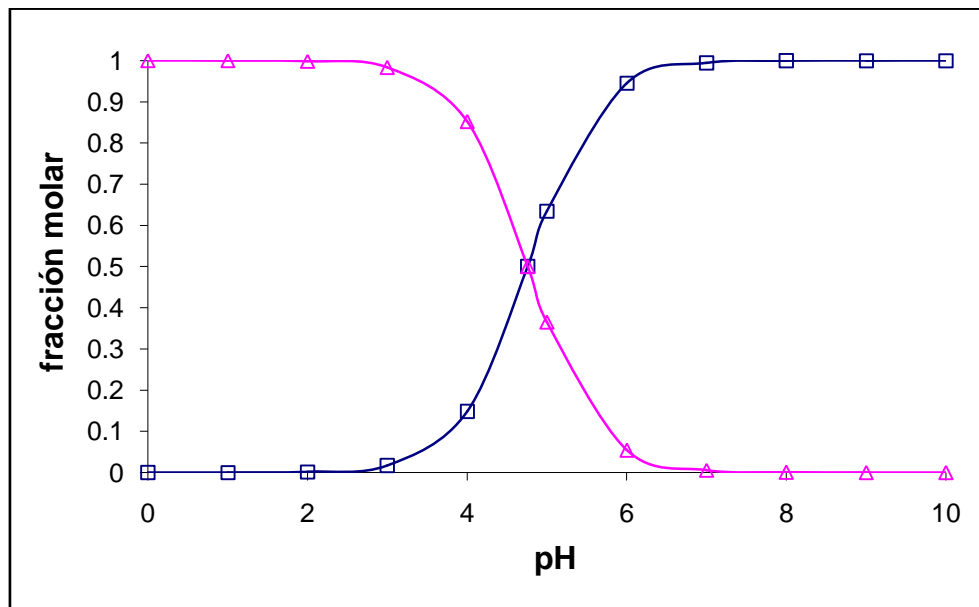


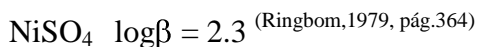
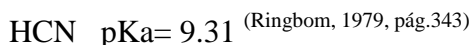
Figura 1.6 Diagrama de Distribución para las especies de ácido acético como función de pH. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de Ac^- , \triangle fracción de HAc.

Si se analiza la información de la tabla 1.2 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.6 se observa lo siguiente:

- ❖ Cuando la fracción de la especie HAc es mayor que la de Ac^- , esto ocurre a valores de $\text{pH} < 4.76$, se dice que la especie HAc predomina en el sistema.
- ❖ Cuando la fracción de la especie Ac^- es mayor que la de HAc, esto ocurre a valores de $\text{pH} > 4.76$ se dice que la especie Ac^- predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH}=4.76$ en el sistema, las fracciones de HAc y Ac^- son iguales, esto implica que a $\text{pH}=4.76$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (HAc y Ac^-).

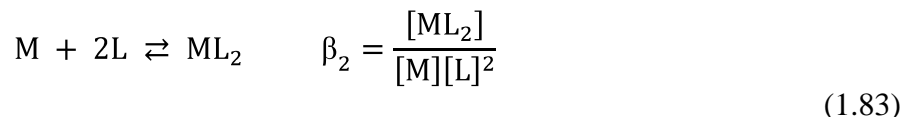
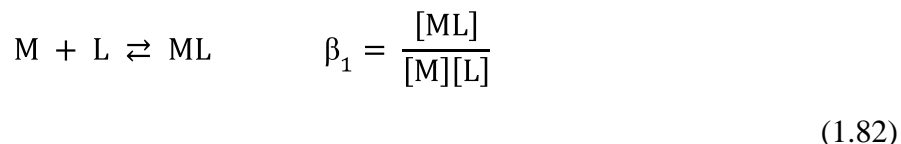
EJERCICIO PROPUESTO No.10.

Elaborar los diagramas de distribución de especies para los siguientes sistemas:



1.7.2. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES DE M PARA SISTEMAS BIDONADORES (ML₂ / ML / M / L)

Como se mencionó anteriormente, para construir el diagrama de distribución de especies de un sistema bidonador es necesario obtener el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio como se muestra en las ecuaciones 1.82 y 1.83.



Además de las ecuaciones 1.82 y 1.83, para este sistema se van a definir tres fracciones molares que corresponden al número de especies que contiene M en el sistema las cuales son f_M , f_{ML} y f_{ML_2} como se muestra en las ecuaciones 1.84, 1.85 y 1.86.

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2]} \quad (1.84)$$

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2]} \quad (1.85)$$

$$f_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]} \quad (1.86)$$

Para expresar las ecuaciones 1.84, 1.85 y 1.86 en función de la concentración de partícula, es necesario despejar $[ML]$ y $[ML_2]$ de β_1 y β_2 de las ecuaciones 1.82 y 1.83:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = \beta_1 [M] [L] \quad (1.87)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M] [L]^2 \quad (1.88)$$

Las ecuaciones 1.87 y 1.88 se sustituyen en las ecuaciones 1.84, 1.85 y 1.86.

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2]} = \frac{[M]}{[M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2}$$

$$f_M = \frac{[M]}{[M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)} = \frac{1}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)}$$

$$f_M = \frac{1}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)} \quad (1.89)$$

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2]} = \frac{\beta_1 [M] [L]}{[M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2}$$

$$f_{ML} = \frac{[M] \beta_1 [L]}{[M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)} = \frac{\beta_1 [L]}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)}$$

$$f_{ML} = f_M \beta_1 [L] \quad (1.90)$$

$$f_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]} = \frac{\beta_2 [M] [L]^2}{[M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2}$$

$$f_{ML_2} = \frac{[M] \beta_2 [L]^2}{[M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)} = \frac{\beta_2 [L]^2}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)}$$

$$f_{ML_2} = f_M \beta_2 [L]^2 \quad (1.91)$$

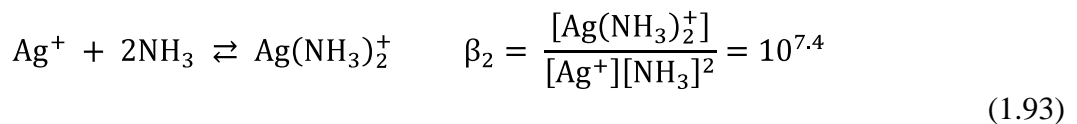
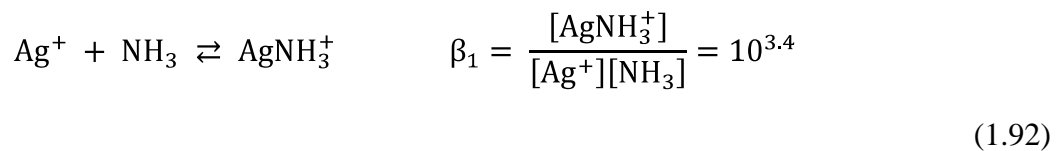
Entonces, las ecuaciones 1.89, 1.90 y 1.91 son las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares (f_M , f_{ML} y f_{ML_2}) que demuestran la dependencia de las fracciones con respecto a $[L]$, β_1 y β_2 .

EJERCICIO RESUELTO No. 7.

Elaborar el diagrama de distribución para las especies de Ag^+ como función de pNH_3 .

RESOLUCIÓN

Para construir el diagrama de distribución para las especies de Ag^+ se necesita el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio, estos equilibrios se obtuvieron en el ejercicio resuelto 2 del subtema 1.6.2.



Ahora es necesario expresar las ecuaciones 1.84, 1.85 y 1.86 para las especies de Ag^+ como se muestra a continuación:

$$f_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} \quad (1.94)$$

$$f_{AgNH_3^+} = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} \quad (1.95)$$

$$f_{Ag(NH_3)_2^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} \quad (1.96)$$

Ya que se tienen las ecuaciones 1.94, 1.95 y 1.96, se despeja $[AgNH_3^+]$ y $[Ag(NH_3)_2^+]$ de β_1 y β_2 de las ecuaciones 1.92 y 1.93.

$$\beta_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 10^{3.4}$$

$$[\text{AgNH}_3^+] = 10^{3.4} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad (1.97)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.4}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{7.4} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 \quad (1.98)$$

Las ecuaciones 1.97 y 1.98 se sustituyen en las ecuaciones 1.94, 1.95 y 1.96.

$$f_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] + 10^{3.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$f_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+](1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)} = \frac{1}{(1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)}$$

$$f_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{(1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)} \quad (1.99)$$

$$f_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{10^{3.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+] + 10^{3.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$f_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{10^{3.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+](1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)} = \frac{10^{3.4}[\text{NH}_3]}{(1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)}$$

$$f_{\text{AgNH}_3^+} = f_{\text{Ag}^+} 10^{3.4}[\text{NH}_3] \quad (1.100)$$

$$f_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{10^{7.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}^+] + 10^{3.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$f_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \frac{10^{7.4}[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}^+](1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)} = \frac{10^{7.4}[\text{NH}_3]^2}{(1 + 10^{3.4}[\text{NH}_3] + 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2)}$$

$$f_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = f_{\text{Ag}^+} 10^{7.4}[\text{NH}_3]^2 \quad (1.101)$$

Finalmente, las ecuaciones 1.99, 1.100 y 1.101 corresponden a las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares f_{Ag^+} , $f_{AgNH_3^+}$ y $f_{Ag(NH_3)_2^+}$ con las cuales se va a construir el diagrama de distribución para las especies de Ag^+ como función de pNH_3 .

Al igual que en el caso anterior, el diagrama de distribución de especies se puede construir fácilmente en una hoja de cálculo (por ejemplo Microsoft Excel) (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $Ag(NH_3)_2^+ / AgNH_3^+ / Ag^+ / NH_3$ en función de pNH_3 .

| $[NH_3]$ | pNH_3 | f_{Ag^+} | $f_{AgNH_3^+}$ | $f_{Ag(NH_3)_2^+}$ | $\sum_{j=0}^2 f_{Ag(NH_3)_j^+}$ |
|-------------|------------|--------------------|----------------|--------------------|---------------------------------|
| 10^0 | 0 | 3.98067E-08 | 9.999E-05 | 0.999899970 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 3.97708E-06 | 0.000998997 | 0.998997026 | 1 |
| $10^{-1.5}$ | 1.5 | 3.96836E-05 | 0.003152184 | 0.996808132 | 1 |
| 10^{-2} | 2 | 0.00039401 | 0.009897089 | 0.989708901 | 1 |
| $10^{-2.5}$ | 2.5 | 0.003844203 | 0.030535592 | 0.965620205 | 1 |
| 10^{-3} | 3 | 0.034927481 | 0.087733865 | 0.877338654 | 1 |
| $10^{-3.7}$ | 3.7 | 0.399810133 | 0.200379734 | 0.399810133 | 1 |
| 10^{-4} | 4 | 0.665611767 | 0.167194117 | 0.167194117 | 1 |
| $10^{-4.5}$ | 4.5 | 0.905344685 | 0.071914085 | 0.022741230 | 1 |
| 10^{-5} | 5 | 0.97311218 | 0.024443473 | 0.002444347 | 1 |
| 10^{-6} | 6 | 0.997469415 | 0.00250553 | 0.000025055 | 1 |
| 10^{-7} | 7 | 0.999748623 | 0.000251126 | 0.000000251 | 1 |
| 10^{-8} | 8 | 0.999974879 | 2.51182E-05 | 0.000000003 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.3 se observa lo siguiente:

- ❖ Conforme va disminuyendo la concentración de $[NH_3]$ el pNH_3 aumenta y si se va aumentando la concentración de $[NH_3]$, el pNH_3 disminuye, esto se debe a que estas relaciones son inversas.
- ❖ Si el pNH_3 aumenta, la fracción de f_{Ag^+} aumenta.
- ❖ Si el pNH_3 aumenta, la fracción de $f_{Ag(NH_3)_2^+}$ disminuye.
- ❖ La fracción de $f_{AgNH_3^+}$ pasa por un máximo a $pNH_3=3.7$. Sin embargo, esta fracción es muy pequeña a cualquier concentración de $[NH_3]$ y a cualquier valor de pNH_3 por lo que nunca llega a ser la especie predominante en el sistema.

- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a $\text{pNH}_3=3.7$, se ve como las fracciones molares f_{Ag^+} y $f_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ son iguales.

Ya que se tienen los valores de la tabla 1.3, se grafica el diagrama de distribución graficando las fracciones molares f_{Ag^+} , $f_{\text{AgNH}_3^+}$ y $f_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}$ en función del pNH_3 como se muestra en la figura 1.7.

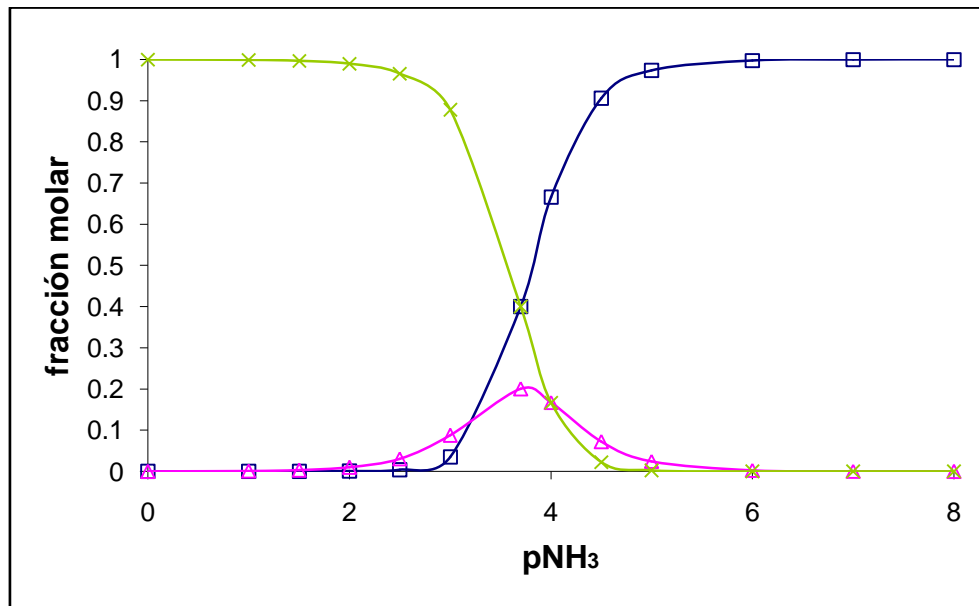


Figura 1.7 Diagrama de Distribución para las especies de Ag^+ como función de pNH_3 . Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de Ag^+ , \triangle fracción de AgNH_3^+ , \times fracción de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Si se analiza la información de la tabla 1.3 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.7 se observa lo siguiente:

- ❖ Cuando la fracción de la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es mayor que la de Ag^+ y AgNH_3^+ , esto ocurre a valores de $\text{pNH}_3 < 3.7$, se dice que la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ predomina en el sistema.
- ❖ Cuando la fracción de la especie Ag^+ es mayor que la de AgNH_3^+ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, esto ocurre a valores de $\text{pNH}_3 > 3.7$ se dice que la especie Ag^+ predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pNH}_3=3.7$ en el sistema, las fracciones de Ag^+ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ son iguales, esto implica que a $\text{pNH}_3=3.7$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y Ag^+).

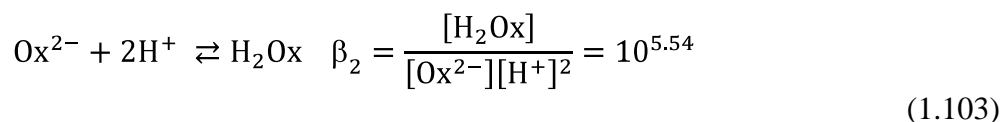
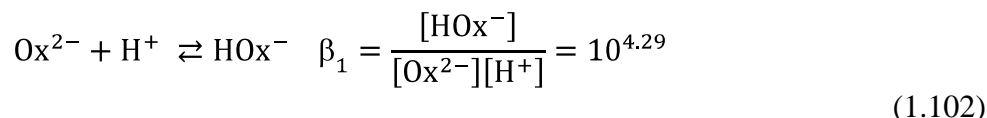
- ❖ En lo que respecta a la especie AgNH_3^+ (anfólito del sistema), no puede predominar en ningún intervalo de pNH_3 debido a que la fracción de esta especie es menor que las otras dos fracciones (Ag^+ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) a cualquier valor de pNH_3 .

EJERCICIO RESUELTO No.8.

Elaborar el diagrama de distribución para las especies de ácido oxálico como función de pH.

RESOLUCIÓN

Como en el ejercicio anterior, para construir el diagrama de distribución para las especies de ácido oxálico se necesita el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio, estos equilibrios se obtuvieron en el ejercicio resuelto 3 del subtema 1.6.2.



Ahora es necesario expresar las ecuaciones 1.84, 1.85 y 1.86 para las especies de ácido oxálico como se muestra a continuación:

$$f_{\text{Ox}^{2-}} = \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{[\text{Ox}^{2-}] + [\text{HOx}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (1.104)$$

$$f_{\text{HOx}^-} = \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{Ox}^{2-}] + [\text{HOx}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (1.105)$$

$$f_{\text{H}_2\text{Ox}} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{Ox}^{2-}] + [\text{HOx}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}]} \quad (1.106)$$

Siguiendo el mismo procedimiento mostrado anteriormente, se obtienen las ecuaciones correspondientes para las fracciones de las especies Ox^{2-} , HOx^- y H_2Ox como se muestra en las ecuaciones 1.107, 1.108 y 1.109.

$$f_{Ox^{2-}} = \frac{1}{(1 + 10^{4.29}[H^+] + 10^{5.54}[H^+]^2)} \quad (1.107)$$

$$f_{HOx^-} = f_{Ox^{2-}} \cdot 10^{4.29}[H^+] \quad (1.108)$$

$$f_{H_2Ox} = f_{Ox^{2-}} \cdot 10^{5.54}[H^+]^2 \quad (1.109)$$

La tabla 1.4 muestra las fracciones de Ox^{2-} como función del pH.

Tabla 1.4 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $H_2Ox / HOx^- / Ox^{2-} / H^+$ en función de pH.

| $[H^+]$ | pH | $f_{Ox^{2-}}$ | f_{HOx^-} | f_{H_2Ox} | $\sum_{j=0}^2 f_{H_jOx^{(j-2)}}$ |
|--------------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 10^0 | 0 | 2.73048E-06 | 0.05324007 | 0.946757200 | 1 |
| $10^{-0.5}$ | 0.5 | 2.44854E-05 | 0.15097586 | 0.848999654 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 0.000184563 | 0.35986857 | 0.639946868 | 1 |
| $10^{-1.25}$ | 1.25 | 0.000455798 | 0.499772101 | 0.499772101 | 1 |
| $10^{-1.5}$ | 1.5 | 0.001036987 | 0.63940126 | 0.359561752 | 1 |
| 10^{-2} | 2 | 0.00433542 | 0.845339582 | 0.150324997 | 1 |
| $10^{-2.5}$ | 2.5 | 0.015122446 | 0.932442461 | 0.052435093 | 1 |
| 10^{-3} | 3 | 0.047972714 | 0.935393378 | 0.016633908 | 1 |
| $10^{-3.5}$ | 3.5 | 0.138876859 | 0.856307769 | 0.004815372 | 1 |
| 10^{-4} | 4 | 0.338602901 | 0.660223038 | 0.001174061 | 1 |
| $10^{-4.29}$ | 4.29 | 0.499772101 | 0.499772101 | 0.000455798 | 1 |
| $10^{-4.5}$ | 4.5 | 0.618451473 | 0.381334087 | 0.000214440 | 1 |
| 10^{-5} | 5 | 0.836806685 | 0.1631643 | 0.000029015 | 1 |
| $10^{-5.5}$ | 5.5 | 0.94191851 | 0.058078225 | 0.000003266 | 1 |
| 10^{-6} | 6 | 0.980874138 | 0.019125521 | 0.000000340 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.4 se observa lo siguiente:

- ❖ Si el pH aumenta, la fracción $f_{\text{Ox}^{2-}}$ aumenta.
- ❖ Si el pH aumenta, la fracción $f_{\text{H}_2\text{Ox}}$ disminuye.
- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a $\text{pH}=1.25$, se ve cómo las fracciones molares f_{HOx^-} y $f_{\text{H}_2\text{Ox}}$ son iguales. Lo mismo ocurre para las fracciones molares $f_{\text{Ox}^{2-}}$ y f_{HOx^-} a $\text{pH}=4.29$.
- ❖ Si se observa el renglón de la fracción de f_{HOx^-} , en el intervalo de $1.25 \leq \text{pH} \leq 4.29$, se ve como en este intervalo de pH la fracción de f_{HOx^-} es más grande que las fracciones $f_{\text{Ox}^{2-}}$ y $f_{\text{H}_2\text{Ox}}$.

Ya que se tienen los valores de la tabla 1.4, se grafica el diagrama de distribución obteniendo la gráfica que se muestra en la figura 1.8.

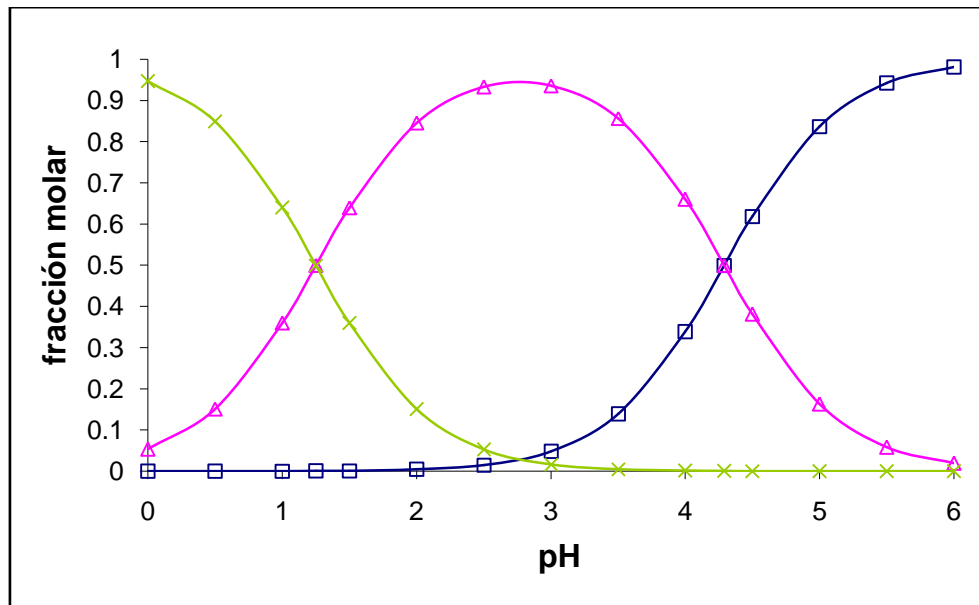


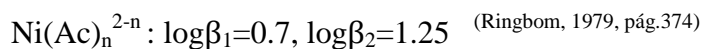
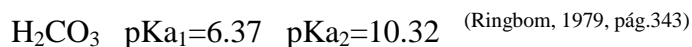
Figura 1.8 Diagrama de Distribución para las especies de ácido oxálico como función de pH. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: □ fracción de Ox^{2-} , △ fracción de HOx^- , × fracción de H_2Ox .

Si se analiza la información de la tabla 1.4 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.8 se observa lo siguiente:

-
- ❖ Cuando la fracción de la especie H_2Ox es mayor que la de Ox^{2-} y HOx^- , esto ocurre a valores de $pH < 1.25$ se dice que la especie H_2Ox predomina en el sistema.
 - ❖ Cuando se tiene un valor de $pH=1.25$ en el sistema, las fracciones de HOx^- y H_2Ox son iguales, esto implica que a $pH= 1.25$ existe una **primera frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (HOx^- y H_2Ox).
 - ❖ En lo que respecta a la especie HOx^- (anfolito del sistema), sí puede predominar en el intervalo de $1.25 \leq pH \leq 4.29$ debido a que en este intervalo de pH la fracción de esta especie es mayor a las otras dos fracciones (Ox^{2-} y H_2Ox).
 - ❖ Cuando la fracción de la especie Ox^{2-} es mayor que la de HOx^- y H_2Ox , esto ocurre a valores de $pH > 4.29$ se dice que la especie Ox^{2-} predomina en el sistema.
 - ❖ Cuando se tiene un valor de $pH=4.29$ las fracciones de Ox^{2-} y HOx^- son iguales, esto implica que a $pH=4.29$ existe una **segunda frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio de ambas especies (HOx^- y Ox^{2-}).

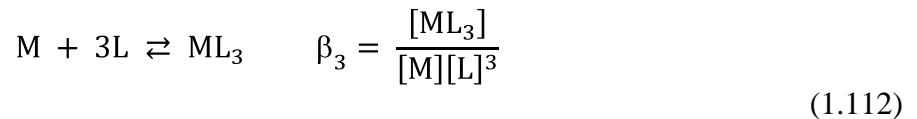
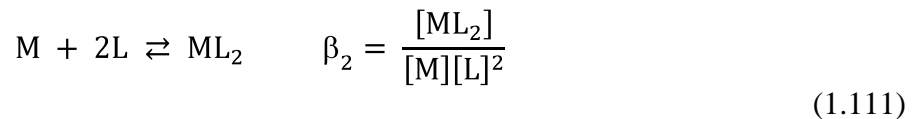
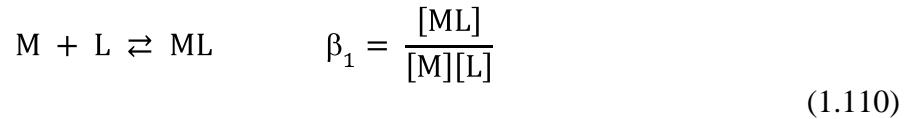
EJERCICIO PROPUESTO No.11.

Elaborar los diagramas de distribución de especies para los siguientes sistemas:



1.7.3. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES DE M PARA SISTEMAS TRIDONADORES (ML₃ / ML₂ / ML / M / L)

Como se ha estudiado en los subtemas anteriores, para construir el diagrama de distribución de especies de un sistema tridonador es necesario obtener el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio como se muestra en las ecuaciones 1.110, 1.111 y 1.112.



Además de las ecuaciones 1.110, 1.111 y 1.112, para este sistema se van a definir cuatro fracciones molares que corresponden al número de especies que contiene M en el sistema las cuales son f_M , f_{ML} , f_{ML_2} y f_{ML_3} como se muestra en las ecuaciones 1.113, 1.114, 1.115 y 1.116.

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]} \quad (1.113)$$

$$f_{ML} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]} \quad (1.114)$$

$$f_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]} \quad (1.115)$$

$$f_{ML_3} = \frac{[ML_3]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]} \quad (1.116)$$

Para expresar las ecuaciones 1.113,1.114, 1.115 y 1.116 en función de la concentración de partícula, es necesario despejar $[ML]$, $[ML_2]$ y $[ML_3]$ de β_1 , β_2 y β_3 de las ecuaciones 1.110,1.111 y 1.112.

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = \beta_1 [M] [L] \quad (1.117)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M] [L]^2 \quad (1.118)$$

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

$$[ML_3] = \beta_3 [M] [L]^3 \quad (1.119)$$

Las ecuaciones 1.117,1.118 y 1.119 se sustituyen en las ecuaciones 1.113,1.114, 1.115 y 1.116.

$$f_M = \frac{1}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3)} \quad (1.120)$$

$$f_{ML} = f_M \beta_1 [L] \quad (1.121)$$

$$f_{ML_2} = f_M \beta_2 [L]^2 \quad (1.122)$$

$$f_{ML_3} = f_M \beta_3 [L]^3 \quad (1.123)$$

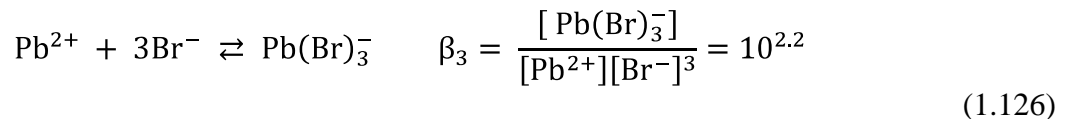
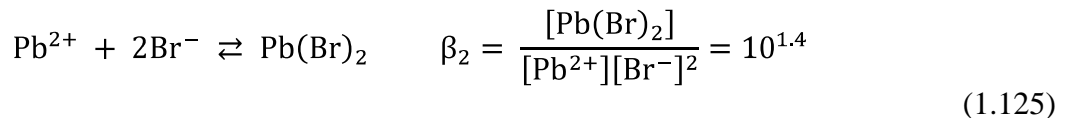
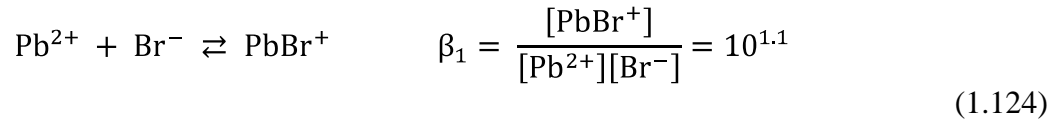
Entonces, las ecuaciones 1.120,1.121, 1.122 y 1.123 son las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares (f_M , f_{ML} , f_{ML_2} y f_{ML_3}) que demuestran la dependencia de las fracciones con respecto a $[L]$, β_1 , β_2 y β_3 .

EJERCICIO RESUELTO No.9.

Elaborar el diagrama de distribución para las especies de Pb^{2+} como función de pBr.

RESOLUCIÓN

Para construir el diagrama de distribución para las especies de Pb^{2+} se necesita el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio, estos equilibrios se obtuvieron en el ejercicio resuelto 4 del subtema 1.6.3.



Ahora es necesario expresar las fracciones de las especies de Pb^{2+} en función de las β y del pH:

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{(1 + 10^{1.1}[\text{Br}^-] + 10^{1.4}[\text{Br}^-]^2 + 10^{2.2}[\text{Br}^-]^3)} \quad (1.127)$$

$$f_{\text{PbBr}^+} = f_{\text{Pb}^{2+}} 10^{1.1}[\text{Br}^-] \quad (1.128)$$

$$f_{\text{Pb}(\text{Br})_2} = f_{\text{Pb}^{2+}} 10^{1.4}[\text{Br}^-]^2 \quad (1.129)$$

$$f_{\text{Pb}(\text{Br})_3^-} = f_{\text{Pb}^{2+}} 10^{2.2}[\text{Br}^-]^3 \quad (1.130)$$

Finalmente, las ecuaciones 1.127, 1.128, 1.129 y 1.130 corresponden a las ecuaciones algebraicas de las fracciones molares $f_{\text{Pb}^{2+}}$, f_{PbBr^+} , $f_{\text{Pb}(\text{Br})_2}$ y $f_{\text{Pb}(\text{Br})_3^-}$ con las cuales se va a construir el diagrama de distribución para las especies de Pb^{2+} como función de pBr.

La tabla 1.5 muestra las fracciones de Pb^{2+} como función del pBr.

Tabla 1.5 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $Pb(Br)_3^- / Pb(Br)_2 / PbBr^+ / Pb^{2+} / Br^-$ en función de pBr.

| $[Br^-]$ | pBr | $f_{Pb^{2+}}$ | f_{PbBr^+} | $f_{Pb(Br)_2}$ | $f_{Pb(Br)_3^-}$ | $\sum_{j=0}^3 f_{Pb(Br)_j^{(2-j)}}$ |
|--------------|-------------|-------------------|--------------------|----------------|--------------------|-------------------------------------|
| 10^0 | 0 | 0.00507106 | 0.063840861 | 0.12737926 | 0.803708816 | 1 |
| $10^{-0.1}$ | 0.1 | 0.009408953 | 0.094089526 | 0.14912185 | 0.747379672 | 1 |
| $10^{-0.2}$ | 0.2 | 0.017020118 | 0.135195602 | 0.17020118 | 0.677583100 | 1 |
| $10^{-0.3}$ | 0.3 | 0.029786931 | 0.187942829 | 0.18794283 | 0.594327410 | 1 |
| $10^{-0.4}$ | 0.4 | 0.050017646 | 0.250682057 | 0.19912384 | 0.500176461 | 1 |
| $10^{-0.5}$ | 0.5 | 0.079969097 | 0.318362709 | 0.20087329 | 0.400794905 | 1 |
| $10^{-0.55}$ | 0.55 | 0.099093001 | 0.351595235 | 0.19771653 | 0.351595235 | 1 |
| $10^{-0.6}$ | 0.6 | 0.121079194 | 0.382886031 | 0.19189759 | 0.304137185 | 1 |
| $10^{-0.7}$ | 0.7 | 0.173285844 | 0.43527436 | 0.17328584 | 0.218153952 | 1 |
| $10^{-0.8}$ | 0.8 | 0.234897445 | 0.468682019 | 0.14821027 | 0.148210268 | 1 |
| $10^{-0.9}$ | 0.9 | 0.303101198 | 0.480383026 | 0.12066676 | 0.095849015 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 0.374727848 | 0.471754411 | 0.09412738 | 0.059390362 | 1 |
| $10^{-1.1}$ | 1.1 | 0.44684307 | 0.44684307 | 0.07081985 | 0.035494007 | 1 |
| $10^{-1.2}$ | 1.2 | 0.517025935 | 0.410688298 | 0.05170259 | 0.020583173 | 1 |
| $10^{-1.3}$ | 1.3 | 0.583428631 | 0.36811858 | 0.03681186 | 0.011640932 | 1 |
| $10^{-1.4}$ | 1.4 | 0.644746177 | 0.323138553 | 0.02566781 | 0.006447462 | 1 |
| $10^{-1.5}$ | 1.5 | 0.700163464 | 0.278740095 | 0.01758731 | 0.003509130 | 1 |
| $10^{-1.6}$ | 1.6 | 0.749294585 | 0.236947753 | 0.01187552 | 0.001882143 | 1 |
| $10^{-1.7}$ | 1.7 | 0.792112104 | 0.198969565 | 0.00792112 | 0.000997210 | 1 |
| $10^{-1.8}$ | 1.8 | 0.828866597 | 0.165380629 | 0.00522979 | 0.000522979 | 1 |
| $10^{-1.9}$ | 1.9 | 0.860003017 | 0.136301293 | 0.00342373 | 0.000271957 | 1 |
| 10^{-2} | 2 | 0.886082632 | 0.111551194 | 0.00222574 | 0.000140435 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.5 se observa lo siguiente:

- ❖ Si el pBr aumenta, la fracción de $f_{Pb^{2+}}$ aumenta.
- ❖ Si el pBr aumenta, la fracción de $f_{Pb(Br)_3^-}$ disminuye.
- ❖ La fracción de $f_{Pb(Br)_2}$ es muy pequeña a cualquier concentración de $[Br^-]$ y a cualquier valor de pBr.
- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a pBr=0.55, se ve como las fracciones molares f_{PbBr^+} y $f_{Pb(Br)_3^-}$ son iguales. Lo mismo ocurre para las fracciones molares $f_{Pb^{2+}}$ y f_{PbBr^+} a pBr=1.1.
- ❖ Si se observa el renglón de la fracción de f_{PbBr^+} , en el intervalo de $0.55 \leq pBr \leq 1.1$, se ve como en este intervalo de pBr la fracción de f_{PbBr^+} es más grande que las fracciones $f_{Pb^{2+}}$, $f_{Pb(Br)_2}$ y $f_{Pb(Br)_3^-}$.

El diagrama de distribución para estas fracciones se muestra en la figura 1.9.

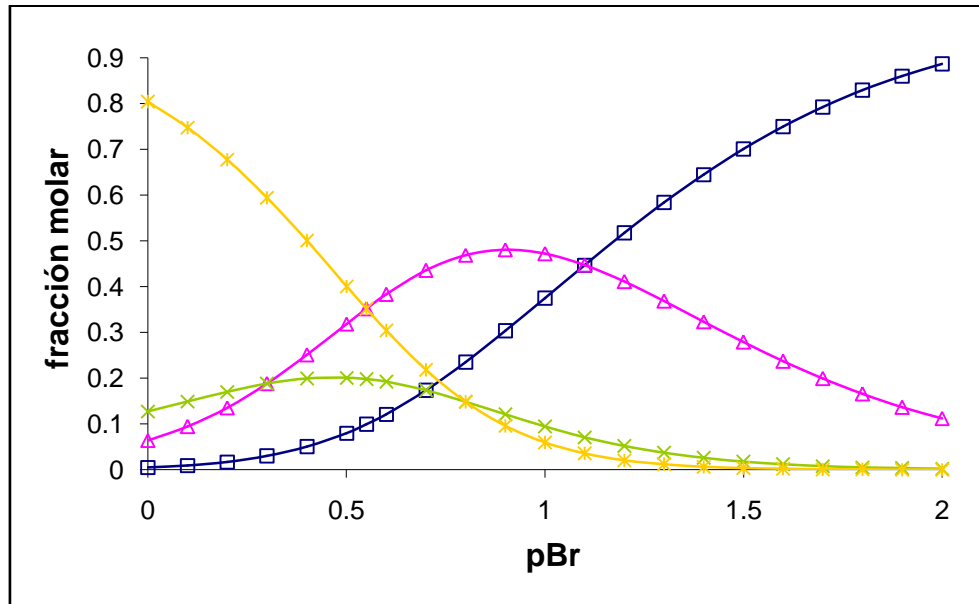


Figura 1.9 Diagrama de Distribución para las especies de Pb^{2+} como función de pBr. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: □ fracción de Pb^{2+} , △ fracción de $PbBr^+$, × fracción de $Pb(Br)_2$, * fracción de $Pb(Br)_3^-$.

Si se analiza la información de la tabla 1.5 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.9 se observa lo siguiente:

- ❖ Cuando la fracción de la especie $Pb(Br)_3^-$ es mayor que la de Pb^{2+} , $PbBr^+$ y $Pb(Br)_2$, esto ocurre a valores de $pBr < 0.55$ se dice que la especie $Pb(Br)_3^-$ predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $pBr=0.55$ en el sistema, las fracciones de $PbBr^+$ y $Pb(Br)_3^-$ son iguales, esto implica que a $pBr=0.55$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies ($PbBr^+$ y $Pb(Br)_3^-$).
- ❖ En lo que respecta a la especie $PbBr^+$ (anfolito del sistema), sí puede predominar en el intervalo de $0.55 \leq pBr \leq 1.1$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras tres fracciones (Pb^{2+} , $Pb(Br)_2$ y $Pb(Br)_3^-$).
- ❖ La especie $Pb(Br)_2$ (anfolito del sistema), no puede predominar en ningún intervalo de pBr debido a que la fracción de esta especie es muy pequeña en comparación con las otras tres fracciones (Pb^{2+} , $PbBr^+$ y $Pb(Br)_3^-$) en cualquier valor de pBr.

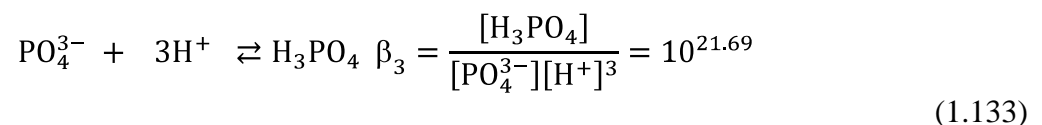
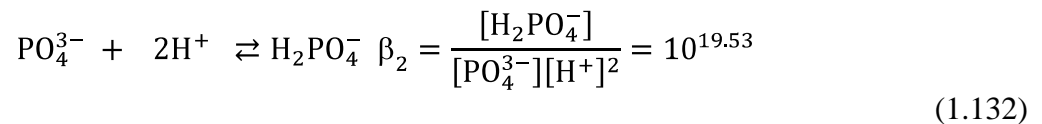
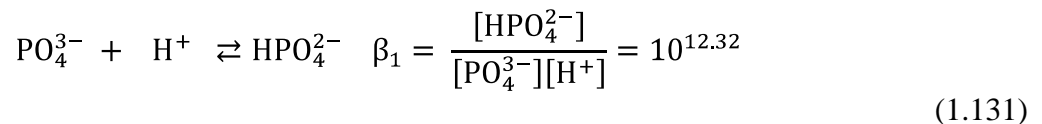
- ❖ Cuando la fracción de la especie Pb^{2+} es mayor que la de PbBr^+ , $\text{Pb}(\text{Br})_2$ y $\text{Pb}(\text{Br})_3^-$, esto ocurre a valores de $\text{pBr} > 1.1$ se dice que la especie Pb^{2+} predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pBr}=1.1$ las fracciones de Pb^{2+} y PbBr^+ son iguales, esto implica que a $\text{pBr}=1.1$ existe una *frontera de predominio* en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio de ambas especies (Pb^{2+} y PbBr^+).

EJERCICIO RESUELTO No.10.

Elaborar el diagrama de distribución para las especies de ácido fosfórico como función de pH.

RESOLUCIÓN

Como en el ejercicio anterior, para construir el diagrama de distribución para las especies de ácido fosfórico se necesita el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio, estos equilibrios se obtuvieron en el ejercicio resuelto 5 del subtema 1.6.3.



Las fracciones de fosfato quedan expresadas en las ecuaciones 1.134, 1.135, 1.136 y 1.137.

$$f_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{1}{(1 + 10^{12.32}[\text{H}^+] + 10^{19.53}[\text{H}^+]^2 + 10^{21.69}[\text{H}^+]^3)} \quad (1.134)$$

$$f_{\text{HPO}_4^{2-}} = f_{\text{PO}_4^{3-}} 10^{12.32}[\text{H}^+] \quad (1.135)$$

$$f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = f_{\text{PO}_4^{3-}} 10^{19.53}[\text{H}^+]^2 \quad (1.136)$$

$$f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = f_{\text{PO}_4^{3-}} 10^{21.69}[\text{H}^+]^3 \quad (1.137)$$

La tabla 1.6 muestra las fracciones de las especies de fosfato como función del pH.

Tabla 1.6 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $H_3PO_4 / H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} / H^+$ en función del pH.

| $[H^+]$ | pH | $f_{PO_4^{3-}}$ | $f_{HPO_4^{2-}}$ | $f_{H_2PO_4^-}$ | $f_{H_3PO_4}$ | $\sum_{j=0}^3 f_{H_jPO_4^{(j-3)}}$ |
|---------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|
| 10^0 | 0 | 2.02771E-22 | 4.23649E-10 | 0.006870776 | 0.993129224 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 1.90962E-19 | 3.98977E-08 | 0.064706498 | 0.935293462 | 1 |
| $10^{-1.5}$ | 1.5 | 5.29756E-18 | 3.50006E-07 | 0.179504730 | 0.820494920 | 1 |
| $10^{-2.16}$ | 2.16 | 3.08296E-16 | 4.45623E-06 | 0.499997772 | 0.499997772 | 1 |
| $10^{-2.5}$ | 2.5 | 2.02539E-15 | 1.33816E-05 | 0.686291074 | 0.313695545 | 1 |
| 10^{-3} | 3 | 2.57836E-14 | 5.38696E-05 | 0.873663354 | 0.126282776 | 1 |
| 10^{-4} | 4 | 2.90739E-12 | 0.00060744 | 0.985152770 | 0.014239790 | 1 |
| 10^{-5} | 5 | 2.92892E-10 | 0.006119373 | 0.992446106 | 0.001434521 | 1 |
| 10^{-6} | 6 | 2.77943E-08 | 0.058070506 | 0.941793335 | 0.000136131 | 1 |
| $10^{-6.5}$ | 6.5 | 2.46957E-07 | 0.163162753 | 0.836798751 | 0.000038249 | 1 |
| $10^{-7.21}$ | 7.21 | 3.8812E-06 | 0.499995831 | 0.499995831 | 0.000004456 | 1 |
| $10^{-7.5}$ | 7.5 | 1.00045E-05 | 0.660991454 | 0.338996992 | 0.000001550 | 1 |
| 10^{-8} | 8 | 4.11821E-05 | 0.860415553 | 0.139543063 | 0.000000202 | 1 |
| 10^{-9} | 9 | 0.00047077 | 0.983577469 | 0.015951759 | 0.000000002 | 1 |
| 10^{-10} | 10 | 0.004755825 | 0.993632691 | 0.001611484 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-11} | 11 | 0.045669713 | 0.954175538 | 0.000154749 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-12} | 12 | 0.32369478 | 0.676294252 | 0.000010968 | 0.000000000 | 1 |
| $10^{-12.32}$ | 12.32 | 0.499998059 | 0.499998059 | 0.000003881 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-13} | 13 | 0.827177785 | 0.172821935 | 0.000000280 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-14} | 14 | 0.979534618 | 0.020465379 | 0.000000003 | 0.000000000 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.6 se observa lo siguiente:

- ❖ Si el pH aumenta, la fracción de $f_{PO_4^{3-}}$ aumenta.
- ❖ Si el pH aumenta, la fracción de $f_{H_3PO_4}$ disminuye.
- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a $pH=2.16$, se ve como las fracciones molares $f_{H_2PO_4^-}$ y $f_{H_3PO_4}$ son iguales. Lo mismo ocurre para las fracciones molares $f_{HPO_4^{2-}}$ y $f_{H_2PO_4^-}$ a $pH=7.21$ y para las fracciones molares $f_{PO_4^{3-}}$ y $f_{HPO_4^{2-}}$ a $pH=12.32$.
- ❖ Si se observa el renglón de la fracción $f_{HPO_4^{2-}}$, en el intervalo de $7.21 \leq pH \leq 12.32$, se ve como en este intervalo de pH la fracción de $f_{HPO_4^{2-}}$ es más grande que las fracciones $f_{PO_4^{3-}}$, $f_{H_2PO_4^-}$ y $f_{H_3PO_4}$. Lo mismo ocurre para el renglón de la fracción $f_{H_2PO_4^-}$, en el intervalo de

2.16 \leq pH \leq 7.21, se ve como este intervalo de pH la fracción $f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ es más grande que las fracciones $f_{\text{PO}_4^{3-}}$, $f_{\text{HPO}_4^{2-}}$ y $f_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

Ya que se tienen los valores de la tabla 1.6, se grafica el diagrama de distribución como se muestra en la figura 1.10.

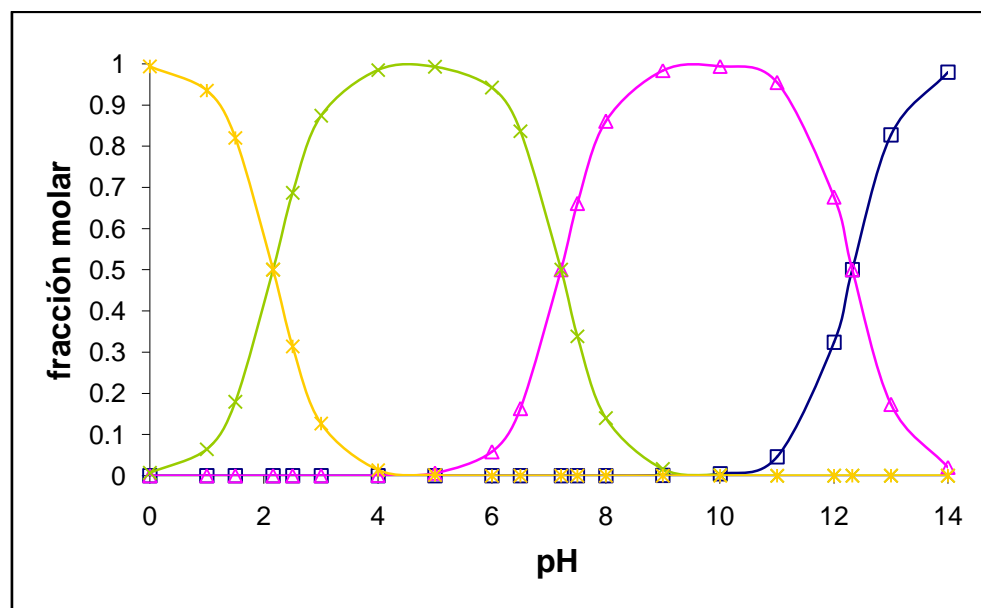


Figura 1.10 Diagrama de Distribución para las especies de ácido fosfórico como función de pH. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de PO_4^{3-} , \triangle fracción de HPO_4^{2-} , \times fracción de H_2PO_4^- , $*$ fracción de H_3PO_4 .

Si se analiza la información de la tabla 1.6 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.10 se observa lo siguiente:

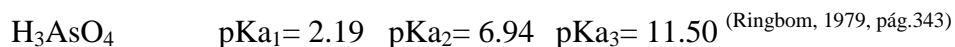
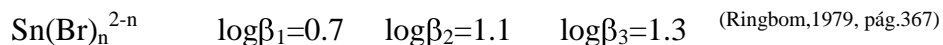
- ❖ Cuando la fracción de la especie H_3PO_4 es mayor que la de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , esto ocurre a valores de $\text{pH} < 2.16$ se dice que la especie H_3PO_4 predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH} = 2.16$ en el sistema, las fracciones de H_2PO_4^- y H_3PO_4 son iguales, esto implica que a $\text{pH} = 2.16$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (H_2PO_4^- y H_3PO_4).
- ❖ En lo que respecta a la especie H_2PO_4^- (anfolito del sistema), sí puede predominar en el intervalo de $2.16 \leq \text{pH} \leq 7.21$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras tres

fracciones (H_3PO_4 , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}). Lo mismo ocurre con la especie HPO_4^{2-} (anfólito del sistema), también puede predominar en el intervalo de $7.21 \leq \text{pH} \leq 12.32$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras tres fracciones (H_3PO_4 , H_2PO_4^- y PO_4^{3-}).

- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH}=7.21$ en el sistema, las fracciones de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} son iguales, esto implica que a $\text{pH}=7.21$ existe una *frontera de predominio* en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (H_2PO_4^- y HPO_4^{2-}).
- ❖ Cuando la fracción de la especie PO_4^{3-} es mayor que la de H_3PO_4 , H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , esto ocurre a valores de $\text{pH} > 12.32$ se dice que la especie PO_4^{3-} predomina en el sistema.
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH}=12.32$ las fracciones de PO_4^{3-} y HPO_4^{2-} son iguales, esto implica que a $\text{pH}=12.32$ existe una *frontera de predominio* en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio de ambas especies (PO_4^{3-} y HPO_4^{2-}).

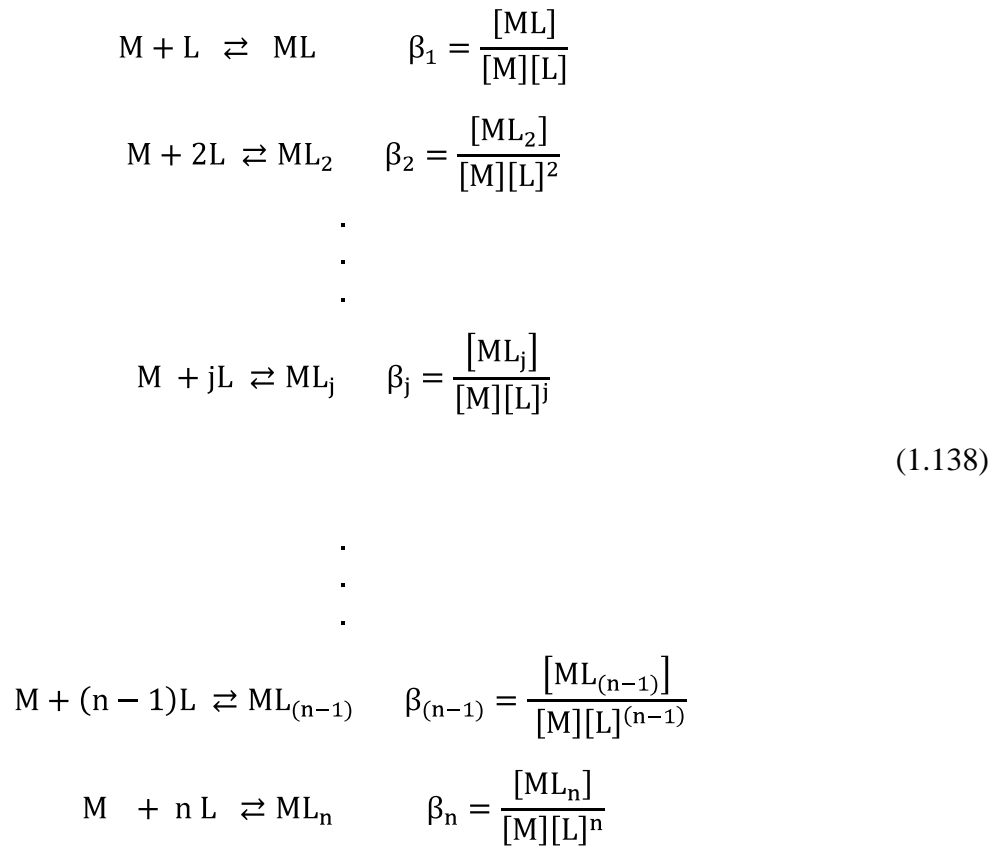
EJERCICIO PROPUESTO No.12.

Elaborar los diagramas de distribución de especies para los siguientes sistemas:



1.7.4. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES DE M PARA SISTEMAS POLIDONADORES ($ML_n / ML_{(n-1)} / \dots / ML_j / \dots / ML / M / L$)

Para construir un diagrama de distribución de un sistema polidonador también es necesario obtener el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio como se muestra en el conjunto de ecuaciones 1.138.



Donde $n \in \{1, 2, \dots\}$ y $j \in \{1, 2, \dots, n-1\}$

Además del conjunto de ecuaciones 1.138, para un sistema polidonador se van a definir n fracciones molares que corresponderán al número de especies que contiene M en el sistema las cuales son $(f_M, f_{ML}, f_{ML_2} \dots f_{ML_j} \dots f_{ML_{(n-1)}}, f_{ML_n})$ como se muestra en el conjunto de ecuaciones 1.139.

$$\begin{aligned}
f_M &= \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]} \\
f_{ML} &= \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]} \\
f_{ML_2} &= \frac{[ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]} \\
&\vdots \\
f_{ML_j} &= \frac{[ML_j]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]} \\
&\vdots \\
f_{ML_{(n-1)}} &= \frac{[ML_{(n-1)}]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]} \\
f_{ML_n} &= \frac{[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_j] + \dots + [ML_{(n-1)}] + [ML_n]}
\end{aligned}
\tag{1.139}$$

El conjunto de ecuaciones 1.139 depende de la concentración de partícula, de tal manera que es necesario despejar $[ML]$, $[ML_2], \dots, [ML_j], \dots, [ML_{(n-1)}]$ y $[ML_n]$ de $\beta_1, \beta_2, \dots; \beta_j, \dots, \beta_{(n-1)}$ y β_n del conjunto de ecuaciones 1.138:

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[ML] = \beta_1 [M] [L] \quad (1.140)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$[ML_2] = \beta_2 [M] [L]^2 \quad (1.141)$$

·
·
·

$$\beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}$$

$$[ML_j] = \beta_j [M] [L]^j \quad (1.142)$$

·
·
·

$$\beta_{(n-1)} = \frac{[ML_{(n-1)}]}{[M][L]^{(n-1)}}$$

$$[ML_{(n-1)}] = \beta_{(n-1)} [M] [L]^{(n-1)} \quad (1.143)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$[ML_n] = \beta_n [M] [L]^n \quad (1.144)$$

Las ecuaciones 1.140,1.141, 1.142, 1.143 y 1.144 se sustituyen en el conjunto de ecuaciones 1.139.

$$\mathbf{f}_M = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1} + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j + \dots + \beta_{(n-1)} [L]^{(n-1)} + \beta_n [L]^n} \quad (1.145)$$

$$\mathbf{f}_{ML} = \mathbf{f}_M \beta_1 [L] \quad (1.146)$$

$$\mathbf{f}_{ML_2} = \mathbf{f}_M \beta_2 [L]^2 \quad (1.147)$$

·
·
·

$$f_{ML_j} = f_M \beta_j [L]^j \quad (1.148)$$

·
·
·

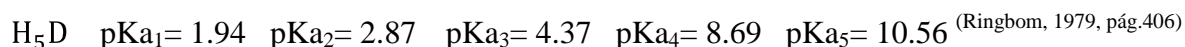
$$f_{ML_{(n-1)}} = f_M \beta_{(n-1)} [L]^{(n-1)} \quad (1.149)$$

$$f_{ML_n} = f_M \beta_n [L]^n \quad (1.150)$$

Con las ecuaciones algebraicas 1.145, 1.146, 1.147, 1.148, 1.149 y 1.150 se realiza la construcción del diagrama de distribución como se estudió en los subtemas anteriores.

EJERCICIO RESUELTO No.11

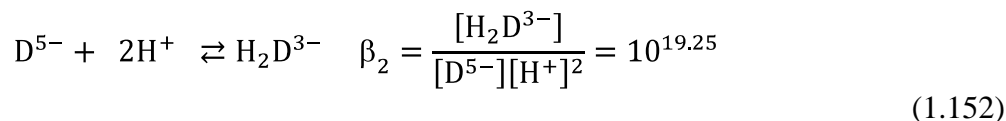
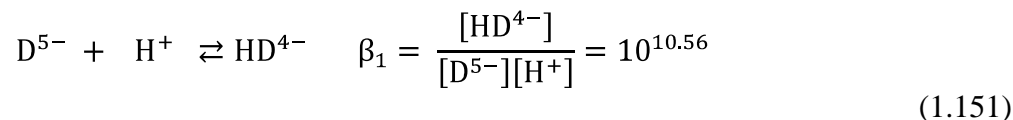
El DTPA (D^{5-}) es un sistema pentadonador que tiene reportados cinco valores de pKa:

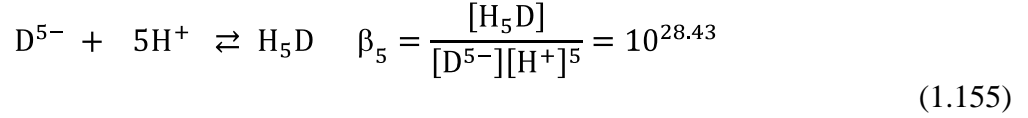
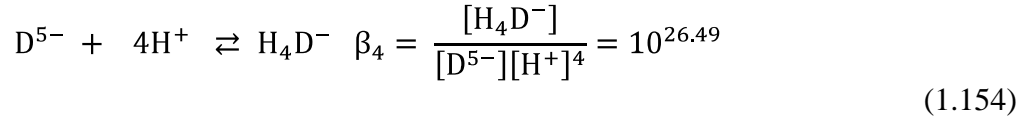
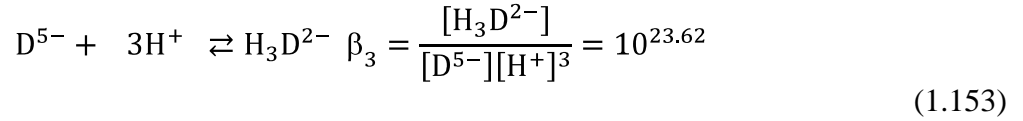


Elaborar el diagrama de distribución para las especies de DTPA (D^{5-}) como función de pH.

RESOLUCIÓN

Para construir el diagrama de distribución para las especies de DTPA se necesita el conjunto de equilibrios de formación global con sus respectivas constantes de equilibrio. Como se estudió en el tema 1.6, cuando se reportan valores de pKa, estos corresponden a equilibrios de disociación sucesiva, por lo tanto, se usa la ley de Hess para obtener los equilibrios de formación global (ecuaciones 1.151, 1.152, 1.153, 1.154 y 1.155) a partir de los equilibrios sucesivos.





Las fracciones de las especies de DTPA quedan expresadas en las ecuaciones 1.156, 1.157, 1.158, 1.159, 1.160 y 1.161.

$$f_{D^{5-}} = \frac{1}{(1 + 10^{10.56}[H^+] + 10^{19.25}[H^+]^2 + 10^{23.62}[H^+]^3 + 10^{26.49}[H^+]^4 + 10^{28.43}[H^+]^5)} \quad (1.156)$$

$$f_{HD^{4-}} = f_{D^{5-}} 10^{10.56}[H^+] \quad (1.157)$$

$$f_{H_2D^{3-}} = f_{D^{5-}} 10^{19.25}[H^+]^2 \quad (1.158)$$

$$f_{H_3D^{2-}} = f_{D^{5-}} 10^{23.62}[H^+]^3 \quad (1.159)$$

$$f_{H_4D^-} = f_{D^{5-}} 10^{26.49}[H^+]^4 \quad (1.160)$$

$$f_{H_5D} = f_{D^{5-}} 10^{28.43}[H^+]^5 \quad (1.161)$$

La tabla 1.7 muestra las fracciones de las especies de DTPA (D^{5-}) como función del pH.

Tabla 1.7 Fracciones mol de las diferentes especies del sistema $H_5D/H_4D^-/H_3D^{2-}/H_2D^{3-}/HD^{4-}/D^{5-}/H^+$ en función del pH.

| $[H^+]$ | pH | $f_{D^{5-}}$ | $f_{HD^{4-}}$ | $f_{H_2D^{3-}}$ | $f_{H_3D^{2-}}$ | $f_{H_4D^-}$ | f_{H_5D} | $\sum_{j=0}^5 f_{H_jD^{(j-5)}}$ |
|---------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| 10^0 | 0 | 3.67312E-29 | 1.33363E-18 | 0.000000001 | 0.000015312 | 0.011351033 | 0.988633654 | 1 |
| 10^{-1} | 1 | 3.32808E-24 | 1.20835E-14 | 0.000000592 | 0.001387375 | 0.102847526 | 0.895764507 | 1 |
| $10^{-1.5}$ | 1.5 | 8.52248E-22 | 9.78511E-13 | 0.000015155 | 0.011234811 | 0.263369686 | 0.725380348 | 1 |
| $10^{-1.94}$ | 1.94 | 8.79203E-20 | 3.66513E-11 | 0.000206105 | 0.055473959 | 0.472159968 | 0.472159968 | 1 |
| $10^{-2.5}$ | 2.5 | 1.89485E-17 | 2.17557E-09 | 0.003369566 | 0.249789385 | 0.585563474 | 0.161277573 | 1 |
| $10^{-2.87}$ | 2.87 | 4.54717E-16 | 2.22711E-08 | 0.014714342 | 0.465308337 | 0.465308337 | 0.054668963 | 1 |
| 10^{-3} | 3 | 1.29769E-15 | 4.71165E-08 | 0.023076643 | 0.540969309 | 0.401026089 | 0.034927912 | 1 |
| $10^{-3.5}$ | 3.5 | 5.51381E-14 | 6.33071E-07 | 0.098051013 | 0.726862204 | 0.170393132 | 0.004693017 | 1 |
| 10^{-4} | 4 | 1.59777E-12 | 5.80115E-06 | 0.284127807 | 0.666060593 | 0.049375754 | 0.000430045 | 1 |
| $10^{-4.37}$ | 4.37 | 1.52097E-11 | 2.35571E-05 | 0.492177302 | 0.492177302 | 0.015564013 | 0.000057826 | 1 |
| 10^{-5} | 5 | 4.54834E-10 | 0.00016514 | 0.808821741 | 0.189606323 | 0.001405571 | 0.000001224 | 1 |
| 10^{-6} | 6 | 5.48357E-08 | 0.001990965 | 0.975132691 | 0.022859342 | 0.000016946 | 0.000000001 | 1 |
| 10^{-7} | 7 | 5.49823E-06 | 0.019962877 | 0.977739410 | 0.002292045 | 0.000000170 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-8} | 8 | 0.000466685 | 0.169442973 | 0.829895794 | 0.000194547 | 0.000000001 | 0.000000000 | 1 |
| $10^{-8.69}$ | 8.69 | 0.006699467 | 0.496638381 | 0.496638381 | 0.000023771 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-9} | 9 | 0.01815178 | 0.65905129 | 0.322789363 | 0.000007567 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| $10^{-9.5}$ | 9.5 | 0.070127069 | 0.805166483 | 0.124705523 | 0.000000924 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-10} | 10 | 0.207960352 | 0.7550584 | 0.036981161 | 0.000000087 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| $10^{-10.56}$ | 10.56 | 0.496650185 | 0.496650185 | 0.006699627 | 0.000000004 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-11} | 11 | 0.732677846 | 0.266019247 | 0.001302906 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-12} | 12 | 0.964947707 | 0.035035134 | 0.000017159 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-13} | 13 | 0.996382178 | 0.003617645 | 0.000000177 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |
| 10^{-14} | 14 | 0.999637052 | 0.000362946 | 0.000000002 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 |

Si se analiza con cuidado la tabla 1.7 se observa lo siguiente:

- ❖ Si el pH aumenta, la fracción de $f_{D^{5-}}$ aumenta.
- ❖ Si el pH aumenta, la fracción de f_{H_5D} disminuye.
- ❖ Si se observa el renglón correspondiente a $pH=1.94$, se ve como las fracciones molares $f_{H_4D^-}$ y f_{H_5D} son iguales. Lo mismo ocurre para las fracciones molares $f_{H_3D^{2-}}$ y $f_{H_4D^-}$ a $pH=2.87$, para las fracciones molares $f_{H_2D^{3-}}$ y $f_{H_3D^{2-}}$ a $pH=4.37$, para las fracciones molares $f_{HD^{4-}}$ y $f_{H_2D^{3-}}$ a $pH=8.69$ y para las fracciones molares $f_{D^{5-}}$ y $f_{HD^{4-}}$ a $pH=10.56$.
- ❖ Si se observa el renglón de la fracción $f_{HD^{4-}}$, en el intervalo de $8.69 \leq pH \leq 10.56$, se ve como en este intervalo de pH la fracción $f_{HD^{4-}}$ es más grande que las fracciones $f_{D^{5-}}$, $f_{H_2D^{3-}}$, $f_{H_3D^{2-}}$, $f_{H_4D^-}$ y f_{H_5D} . Lo mismo ocurre para el renglón de la fracción $f_{H_2D^{3-}}$, en

el intervalo de $4.37 \leq \text{pH} \leq 8.69$, se ve como este intervalo de pH la fracción $f_{\text{H}_2\text{D}^{3-}}$ es más grande que las fracciones $f_{\text{D}^{5-}}$, $f_{\text{HD}^{4-}}$, $f_{\text{H}_3\text{D}^{2-}}$, $f_{\text{H}_4\text{D}^-}$ y $f_{\text{H}_5\text{D}}$. Para el renglón de la fracción $f_{\text{H}_3\text{D}^{2-}}$, en el intervalo de $2.87 \leq \text{pH} \leq 4.37$, se ve como en este intervalo de pH la fracción $f_{\text{H}_3\text{D}^{2-}}$ es más grande que las fracciones $f_{\text{D}^{5-}}$, $f_{\text{HD}^{4-}}$, $f_{\text{H}_2\text{D}^{3-}}$, $f_{\text{H}_4\text{D}^-}$ y $f_{\text{H}_5\text{D}}$. Para el renglón de la fracción $f_{\text{H}_4\text{D}^-}$, en el intervalo de $1.94 \leq \text{pH} \leq 2.87$, se ve como en este intervalo de pH la fracción $f_{\text{H}_4\text{D}^-}$ es más grande que las fracciones $f_{\text{D}^{5-}}$, $f_{\text{HD}^{4-}}$, $f_{\text{H}_2\text{D}^{3-}}$, $f_{\text{H}_3\text{D}^{2-}}$ y $f_{\text{H}_5\text{D}}$.

Ya que se tienen los valores de la tabla 1.7, se grafica el diagrama de distribución como se muestra en la figura 1.11.

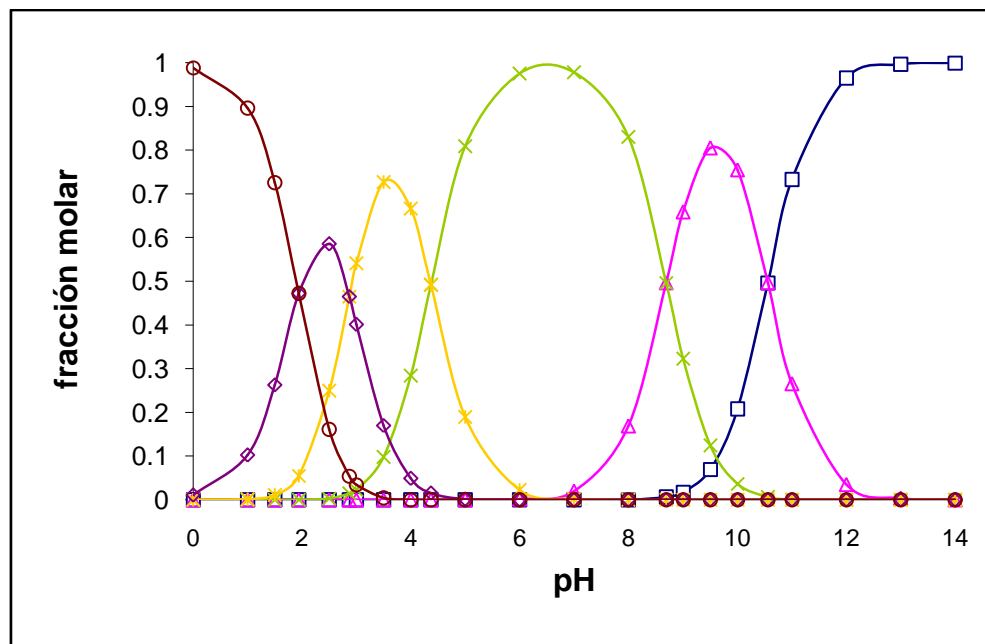


Figura 1.11 Diagrama de Distribución para las especies de DTPA como función de pH. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de D^{5-} , \triangle fracción de HD^{4-} , \times fracción de H_2D^{3-} , $*$ fracción de H_3D^{2-} , \diamond fracción de H_4D^- , \circ fracción de H_5D .

Si se analiza la información de la tabla 1.7 y la forma del diagrama de distribución de la figura 1.11 se observa lo siguiente:

- ❖ Cuando la fracción de la especie H_5D es mayor que la de H_4D^- , H_3D^{2-} , H_2D^{3-} , HD^{4-} y D^{5-} , esto ocurre a valores de $\text{pH} < 1.94$ se dice que la especie H_5D predomina en el sistema.

-
- ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH}=1.94$ en el sistema, las fracciones de H_4D^- y H_5D son iguales, esto implica que a $\text{pH}=1.94$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (H_4D^- y H_5D).
 - ❖ En lo que respecta a la especie H_4D^- (anfolito del sistema), sí puede predominar en el intervalo de $1.94 \leq \text{pH} \leq 2.87$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras cinco fracciones (H_5D , H_3D^{2-} , H_2D^{3-} , HD^{4-} y D^{5-}). Lo mismo ocurre con la especie H_3D^{2-} (anfolito del sistema), también puede predominar en el intervalo de $2.87 \leq \text{pH} \leq 4.37$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras cinco fracciones (H_5D , H_4D^- , H_2D^{3-} , HD^{4-} y D^{5-}). Para la especie H_2D^{3-} (anfolito del sistema), puede predominar en el intervalo de $4.37 \leq \text{pH} \leq 8.69$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras cinco fracciones (H_5D , H_4D^- , H_3D^{2-} , HD^{4-} y D^{5-}). Para la especie HD^{4-} (anfolito del sistema), puede predominar en el intervalo de $8.69 \leq \text{pH} \leq 10.56$ debido a que la fracción de esta especie es mayor a las otras cinco fracciones (H_5D , H_4D^- , H_3D^{2-} , H_2D^{3-} y D^{5-}).
 - ❖ Cuando se tiene un valor de $\text{pH}=2.87$ en el sistema, las fracciones de H_3D^{2-} y H_4D^- son iguales, esto implica que a $\text{pH}=2.87$ existe una **frontera de predominio** en la cual se tiene la misma concentración de equilibrio para ambas especies (H_3D^{2-} y H_4D^-). También existe una **frontera de predominio** cuando se tiene un valor de $\text{pH}=4.37$ en el sistema ya que las fracciones de H_2D^{3-} y H_3D^{2-} son iguales, del mismo modo, existe una **frontera de predominio** cuando se tiene un valor de $\text{pH}=8.69$ ya que las fracciones de (HD^{4-} y H_2D^{3-}) son iguales y finalmente existe una **frontera de predominio** cuando se tiene un valor de $\text{pH}=10.56$ ya que las fracciones de D^{5-} y HD^{4-} son iguales.
 - ❖ Cuando la fracción de la especie D^{5-} es mayor que la de H_5D , H_4D^- , H_3D^{2-} , H_2D^{3-} y HD^{4-} , esto ocurre a valores de $\text{pH}>10.56$ se dice que la especie D^{5-} predomina en el sistema.

Es importante señalar que en los sistemas polidonadores **cuando la fracción de la especie ML_n es mayor que la de todas las demás especies que contienen a M se dice que esa especie (ML_n) predomina en el sistema** (Rojas, 1995).

EJERCICIO PROPUESTO No.13.

Elaborar los diagramas de distribución de especies para los siguientes sistemas y señalar en cada caso qué especies pueden predominar y cuáles no lo pueden hacer.

EDTA (H_4Y) $pK_{a1}=2.0$ $pK_{a2}=2.7$ $pK_{a3}=6.2$ $pK_{a4}=10.3$ (Ringbom, 1979, pág.406)

$Ni(NH_3)_n^{2+}$ $\log\beta_1=2.75$ $\log\beta_2=4.95$ $\log\beta_3=6.64$ $\log\beta_4=7.79$ $\log\beta_5=8.5$ $\log\beta_6=8.49$ (Ringbom, 1979, pág.351)

Si se desea aprender a construir los diagramas de distribución de especies en computadora (con ayuda de microsoft excel) se sugiere revisar el apéndice 2 donde se muestra un ejemplo de cómo introducir las fórmulas matemáticas en la hoja de cálculo.

1.8 ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES DE CHARLOT

El método para el estudio de los equilibrios en solución, elaborado por Charlot (1967), consiste en considerar los equilibrios químicos como procesos de intercambio de una o de varias partículas. En este tema se presentarán (en forma resumida) algunas de las conclusiones más importantes de su tratamiento para sistemas de dos componentes (M-L) del tipo $ML_n / ML_{(n-1)} / \dots / ML_j / \dots / ML / M / L$ (Rojas, 1995).

Para deducir qué anfolitos no pueden predominar en un sistema polidonador de partícula se tendrían que calcular las constantes de todos los equilibrios de dismutación presentes en el sistema, esto podría ser demasiado laborioso porque el número total de equilibrios de dismutación puede ser muy grande, por ejemplo, como se mencionó en el subtema 1.6.4, para un sistema hexadonador hay 35 equilibrios de dismutación diferentes (Rojas, 1995).

Así, Charlot estableció un algoritmo gráfico al cual llamó *escalas de predicción de reacciones y diagramas de zonas de predominio lineales*, estas son representaciones gráficas que permiten a partir de una simple inspección, tener una visión cualitativa y cuantitativa de los factores principales que intervienen en un fenómeno determinado. Además, nos permiten seleccionar los equilibrios de dismutación de anfolitos que no pueden predominar y estudiar con rapidez y claridad los equilibrios

químicos, sin desviar la atención en las complicaciones de cálculos numéricos, cuando existen varios equilibrios simultáneos en un sistema determinado.

A continuación, se describe el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot y su aplicación a la construcción de diagramas de zonas de predominio ^(Rojas, 1995).

1.8.1 CONVENIO DE ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES

a. Escala.

La escala de predicción de reacciones es una escala lineal de “p de partícula (pL)” ^(Rojas, 1995).

b. Colocación en la escala de un par donador/receptor conjugado.

En las soluciones acuosas que contienen dos componentes, M y L, las especies químicas ML , ML_2 , ML_3, \dots, ML_n , pueden ser producidas por equilibrios de formación de la ecuación 1.162.



El equilibrio de formación de la ecuación 1.162 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 1.163):

$$K_{fij} = \frac{[ML_j]}{[ML_i][L]^{(j-i)}} \quad (1.163)$$

donde $i \in \{0,1,2, \dots, (j - 1)\}$ $j \in \{1,2, \dots, n\}$

Si se despeja $[L]^{(j-i)}$ de la ecuación 1.163, se obtiene la ecuación 1.164:

$$[L]^{(j-i)} = \frac{1}{K_{fij}} \frac{[ML_j]}{[ML_i]} \quad (1.164)$$

Ahora, si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación 1.164 se obtiene la ecuación 1.165:

$$\begin{aligned}
 -\log[L]^{(j-i)} &= -\log \frac{1}{K_{fij}} - \log \frac{[ML_j]}{[ML_i]} \\
 -(j-i)\log[L] &= \log K_{fij} + \log \frac{[ML_i]}{[ML_j]} \\
 pL &= \frac{1}{(j-i)} \log K_{fij} + \frac{1}{(j-i)} \log \frac{[ML_i]}{[ML_j]}
 \end{aligned}
 \tag{1.165}$$

Los pares donador/ receptor conjugados (como los de la ecuación 1.162) se colocan en la escala de p de partícula (pL) cuando las concentraciones de ML_i y ML_j son iguales ($[ML_i] = [ML_j]$), que de acuerdo a la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch (ecuación 1.165), implica que si las concentraciones de ML_i y ML_j son iguales, el valor del cociente $\frac{[ML_i]}{[ML_j]}$ es 1 y el $\log 1 = 0$, y cuando esto se cumple las especies ML_i y ML_j se colocan en el p de partícula (pL) donde su valor va a ser $\frac{1}{(j-i)} \log K_{fij}$. Los donadores se colocan por encima de este punto y los receptores por debajo.

Así, la colocación de ese par en la escala queda:

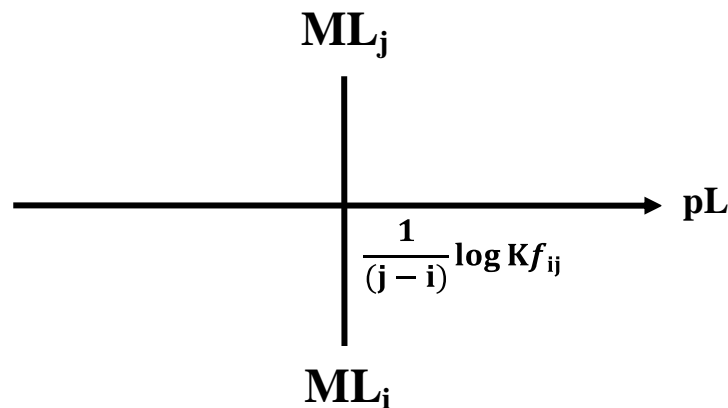


Figura 1.12 Colocación de un par donador/receptor conjugado en la escala de pL.

Hasta este punto se muestra cómo se coloca cualquier par donador/receptor conjugado en la escala de pL (en este caso ML_j es el donador conjugado de ML_i , que es su receptor conjugado). Sin embargo, para que la escala tenga una aplicación práctica es necesario establecer el tipo de pares que se deben colocar ^(Rojas, 1995).

c. Uso de la escala para el sistema polidonador, del tipo $ML_n/ML_{(n-1)}/\dots/ML_j/\dots/ML/M/L$.

c.1. Colocación en la escala de los pares donador/receptor conjugado de un sistema polidonador, del tipo $ML_n/ML_{(n-1)}/\dots/ML_j/\dots/ML/M/L$.

Para colocar en la escala los pares de un sistema polidonador de n partículas se comienza por utilizar el conjunto de equilibrios de formación o disociación sucesivos con sus respectivos valores de constante de equilibrio. En este trabajo de tesis se eligió trabajar con el conjunto de equilibrios de formación sucesiva.

Así, cuando se tiene un equilibrio de formación sucesivo (ecuación 1.166):



y el equilibrio de la ecuación 1.166 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 1.167):

$$K_{fj} = \frac{[ML_j]}{[ML_{(j-1)}][L]} \quad (1.167)$$

Si se despeja [L] de la ecuación 1.167 se obtiene la ecuación 1.168:

$$[L] = \frac{1}{K_{fj}} \frac{[ML_j]}{[ML_{(j-1)}]} \quad (1.168)$$

Ahora, si se aplica el menos logaritmo a ambos lados de la ecuación 1.168 se obtiene la ecuación 1.169:

$$-\log[L] = -\log \frac{1}{K_{fj}} - \log \frac{[ML_j]}{[ML_{(j-1)}]}$$

$$-\log[L] = \log K_{fj} + \log \frac{[ML_{(j-1)}]}{[ML_j]}$$

$$pL = \log K_{fj} + \log \frac{[ML_{(j-1)}]}{[ML_j]}$$

(1.169)

Entonces, como en el caso anterior, los pares donador/ receptor conjugados (como los de la ecuación 1.166) se colocan en la escala de p de partícula (pL) cuando las concentraciones de $ML_{(j-1)}$ y ML_j son iguales ($[ML_{(j-1)}] = [ML_j]$), que de acuerdo a la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch (ecuación 1.169) ,si las concentraciones de $ML_{(j-1)}$ y ML_j son iguales, el valor del cociente $\frac{[ML_{(j-1)}]}{[ML_j]}$ es 1 y el $\log 1 = 0$, y cuando esto se cumple las especies $ML_{(j-1)}$ y ML_j se colocan en el p de partícula (pL) donde su valor va a ser el $\log K_{fj}$.Los donadores se colocan por encima de este punto y los receptores por debajo.

Es importante hacer notar que para el caso de ácidos y bases de Brønsted generalmente se reportan valores de pK_a , que corresponden a equilibrios de disociación sucesiva; mientras que para compuestos de coordinación (formación de complejos) generalmente se reportan valores de $\log\beta$, que corresponden a equilibrios globales de formación. Por esto, hay que tener cuidado al aplicar este punto del convenio y usar la ley de Hess cuando sea necesario para obtener constantes sucesivas a partir de constantes globales ^(Rojas, 1995).

d.DZP a partir de la escala de predicción de reacciones para el sistema polidonador, del tipo $ML_n/ML_{(n-1)}/\dots/ML_j/\dots/ML/M/L$.

A partir de este punto, se pueden representar dos posibilidades.

d.1. Todas las constantes de dismutación correspondientes a equilibrios del tipo $2ML_j \rightleftharpoons ML_{(j+1)} + ML_{(j-1)}$ (llamadas de estequiometría 2:1:1) representadas en la escala son menores a la unidad ($\log K_{dism} < 0$) ^(Rojas, 1995).

Esto nos dice que todos los anfólitos pueden predominar de acuerdo al orden esperado estadísticamente (Rojas, 1995).

Así, el DZP queda

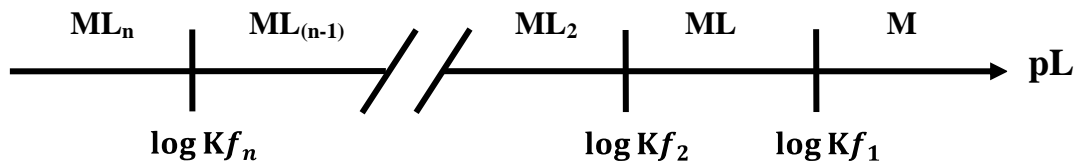


Figura 1.13 Representación del Diagrama de Zonas de Predominio cuando todos los anfólitos pueden predominar.

d.2. Una o más de las constantes de dismutación de estequiometría 2:1:1 representadas en la escala son mayores a la unidad ($\log K_{dism} > 0$) (Rojas, 1995).

En estos casos para obtener el Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) es necesario seguir un procedimiento de simplificación de la escala de predicción de reacciones, como se describe en el punto e de este convenio (Rojas, 1995).

e. Simplificación de la escala de predicción de reacciones para el sistema polidonador, del tipo $ML_n / ML_{(n-1)} / \dots / ML_j / \dots / ML / M / L$.

e.1. Identificación.

Se identifica el anfólitico con constante de dismutación mayor a la unidad ($\log K_{dism} > 0$), es decir, el más inestable (Rojas, 1995). En caso de que más de un anfólitico presente $\log K_{dism} > 0$, se eliminará primero el que tenga la mayor K_{dism} .

e.2. Sustitución.

Los pares en donde se encuentra el anfolito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación ^(Rojas, 1995).

e.3. Repetición exhaustiva.

Se repiten los puntos *e.1* y *e.2* hasta que ya no haya en la escala anfolitos con constante de equilibrio de dismutación mayor o igual que la unidad, o hasta que ya no queden anfolitos ^(Rojas, 1995).

e.4. Diagrama de Zonas de Predominio.

El Diagrama de Zonas de Predominio se construye a partir de la escala simplificada, siguiendo el orden estadístico del predominio de especies ^(Rojas, 1995). Un ejemplo de Diagrama de Zonas de Predominio que podría ser obtenido en este caso es el que se muestra en la figura 1.14:

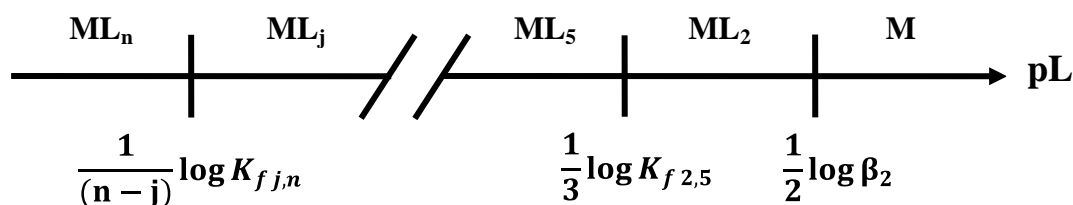


Figura 1.14 Representación del Diagrama de Zonas de Predominio en donde no todos los anfolitos pueden predominar.

f. Colocación en la escala de diferentes pares polidonador / polirreceptor de la partícula L.

f.1. Colocación en la escala de pL del par en el que la partícula L actúa como donador

Por convenio, el par donador / receptor de la partícula L se toma como su equilibrio de solvatación y se coloca en el cero de la escala de pL. En la parte superior se coloca la partícula (solvatada) y en la parte inferior el disolvente.

El convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot y su aplicación a la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio será discutido a profundidad en el tema 1.9.

1.9 CONSTRUCCIÓN DE ESCALAS DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO

En el tema 1.8 se explicó el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot y su aplicación a la construcción de diagramas de zonas de predominio, en este subtema se explicará paso a paso la construcción de los diagramas de zonas de predominio a partir de las escalas de predicción de reacciones para sistemas monodonadores, bidonadores y tridonadores de partícula L, esto se realizará con ayuda de los ejercicios resueltos 1, 2, 3, 4 y 5 del tema 1.6.

1.9.1 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS MONODONADORES DE PARTICULA L

Para construir la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de predominio para un sistema monodonador se retomará el ejercicio resuelto No.1 del subtema 1.6.1, en este ejercicio se obtuvo el equilibrio de formación y el equilibrio de disociación del ácido acético. De acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones al par HAc/Ac⁻ se puede ocupar el equilibrio de formación o el equilibrio de disociación, sin embargo, en este trabajo de tesis se eligió trabajar con el equilibrio de formación (ecuación 1.170).



El equilibrio de formación de la ecuación 1.170 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 1.171):

$$K_f = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]} = 10^{4.76} \quad (1.171)$$

Si se despeja [H⁺] de la ecuación 1.171 se obtiene la ecuación 1.172:

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{10^{4.76}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \quad (1.172)$$

Ahora, si se aplica el menos logaritmo a ambos lados de la ecuación 1.172 se obtiene la ecuación tipo Henderson-Hasselbach (ecuación 1.173):

$$-\log[H^+] = -\log \frac{1}{10^{4.76}} - \log \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$-\log[H^+] = \log 10^{4.76} + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$pH = 4.76 + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

(1.173)

Entonces, si las concentraciones de $[Ac^-]$ y $[HAc]$ de la ecuación 1.173 son iguales, el valor del cociente $\frac{[Ac^-]}{[HAc]}$ es igual a 1 y el $\log 1=0$, entonces, cuando esto se cumple las especies $[Ac^-]$ y $[HAc]$ se colocan en la escala en el valor de $pH=4.76$. El donador conjugado (HAc) se coloca por encima de este punto y el receptor conjugado (Ac^-) se coloca por debajo de este punto como se muestra en la figura 1.15.

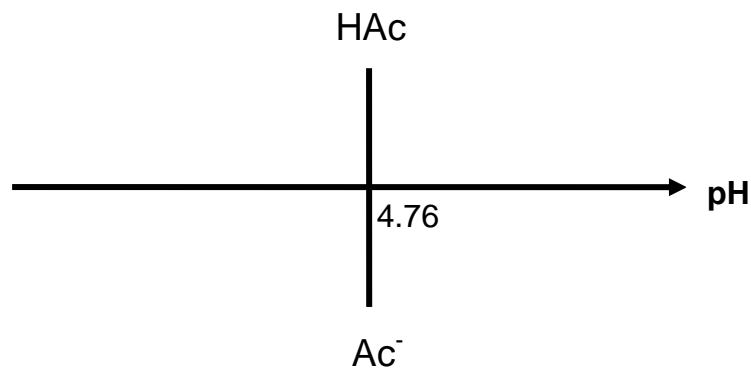


Figura 1.15 Colocación del par HAc/Ac⁻ en la escala de pH

Después de colocar al par HAc/Ac⁻ en la escala de pH, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, el donador conjugado (HAc) predomina a la izquierda de la frontera de predominio y el receptor conjugado (Ac⁻) predomina a la derecha como se muestra en la figura 1.16.

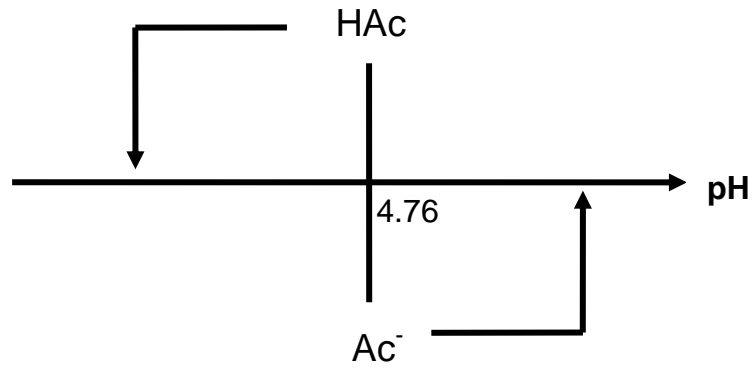


Figura 1.16 Asignación de las especies HAc/Ac⁻ a sus zonas de predominio respectivas.

Finalmente, se obtiene el Diagrama de Zonas de Predominio para las especies de acetato en el sistema acetatos-protón (Figura 1.17).

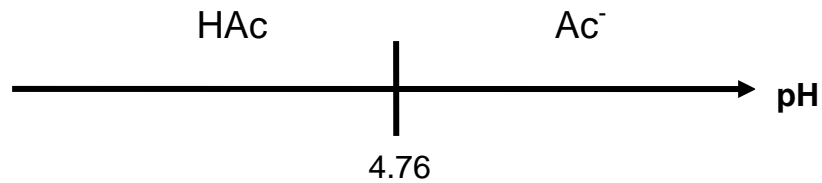


Figura 1.17 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema acetatos-protón, deducido de la figura 1.16.

1.9.2 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS BIDONADORES DE PARTÍCULA L

Para construir la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de predominio para un sistema bidonador se retomarán los ejercicios resueltos No.2 y No.3 del subtema 1.6.2, en estos ejercicios se obtuvieron los equilibrios de formación y disociación global así como los equilibrios de formación y disociación sucesiva para los sistemas Ag^+/NH_3 y oxalatos-protón. A continuación se explicará la construcción de la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Ag^+/NH_3 .

De acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares $\text{AgNH}_3^+/\text{Ag}^+$ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{AgNH}_3^+$ se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva (ecuaciones 1.174 y 1.175).



Los equilibrios de las ecuaciones 1.174 y 1.175 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 1.176 y 1.177).

$$K_{f1} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 10^{3.4} \quad (1.176)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = 10^{4.0} \quad (1.177)$$

Si se despeja $[\text{NH}_3]$ de las ecuaciones 1.176 y 1.177 se obtienen las ecuaciones 1.178 y 1.179.

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{10^{3.4}} \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+]} \quad (1.178)$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{10^{4.0}} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+]} \quad (1.179)$$

Ahora, si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de las ecuaciones 1.178 y 1.179 se obtienen las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach (ecuaciones 1.180 y 1.181)

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{NH}_3] &= -\log \frac{1}{10^{3.4}} - \log \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+]} \\
 -\log[\text{NH}_3] &= \log 10^{3.4} + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgNH}_3^+]} \\
 \text{pNH}_3 &= 3.4 + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgNH}_3^+]}
 \end{aligned}
 \tag{1.180}$$

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{NH}_3] &= -\log \frac{1}{10^{4.0}} - \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+]} \\
 -\log[\text{NH}_3] &= \log 10^{4.0} + \log \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \\
 \text{pNH}_3 &= 4.0 + \log \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}
 \end{aligned}
 \tag{1.181}$$

Entonces, si las concentraciones de $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{AgNH}_3^+]$ de la ecuación 1.180 así como las de $[\text{AgNH}_3^+]$ y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ de la ecuación 1.181 son iguales, el valor de los cocientes $\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{AgNH}_3^+]}$ y $\frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$ es igual a 1 y el $\log 1 = 0$, cuando esto se cumple las especies $[\text{Ag}^+]$ y $[\text{AgNH}_3^+]$ se colocan en la escala en el valor de $\text{pNH}_3 = 3.4$. El donador conjugado (AgNH_3^+) se coloca por encima de este punto y el receptor conjugado (Ag^+) se coloca por debajo. Así como las especies $[\text{AgNH}_3^+]$ y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ se colocan en la escala en el valor de $\text{pNH}_3 = 4.0$. El donador conjugado ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) se coloca por encima de este punto y el receptor conjugado (AgNH_3^+) se coloca por debajo como se muestra en la figura 1.18.

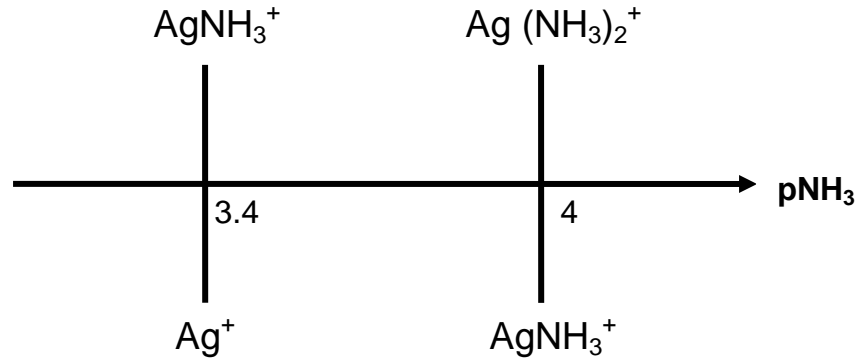


Figura 1.18 Colocación de los pares $\text{AgNH}_3^+/\text{Ag}^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{AgNH}_3^+$ en la escala de pNH_3 .

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, es necesario aplicar el punto *d* del convenio, en un sistema bidonador pueden presentarse dos casos: uno en el que el anfolito puede predominar en el sistema y otro en donde no lo puede hacer, esta información se puede obtener a partir del valor de la constante de dismutación del anfolito ^(Rojas, 1995). Por lo tanto, se puede establecer que para el sistema Ag^+/NH_3 el anfolito puede predominar en algún intervalo de pNH_3 si y sólo si $\log K_{dism} < 0$ ^(Rojas, 1995). En la ecuación 1.182 se muestra el equilibrio de dismutación del anfolito AgNH_3^+ con el respectivo valor de su constante de dismutación.



Como $\log K_{dism} > 0$, esto es $0.6 > 0$ y como se puede comprobar en la figura 1.19, el anfolito reacciona mucho consigo mismo de forma espontánea y no puede predominar en el sistema ^(Rojas, 1995).

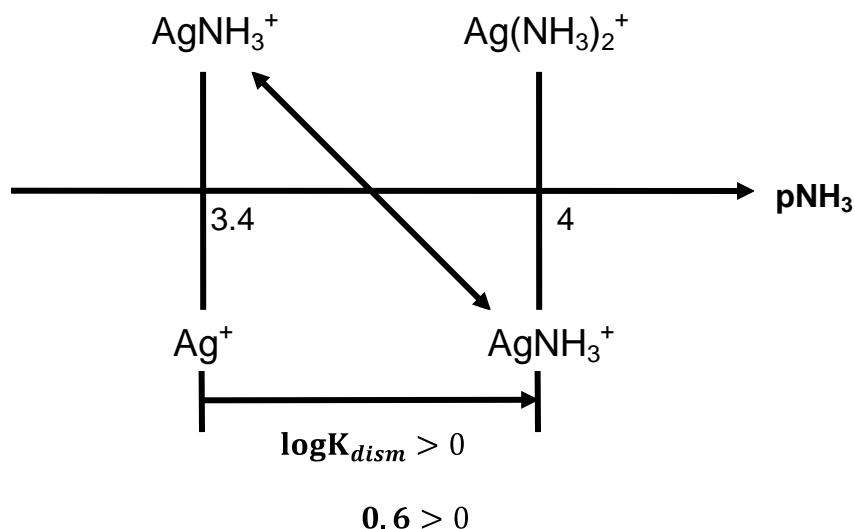


Figura 1.19 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito AgNH_3^+ , la flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} > 0$.

En estos casos, es necesario aplicar el punto *e* del convenio el cual nos dice que es necesario realizar la simplificación de la escala. Entonces, de acuerdo al punto *e.1* del convenio es necesario identificar al anfolito más inestable, en este caso el anfolito AgNH_3^+ es inestable ya que el valor de su constante de dismutación es mayor a la unidad, ya que se identificó al anfolito inestable se aplica el punto *e.2* del convenio el cual nos dice que los pares en donde se encuentra el anfolito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación como se muestra en la figura 1.20.

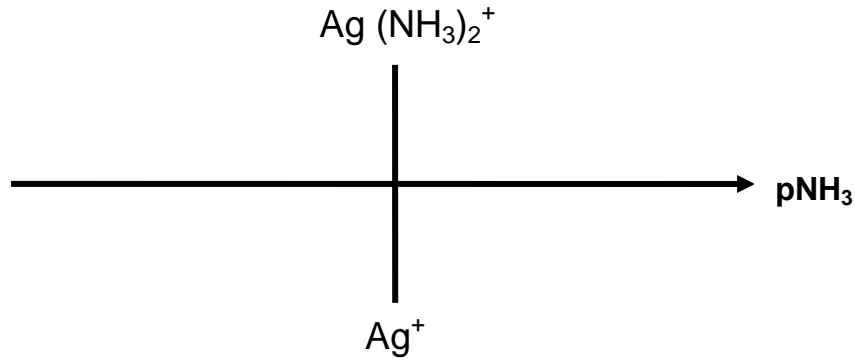


Figura 1.20 Colocación del par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^+$ en la escala de pNH_3 , este par involucra los productos del equilibrio de dismutación del anfolito AgNH_3^+ .

Si se observa la figura 1.20 se ve como el nuevo par que quedó representado en la escala es el segundo equilibrio de formación global del sistema Ag^+/NH_3 (ecuación 1.183):



El equilibrio de la ecuación 1.183 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 1.184).

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.4} \quad (1.184)$$

Para colocar el valor de pNH_3 para el par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^+$ es necesario despejar $[\text{NH}_3]^2$ de la ecuación 1.184 para obtener la ecuación 1.185:

$$[\text{NH}_3]^2 = \frac{1}{10^{7.4}} \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} \quad (1.185)$$

Si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación 1.185 se obtiene la ecuación tipo Henderson-Hasselbach (ecuación 1.186):

$$\begin{aligned} -2 \log [\text{NH}_3] &= -\log \frac{1}{10^{7.4}} - \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} \\ -2 \log [\text{NH}_3] &= \log 10^{7.4} + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \\ 2\text{pNH}_3 &= 7.4 + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \end{aligned}$$

$$pNH_3 = \frac{1}{2} 7.4 + \frac{1}{2} \log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad (1.186)$$

Si las concentraciones de $[Ag^+]$ y $[Ag(NH_3)_2^+]$ de la ecuación 1.186 son iguales, el valor del cociente $\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$ es igual a 1 y $\frac{1}{2} \log 1 = 0$, cuando esto se cumple las especies $[Ag^+]$ y $[Ag(NH_3)_2^+]$ se colocan en la escala en el valor de $pNH_3 = \frac{1}{2} 7.4 = 3.7$ (Figura 1.21). De acuerdo a lo que se mencionó anteriormente se demuestra porque el valor de pNH_3 en el cual se colocó al par $Ag(NH_3)_2^+/Ag^+$ es igual a $pNH_3 = \frac{1}{2} \log \beta_2$.

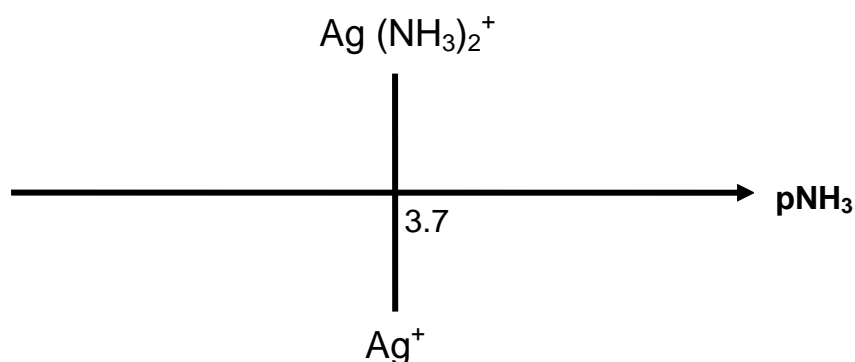


Figura 1.21 Asignación del valor de pNH_3 para el par $Ag(NH_3)_2^+/Ag^+$.

Después de colocar el valor de pNH_3 en la escala para el par $Ag(NH_3)_2^+/Ag^+$, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, el donador conjugado (en este caso $Ag(NH_3)_2^+$) predomina a la izquierda de la frontera de predominio y el receptor conjugado (Ag^+) predomina a la derecha como se muestra en la figura 1.22.

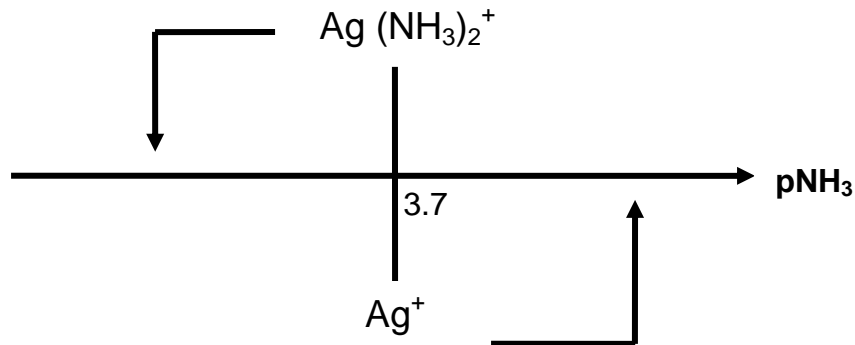


Figura 1.22 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^+$.

El diagrama de zonas de predominio para el sistema Ag^+/NH_3 se muestra en la figura 1.23:

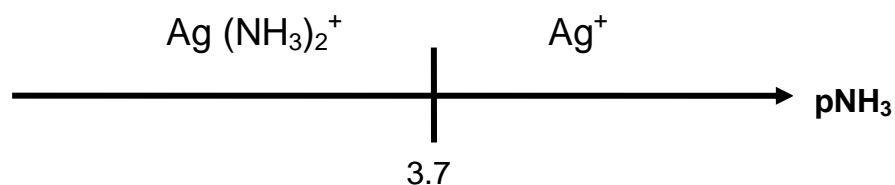
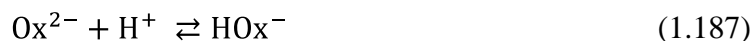


Figura 1.23 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Ag^+/NH_3 .

A continuación se explicará la construcción de la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema oxalatos-protón.

De acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares $\text{HOx}^-/\text{Ox}^{2-}$ y $\text{H}_2\text{Ox}/\text{HOx}^-$ se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva (ecuaciones 1.187 y 1.188).



Los equilibrios de las ecuaciones 1.187 y 1.188 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 1.189 y 1.190).

$$K_{f1} = \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{Ox}^{2-}][\text{H}^+]} = 10^{4.29} \quad (1.189)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-][\text{H}^+]} = 10^{1.25} \quad (1.190)$$

Si se despeja $[\text{H}^+]$ de las ecuaciones 1.189 y 1.190 se obtienen las ecuaciones 1.191 y 1.192.

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{10^{4.29}} \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{Ox}^{2-}]} \quad (1.191)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{10^{1.25}} \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-]} \quad (1.192)$$

Ahora, si se aplica el menos logaritmo a ambos lados de las ecuaciones 1.191 y 1.192 se obtienen las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach (ecuaciones 1.193 y 1.194).

$$\begin{aligned} -\log[\text{H}^+] &= -\log \frac{1}{10^{4.29}} - \log \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{Ox}^{2-}]} \\ -\log[\text{H}^+] &= \log 10^{4.29} + \log \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{[\text{HOx}^-]} \\ \text{pH} &= 4.29 + \log \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{[\text{HOx}^-]} \end{aligned} \quad (1.193)$$

$$\begin{aligned} -\log[\text{H}^+] &= -\log \frac{1}{10^{1.25}} - \log \frac{[\text{H}_2\text{Ox}]}{[\text{HOx}^-]} \\ -\log[\text{H}^+] &= \log 10^{1.25} + \log \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{H}_2\text{Ox}]} \\ \text{pH} &= 1.25 + \log \frac{[\text{HOx}^-]}{[\text{H}_2\text{Ox}]} \end{aligned} \quad (1.194)$$

Cuando las concentraciones de $[Ox^{2-}]$ y $[HOx^-]$ de la ecuación 1.193 así como las de $[HOx^-]$ y $[H_2Ox]$ de la ecuación 1.194 son iguales, el pH es igual a 4.29 y 1.25 respectivamente. El donador conjugado de cada par se coloca por encima de su valor y el receptor conjugado se coloca por debajo como se muestra en la figura 1.24.

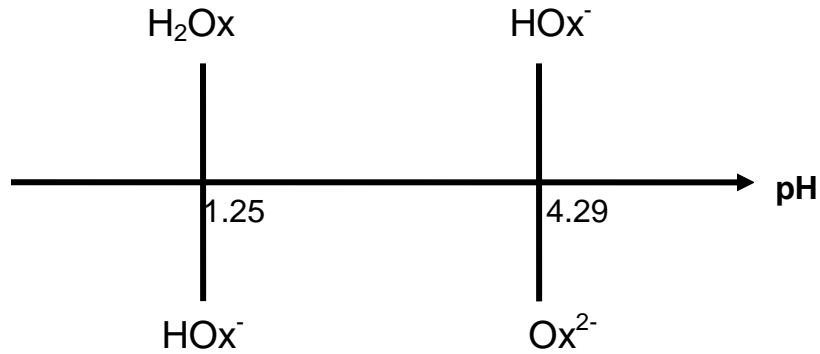
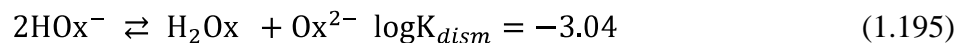


Figura 1.24 Colocación de los pares H_2Ox/HOx^- , HOx^-/Ox^{2-} en la escala de pH.

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, se aplica el punto *d* del convenio. Por lo tanto, se puede establecer que para el sistema oxalatos-protón el anfolito puede predominar en algún intervalo de pH si y sólo si $\log K_{dism} < 0$ (Rojas, 1995). En la ecuación 1.195 se muestra el equilibrio de dismutación del anfolito HOx^- con el respectivo valor de su constante de dismutación.



Como $\log K_{dism} < 0$ y como se puede comprobar en la figura 1.25, el anfolito reacciona poco consigo mismo de forma espontánea y sí puede predominar en el sistema.

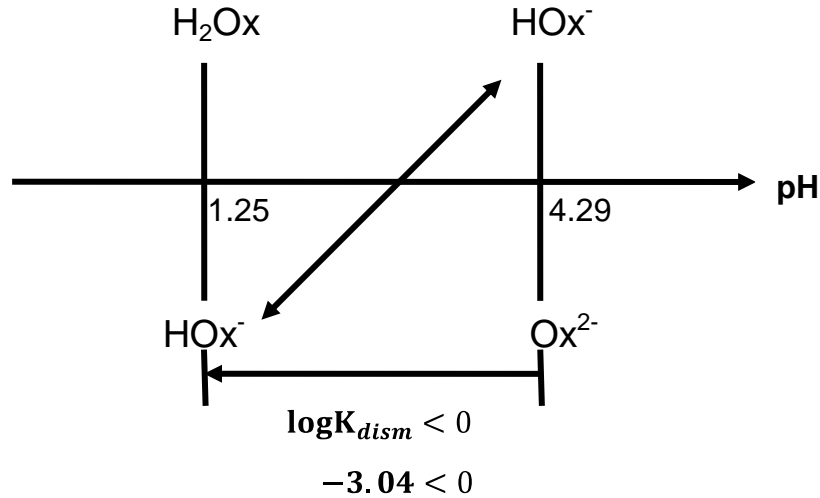


Figura 1.25. Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito HOx^- , la flecha diagonal con pendiente positiva señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} < 0$.

Como el anfolito sí puede predominar en el sistema, no es necesario realizar una simplificación de la escala, entonces, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, los donadores conjugados predominan a la izquierda de su frontera de predominio y los receptores conjugados predominan a la derecha como se muestra en la figura 1.26.

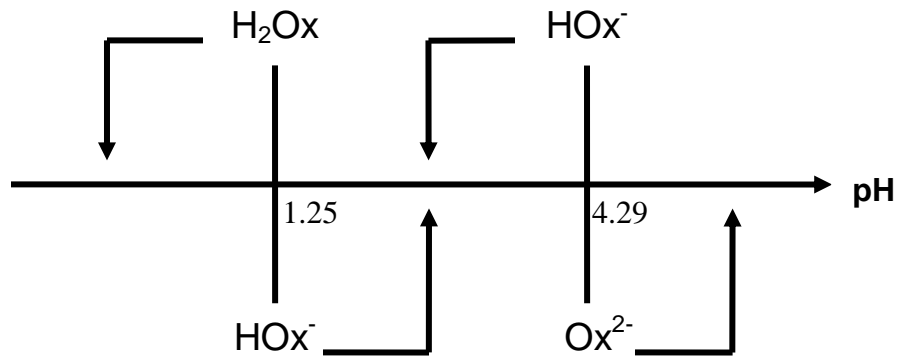


Figura 1.26 Asignación de zonas de predominio para las especies $H_2Ox/HOx^-/OX^{2-}$.

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio para el sistema oxalatos-protón (Figura 1.27).

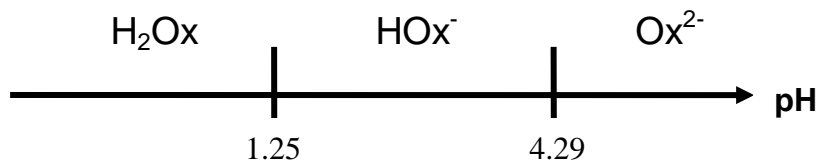


Figura 1.27 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema oxalatos-protón.

1.9.3 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS TRIDONADORES DE PARTÍCULA L

Para construir la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de predominio para un sistema tridonador se retomarán los ejercicios resueltos No.4 y No.5 del subtema 1.6.3, en estos ejercicios se obtuvieron los equilibrios de formación y disociación global así como los equilibrios de formación y disociación sucesiva para los sistemas $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$ y fosfatos-protón. A continuación se explicará la construcción de la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de Predominio para el sistema $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$.

De acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares donador / receptor conjugado se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva (ecuaciones 1.196,1.197 y 1.198).



Los equilibrios de las ecuaciones 1.196,1.197 y 1.198 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 1.199,1.200 y 1.201).

$$K_{f1} = \frac{[\text{PbBr}^+]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]} = 10^{1.1} \quad (1.199)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_2]}{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-]} = 10^{0.3} \quad (1.200)$$

$$K_{f3} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{Pb}(\text{Br})_2][\text{Br}^-]} = 10^{0.8} \quad (1.201)$$

Obteniendo las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach se tienen las ecuaciones 1.202,1.203 y 1.204.

$$pBr = 1.1 + \log \frac{[Pb^{2+}]}{[PbBr^+]} \quad (1.202)$$

$$pBr = 0.3 + \log \frac{[PbBr^+]}{[Pb(Br)_2]} \quad (1.203)$$

$$pBr = 0.8 + \log \frac{[Pb(Br)_2]}{[Pb(Br)_3^-]} \quad (1.204)$$

Si las concentraciones de $[Pb^{2+}]$ y $[PbBr^+]$ de la ecuación 1.202, $[PbBr^+]$ y $[Pb(Br)_2]$ de la ecuación 1.203 así como las de $[Pb(Br)_2]$ y $[Pb(Br)_3^-]$ de la ecuación 1.204 son iguales, el valor de los cocientes $\frac{[Pb^{2+}]}{[PbBr^+]}$, $\frac{[PbBr^+]}{[Pb(Br)_2]}$ y $\frac{[Pb(Br)_2]}{[Pb(Br)_3^-]}$ es igual a 1 y el $\log 1=0$, cuando esto se cumple las especies $[Pb^{2+}]$ y $[PbBr^+]$ se colocan en la escala en el valor de $pBr=1.1$, lo mismo sucede con las especies $[PbBr^+]$ y $[Pb(Br)_2]$ las cuales se colocan en el valor de $pBr=0.3$ y las especies $[Pb(Br)_2]$ y $[Pb(Br)_3^-]$ se colocan en el valor de $pBr=0.8$. Los donadores conjugados de cada par se colocan por encima de su valor correspondiente de pBr y los receptores conjugados se colocan por debajo como se muestra en la figura 1.28.

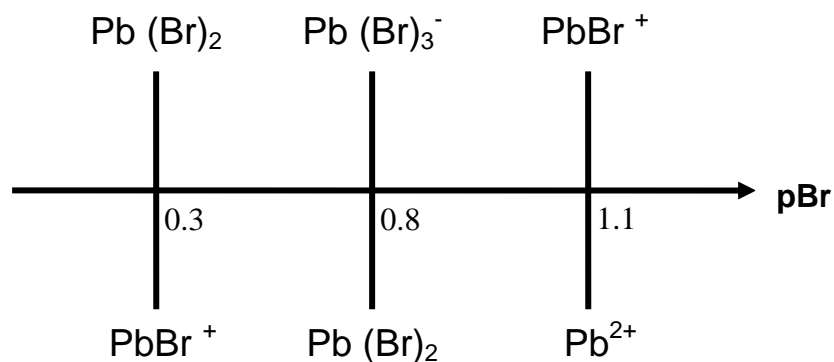
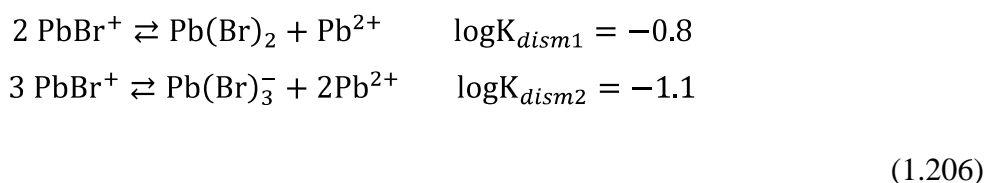
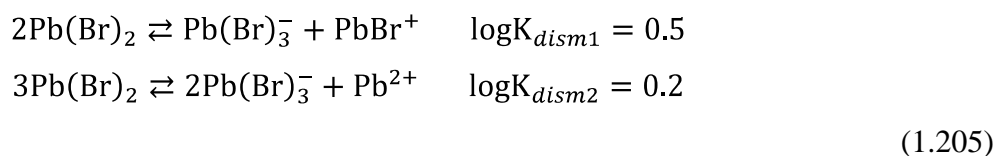


Figura 1.28 Colocación de los pares $Pb(Br)_2/PbBr^+$, $Pb(Br)_3^-/Pb(Br)_2$ y $PbBr^+/Pb^{2+}$ en la escala de pBr .

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, es necesario aplicar el punto *d* del convenio, en un sistema tridonador están presentes dos anfolitos y cada anfolito interviene en dos equilibrios de dismutación diferentes ^(Rojas, 1995). Pueden presentarse tres casos: uno en el que un anfolito puede predominar en el sistema y el otro no lo puede hacer, otro en donde los dos anfolitos pueden predominar en el sistema y el último caso en donde los dos anfolitos no pueden predominar en el sistema, esta información se puede obtener a partir del valor de las constantes de dismutación de los anfolitos. También se cumple, en el caso general, que un anfolito no puede predominar en el sistema cuando al menos una de las constantes de sus equilibrios de dismutación es mayor o igual que la unidad ^(Rojas, 1995). Por lo tanto, se puede establecer que para el sistema Pb^{2+}/Br^{-} los anfolitos podrán predominar en algún intervalo de pBr si y sólo si $\log K_{dism} < 0$ ^(Rojas, 1995). En las ecuaciones 1.205 se muestran los equilibrios de dismutación para el anfolito $Pb(Br)_2$ así como en las ecuaciones 1.206 se muestran los equilibrios de dismutación para el anfolito $PbBr^{+}$ con sus respectivos valores de sus constantes de equilibrio.



Si se observa con cuidado la figura 1.29, se ve cómo están representados dos equilibrios de dismutación, el primero es del anfolito $PbBr^{+}$, que de acuerdo a las ecuaciones 1.206, el que está representado en la escala es el que tiene estequiometría 2:1:1, como $\log K_{dism} < 0$, esto es $-0.8 < 0$, el anfolito reacciona consigo mismo de forma espontánea pero la dismutación avanza poco y sí puede predominar en el sistema ^(Rojas,1995). El segundo es del anfolito $Pb(Br)_2$, que de acuerdo a las ecuaciones 1.205, el que está representado en la escala es el que tiene estequiometria 2:1:1, como $\log K_{dism} > 0$, esto es $0.5 > 0$, el anfolito reacciona mucho consigo mismo de forma espontánea y no puede predominar en el sistema ^(Rojas,1995).

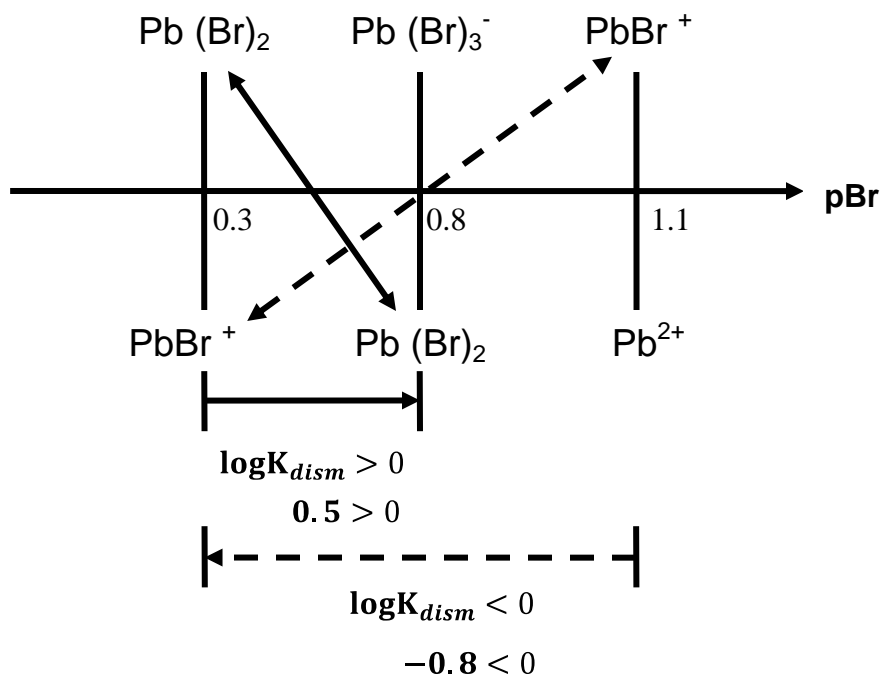


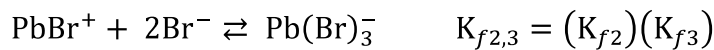
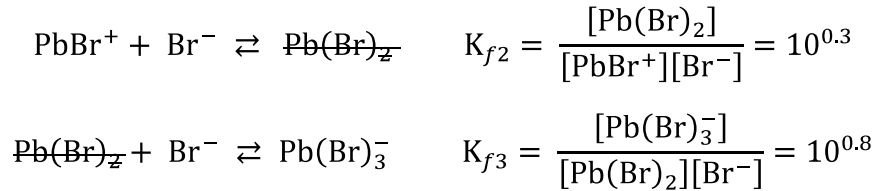
Figura 1.29 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos $Pb(Br)_2$ y $PbBr^+$. La flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación del anfolito $Pb(Br)_2$ con $\log K_{dism} > 0$ y la flecha punteada con pendiente positiva señala el proceso de dismutación del anfolito $PbBr^+$ con $\log K_{dism} < 0$.

En estos casos, es necesario aplicar el punto *e* del convenio el cual nos dice que es necesario realizar la simplificación de la escala, entonces, de acuerdo al punto *e.1* del convenio es necesario identificar al anfolito más inestable, en este caso el anfolito $Pb(Br)_2$ es el más inestable ya que el valor de su constante de dismutación es mayor a la unidad, ya que se identificó al anfolito más inestable se aplica el punto *e.2* del convenio el cual nos dice que los pares en donde se encuentra el anfolito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación.

Entonces, el nuevo par a colocar en la escala es $Pb(Br)_3^- / PbBr^+$, el cual está representado por el equilibrio de la ecuación 1.207:



El equilibrio de la ecuación 1.207 tiene asociada una constante de equilibrio, la cual se obtiene aplicando la ley de Hess involucrando los equilibrios que sean necesarios para llegar al equilibrio deseado como se muestra a continuación:



$$K_{f2,3} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-]^2} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_2^+][\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-][\text{Pb}(\text{Br})_2^+][\text{Br}^-]} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-]^2}$$

$$K_{f2,3} = (10^{0.3})(10^{0.8}) = 10^{1.1}$$

Finalmente, la constante de equilibrio de la ecuación 1.207 es:

$$K_{f2,3} = \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+][\text{Br}^-]^2} = 10^{1.1} \tag{1.208}$$

Para colocar en la escala el valor de pBr para el par $\text{Pb}(\text{Br})_3^-/\text{PbBr}^+$, es necesario despejar pBr hasta obtener la ecuación 1.209:

$$\begin{aligned} -2 \log [\text{Br}^-] &= -\log \frac{1}{10^{1.1}} - \log \frac{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]}{[\text{PbBr}^+]} \\ -2 \log [\text{Br}^-] &= \log 10^{1.1} + \log \frac{[\text{PbBr}^+]}{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]} \\ 2\text{pBr} &= 1.1 + \log \frac{[\text{PbBr}^+]}{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]} \\ \text{pBr} &= \frac{1}{2} (1.1) + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{PbBr}^+]}{[\text{Pb}(\text{Br})_3^-]} \end{aligned} \tag{1.209}$$

Si las concentraciones de $[PbBr^+]$ y $[Pb(Br)_3^-]$ de la ecuación 1.209 son iguales, entonces $pBr = \frac{1}{2} 1.1 = 0.55$ (Figura 1.30) y con esto queda demostrado porque el valor de pBr en el cual se colocó al par $Pb(Br)_3^-/PbBr^+$ es igual a $pBr = \frac{1}{2} \log K_{f2,3}$.

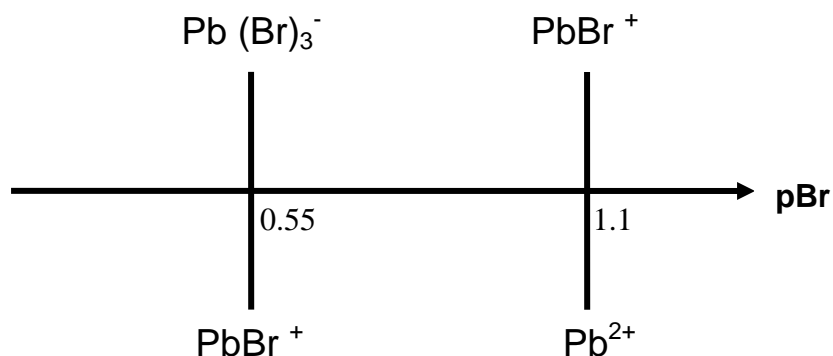


Figura 1.30 Asignación del valor de pBr para el par $Pb(Br)_3^-/PbBr^+$.

En la figura 1.31 se observa como el anfolito $PbBr^+$ vuelve a quedar representado en la escala, sin embargo, es importante señalar que el equilibrio de dismutación que está representado es $\frac{3}{2}PbBr^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}Pb(Br)_3^- + Pb^{2+}$ $\log K_{dism} = -0.55$. (1.210)

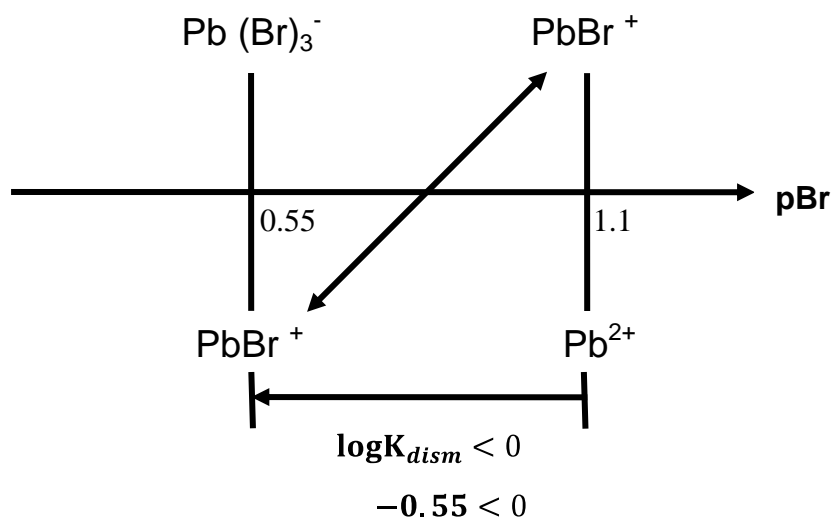


Figura 1.31 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito $PbBr^+$, la flecha diagonal con pendiente positiva señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} < 0$.

Es importante mencionar que en las escalas de predicción de reacciones solo se deben representar los equilibrios de dismutación con intercambio de una partícula. Por esta razón, el equilibrio de dismutación del anfolito PbBr^+ con estequiometría 3:1:2 (ecuaciones 1.206) se divide entre dos para dar origen al equilibrio de dismutación de la ecuación 1.210 el cual quedó representado en la escala (Figura 1.31).

Como el $\log K_{dism} < 0$, el anfolito sí puede predominar en el sistema, entonces, no es necesario realizar una segunda simplificación de la escala, por lo tanto, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, los donadores conjugados predominan a la izquierda de su frontera de predominio y los receptores conjugados predominan a la derecha como se muestra en la figura 1.32.

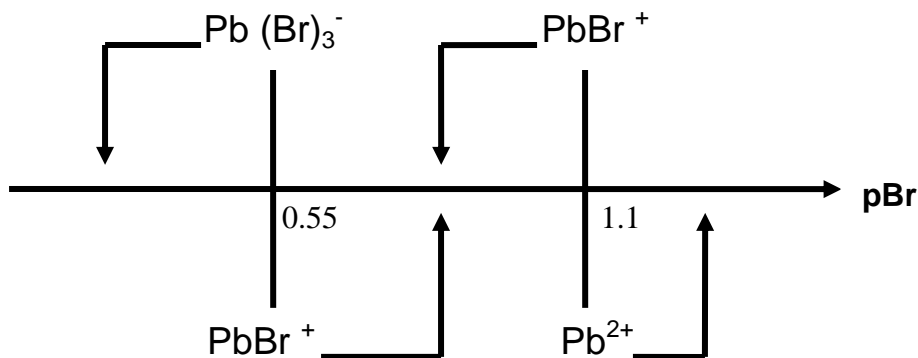


Figura 1.32 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Pb}(\text{Br})_3^-/\text{PbBr}^+/\text{Pb}^{2+}$.

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio para el sistema $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$ (Figura 1.33).

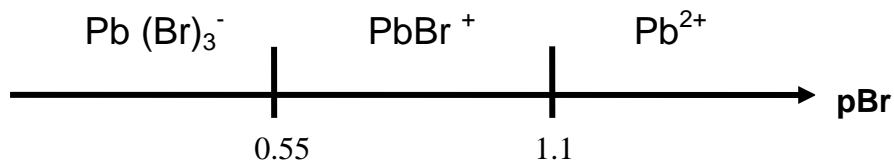


Figura 1.33 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Pb}^{2+}/\text{Br}^-$.

A continuación se explicará la construcción de la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema fosfatos-protón.

De acuerdo al punto *c.I* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva (ecuaciones 1.211,1.212 y 1.213).



Los equilibrios de las ecuaciones 1.211,1.212 y 1.213 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 1.214,1.215 y 1.216).

$$K_{f1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = 10^{12.32} \quad (1.214)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = 10^{7.21} \quad (1.215)$$

$$K_{f3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]} = 10^{2.16} \quad (1.216)$$

Obteniendo las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach se tienen las ecuaciones 1.217,1.218 y 1.219.

$$\text{pH} = 12.32 + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (1.217)$$

$$\text{pH} = 7.21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (1.218)$$

$$\text{pH} = 2.16 + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (1.219)$$

Si las concentraciones de $[\text{PO}_4^{3-}]$ y $[\text{HPO}_4^{2-}]$ de la ecuación 1.217, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ y $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ de la ecuación 1.218 así como las de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ de la ecuación 1.219 son iguales, el valor de los cocientes $\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$, $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ y $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ es igual a 1 y el $\log 1=0$, cuando esto se cumple las especies $[\text{PO}_4^{3-}]$ y $[\text{HPO}_4^{2-}]$ se colocan en la escala en el valor de $\text{pH}=12.32$, lo mismo sucede con las especies $[\text{HPO}_4^{2-}]$ y $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ las cuales se colocan en el valor de $\text{pH}=7.21$ y las especies $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ se colocan en el valor de $\text{pH}=2.16$. Los donadores conjugados de cada par se colocan por encima de su valor correspondiente de pH y los receptores conjugados se colocan por debajo como se muestra en la figura 1.34.

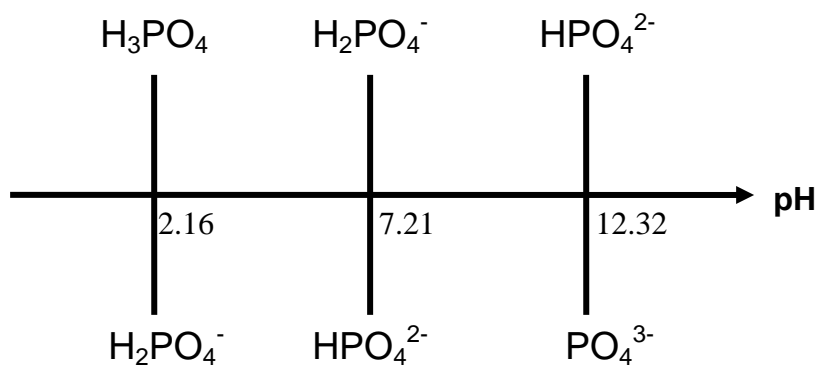
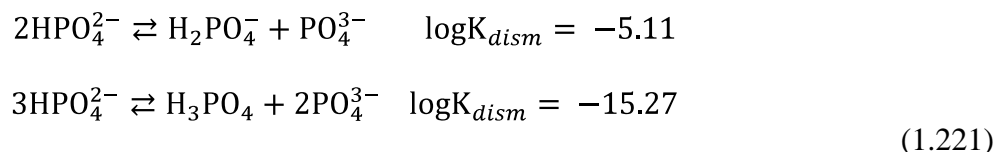
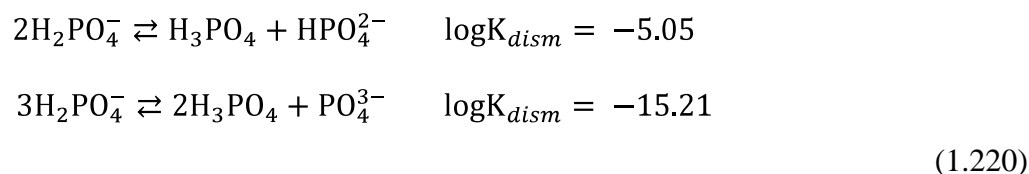


Figura 1.34 Colocación de los pares $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ en la escala de pH .

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, se aplica el punto *d* del convenio. Por lo tanto, se puede establecer que para el sistema fosfatos-protón los anfólitos podrán predominar en algún intervalo de pH si y sólo si $\log K_{dism} < 0$ (Rojas, 1995). En las ecuaciones 1.220 se muestran los equilibrios de dismutación del anfólito H_2PO_4^- así como en las ecuaciones 1.221 se muestran los equilibrios de dismutación del anfólito HPO_4^{2-} con sus respectivos valores de constante de dismutación.



Si se observa la figura 1.35, se ve como están representados dos equilibrios de dismutación, el primero es del anfolito H_2PO_4^- , que de acuerdo a las ecuaciones 1.220, el que está representado en la escala es el que tiene estequiometría 2:1:1, como $\log K_{dism} < 0$, esto es $-5.05 < 0$, el anfolito reacciona poco consigo mismo de forma espontánea y sí puede predominar en el sistema ^(Rojas, 1995). El segundo es del anfolito HPO_4^{2-} , que de acuerdo a las ecuaciones 1.221, el que está representado en la escala es el que tiene estequiometría 2:1:1, como $\log K_{dism} < 0$, esto es $-5.11 < 0$, el anfolito reacciona poco consigo mismo de forma espontánea y sí puede predominar en el sistema ^(Rojas, 1995).

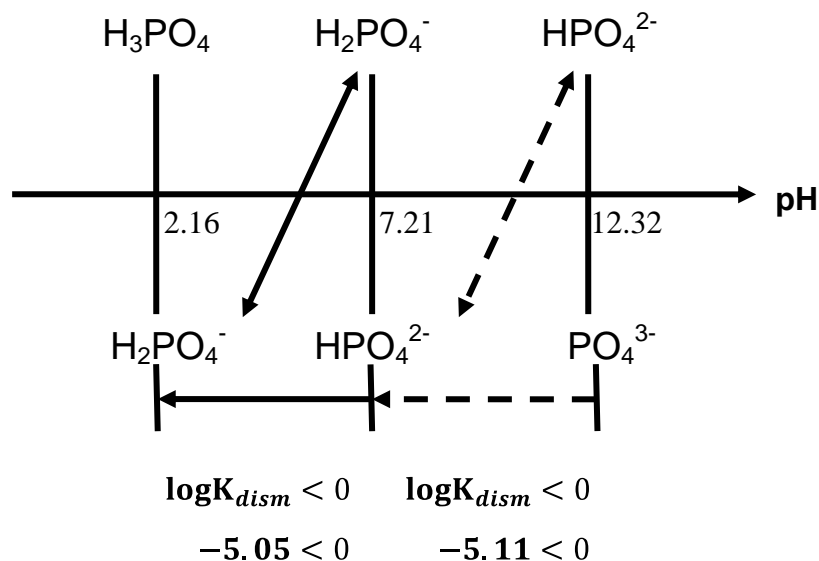


Figura 1.35 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , la flecha diagonal con pendiente positiva señala el proceso de dismutación del anfolito H_2PO_4^- y la flecha punteada con pendiente positiva señala el proceso de dismutación del anfolito HPO_4^{2-} , ambos procesos de dismutación con $\log K_{dism} < 0$.

Como los anfóteros si pueden predominar en el sistema, no es necesario realizar una simplificación de la escala, entonces, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, los donadores conjugados predominan a la izquierda de su frontera de predominio y los receptores conjugados predominan a la derecha como se muestra en la figura 1.36.

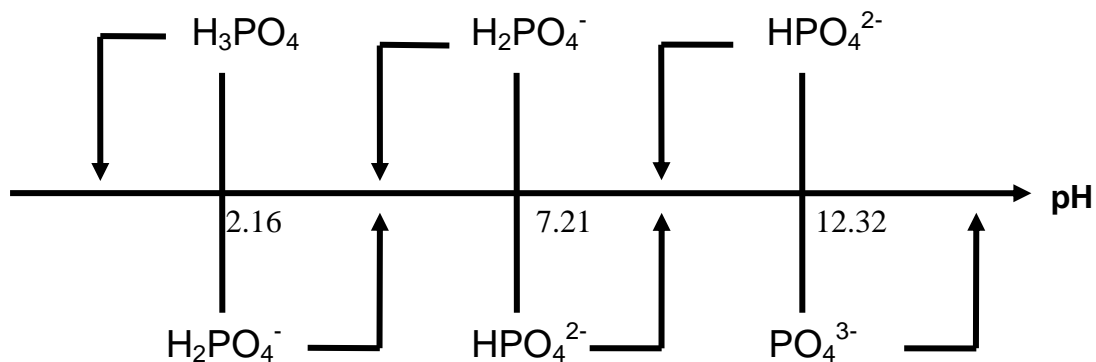


Figura 1.36 Asignación de zonas de predominio para las especies $H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$.

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio para el sistema fosfatos-protón (Figura 1.37).

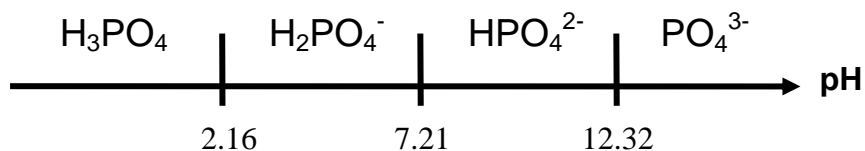


Figura 1.37 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema fosfatos-protón.

1.10 RELACIÓN ENTRE LOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES Y LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO

En el subtema anterior se explicó la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio aplicando el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot, sin embargo, estos diagramas se pueden obtener a partir de los diagramas de distribución de especies. Aunque los Diagramas de Zonas de Predominio se pueden construir por este camino, este método no demuestra porque algunos anfólitos no pueden predominar en el sistema.

1.10.1 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA ACETATOS PROTÓN A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.38 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el ácido acético puede ser obtenido como una proyección del punto de intersección de las fracciones molares HAc y Ac^- en el cual las fracciones son iguales y se tiene un valor de $\text{pH}=4.76$ de acuerdo a la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch (ecuación 1.173), en el Diagrama de Zonas de Predominio a este punto se le llama *frontera de predominio*.

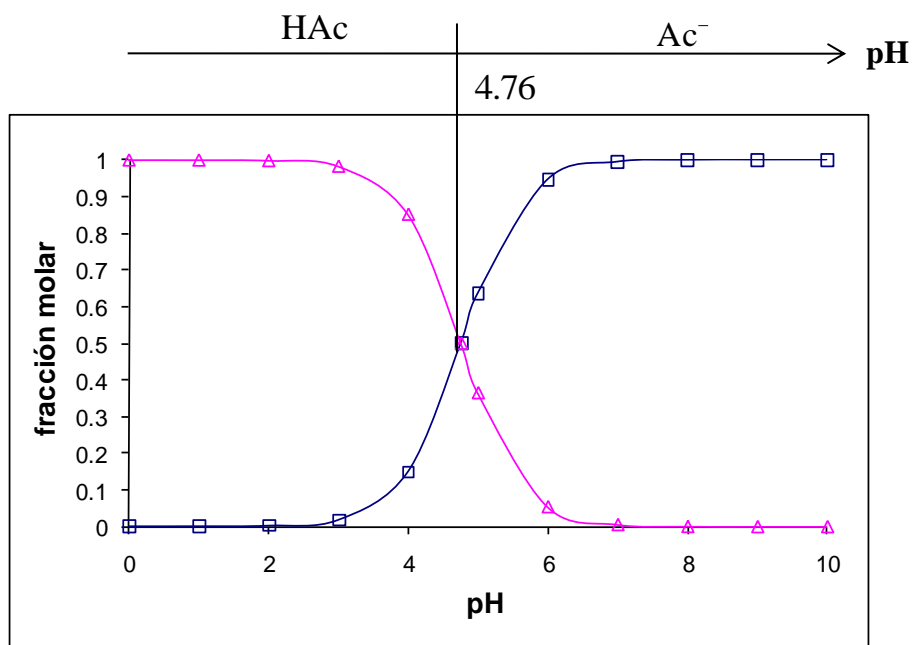


Figura 1.38. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Acetatos-Protón. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: □ fracción de Ac^- , Δ fracción de HAc . En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

1.10.2 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Ag^+/NH_3 A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.39 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Ag^+/NH_3 puede ser obtenido como una proyección del punto de intersección de las fracciones molares $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y Ag^+ , en el cual las fracciones son iguales y se tiene un valor de $\text{pNH}_3=3.7$ de acuerdo a la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch (ecuación 1.186), en el Diagrama de Zonas de Predominio este punto es la *frontera de predominio*. En el caso de la especie AgNH_3^+ , está no puede predominar en el sistema aunque esté presente en el diagrama de distribución de especies, por lo tanto, no es correcto decir que esta especie no existe debido a que no está presente en el Diagrama de Zonas de Predominio.

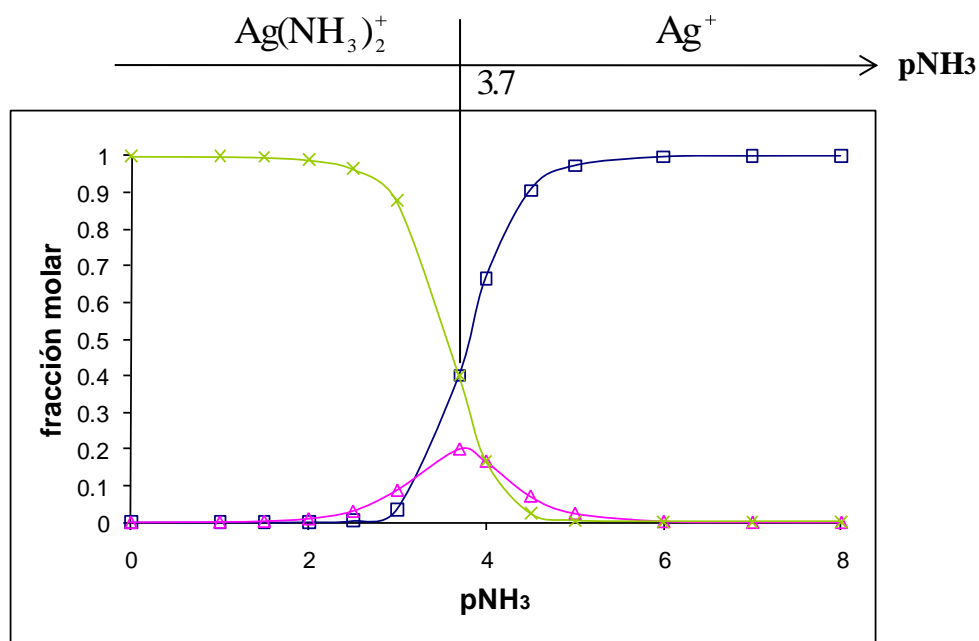


Figura 1.39. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Ag^+/NH_3 . Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de Ag^+ , \triangle fracción de AgNH_3^+ , \times fracción de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

1.10.3 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA OXALATOS-PROTÓN A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.40 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Oxalatos –Protón puede ser obtenido como una proyección de los puntos de intersección de las fracciones molares H_2Ox/HOx^- y HOx^-/Ox^{2-} en el cual las fracciones son iguales y se tienen los valores de $pH=1.25$ y $pH=4.29$ de acuerdo a las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch (ecuaciones 1.193 y 1.194), en el Diagrama de Zonas de Predominio estos puntos son las *fronteras de predominio*.

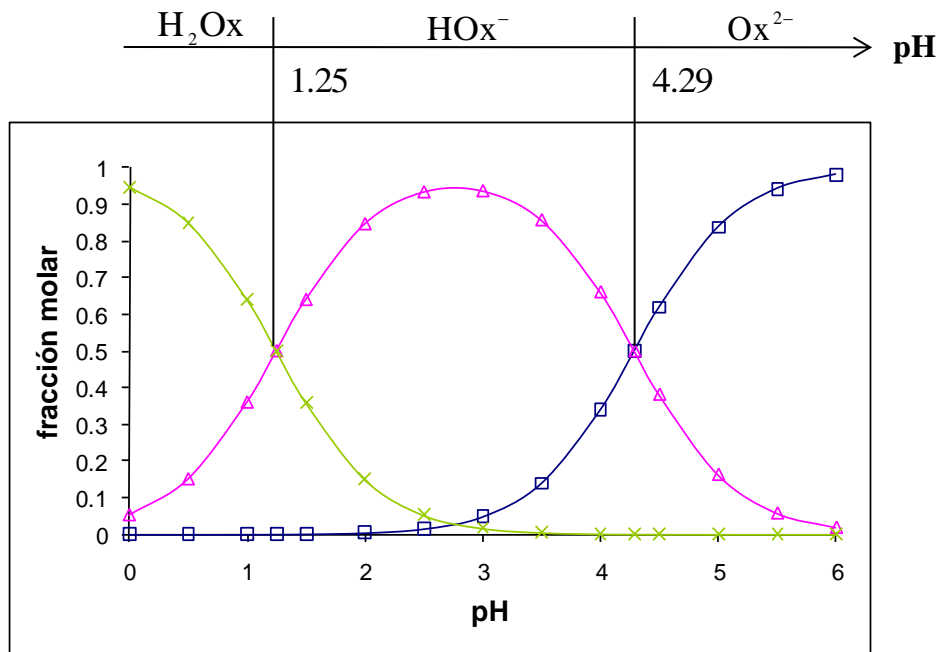


Figura 1.40. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Oxalatos- Protón . Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de Ox^{2-} , \triangle fracción de HOx^- , \times fracción de H_2Ox . En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

1.10.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Pb^{2+}/Br^- A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.41 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Pb^{2+}/Br^- puede ser obtenido como una proyección de los puntos de intersección de las fracciones molares $Pb(Br)_3^-/PbBr^+$ y $PbBr^+/Pb^{2+}$, en el cual las fracciones son iguales y se tiene un valor de $pBr=0.55$ y $pBr=1.1$ de acuerdo a las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch (ecuaciones 1.202 y 1.209), en el Diagrama de Zonas de Predominio estos puntos son las *fronteras de predominio*. En el caso de la especie $Pb(Br)_2$, está no puede predominar en el sistema aunque esté presente en el diagrama de distribución de especies, por lo tanto, no es correcto decir que esta especie no existe debido a que no está presente en el Diagrama de Zonas de Predominio.

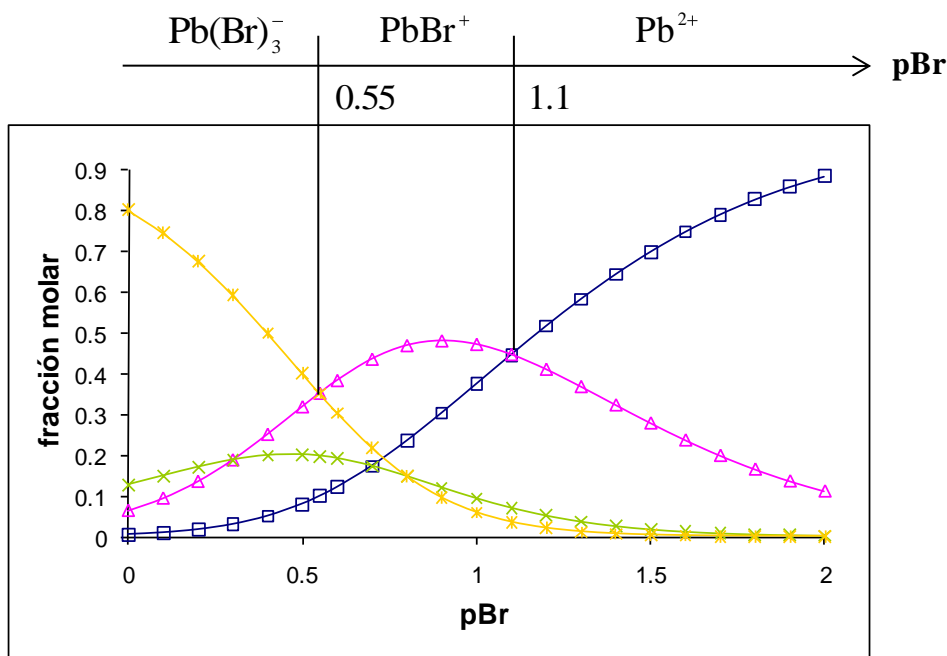


Figura 1.41. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Pb^{2+}/Br^- . Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de Pb^{2+} , \triangle fracción de $PbBr^+$, \times fracción de $Pb(Br)_2$, $*$ fracción de $Pb(Br)_3^-$. En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

1.10.5 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA FOSFATOS-PROTÓN A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.42 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fosfatos–Protón puede ser obtenido como una proyección de los puntos de intersección de las fracciones molares $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ y HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} en el cual las fracciones son iguales y se tienen los valores de $pH=2.16$, $pH=7.21$ y $pH=12.32$ de acuerdo a las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch (ecuaciones 1.217,1.218 y 1.219), en el Diagrama de Zonas de Predominio estos puntos son las *fronteras de predominio*.

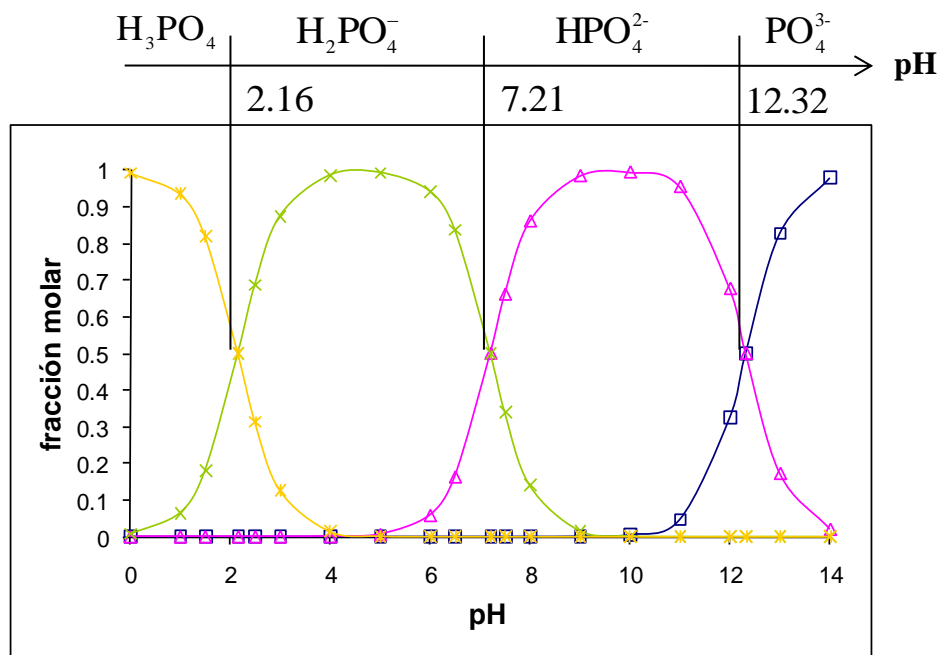


Figura 1.42. Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fosfatos -Protón. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: □ fracción de PO_4^{3-} , △ fracción de HPO_4^{2-} , × fracción de $H_2PO_4^-$, * fracción de H_3PO_4 . En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

1.10.6 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL DTPA A PARTIR DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES

En la parte superior de la figura 1.43 se muestra como el Diagrama de Zonas de Predominio para el DTPA puede ser obtenido como una proyección de los puntos de intersección de las fracciones molares H_5D/H_4D^- , H_4D^-/H_3D^{2-} , H_3D^{2-}/H_2D^{3-} , H_2D^{3-}/HD^{4-} y HD^{4-}/D^{5-} en el cual las fracciones son iguales y se tienen los valores de $pH=1.94$, $pH=2.87$, $pH=4.37$, $pH=8.69$ y $pH=10.56$, en el Diagrama de Zonas de Predominio estos puntos son las *fronteras de predominio*.

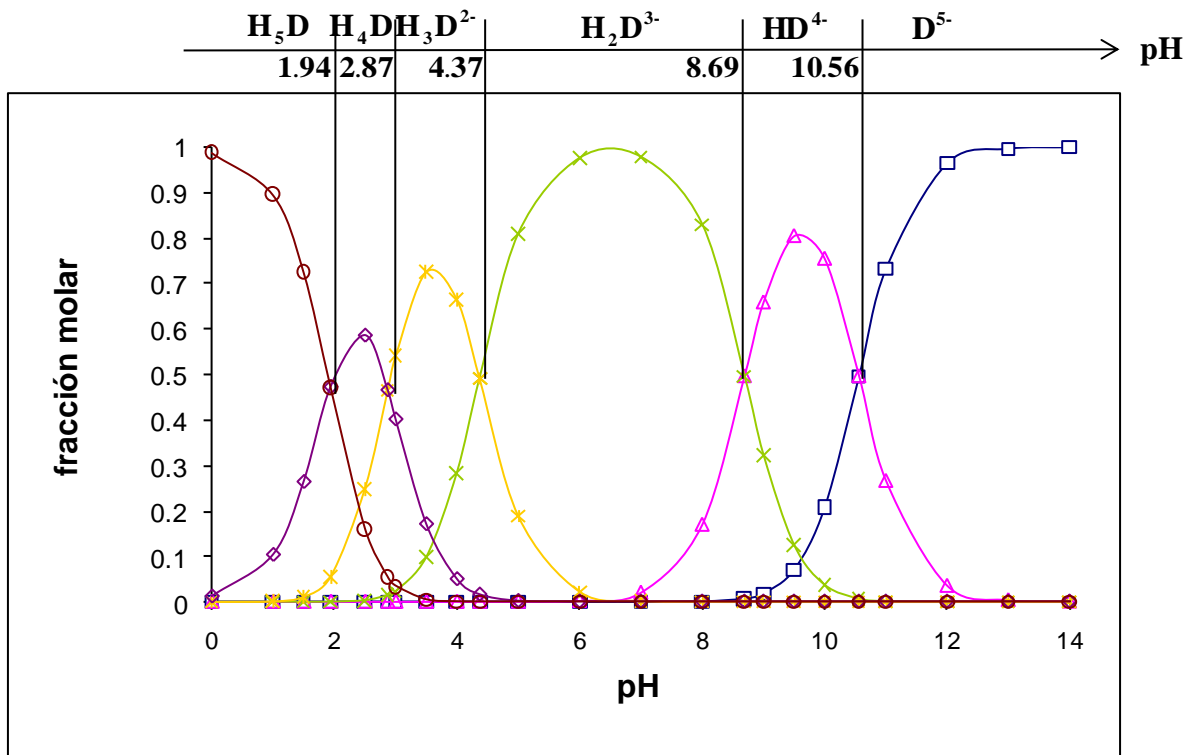


Figura 1.43 Diagrama de Distribución de Especies y Diagrama de Zonas de Predominio para el DTPA. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: \square fracción de D^{5-} , \triangle fracción de HD^{4-} , \times fracción de H_2D^{3-} , $*$ fracción de H_3D^{2-} , \diamond fracción de H_4D^- , \circ fracción de H_5D . En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

CAPÍTULO 2

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO
EN MEDIO HOMOGÉNEO
CON DOBLE AMORTIGUAMIENTO

2.1 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA COMPLEJOS METÁLICOS CON IONES HIDRÓXIDO

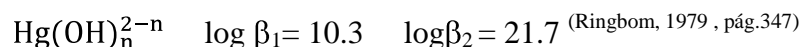
En el capítulo 1 se explicó el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot y su aplicación para la construcción de los diagramas de zonas de predominio lineales resolviendo ejercicios para sistemas ácido-base y de formación de complejos. Para complejos metálicos con iones hidróxido, las escalas de predicción de reacciones y los diagramas de zonas de predominio pueden representarse en función del pOH y pH.

2.1.1 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ EN FUNCIÓN DEL pOH Y pH

A continuación se resolverá un ejercicio para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en el cuál se explicará paso a paso la construcción de la escala de predicción de reacciones y del diagrama de zonas de predominio en función de ambas variables.

EJERCICIO RESUELTO No.12

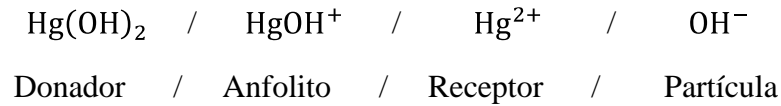
El ion Hg^{2+} en agua, forma complejos con el ión hidróxido (OH^-), los valores reportados para estos complejos son:



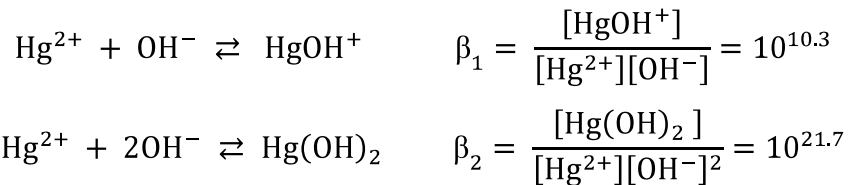
- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, el equilibrio de dismutación y el equilibrio de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.
- 3) Construir la escala de predicción de reacciones, simplificarla en caso de que sea necesario y construir el diagrama de zonas de predominio lineal en función del pOH.
- 4) A partir del diagrama de zonas de predominio anterior, construir el diagrama de zonas de predominio lineal en función del pH.

RESOLUCIÓN

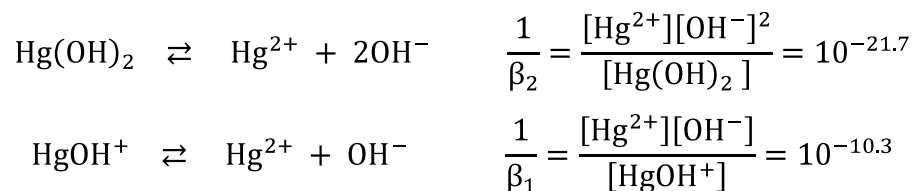
1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:



2) Equilibrios de formación global (datos del ejercicio):



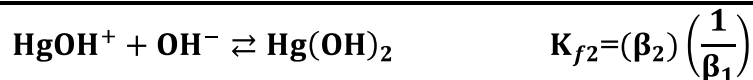
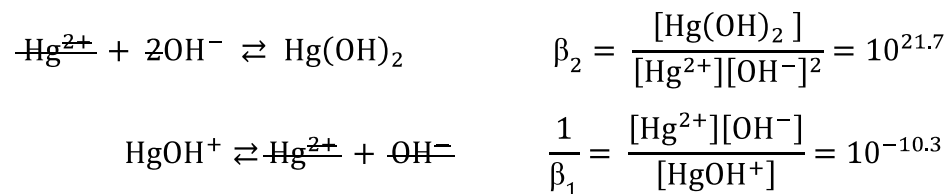
Al invertir los equilibrios de formación global, se obtienen los equilibrios de disociación global.



El primer equilibrio de formación global (β_1), corresponde al primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}):



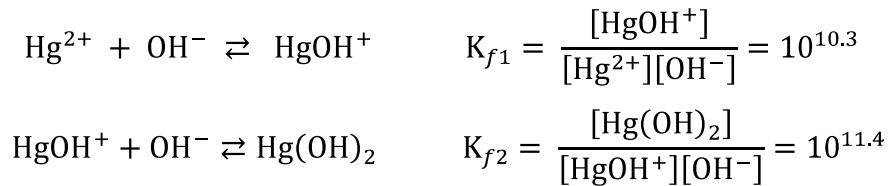
Para obtener el segundo equilibrio de formación sucesiva es necesario aplicar la ley de Hess:



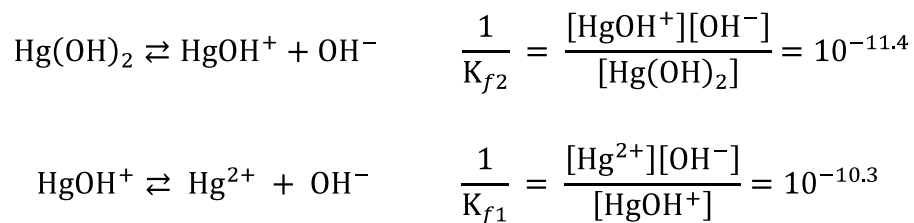
$$K_{f2} = \frac{[\text{Hg(OH)}_2][\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2[\text{HgOH}^+]} = \frac{[\text{Hg(OH)}_2]}{[\text{OH}^-][\text{HgOH}^+]}$$

$$K_{f2} = (10^{21.7})(10^{-10.3}) = 10^{11.4}$$

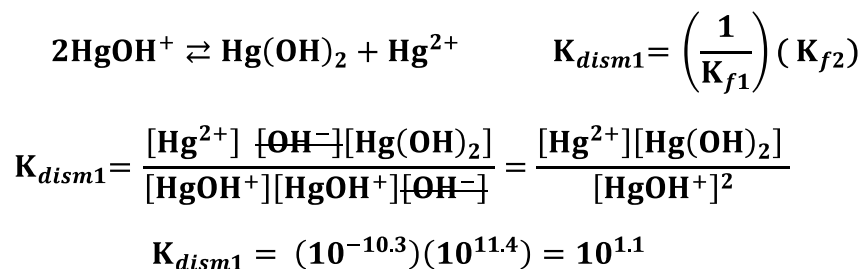
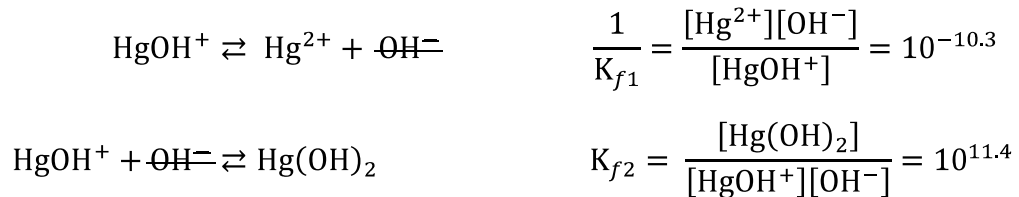
El conjunto de equilibrios de formación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio es:



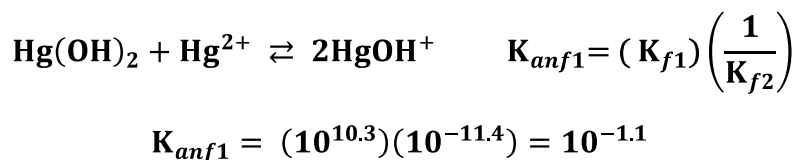
Al invertir el conjunto de equilibrios de formación sucesiva, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



Para obtener el equilibrio de dismutación también se aplica la ley de Hess.



Si se invierte el equilibrio de dismutación, se obtiene el equilibrio de anfolización.



3) Para construir la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de predominio lineal en función del pOH para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ es necesario tener todos los conjuntos de equilibrios de este sistema y retomar el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot que se estudió en el capítulo 1. Entonces, de acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares $\text{HgOH}^+/\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{HgOH}^+$ se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva del ejercicio resuelto No.12 (ecuaciones 2.1 y 2.2).



Los equilibrios de las ecuaciones 2.1 y 2.2 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 2.3 y 2.4).

$$K_{f1} = \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]} = 10^{10.3} \quad (2.3)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{HgOH}^+][\text{OH}^-]} = 10^{11.4} \quad (2.4)$$

Despejando $[\text{OH}^-]$ de las ecuaciones 2.3 y 2.4 se obtienen las ecuaciones 2.5 y 2.6.

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{10^{10.3}} \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad (2.5)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{10^{11.4}} \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{HgOH}^+]} \quad (2.6)$$

Si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de las ecuaciones 2.5 y 2.6 se obtienen las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach correspondientes (ecuaciones 2.7 y 2.8).

$$\begin{aligned} -\log[\text{OH}^-] &= -\log \frac{1}{10^{10.3}} - \log \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]} \\ -\log[\text{OH}^-] &= \log 10^{10.3} + \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{HgOH}^+]} \\ \text{pOH} &= 10.3 + \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{HgOH}^+]} \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{OH}^-] &= -\log \frac{1}{10^{11.4}} - \log \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{HgOH}^+]} \\
 -\log[\text{OH}^-] &= \log 10^{11.4} + \log \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \\
 \text{pOH} &= 11.4 + \log \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}
 \end{aligned}
 \tag{2.8}$$

Cuando las concentraciones de $[\text{Hg}^{2+}]$ y $[\text{HgOH}^+]$ de la ecuación 2.7 así como las de $[\text{HgOH}^+]$ y $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ de la ecuación 2.8 son iguales, el valor de los cocientes $\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{HgOH}^+]}$ y $\frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}$ es igual a 1 y el $\log 1 = 0$, cuando esto se cumple los pares donador / receptor conjugado se colocan en la escala en los valores de $\text{pOH} = 10.3$ y $\text{pOH} = 11.4$. El donador conjugado se coloca por encima de cada punto y el receptor se coloca por debajo como se muestra en la figura 2.1.

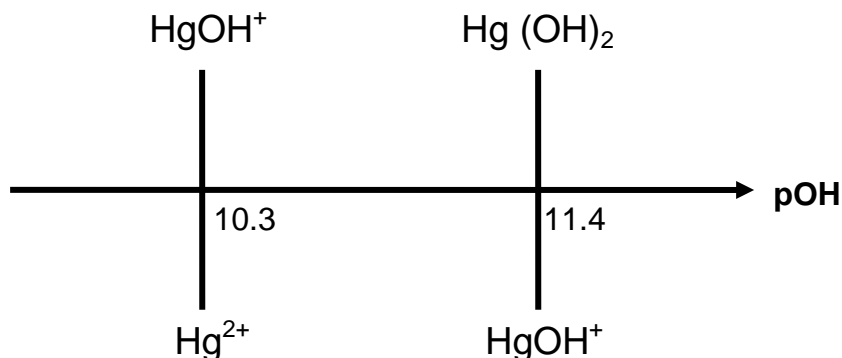
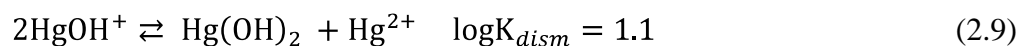


Figura 2.1 Colocación de los pares $\text{HgOH}^+/\text{Hg}^{2+}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{HgOH}^+$ en la escala de pOH .

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, es necesario aplicar el punto d del convenio, el cual nos dice que el anfolito HgOH^+ podrá predominar en algún intervalo de pOH si y sólo si $\log K_{dism} < 0$ (Rojas, 1995). En el ejercicio resuelto No.12, se obtuvo el equilibrio de dismutación del anfolito HgOH^+ con el valor de su constante de dismutación (ecuación 2.9)



Como $\log K_{dism} > 0$ (Figura 2.2), el anfolito no puede predominar en el sistema (Rojas, 1995).

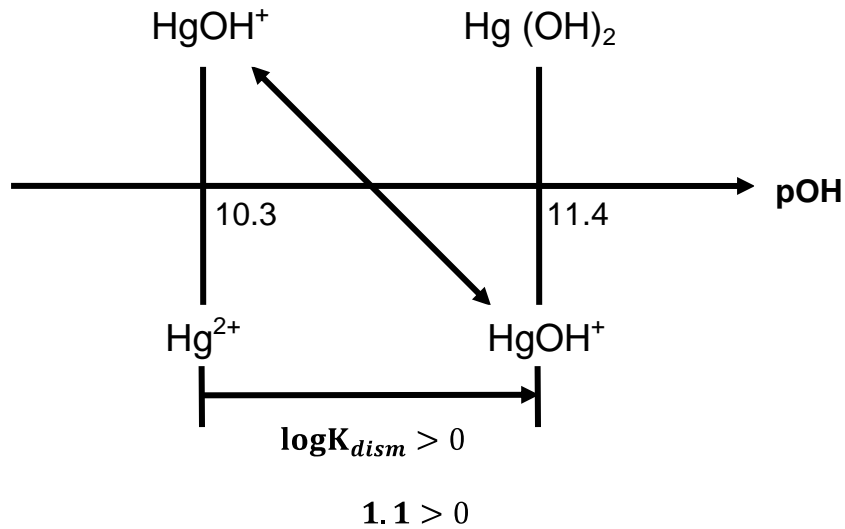


Figura 2.2 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfólito HgOH^+ , la flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} > 0$.

En estos casos, es necesario aplicar el punto *e* del convenio, es decir, se debe simplificar la escala, entonces, de acuerdo al punto *e.1* del convenio se identifica al anfólito más inestable, en este caso HgOH^+ y se aplica el punto *e.2* del convenio el cual nos dice que los pares en donde se encuentra el anfólito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación como se muestra en la figura 2.3.

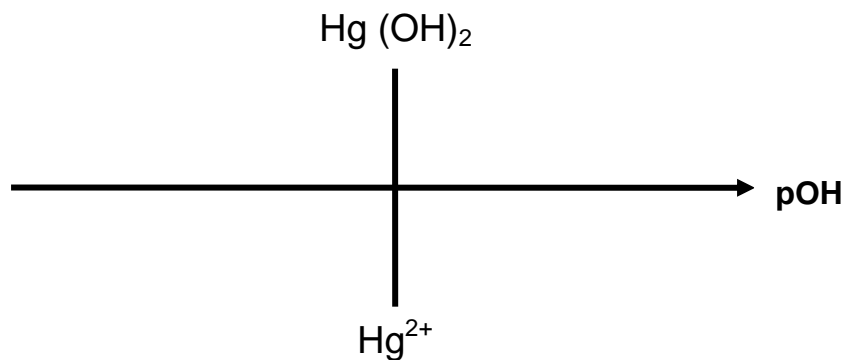
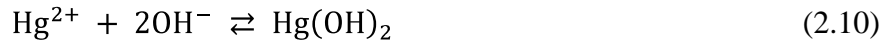


Figura 2.3 Colocación del par $\text{Hg(OH)}_2 / \text{Hg}^{2+}$ en la escala de pOH , este par involucra los productos del equilibrio de dismutación del anfólito HgOH^+

Si se observa la figura 2.3 se ve como el nuevo par representado en la escala es el segundo equilibrio de formación global del sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ (ecuación 2.10):



El equilibrio de la ecuación 2.10 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 2.11).

$$\beta_2 = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = 10^{21.7} \quad (2.11)$$

Para colocar el valor de pOH para el par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$ es necesario despejar $[\text{OH}^-]^2$ de la ecuación 2.11 para obtener la ecuación 2.12:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{10^{21.7}} \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad (2.12)$$

Si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación 2.12 y se despeja el pOH, se obtiene la ecuación tipo Henderson-Hasselbach (ecuación 2.13):

$$\begin{aligned} -2 \log [\text{OH}^-] &= -\log \frac{1}{10^{21.7}} - \log \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} \\ -2 \log [\text{OH}^-] &= \log 10^{21.7} + \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \\ 2\text{pOH} &= 21.7 + \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2} 21.7 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Entonces, cuando las concentraciones de $[\text{Hg}^{2+}]$ y $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ de la ecuación 2.13 sean iguales, el valor de pOH será $\text{pOH} = \frac{1}{2} 21.7 = 10.85$ como se muestra en la figura 2.4 y con esto queda demostrado porque el valor de pOH en el cual se encuentra la frontera de predominio del par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$ es igual a $\text{pOH} = \frac{1}{2} \log \beta_2$.

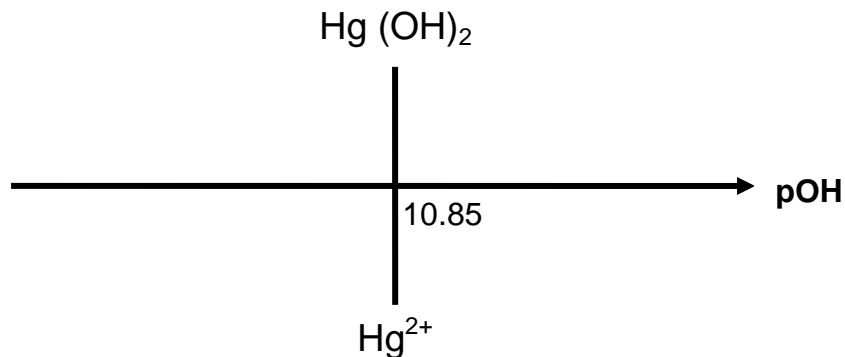


Figura 2.4 Asignación de la frontera de predominio en pOH para el par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$

Después de colocar el valor de pOH en la escala para el par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, el donador conjugado (en este caso $\text{Hg}(\text{OH})_2$) predomina a la izquierda de la frontera de predominio y el receptor conjugado (Hg^{2+}) predomina a la derecha como se muestra en la figura 2.5.

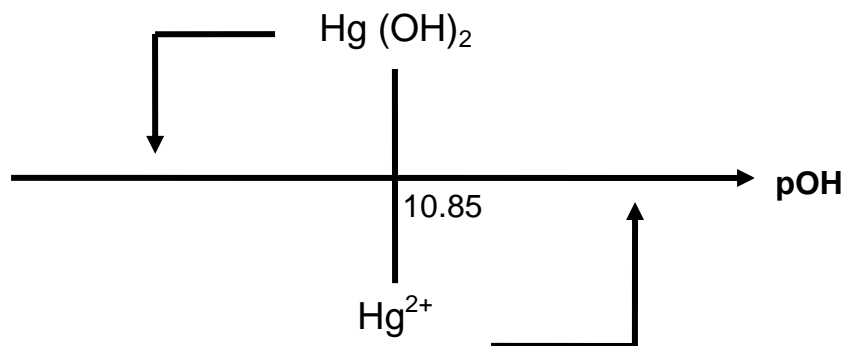


Figura 2.5 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio lineal para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en función del pOH (Figura 2.6):

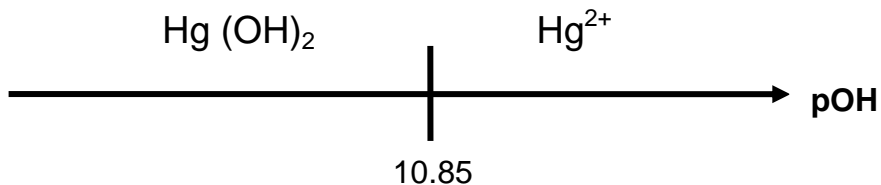
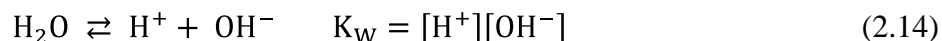


Figura 2.6 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en función del pOH

4) Ya que se tiene el Diagrama de Zonas de Predominio lineal para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en función del pOH, se puede obtener el Diagrama de Zonas de Predominio para este sistema en función del pH, para esto, es necesario involucrar el equilibrio de autoprotólisis del agua (ecuación 2.14).



Hay que recordar que el agua, como disolvente, se omite en la constante de equilibrio, entonces, el valor de K_W a 25°C es 1×10^{-14} .

Si se le aplica logaritmo a ambos lados de la expresión de K_W de la ecuación 2.14 se obtiene la ecuación 2.15:

$$\begin{aligned} K_W &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ \log K_W &= \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Si se aplica el menos logaritmo a la ecuación 2.15, finalmente se obtiene la ecuación 2.16.

$$\begin{aligned} -\log K_W &= -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] \\ 14 &= \text{pH} + \text{pOH} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Si se despeja pH de la ecuación 2.16, se obtiene la ecuación 2.17.

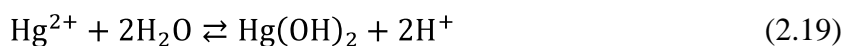
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (2.17)$$

Si se observa la figura 2.6, el valor de pOH en el cual se colocó al par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$ fue de 10.85, entonces, si se quiere saber el valor de pH en el cual se va a colocar a este par en la escala en función del pH se sustituye el valor de $\text{pOH}=10.85$ en la ecuación 2.17.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ \text{pH} &= 14 - 10.85 \\ \text{pH} &= 3.15 \end{aligned} \quad (2.18)$$

De acuerdo a la ecuación 2.18, el par $\text{Hg}(\text{OH})_2/\text{Hg}^{2+}$ se colocará en la escala en función del pH en el valor de $\text{pH}=3.15$, sin embargo, es importante mencionar que de acuerdo al equilibrio balanceado

con protón en lugar de OH, como se muestra en la ecuación 2.19, el donador conjugado en este caso será la especie Hg^{2+} y el receptor conjugado será la especie $\text{Hg}(\text{OH})_2$.



Esto se debe a que los iones metálicos tienen cargas positivas y cuando estos se disuelven en agua (que es un disolvente polar), se solvatan, por lo cual Hg^{2+} dona el protón de su esfera de solvatación y por esta razón la especie Hg^{2+} se convierte en el donador conjugado de H^+ . Entonces, la especie Hg^{2+} predominará a la izquierda de la frontera de predominio y la especie $\text{Hg}(\text{OH})_2$ predominará a la derecha como se muestra en la figura 2.7.

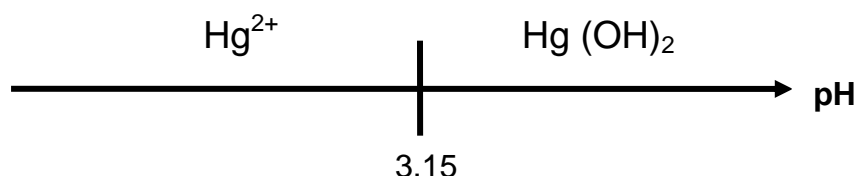


Figura 2.7 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en función del pH.

Si se desea construir directamente la escala en función del pH, se sugiere consultar el Apéndice 3.

EJERCICIOS PROPUESTOS No.14

Construir la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio lineal en función del pOH y del pH para los siguientes complejos metálicos con iones hidróxido. (Ringbom, 1979, pág.347 y 348)

| Ion metálico | $\log\beta_1$ | $\log\beta_2$ | $\log\beta_3$ | $\log\beta_4$ |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Ce^{4+} | 13.3 | 27.1 | ----- | ----- |
| Cr^{3+} | 10.2 | 18.3 | ----- | ----- |
| Ca^{2+} | 1.3 | ----- | ----- | ----- |
| Al^{3+} | ----- | ----- | ----- | 33.3 |
| Zn^{2+} | 4.4 | ----- | 14.4 | 15.5 |
| Cd^{2+} | 4.3 | 7.7 | 10.3 | 12.0 |

2.2 CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Fe(II) CON 1,10 FENANTROLINA (Ofen)

A continuación se resolverá un ejercicio en el cuál se explicará paso a paso la construcción de la escala de predicción de reacciones y del Diagrama de Zonas de Predominio lineal en función del pOfen para el sistema Fe²⁺/Ofen.

EJERCICIO RESUELTO No.13

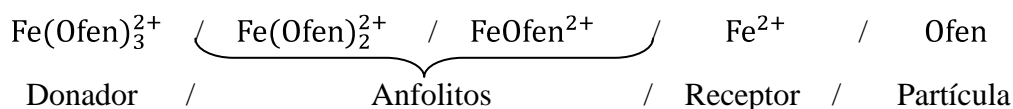
El ión Fe²⁺ forma complejos con 1,10-fenantrolina (Ofen), los valores reportados para estos complejos son:

$$\text{Fe}(\text{Ofen})_n^{2+} \quad \log \beta_1 = 5.9 \quad \log \beta_2 = 11.1 \quad \log \beta_3 = 21.3 \quad (\text{Ringbom, 1979, pág.356})$$

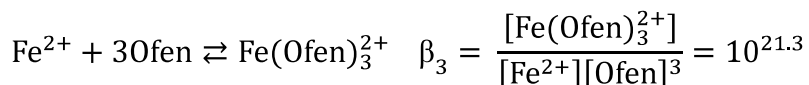
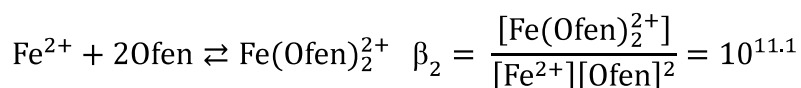
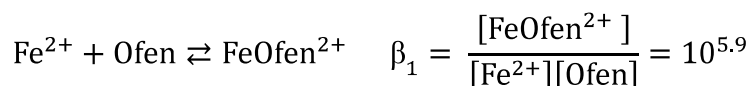
- 1) Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- 2) Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, los equilibrios de dismutación y los equilibrios de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.
- 3) Construir la escala de predicción de reacciones, simplificarla en caso de que sea necesario y construir el diagrama de zonas de predominio lineal en función del pOfen.

RESOLUCIÓN

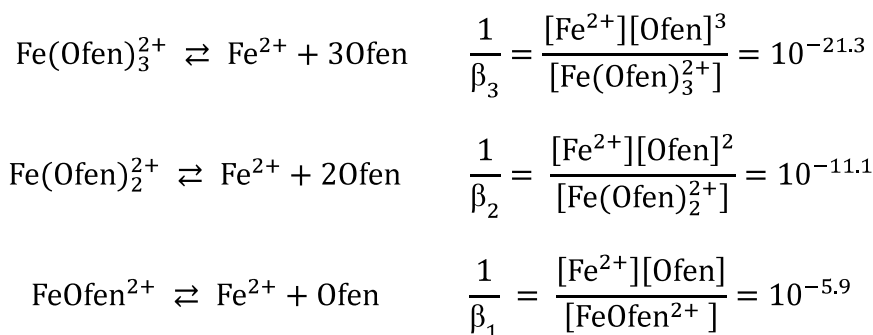
- 1) Las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot son las siguientes:



- 2) Equilibrios de formación global:



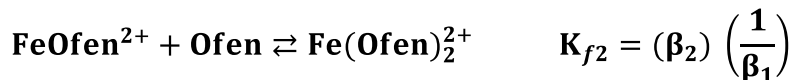
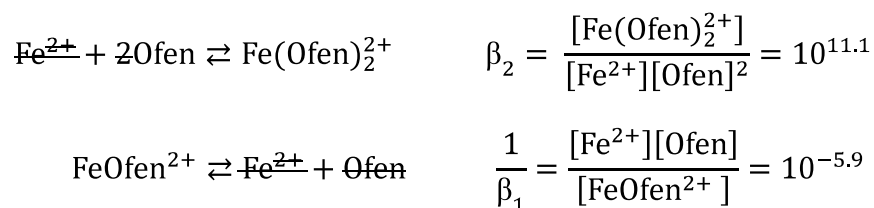
Al invertir los equilibrios de formación global, se obtienen los equilibrios de disociación global.



Como ya se estudio anteriormente, el primer equilibrio de formación global (β_1), corresponde al primer equilibrio de formación sucesiva (K_{f1}):

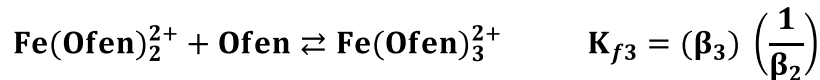
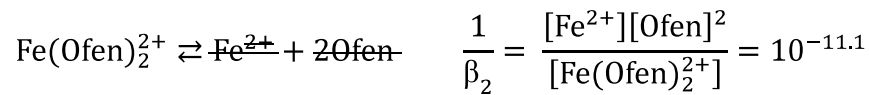


Para obtener el segundo y tercer equilibrio de formación sucesiva es necesario aplicar la ley de Hess:



$$K_{f2} = \frac{[\text{Fe(Ofen)}_2^{2+}][\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^2[\text{FeOfen}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe(Ofen)}_2^{2+}]}{[\text{Ofen}][\text{FeOfen}^{2+}]}$$

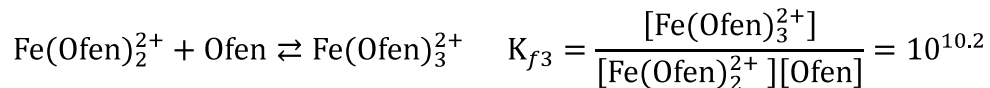
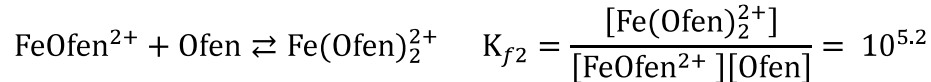
$$K_{f2} = (10^{11.1}) (10^{-5.9}) = 10^{5.2}$$



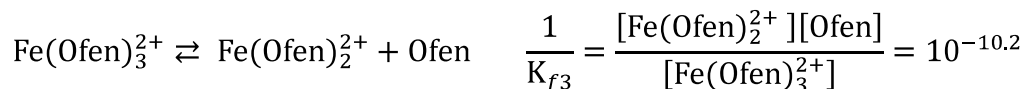
$$K_{f3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^3[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}$$

$$K_{f3} = (10^{21.3})(10^{-11.1}) = 10^{10.2}$$

Finalmente, se obtiene el conjunto de equilibrios de formación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio:

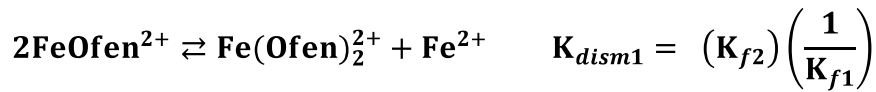


Al invertir el conjunto de equilibrios de formación sucesiva, se obtiene el conjunto de equilibrios de disociación sucesiva con sus respectivos valores de constante de equilibrio.



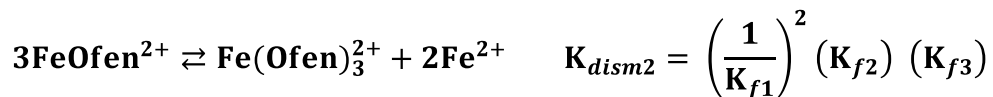
Para obtener los equilibrios de dismutación para cada anfolito también es necesario aplicar la ley de Hess como se muestra a continuación:

Para el anfolito FeOfen^{2+} existen dos equilibrios de dismutación:



$$K_{dism1} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}][\text{FeOfen}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]^2}$$

$$K_{dism1} = (10^{5.2})(10^{-5.9}) = 10^{-0.7}$$

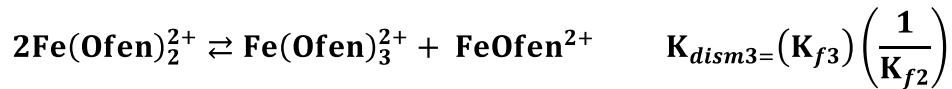


$$K_{dism2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{FeOfen}^{2+}][\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}]}$$

$$K_{dism2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]^3}$$

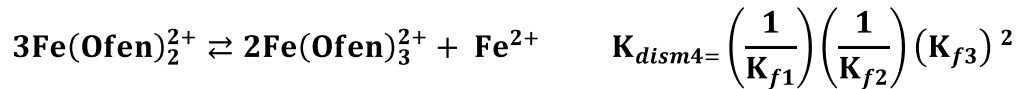
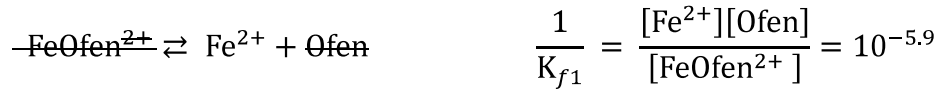
$$K_{dism2} = (10^{-5.9})^2 (10^{5.2})(10^{10.2}) = 10^{3.6}$$

Para el anfolito $\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ también existen dos equilibrios de dismutación:



$$K_{dism3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]^2}$$

$$K_{dism3} = (10^{10.2})(10^{-5.2}) = 10^{5.0}$$



$$K_{dism4} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}][\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}]}$$

$$K_{dism4} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]^3}$$

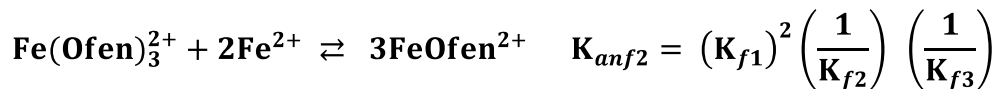
$$K_{dism4} = (10^{-5.9})(10^{-5.2})(10^{10.2})^2 = 10^{9.3}$$

Si se invierten los equilibrios de dismutación, se obtienen los equilibrios de anfolización.

Anfolito FeOfen^{2+}

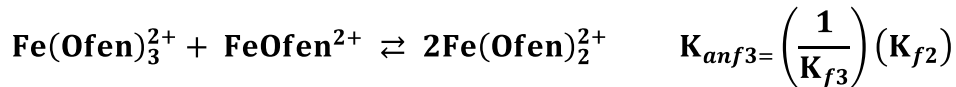


$$K_{anf1} = (10^{-5.2}) (10^{5.9}) = 10^{0.7}$$

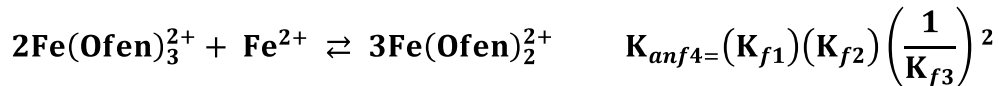


$$K_{anf2} = (10^{5.9})^2 (10^{-5.2})(10^{-10.2}) = 10^{-3.6}$$

Anfolito Fe(Ofen)_2^{2+}



$$K_{anf3} = (10^{-10.2})(10^{5.2}) = 10^{-5.0}$$

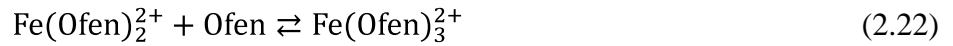
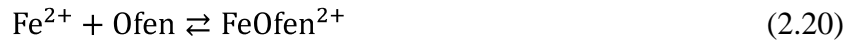


$$K_{anf4} = (10^{5.9})(10^{5.2})(10^{-10.2})^2 = 10^{-9.3}$$

Es importante mencionar que en este capítulo y en el capítulo 1 se utilizaron los equilibrios sucesivos en la ley de Hess para obtener los equilibrios de dismutación y anfolización. Sin embargo, este conjunto de equilibrios no es único, pues también es posible utilizar los equilibrios globales.

3) Como se ha venido estudiando, para construir la escala de predicción de reacciones y el diagrama de zonas de predominio lineal para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Ofen}$ es necesario tener los equilibrios sucesivos de formación o disociación y retomar el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot que se estudió en el capítulo 1. Entonces, de acuerdo al punto *c.1* del convenio, para colocar en la escala de predicción de reacciones a los pares $\text{FeOfen}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe(Ofen)}_2^{2+}/\text{FeOfen}^{2+}$ y

$\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ se ocupará el conjunto de equilibrios de formación sucesiva (ecuaciones 2.20, 2.21 y 2.22).



Los equilibrios de las ecuaciones 2.20, 2.21 y 2.22 tienen asociadas una constante de equilibrio (ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.25).

$$K_{f1} = \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]} = 10^{5.9} \quad (2.23)$$

$$K_{f2} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}]} = 10^{5.2} \quad (2.24)$$

$$K_{f3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}]} = 10^{10.2} \quad (2.25)$$

Despejando la concentración de la partícula $[\text{Ofen}]$ de las ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.25 se obtienen las ecuaciones 2.26, 2.27 y 2.28.

$$[\text{Ofen}] = \frac{1}{10^{5.9}} \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2.26)$$

$$[\text{Ofen}] = \frac{1}{10^{5.2}} \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]} \quad (2.27)$$

$$[\text{Ofen}] = \frac{1}{10^{10.2}} \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]} \quad (2.28)$$

Si se les aplica el logaritmo negativo a ambos lados de las ecuaciones 2.26, 2.27 y 2.28 se obtienen las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach (ecuaciones 2.29, 2.30 y 2.31).

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{Ofen}] &= -\log \frac{1}{10^{5.9}} - \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\
 -\log[\text{Ofen}] &= \log 10^{5.9} + \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]} \\
 \text{pOfen} &= 5.9 + \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]}
 \end{aligned}
 \tag{2.29}$$

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{Ofen}] &= -\log \frac{1}{10^{5.2}} - \log \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]} \\
 -\log[\text{Ofen}] &= \log 10^{5.2} + \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]} \\
 \text{pOfen} &= 5.2 + \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{Ofen}] &= -\log \frac{1}{10^{10.2}} - \log \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]} \\
 -\log[\text{Ofen}] &= \log 10^{10.2} + \log \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]} \\
 \text{pOfen} &= 10.2 + \log \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

Los pares donador / receptor conjugado se colocan en la escala de predicción de reacciones en el valor de pOfen correspondiente cuando sus concentraciones son iguales, como se muestra en la figura 2.8.

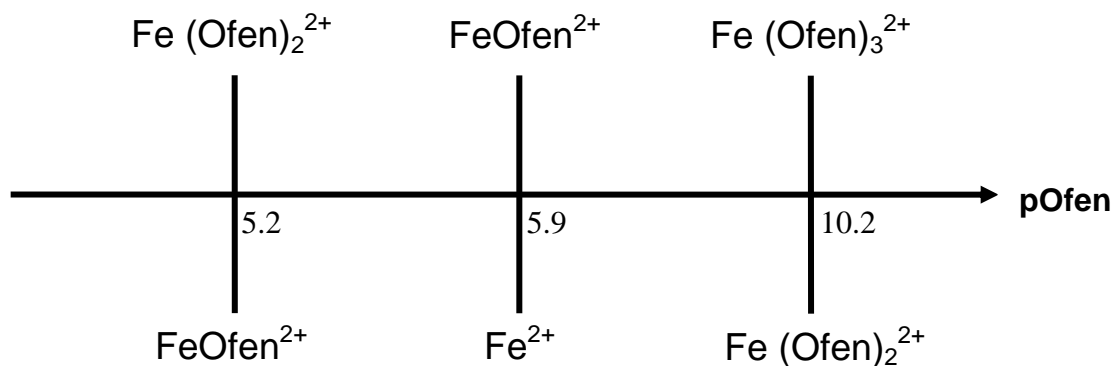
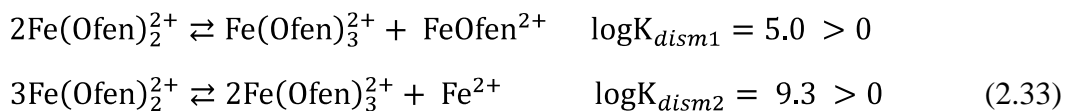
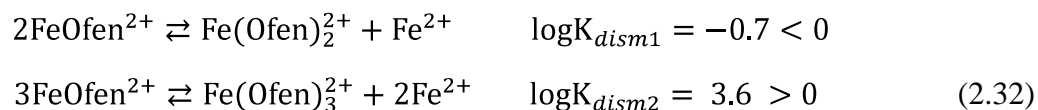


Figura 2.8 Colocación de los pares $Fe (Ofen)_2^{2+} / FeOfen^{2+}$, $FeOfen^{2+} / Fe^{2+}$ y $Fe (Ofen)_3^{2+} / Fe (Ofen)_2^{2+}$ en la escala de $pOfen$.

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, es necesario aplicar el punto *d* del convenio para analizar si existe algún anfolito con $\log K_{dism} > 0$. Para esto es necesario tener los equilibrios de dismutación de los anfolitos $FeOfen^{2+}$ y $Fe(Ofen)_2^{2+}$ como se muestra en las ecuaciones 2.32 y 2.33.



Como se mencionó en el capítulo 1, un anfolito no puede predominar en el sistema cuando al menos una de las constantes de sus equilibrios de dismutación es mayor o igual que la unidad ^(Rojas,1995).

De acuerdo a los equilibrios de dismutación del anfolito $Fe(Ofen)_2^{2+}$ (ecuaciones 2.33), este no podrá predominar en el sistema debido a que ambas constantes de dismutación son mayores a la unidad.

En lo que respecta al anfolito $FeOfen^{2+}$ tampoco podrá predominar en el sistema, esto se debe a que una de las constantes de sus equilibrios de dismutación es mayor a la unidad (ecuaciones 2.32).

Sin embargo, si se observa con cuidado la figura 2.9, se ve como están representados dos procesos de dismutación, el primero es del anfolito FeOfen^{2+} el cual está representado por la línea punteada, de acuerdo a las ecuaciones 2.32, el equilibrio que está representado en la escala es el que tiene estequiometría 2:1:1, como su $\log K_{dism} < 0$, se mantiene en la escala. El segundo proceso de dismutación que está representado en la escala es del anfolito $\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ el cual está representado por la línea continua, de acuerdo a las ecuaciones 2.33, el equilibrio que está representado es el que tiene estequiometría 2:1:1, como su $\log K_{dism} > 0$, el anfolito no puede predominar en el sistema (Rojas,1995).

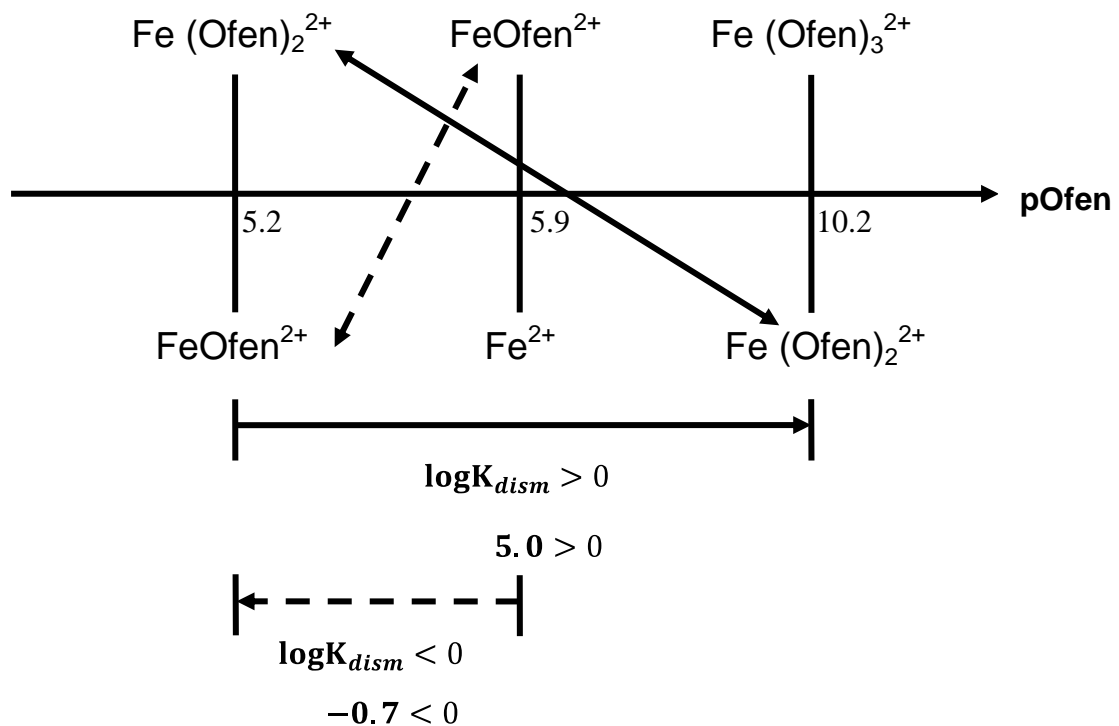
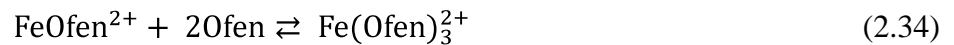


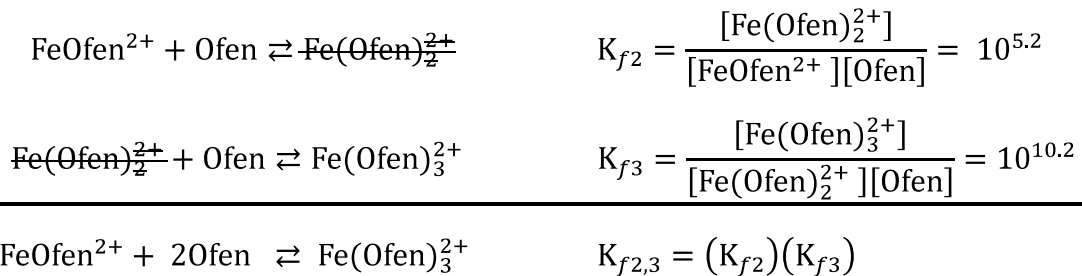
Figura 2.9 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfolitos $\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ y FeOfen^{2+} . La flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación del anfolito $\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ con $\log K_{dism} > 0$ y la flecha punteada con pendiente positiva señala el proceso de dismutación del anfolito FeOfen^{2+} con $\log K_{dism} < 0$.

Por lo tanto, es necesario aplicar el punto *e* del convenio para simplificar la escala. De acuerdo al punto *e.1* del convenio es necesario identificar al anfólito más inestable, con base en lo que se mencionó anteriormente el anfólito $\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ es el más inestable ya que su $\log K_{dism} > 0$, después se aplica el punto *e.2* del convenio el cual nos dice que los pares en donde se encuentra el anfólito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación.

Entonces, el nuevo par a colocar en la escala es $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} / \text{FeOfen}^{2+}$, el cual está representado por el equilibrio de la ecuación 2.34:



El equilibrio de la ecuación 2.34 tiene asociada una constante de equilibrio, la cual se obtiene aplicando la ley de Hess involucrando los equilibrios que sean necesarios para llegar al equilibrio deseado como se muestra a continuación:



$$K_{f2,3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}][\text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}][\text{Ofen}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}]^2}$$

$$K_{f2,3} = (10^{5.2})(10^{10.2}) = 10^{15.4}$$

Finalmente, la constante de equilibrio de la ecuación 2.34 es:

$$K_{f2,3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}][\text{Ofen}]^2} = 10^{15.4} \quad (2.35)$$

Para colocar en la escala el valor de pOfen para el par $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{FeOfen}^{2+}$, es necesario despejar pOfen:

$$\begin{aligned}
 -2 \log [\text{Ofen}] &= -\log \frac{1}{10^{15.4}} - \log \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOfen}^{2+}]} \\
 -2 \log [\text{Ofen}] &= \log 10^{15.4} + \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]} \\
 2\text{pOfen} &= 15.4 + \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]} \\
 \text{pOfen} &= \frac{1}{2} 15.4 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{FeOfen}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

Si las concentraciones de $[\text{FeOfen}^{2+}]$ y $[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]$ de la ecuación 2.36 son iguales, entonces $\text{pOfen} = \frac{1}{2} 15.4 = 7.7$ (Figura 2.10) y con esto queda demostrado porque el valor de pOfen en el cual se colocó al par $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{FeOfen}^{2+}$ es igual a $\text{pOfen} = \frac{1}{2} \log K_{f2,3}$.

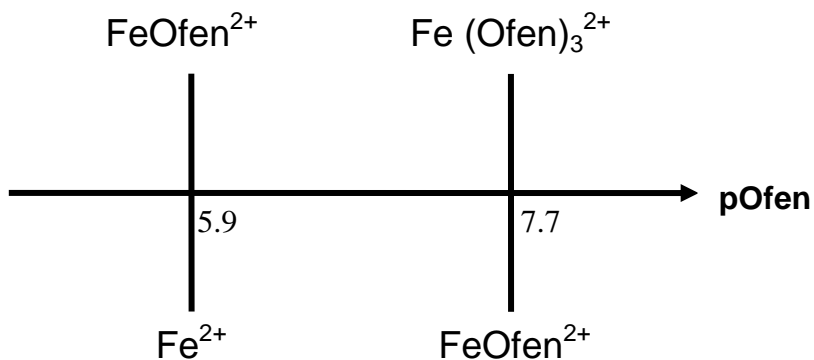


Figura 2.10 Asignación del valor de pOfen para el par $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{FeOfen}^{2+}$.

En la figura 2.11 se observa como el anfolito FeOfen^{2+} vuelve a quedar representado en la escala, sin embargo, es importante señalar que el equilibrio de dismutación que está representado es $\frac{3}{2}\text{FeOfen}^{2+} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ $\log K_{dism} = 1.8$. (2.37)

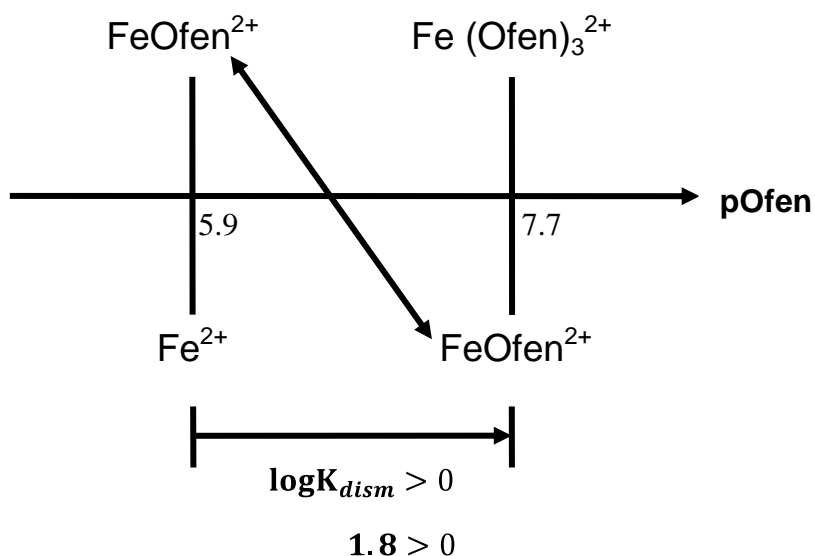


Figura 2.11 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfolito FeOfen^{2+} , la flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} > 0$.

Como se mencionó en el capítulo 1, en las escalas de predicción de reacciones solo se deben representar los equilibrios de dismutación con intercambio de una partícula. Por esta razón, el equilibrio de dismutación del anfolito FeOfen^{2+} con estequiometría 3:1:2 (ecuaciones 2.32) se divide entre dos para dar origen al equilibrio de dismutación de la ecuación 2.37 el cual quedó representado en la escala (Figura 2.11). Como el $\log K_{dism} > 0$, el anfolito no puede predominar en el sistema y es necesario realizar una segunda simplificación de la escala, por lo tanto, se aplica el punto e.2 del convenio, los pares en donde se encuentra el anfolito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación como se muestra en la figura 2.12.

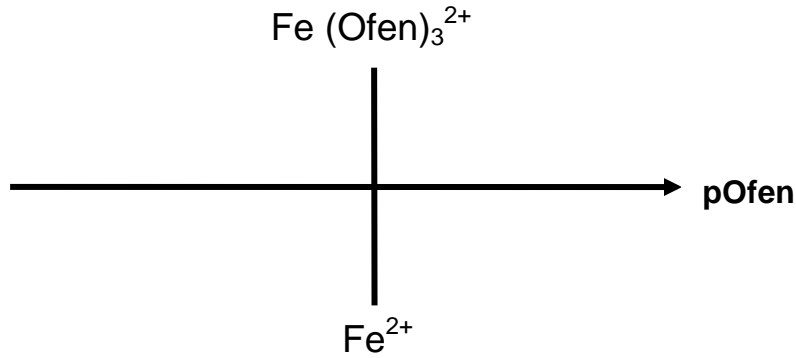


Figura 2.12 Colocación del par $Fe(Ofen)_3^{2+} / Fe^{2+}$ en la escala de $pOfen$, este par involucra los productos del equilibrio de dismutación del anfolito $FeOfen^{2+}$.

Si se observa la figura 2.12, el nuevo par representado en la escala es el tercer equilibrio de formación global del sistema $Fe^{2+}/Ofen$ (ecuación 2.38):



El equilibrio de la ecuación 2.38 tiene asociada una constante de equilibrio (ecuación 2.39).

$$\beta_3 = \frac{[Fe(Ofen)_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][Ofen]^3} = 10^{21.3} \quad (2.39)$$

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, el nuevo par $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe^{2+}$ quedará colocado en $pOfen = \frac{1}{3} \log \beta_3$, como se muestra en la figura 2.13.

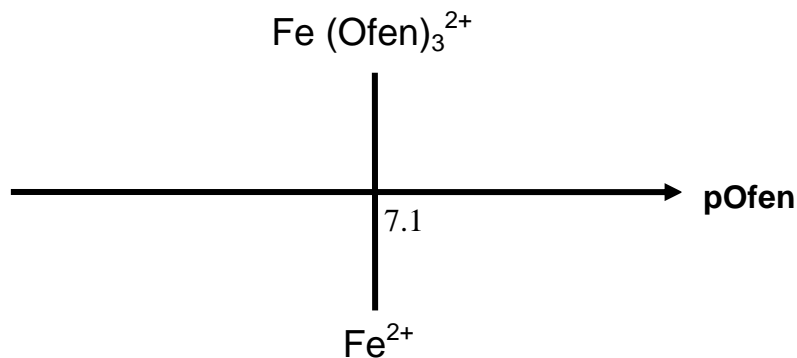


Figura 2.13 Asignación del valor de $pOfen$ para el par $Fe(Ofen)_3^{2+}/Fe^{2+}$.

Después de colocar el valor de pOfen en la escala para el par $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, el donador conjugado predomina a la izquierda de la frontera de predominio y el receptor conjugado predomina a la derecha como se muestra en la figura 2.14.

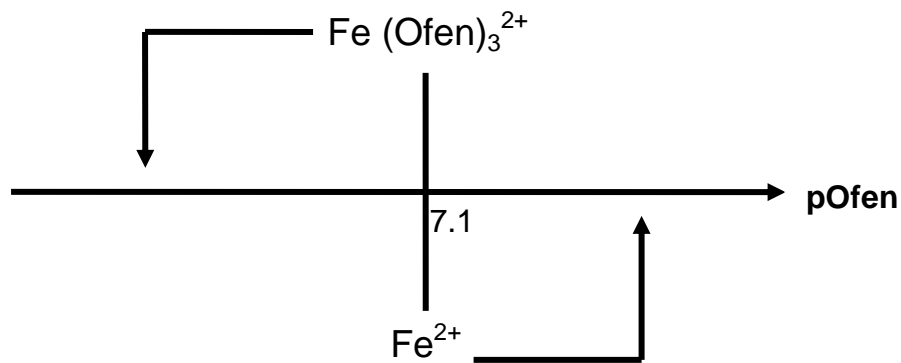


Figura 2.14 Asignación de zonas de predominio para las especies $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}/\text{Fe}^{2+}$.

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Ofen}$ (Figura 2.15)

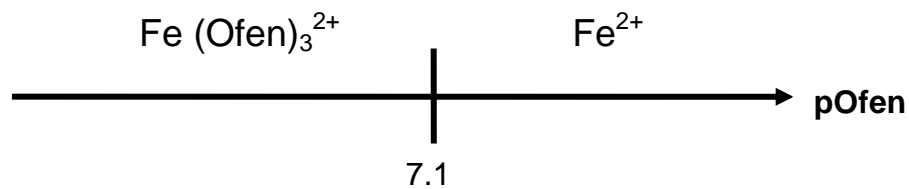


Figura 2.15 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Ofen}$ en función del pOfen.

EJERCICIO PROPUESTO No.15

El ión Fe^{2+} forma complejos con 2, 2'- bipyridilo (Z), los valores reportados para estos complejos son:

$$\text{Fe (Z)}_n^{2+} \quad \log \beta_1 = 4.4 \quad \log \beta_2 = 8.0 \quad \log \beta_3 = 17.6 \quad (\text{Ringbom, 1979, pág.356})$$

- Dar nombre a cada una de las especies presentes en el sistema, de acuerdo al método de Charlot.
- Escribir los conjuntos de equilibrios de formación global, disociación global, formación sucesiva, disociación sucesiva, los equilibrios de dismutación y los equilibrios de anfolización, bien balanceados, con los valores de sus constantes de equilibrio.
- Construir la escala de predicción de reacciones, simplificarla en caso de que sea necesario y construir el diagrama de zonas de predominio lineal en función del pZ.

2.3 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Fe(II)-Ofen-H₂O EN EL ESPACIO pOfen'/pH

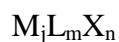
En el capítulo 1, así como en los temas 2.1 y 2.2 se ha estudiado la construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio para sistemas de dos componentes (M-L). Es importante mencionar que en sistemas de dos componentes, la representación del diagrama de zonas de predominio es lineal, pues depende de la concentración de una sola partícula. Sin embargo, para un sistema de tres componentes las especies de M dependen de la concentración de dos partículas (L y X) por lo que se requiere de una representación bidimensional para la representación del diagrama de zonas de predominio de las diferentes especies de M como función de pL y pX.

Se ha seleccionado el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O ya que permite presentar la metodología utilizada para construir diagramas de zonas de predominio (considerando tres componentes), desarrollando paso a paso las etapas que deben seguirse para obtenerlo ^(Trejo,1993).

2.3.1 DEFINICIÓN DE SISTEMA DE TRES COMPONENTES

Antes de comenzar la construcción del diagrama de zonas de predominio bidimensional para el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O, es necesario definir sistema de tres componentes.

Un sistema de tres componentes es aquel que está formado por las especies M, L y X como se muestra a continuación ^(Becerril, 2002):



Donde:

- La especie M es un catión metálico y se denomina receptor.
- Generalmente, la especie L es un ligando mono-, bi- o polidentado, capaz de unirse con M.
- Generalmente, la especie X es un ligando monodentado, capaz de formar complejos tanto con M como con L, aunque pudiera formar complejos con tan solo uno de ellos. En la mayoría de los casos, la especie X se identifica con el agua, por lo que puede tratarse de un protón o de un hidroxilo.
- Una especie que contiene tanto a M, L y X se denomina complejo mixto o ternario.

Por ejemplo, suponga que tiene al sistema de dos componentes Fe(II)-Ofen (Figura 2.16).

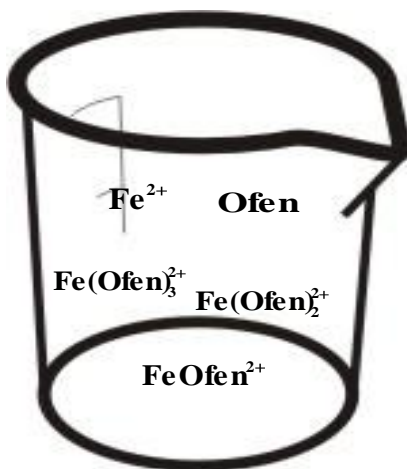


Figura 2.16 .Representación de los componentes y especies del sistema Fe(II)-Ofen.

Si a este sistema se le introduce otro componente, que en este caso es el propio disolvente (H_2O), este interaccionará con las diferentes especies del sistema originando a los componentes y especies del sistema Fe(II)-Ofen- H_2O (figura 2.17).

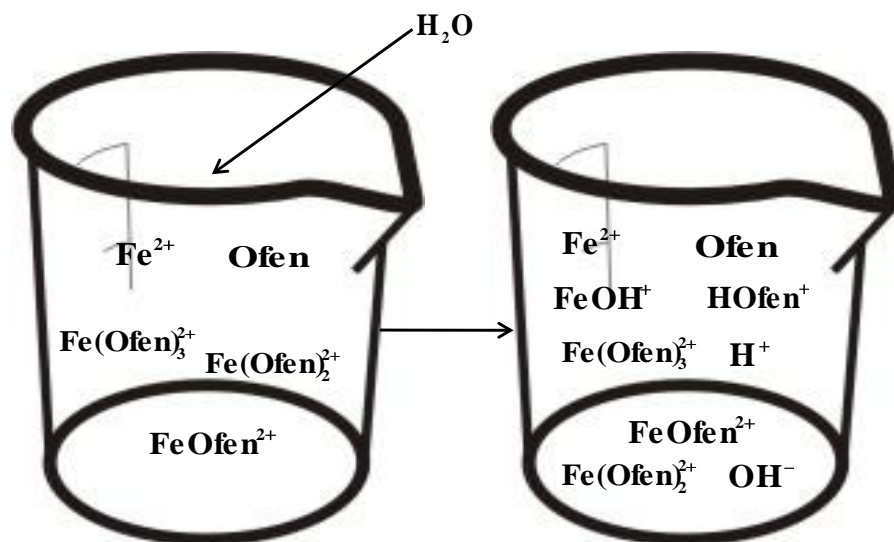


Figura 2.17 .Representación del sistema de tres componentes Fe(II)-Ofen-H₂O.

Entonces, para el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O, la especie M será Fe²⁺, la especie L será Ofen porque es un ligando capaz de unirse con Fe²⁺ y la especie X es el agua (H₂O), donde el H⁺ y el OH⁻ son capaces de formar complejos con Fe²⁺ y Ofen.

En los sistemas de tres componentes, el número de especies químicas distintas que pueden generarse es grande por lo que el tratamiento matemático del sistema es más complejo. Los conceptos de amortiguamiento químico y especie generalizada son importantes para el tratamiento matemático de los sistemas de tres componentes.

2.3.2 DEFINICIÓN DE AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO Y ESPECIE GENERALIZADA

Se denomina **amortiguamiento químico** a la introducción de una restricción sobre la concentración de una o varias especies químicas ^(Rojas ,1991), de manera que la concentración de la especie se mantenga constante a lo largo de un proceso químico, esto se logra mediante la introducción de soluciones amortiguadoras, también llamadas soluciones tampón, soluciones reguladoras o simplemente buffer. Estas soluciones amortiguadoras generalmente contienen especies químicas conjugadas, que al reaccionar entre sí intercambian a la especie amortiguada ^(Becerril, 2002).

Entonces, si se tiene un sistema de tres componentes (M, L, X) y se imponen condiciones de amortiguamiento sobre la concentración de uno de ellos, X por ejemplo, el tratamiento matemático del sistema se reduce al de un sistema de dos componentes (M-L). Introducir un amortiguamiento sobre la concentración de la especie X significa que por algún medio químico, se garantiza que la concentración de la misma no variará de manera relevante dentro del sistema estudiado, por lo tanto, se dice que el componente X ha quedado amortiguado en el sistema ^(Becerril, 2002).

Una vez que se tiene el amortiguamiento químico de la especie X en el sistema, es posible introducir el concepto de **especie generalizada** la cual se define como una especie química hipotética que existe en un sistema químico desde el momento en que se impone una condición de amortiguamiento en algún componente. Esta especie hipotética representa a todas las especies químicas simples del sistema que tienen la misma estequiometría en cuanto a sus componentes no amortiguados, y que difieren únicamente en las estequiometrías del o los componentes amortiguados en el sistema. Por ejemplo, en un sistema de tres componentes, M, L, X, amortiguado en X, se define una especie generalizada M', como la especie que agrupara a todas las especies químicas simples que contiene a M y a X (el componente amortiguado). Así, las especies químicas simples (MX_n, MX_{n-1}, MX_{n-2}....., MX, M) quedan representadas mediante la especie generalizada de primer orden M'. Se llama de primer orden porque involucra el amortiguamiento de un componente químico, X en este caso, el cual no se escribe de manera explícita.

El orden o número de amortiguamientos implícitos en una especie generalizada se indica mediante tildes o primas que se colocan en la parte superior derecha de la especie.

De la misma manera se debe definir una especie generalizada de primer orden L', esta especie incluirá a todas las especies químicas simples que corresponden a la forma (LX_n, LX_{n-1}, LX_{n-2}....., LX, L). También se define a la especie generalizada ML' como una especie que agrupa, contiene, o representa a todas las especies presentes en el sistema con estequiometría 1:1 en M y L, independientemente de su estequiometría en X. Así, las especies ML, MLX, MLX₂...MLX_n quedan representadas mediante la especie generalizada de primer orden ML' ^(Becerril, 2002).

2.3.3 INFORMACIÓN NECESARIA PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Fe(II)-Ofen-H₂O

Después de definir el concepto de amortiguamiento químico y especie generalizada, se debe buscar y seleccionar la información reportada en la literatura en base a las interacciones que existan entre los componentes del sistema Fe(II)-Ofen-H₂O (tabla 2.1).

Tabla 2.1 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O (pág.347 y 356)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|------------------------|---|--------------------|
| Fe(II)-OH ⁻ | $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^+$ | $\log\beta_1=4.5$ |
| H ⁺ -Ofen | $\text{HOfen}^+ \rightleftharpoons \text{Ofen} + \text{H}^+$ | $\text{pK}_a=4.96$ |
| Fe ²⁺ -Ofen | $\text{Fe}^{2+} + \text{Ofen} \rightleftharpoons \text{FeOfen}^{2+}$ | $\log\beta_1=5.9$ |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ofen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Ofen})_2^{2+}$ | $\log\beta_2=11.1$ |
| | $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{Ofen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}$ | $\log\beta_3=21.3$ |

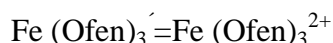
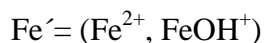
2.3.4 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS PARA EL SISTEMA Fe(II)-Ofen-H₂O

En base a la información de la literatura y a la figura 2.17, las especies que están presentes en el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O son:



Sin embargo, como se estudió en el apartado 2.2, los anfolitos FeOfen²⁺ y Fe (Ofen)₂²⁺ son especies que no pueden predominar y por lo tanto no serán consideradas de ahora en adelante.

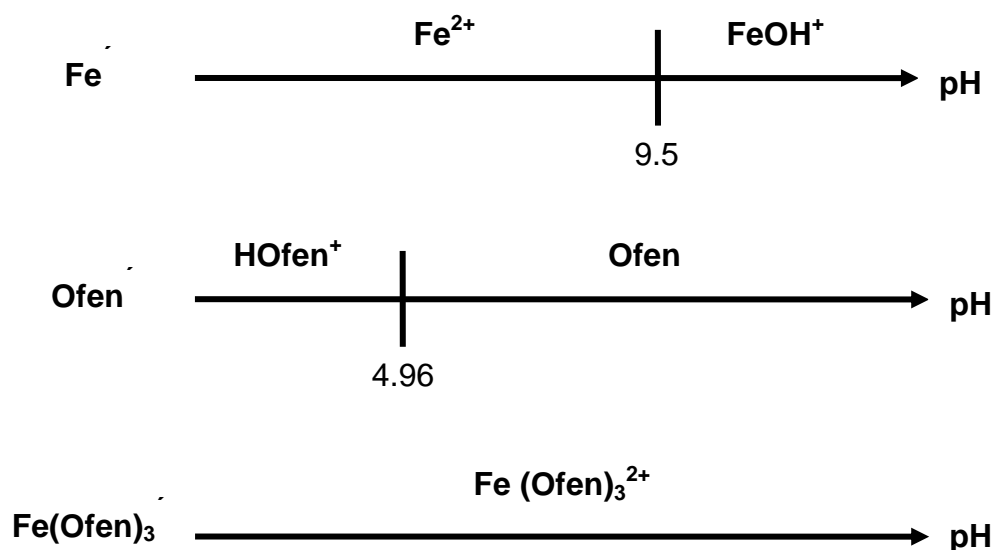
Si en este sistema se impone una condición de amortiguamiento sobre el pH, los componentes amortiguados son H⁺ y OH⁻, por lo tanto, es posible definir las especies generalizadas para el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O como se muestra a continuación:



Las nuevas especies generalizadas agrupan a las especies químicas simples que tienen la misma estequiometría con respecto a los componentes no amortiguados, y llevan una coma o prima (´) en la parte superior derecha para indicar que contienen de manera implícita la información de un componente amortiguado. Cada una de las especies generalizadas anteriores es una abstracción conceptual que permite simplificar la descripción del sistema químico, pues permiten estudiar al sistema de tres componentes Fe(II)-Ofen-H₂O, como si fuese un sistema de sólo dos componentes: Fe´-Ofen´ (Becerril, 2002).

2.3.5 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO LINEALES PARA CADA UNA DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS

Ya que se tienen las especies generalizadas, con los datos de la Tabla 2.1 se debe construir un diagrama de zonas de predominio lineal en función de la partícula amortiguada para las especies generalizadas Fe´, Ofen´ y Fe(Ofen)₃´ como se muestra a continuación:



2.3.6 PLANTEAMIENTO DEL EQUILIBRIO GENERALIZADO, EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LA TRAYECTORIA $p\text{Ofen}'=f(\text{pH})$.

Para continuar con la construcción del diagrama, es necesario plantear un **equilibrio generalizado**. Un equilibrio generalizado se va a definir como aquel equilibrio que relaciona exclusivamente especies generalizadas bajo condiciones de amortiguamiento en X ^(Rojas ,1991). El equilibrio generalizado va a tener una constante asociada la cual es una **constante condicional** que depende de la concentración de los componentes amortiguados en el sistema ^(Becerril, 2002). Por lo tanto, el equilibrio de la ecuación 2.40 es el equilibrio generalizado que se obtiene a partir de las especies generalizadas Fe' , Ofen' y FeOfen_3' .

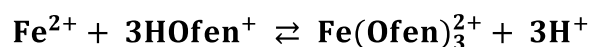


Si se despeja $[\text{Ofen}']^3$ de la ley de acción de masas del equilibrio de la ecuación 2.40 se tiene que el $p\text{Ofen}' = \frac{1}{3} \log K_f'$ cuando las concentraciones de $[\text{Fe}(\text{Ofen}')_3]$ y $[\text{Fe}']$ son iguales.

Si el equilibrio generalizado de la ecuación 2.40 se reescribe utilizando especies representativas a diferentes valores de pH, a estos equilibrios se les llama **equilibrios representativos**, por lo tanto, en base a los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas Fe' , Ofen' , FeOfen_3' y al equilibrio generalizado de la ecuación 2.40 se tendrán 3 equilibrios representativos que serán válidos dentro de diferentes intervalos de pH de acuerdo a las escalas mostradas anteriormente y cada uno de estos tendrá asociada una constante de equilibrio condicional.

Por lo tanto, el primer equilibrio representativo es el que se encuentra a valores de $\text{pH} \leq 4.6$ como se muestra a continuación:

Si pH ≤ 4.6



$$\text{Fe}^{2+} + 3\text{Ofen} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} \quad \beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^3} = 10^{21.3}$$

$$3\text{HOfen}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ofen} + 3\text{H}^+ \quad (\text{K}_{a1})^3 = \frac{[\text{Ofen}]^3[\text{H}^+]^3}{[\text{HOfen}^+]^3} = (10^{-4.96})^3$$

$$\text{Fe}^{2+} + 3\text{HOfen}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} + 3\text{H}^+ \quad K_f = (\beta_3)(\text{K}_{a1})^3$$

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{Ofen}]^3[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^3[\text{HOfen}^+]^3} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HOfen}^+]^3}$$

$$K_f = (10^{21.3})(10^{-4.96})^3 = 10^{6.42}$$

En los equilibrios representativos el componente amortiguado sí se escribe, por lo que al plantear la ley de acción de masas correspondiente queda especificada la dependencia que tiene la constante con respecto al componente amortiguado. Para obtener la constante condicional del equilibrio, se pasa la concentración del componente amortiguado del lado de la constante.

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HOfen}^+]^3}$$

$$K_f' = \frac{K_f}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\log K_f' = \log K_f - 3 \log[\text{H}^+]$$

$$\log K_f' = \log K_f + 3\text{pH}$$

$$\log K_f' = 6.42 + 3\text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 4.96 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \log K_f' \\ 6.42 \\ 21.3 \end{array}$$

Como se menciono anteriormente, el $\text{pOfen}' = \frac{1}{3} \log K_f'$

$$\text{pOfen}' = \frac{1}{3} \log K_f' = \frac{6.42 + 3\text{pH}}{3} = 2.14 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 4.96 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pOfen}' \\ 2.14 \\ 7.1 \end{array}$$

Al evaluar $p\text{Ofen}'$ para los valores límites del intervalo que son $\text{pH}=0$ y $\text{pH}=4.96$ se obtienen los valores de $p\text{Ofen}'$ como función del pH , este intervalo se grafica sobre un espacio bidimensional, donde el eje de las abscisas representa la variable independiente que generalmente es la partícula amortiguada, en este caso es el pH , y el eje de las ordenadas representa la variable dependiente, que es el $p\text{Ofen}'$ del sistema como se muestra en la figura 2.18. Un espacio bidimensional con estas características es comúnmente identificado como **espacio $p\text{Ofen}'/\text{pH}$** .

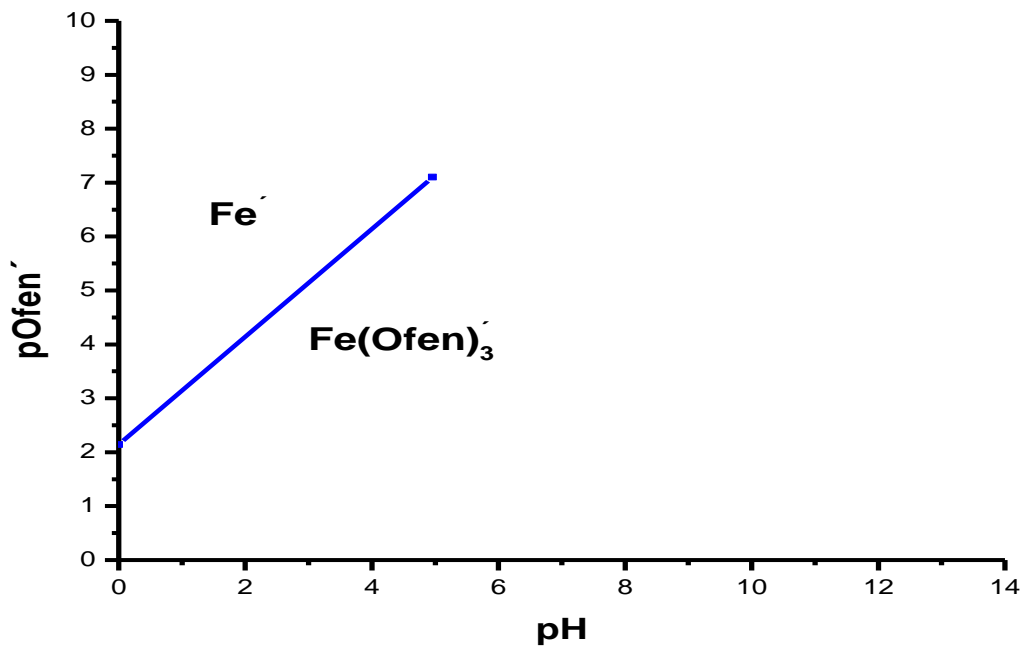
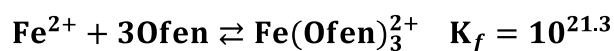


Figura 2.18. Primer intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema $\text{Fe(II)-Ofen-H}_2\text{O}$.

El donador conjugado del equilibrio generalizado ($\text{Fe(Ofen)}_3'$) se coloca por debajo de la trayectoria, mientras que el receptor conjugado (Fe') se coloca por arriba de la misma como se observa en la figura 2.18.

El segundo equilibrio representativo es el que se encuentra a valores de $4.96 \leq \text{pH} \leq 9.5$ como se muestra a continuación:

Si $4.96 \leq \text{pH} \leq 9.5$



$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^3}$$

$$K'_f = K_f$$

$$\log K'_f = \log K_f$$

$$\log K'_f = 21.3$$

$$\text{pOfen}' = \frac{1}{3} \log K'_f = 7.1 \quad \left| \begin{array}{cc} \text{pH} & \text{pOfen}' \\ 4.96 & , \quad 7.1 \\ 9.5 & , \quad 7.1 \end{array} \right.$$

Se observa que en el intervalo de $4.96 \leq \text{pH} \leq 9.5$ el pOfen' no depende del pH , por lo tanto, al evaluar pOfen' para cualquier valor de pH comprendido en este intervalo, se obtendrá el mismo valor de pOfen' . Ya que se calculó el segundo intervalo se debe verificar que exista una continuidad con el primero, en caso de suceder lo contrario, significa que hay un problema al momento de aplicar la ley de Hess en la obtención de la K'_f de cada equilibrio representativo y es necesario revisarla para corregir el error, este intervalo se grafica sobre el mismo espacio bidimensional como se muestra en la figura 2.19.

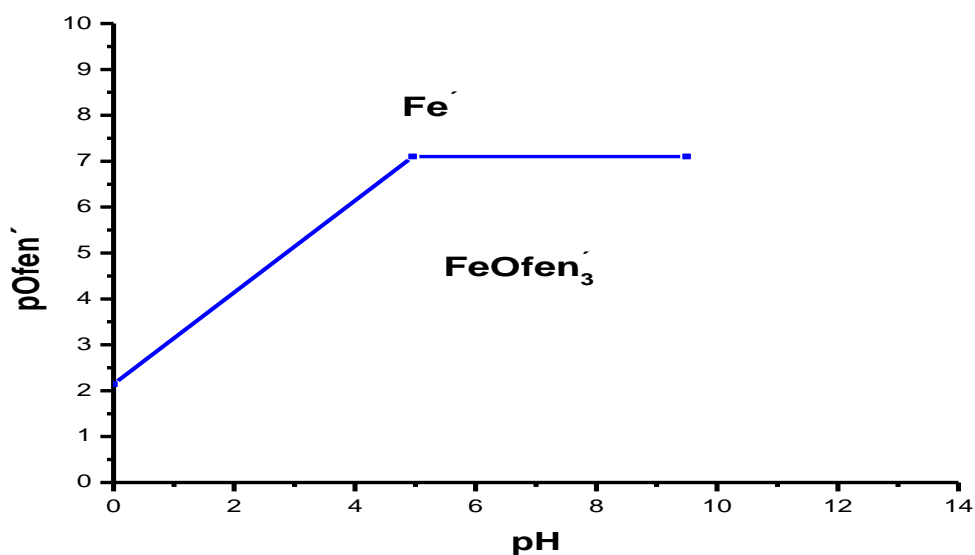
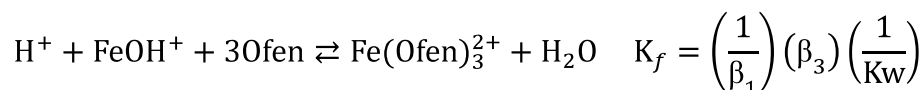
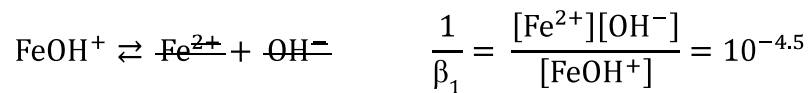
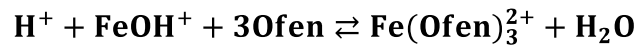


Figura 2.19 Segundo intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema $\text{Fe}(\text{II})\text{-Ofen-H}_2\text{O}$

El tercer equilibrio representativo es el que se encuentra a valores de pH ≥ 9.5 :

Si pH ≥ 9.5



$$K_f = (10^{-4.5})(10^{21.3})(10^{14}) = 10^{30.8}$$

$$K_f = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-][\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOH}^+][\text{Fe}^{2+}][\text{Ofen}]^3[\text{OH}^-][\text{H}^+]}$$

$$\uparrow K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}]}{[\text{FeOH}^+][\text{Ofen}]^3[\text{H}^+]}$$

$$K_f' = K_f[\text{H}^+]$$

$$\log K_f' = \log K_f + \log[\text{H}^+]$$

$$\log K_f' = \log K_f - \text{pH}$$

$$\log K_f' = 30.8 - \text{pH} \quad \left| \begin{array}{cc} \text{pH} & \text{pOfen}' \\ 9.5 & , \quad 21.3 \\ 14 & , \quad 16.8 \end{array} \right.$$

$$\text{pOfen}' = \frac{1}{3} \log K_f' = \frac{30.8 - \text{pH}}{3} = 10.26 - \frac{1}{3} \text{pH} \quad \left| \begin{array}{cc} \text{pH} & \text{pOfen}' \\ 9.5 & , \quad 7.1 \\ 14 & , \quad 5.6 \end{array} \right.$$

Al evaluar $p\text{Ofen}'$ para los valores de $\text{pH}=9.5$ y $\text{pH}=14$ se obtienen los valores de $p\text{Ofen}'$ para los límites del intervalo, este intervalo se grafica sobre el mismo espacio bidimensional y se verifica que exista una continuidad con el segundo intervalo (Figura 2.20).

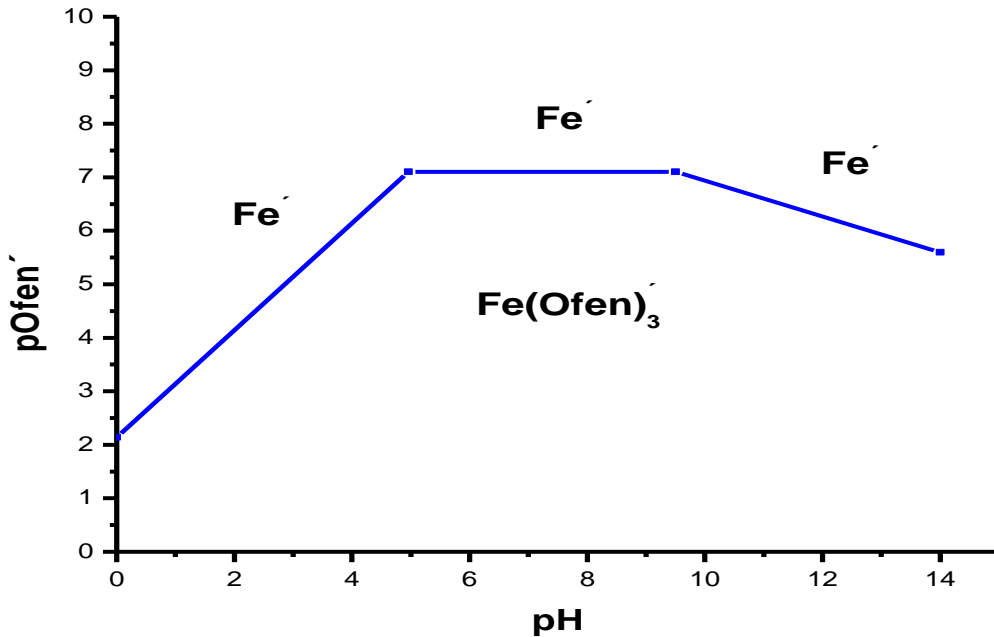


Figura 2.20 Tercer intervalo de la trayectoria para el Diagrama de Zonas de Predominio del sistema $\text{Fe(II)-Ofen-H}_2\text{O}$.

Después de que se graficaron los tres intervalos, la trayectoria del diagrama está terminada; ahora solo falta sustituir las especies generalizadas por las especies representativas que están presentes en el sistema como se muestra en la figura 2.21. Debe recordarse que cada uno de los intervalos representa el valor de $p\text{Ofen}'$ al que coexisten en concentraciones idénticas las especies relacionadas por el equilibrio que dio origen al intervalo.

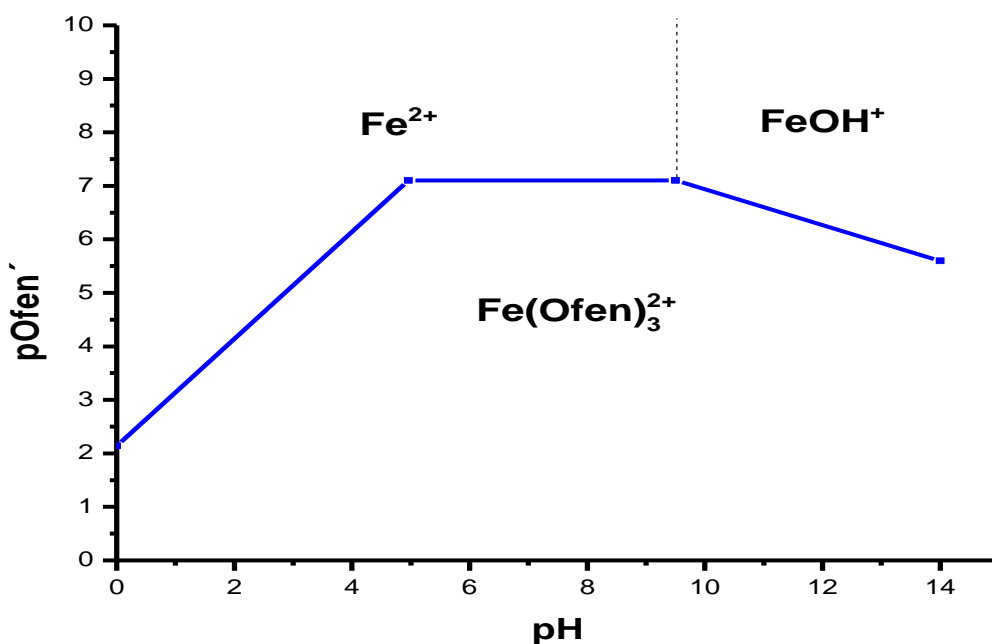


Figura 2.21 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Fe(II)-Ofen-H₂O en el espacio pOfen' / pH

Es importante mencionar que estos diagramas son las herramientas que se utilizan para estudiar y describir cualitativa y cuantitativamente los sistemas químicos en solución, por lo tanto, son una representación gráfica de las fronteras de predominio entre las distintas especies químicas simples que integran el sistema químico estudiado. Dichas fronteras de predominio son en realidad funciones matemáticas que describen trayectorias continuas o interconectadas, y que son trazadas en un espacio multidimensional (Becerril, 2002).

La información que se puede obtener a partir del Diagrama de Zonas de Predominio de la figura 2.21 es muy útil puesto que ayuda a elegir el intervalo de pH más adecuado para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) en una disolución utilizando 1,10-fenantrolina. Como se puede observar en la figura 2.21, en un intervalo de pH de 4.96 a 9.5 se tiene el máximo valor de la constante de formación condicional del complejo Fe(Ofen)₃²⁺, por lo que se espera que sea la zona de mayor cuantitatividad para la formación de este complejo. Para estudiar con mayor detalle la valoración de Fe(II) con 1,10-fenantrolina, se sugiere consultar el libro “Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico” (Trejo, 1993).

EJERCICIO PROPUESTO No.16

Construir el diagrama de zonas de predominio para el sistema Fe(II)-2, 2'-bipiridilo-H₂O en el espacio pZ'/pH.

Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Fe(II)-2, 2'-bipiridilo-H₂O. (pág.347 y 356)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|------------------------|---|--------------------|
| Fe(II)-OH ⁻ | $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^+$ | $\log\beta_1=4.5$ |
| H-Z ⁺ | $\text{HZ}^+ \rightleftharpoons \text{Z} + \text{H}^+$ | pKa=4.44 |
| Fe ²⁺ -Z | $\text{Fe}^{2+} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{FeZ}^{2+}$ | $\log\beta_1=4.4$ |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Z} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Z})_2^{2+}$ | $\log\beta_2=8.0$ |
| | $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{Z} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Z})_3^{2+}$ | $\log\beta_3=17.6$ |

2.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Cu(II)-EDTA-H₂O EN EL ESPACIO pY'/pH

Las reacciones de formación de complejos se utilizan mucho en química analítica, la aplicación clásica es la valoración complejométrica. En ella, un ion metálico reacciona con un ligando apropiado para formar un complejo y el punto de equivalencia se determina mediante un indicador o un método instrumental adecuado (Harris, 2001).

En la gran mayoría de las titulaciones complejométricas se utiliza como titulante al EDTA (Y⁴⁻). Este fue introducido por G. Schwarzenbach porque es un compuesto que forma complejos fuertes 1:1, estables y solubles en agua con un gran número de iones metálicos y es el agente quelante más ampliamente usado en química analítica. Con él se pueden determinar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, ya sea por medio de una valoración directa o una secuencia indirecta de reacciones (Harris, 2001).

En el tema anterior se presentó la metodología utilizada para la construcción del Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema de tres componentes Fe(II)-Ofen-H₂O representándolo en un espacio bidimensional pOfen'/pH.

En este tema se ha seleccionado al sistema de tres componentes Cu(II)-EDTA-H₂O con la finalidad de reafirmar la metodología que se utiliza para la construcción de un Diagrama de Zonas de Predominio en un espacio bidimensional.

Por ejemplo, suponga que tiene al sistema de dos componentes Cu(II)-EDTA (Figura 2.22).

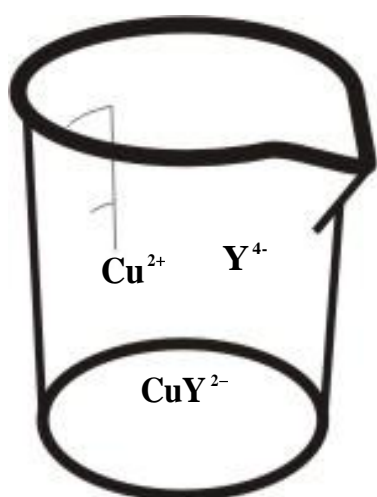


Figura 2.22 .Representación de los componentes y especies del sistema Cu(II)-EDTA.

Si a este sistema se le introduce otro componente, que en este caso es el propio disolvente (H₂O), este interactuará con las diferentes especies del sistema originando a los componentes y especies del sistema Cu(II)-EDTA-H₂O (figura 2.23).

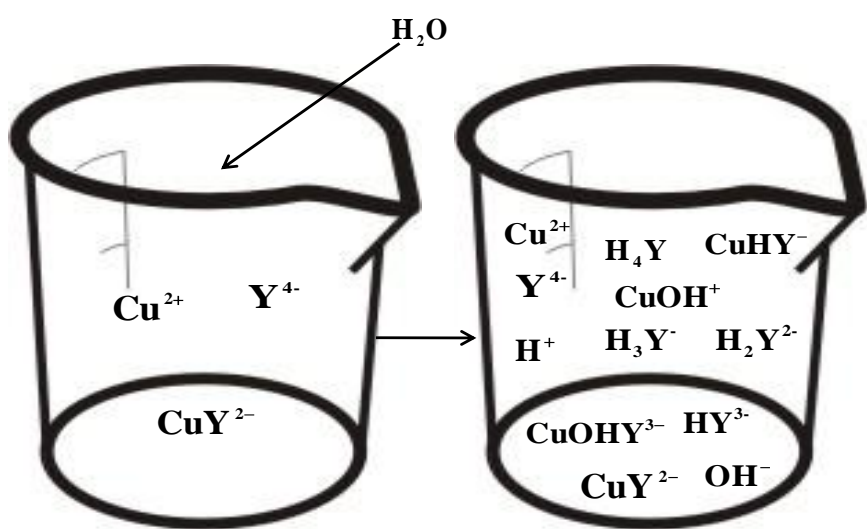


Figura 2.23 .Representación del sistema de tres componentes Cu(II)-EDTA-H₂O.

Por lo tanto, si se retoma el concepto de sistema de tres componentes que se mencionó en el subtema 2.3.1, para el sistema Cu(II)-EDTA-H₂O la especie M será Cu²⁺ porque es un catión metálico, la especie L será el EDTA (Y⁴⁻) porque es un ligando capaz de unirse con Cu²⁺ y la especie X es el agua (H₂O) ya que el H⁺ y el OH⁻ son capaces de formar complejos tanto con Cu²⁺ como con EDTA.

2.4.1 INFORMACIÓN NECESARIA PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Cu(II)-EDTA-H₂O

Para comenzar a construir el Diagrama de Zonas de Predominio bidimensional para este sistema se debe buscar y seleccionar la información reportada en la literatura en base a las interacciones que existan entre los componentes del sistema Cu(II)-EDTA-H₂O (tabla 2.2).

Tabla 2.2 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Cu(II)-EDTA-H₂O. (pág.347, 387)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|-----------------------------------|---|---|
| Cu(II)-OH ⁻ | $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{CuOH}^{+}$ | $\log\beta_1=6.0$ |
| H ⁺ -Y ⁴⁻ | $\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^{-} + \text{H}^{+}$ $\text{H}_3\text{Y}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}^{+}$ $\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{HY}^{3-} + \text{H}^{+}$ $\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^{+}$ | <pka<sub>1=2.0 pKa₂=2.7 pKa₃=6.2 pKa₄=10.3 </pka<sub> |
| Cu ²⁺ -Y ⁴⁻ | $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-}$ $\text{CuY}^{2-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{CuHY}^{-}$ $\text{CuY}^{2-} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{CuOHY}^{3-}$ | <pkc=18.8 </pkc=18.8 pKa=3.0 pKb=2.5 |

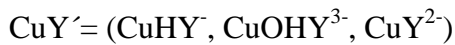
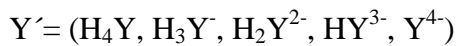
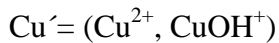
2.4.2 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS PARA EL SISTEMA Cu(II)-EDTA-H₂O

Como se mencionó anteriormente, en los sistemas de tres componentes el número de especies químicas distintas que pueden generarse es grande por lo que el tratamiento matemático del sistema es más complejo, por esta razón es necesario definir las especies generalizadas ya que con estas se puede simplificar la descripción del sistema químico, pues permiten estudiar al sistema de tres componentes Cu(II)-EDTA- H₂O como si fuese un sistema de sólo dos componentes: Cu'-Y'.

En base a la información de la literatura y a la figura 2.23, las especies que están presentes en este sistema son:



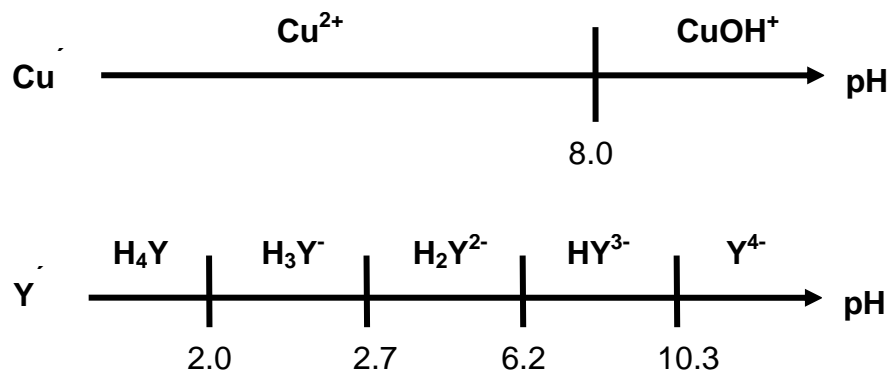
Si a este sistema se le impone una condición de amortiguamiento sobre el pH, los componentes amortiguados son H^+ y OH^- , por lo tanto, es posible definir las especies generalizadas para el sistema Cu(II)-EDTA- H_2O como se muestra a continuación:

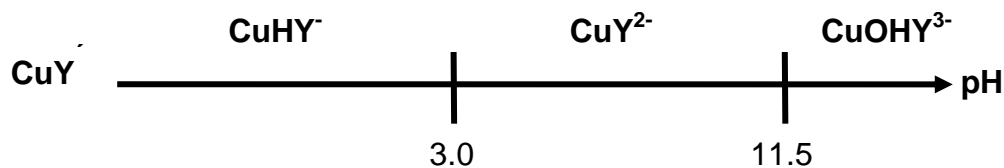


Estas nuevas especies generalizadas agrupan a las especies químicas simples que tienen la misma estequiometría con respecto a los componentes no amortiguados y la coma o prima (´) que tienen en la parte superior derecha indica que contienen de manera implícita la información de un componente amortiguado.

2.4.3 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO LINEALES PARA CADA UNA DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS

Con los datos de la Tabla 2.2 se debe construir un Diagrama de Zonas de Predominio lineal en función del pH para cada una de las especies generalizadas (Cu' , Y' y CuY') como se muestra a continuación:





2.4.4 PLANTEAMIENTO DEL EQUILIBRIO GENERALIZADO, EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LOS INTERVALOS DE LA TRAYECTORIA $pY' = f(pH)$

Una vez que se tienen los Diagramas de Zonas de Predominio lineales para las especies generalizadas Cu' , Y' y CuY' , se plantea el equilibrio generalizado que tendrá asociada una constante condicional que depende de la concentración de los componentes amortiguados en el sistema. Por lo tanto, el equilibrio de la ecuación 2.41 es el equilibrio generalizado que se obtiene a partir de las especies generalizadas Cu' , Y' y CuY' .



Si se despeja $[Y']$ de la ley de acción de masas del equilibrio de la ecuación 2.41 se tiene que el $pY' = \log Kf'$ cuando las concentraciones de $[CuY']$ y $[Cu']$ son iguales.

Con ayuda del equilibrio generalizado de la ecuación 2.41 y los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas Cu' , Y' y CuY' se obtendrán 8 equilibrios representativos que serán validos dentro de diferentes intervalos de pH.

Cada uno de los equilibrios representativos tendrá asociada una constante de equilibrio condicional y dará origen a un intervalo el cual se obtendrá a partir de una función matemática, por lo tanto, se obtendrán 8 intervalos entre los cuales debe existir una continuidad para dar origen a una sola trayectoria.

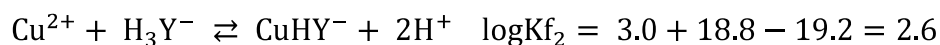
A continuación se muestran los ocho equilibrios representativos, cada uno con su correspondiente intervalo:

Si $\text{pH} \leq 2.0$



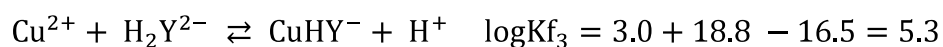
$$\text{pY}' = \log K_{f'} = 0.6 + 3\text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 2 \end{array} \right. , \quad \text{pY}' = \log K_{f'} \quad \left| \begin{array}{l} 0.6 \\ 6.6 \end{array} \right.$$

Si $2.0 \leq \text{pH} \leq 2.7$



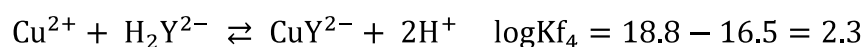
$$\text{pY}' = \log K_{f'} = 2.6 + 2\text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 2 \\ 2.7 \end{array} \right. , \quad \text{pY}' = \log K_{f'} \quad \left| \begin{array}{l} 6.6 \\ 8 \end{array} \right.$$

Si $2.7 \leq \text{pH} \leq 3.0$



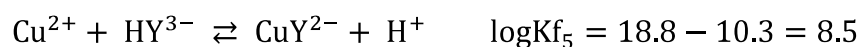
$$\text{pY}' = \log K_{f'} = 5.3 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 2.7 \\ 3 \end{array} \right. , \quad \text{pY}' = \log K_{f'} \quad \left| \begin{array}{l} 8 \\ 8.3 \end{array} \right.$$

Si $3.0 \leq \text{pH} \leq 6.2$



$$\text{pY}' = \log K_{f'} = 2.3 + 2\text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 3 \\ 6.2 \end{array} \right. , \quad \text{pY}' = \log K_{f'} \quad \left| \begin{array}{l} 8.3 \\ 14.7 \end{array} \right.$$

Si $6.2 \leq \text{pH} \leq 8.0$



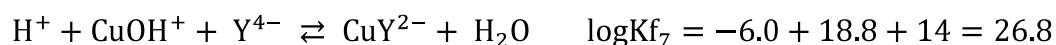
$$\text{pY}' = \log K_{f'} = 8.5 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 6.2 \\ 8.0 \end{array} \right. , \quad \text{pY}' = \log K_{f'} \quad \left| \begin{array}{l} 14.7 \\ 16.5 \end{array} \right.$$

Si $8.0 \leq \text{pH} \leq 10.3$



$$\text{pY}' = \log Kf' = 16.5 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 8.0 \\ 10.3 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}' = \log Kf' \\ 16.5 \\ 16.5 \end{array}$$

Si $10.3 \leq \text{pH} \leq 11.5$



$$\text{pY}' = \log Kf' = 26.8 - \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 10.3 \\ 11.5 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}' = \log Kf' \\ 16.5 \\ 15.3 \end{array}$$

Si $\text{pH} \geq 11.5$



$$\text{pY}' = \log Kf' = 15.3 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 11.5 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}' = \log Kf' \\ 15.3 \\ 15.3 \end{array}$$

Una vez que se obtienen los valores de pY' en los diferentes intervalos de la trayectoria, se grafican sobre un espacio bidimensional donde el eje de las abscisas representa la variable independiente, que es el **pH**, y el eje de las ordenadas representa la variable dependiente, que es el **pY'** del sistema como se muestra en la figura 2.24. Un espacio bidimensional con estas características es comúnmente identificado como **espacio pY'/ pH**. Después de que se han graficado todos los intervalos, por encima de cada uno de ellos predominará la especie generalizada Cu' y por debajo la especie CuY' como se muestra en la figura 2.24

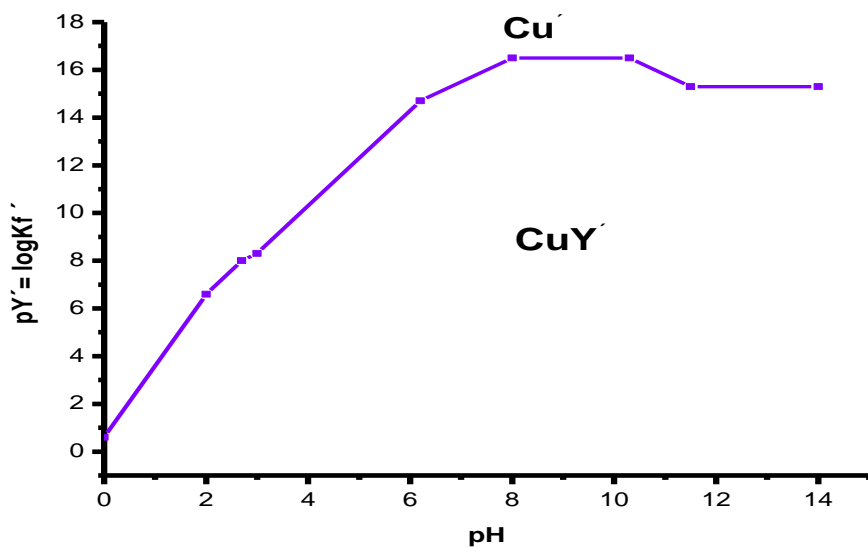


Figura 2.24 Frontera de predominio entre las especies Cu' y CuY' para el sistema $\text{Cu(II)-EDTA-H}_2\text{O}$.

Después de que se graficaron todos los intervalos se considera que el diagrama está terminado y que es adecuado para describir al sistema $\text{Cu(II)-EDTA-H}_2\text{O}$; ahora solo falta sustituir las especies generalizadas por las especies representativas que están presentes en el sistema como se muestra en la figura 2.25.

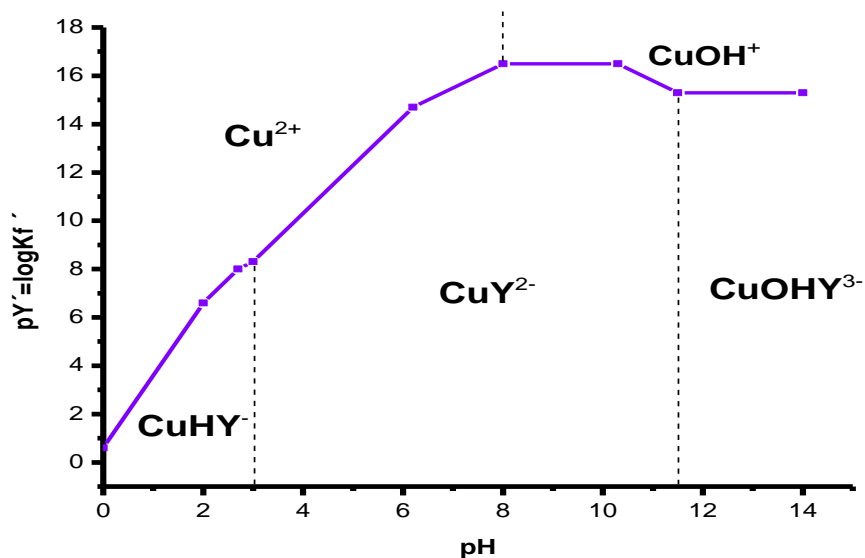


Figura 2.25 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema $\text{Cu(II)-EDTA-H}_2\text{O}$.

Supóngase que se desea determinar la cantidad de cobre en una solución, para esto es necesario realizar una valoración complejométrica con EDTA. El diagrama de la figura 2.25 es muy útil debido a que nos ayudará a elegir el intervalo de pH más adecuado para llevar a cabo la valoración. Si se observa la figura 2.25 y los equilibrios representativos anteriores se observa como en un intervalo de pH de 8.0 a 10.3 se tiene el máximo valor de la constante de formación condicional del complejo CuY^{2-} , por lo que se espera que sea la zona de mayor cuantitatividad para la formación de este complejo y para que se lleve a cabo la reacción de valoración.

EJERCICIO PROPUESTO No.17

Construir el diagrama de zonas de predominio para el sistema $\text{Mn(II)-DCTA(D}^{4-}\text{)-H}_2\text{O}$ en el espacio pD'/pH .

Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema $\text{Mn(II)-DCTA-H}_2\text{O}$. (pág.348, 387,406)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|---------------------------------|---|---|
| Mn(II)-OH^- | $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$ | $\log\beta_1=3.4$ |
| $\text{H}^+ \text{-D}^{4-}$ | $\text{H}_4\text{D} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{D}^- + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{D}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{D}^{2-} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{D}^{2-} \rightleftharpoons \text{HD}^{3-} + \text{H}^+$ $\text{HD}^{3-} \rightleftharpoons \text{D}^{4-} + \text{H}^+$ | $\text{pK}_{a1}=2.51$ $\text{pK}_{a2}=3.60$ $\text{pK}_{a3}=6.20$ $\text{pK}_{a4}=11.78$ |
| $\text{Mn}^{2+} \text{-D}^{4-}$ | $\text{Mn}^{2+} + \text{D}^{4-} \rightleftharpoons \text{MnD}^{2-}$ $\text{MnD}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnHD}^-$ | $\text{pK}_c=16.8$ $\text{pK}_a=2.8$ |

2.5 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA Cu(II)-EDTA EN EL ESPACIO pY''/pH A pNH_3' Y pH IMPUESTO

Si se desea llevar a cabo la valoración de Cu(II) con EDTA en un pH comprendido entre 8.0 y 10.3, es necesario utilizar un buffer para imponer el pH adecuado en el sistema, entonces, si al sistema de tres componentes Cu(II)-EDTA-H₂O se le agrega buffer de NH₄⁺/NH₃ (que de acuerdo a su valor de pK_a=9.25 este sería adecuado para llevar a cabo la valoración), éste interaccionará con las especies presentes en el sistema y dará origen al sistema de cuatro componentes Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O como se muestra en la figura 2.26.

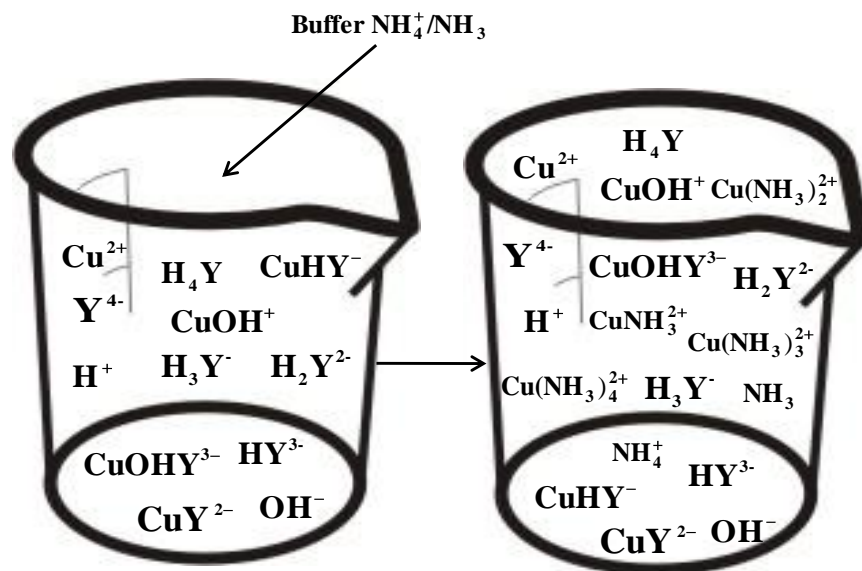


Figura 2.26 .Representación del sistema de cuatro componentes Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O.

Para estudiar este sistema, primero se debe construir un diagrama de zonas de predominio para el sistema de tres componentes Cu(II)-NH₃-H₂O en el espacio pNH_3'/pH , ya que se tiene este diagrama se impone una restricción química sobre la concentración del componente NH₃' para incluir en el diagrama al componente EDTA y finalmente construir el diagrama de zonas de predominio para el sistema Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O en el espacio pY''/pH .

2.5.1 INFORMACIÓN NECESARIA PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LOS SISTEMAS Cu(II)-NH₃-H₂O Y Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O

Para construir los diagramas de zonas de predominio para los sistemas Cu(II)-NH₃-H₂O y Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O se debe buscar y seleccionar la información reportada en la literatura (tabla 2.3).

Tabla 2.3 Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O.

(pág.343,347,351, 387)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|-----------------------------------|--|--|
| Cu(II)-OH ⁻ | $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{CuOH}^{+}$ | $\log\beta_1=6.0$ |
| H ⁺ -NH ₃ | $\text{NH}_4^{+} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^{+}$ | $\text{pKa}=9.25$ |
| Cu ²⁺ -NH ₃ | $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^{2+}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $\log\beta_1=4.13$ $\log\beta_2=7.61$ $\log\beta_3=10.48$ $\log\beta_4=12.59$ |
| H ⁺ -Y ⁴⁻ | $\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^{-} + \text{H}^{+}$ $\text{H}_3\text{Y}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}^{+}$ $\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{HY}^{3-} + \text{H}^{+}$ $\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^{+}$ | $\text{pKa}_1=2.0$ $\text{pKa}_2=2.7$ $\text{pKa}_3=6.2$ $\text{pKa}_4=10.3$ |
| Cu ²⁺ -Y ⁴⁻ | $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-}$ $\text{CuY}^{2-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{CuHY}^{-}$ $\text{CuY}^{2-} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{CuOHY}^{3-}$ | $\text{pKc}=18.8$ $\text{pKa}=3.0$ $\text{pKb}=2.5$ |

2.5.2 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS ANFOLITOS PARA EL SISTEMA DE DOS COMPONENTES Cu(II)/NH₃

Antes de construir el diagrama de zonas de predominio para el sistema de tres componentes Cu(II)-NH₃-H₂O en el espacio pNH₃/pH, primero es necesario analizar la estabilidad de los anfólitos del sistema de dos componentes Cu(II)-NH₃. Con los datos de la tabla 2.3 y como se explicó en el

capítulo 1, se construye la escala de predicción de reacciones para el sistema Cu(II)-NH₃ (figura 2.27).

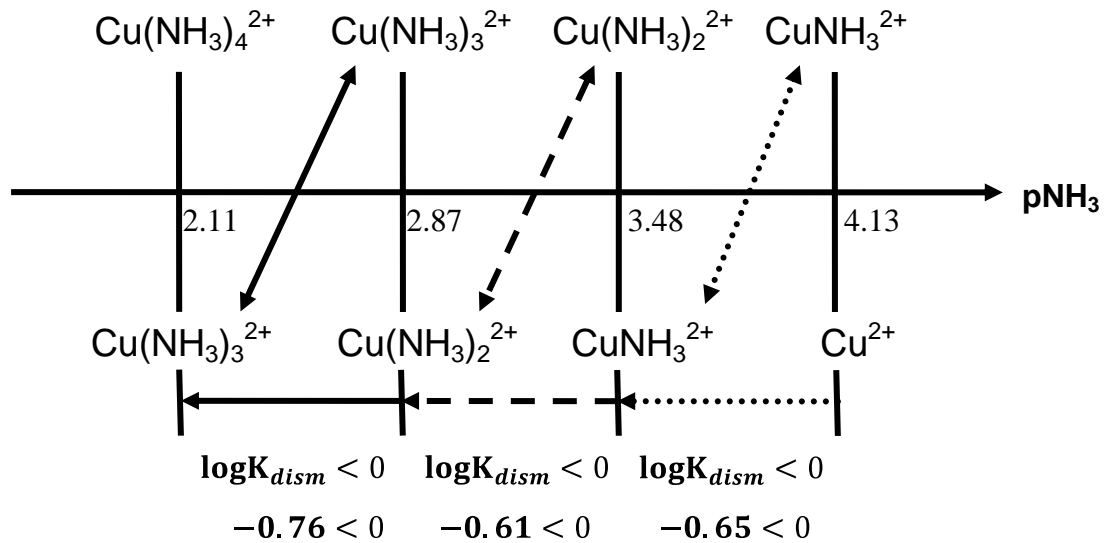


Figura 2.27 Representación gráfica de los equilibrios de dismutación de los anfólitos $\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$ y CuNH_3^{2+} . La flecha diagonal señala el proceso de dismutación del anfólit $\text{Cu(NH}_3)_3^{2+}$, la flecha punteada señala el proceso de dismutación del anfólit $\text{Cu(NH}_3)_2^{2+}$, y la flecha circular señala el proceso de dismutación del anfólit CuNH_3^{2+} . Los tres procesos de dismutación tienen $\log K_{dism} < 0$.

Como los tres anfólitos tienen $\log K_{dism} < 0$, estos reaccionan poco consigo mismos de forma espontánea y sí pueden predominar en el sistema, por lo tanto, no es necesario realizar una simplificación de la escala. Entonces, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, los donadores conjugados de cada par predominan a la izquierda de su frontera de predominio y los receptores conjugados predominan a la derecha para finalmente obtener el diagrama de zonas de predominio lineal para el sistema Cu(II)-NH₃ (Figura 2.28).

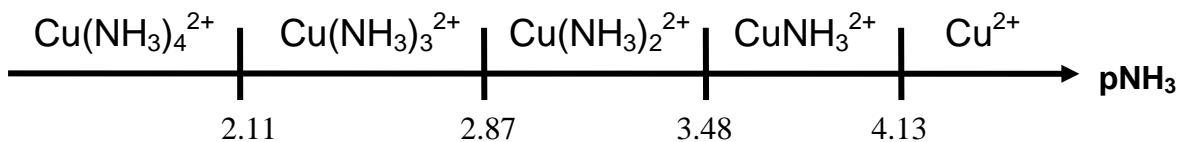
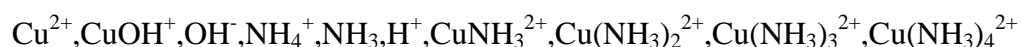


Figura 2.28 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH₃.

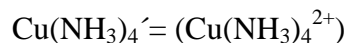
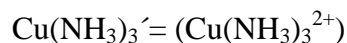
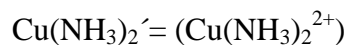
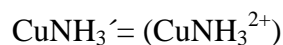
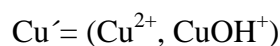
2.5.3 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS PARA EL SISTEMA Cu(II)-NH₃-H₂O

Como se ha venido estudiando, el número de especies químicas distintas que pueden generarse en un sistema de tres componentes es grande por lo que el tratamiento matemático del sistema es más complejo, por esta razón se deben definir las especies generalizadas para el sistema Cu(II)-EDTA-H₂O, pues permiten estudiar a este sistema como si fuese un sistema de sólo dos componentes: Cu'-NH₃'.

En base a los datos de la tabla 2.3, las especies que están presentes en el sistema Cu(II)-EDTA-H₂O son:



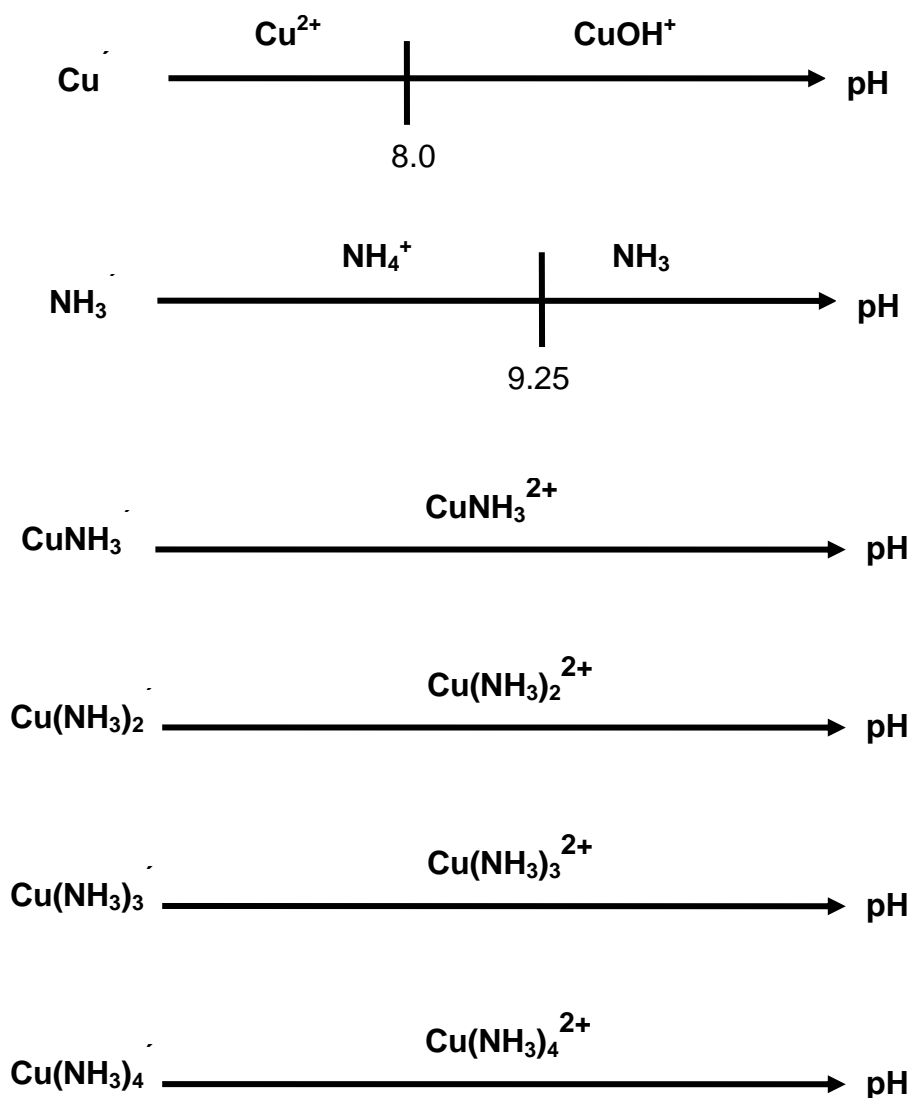
Si a este sistema se le impone una condición de amortiguamiento sobre el pH, los componentes amortiguados son H⁺ y OH⁻, por lo tanto, es posible definir las especies generalizadas para este sistema como se muestra a continuación:



Las especies generalizadas anteriores agrupan a las especies químicas simples que tienen la misma estequiometría con respecto a los componentes no amortiguados y la coma o prima (') en la parte superior derecha indica que contienen de manera implícita la información de un componente amortiguado que en este caso se refiere al pH. Con cada una de las especies generalizadas anteriores se puede simplificar la descripción del sistema químico, pues permiten estudiar al sistema de tres componentes Cu(II)-NH₃-H₂O como si fuese un sistema de sólo dos componentes: Cu'-NH₃'.

2.5.4 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO LINEALES PARA CADA UNA DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS

Con los datos de la Tabla 2.3 se debe construir un Diagrama de Zonas de Predominio lineal en función del pH para cada una de las especies generalizadas (Cu' , NH_3' , CuNH_3' , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2'$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3'$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4'$) como se muestra a continuación:



En el tema 2.5.2 se construyó el diagrama de zonas de predominio lineal para el sistema de dos componentes $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3$ y se estableció porque los anfólitos CuNH_3^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ sí pueden predominar en el sistema, por esta razón son consideradas las especies generalizadas CuNH_3' , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2'$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3'$ para construir un diagrama de zonas de predominio lineal.

2.5.5 PLANTEAMIENTO DEL PRIMER EQUILIBRIO GENERALIZADO PARA EL SISTEMA Cu(II)-NH₃-H₂O

Así como la construcción de las escalas de predicción de reacciones se realiza a partir de equilibrios sucesivos de formación, la construcción de las trayectorias de los diagramas de zonas de predominio bidimensionales también se realiza a partir de equilibrios sucesivos de formación.

Para el sistema Cu(II)-NH₃-H₂O se estudiarán cuatro equilibrios generalizados que corresponden a la formación sucesiva de los complejos de Cu(II)-NH₃, cada equilibrio generalizado tendrá asociada una constante condicional que depende de la concentración de los componentes amortiguados en el sistema y dará origen a uno o varios equilibrios representativos que serán válidos dentro de algún intervalo de pH. Por lo tanto, el equilibrio de la ecuación 2.42 es el primer equilibrio generalizado que se obtiene a partir de las especies generalizadas Cu', NH₃' y CuNH₃' pues corresponde al primer equilibrio de formación sucesiva.



Si se despeja [NH₃'] de la ley de acción de masas del equilibrio de la ecuación 2.42 y se aplica el log negativo se tiene que el $\text{pNH}_3' = \log_1 K_f'$ cuando las concentraciones de [CuNH₃'] y [Cu'] son iguales.

2.5.5.1 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LOS INTERVALOS DE LA PRIMERA TRAYECTORIA

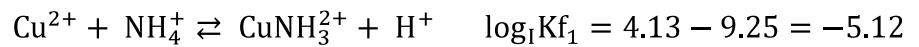
De acuerdo a los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas involucradas en el primer equilibrio generalizado, se obtendrán tres equilibrios representativos que serán válidos dentro de diferentes intervalos de pH y cada equilibrio representativo dará origen a un intervalo el cual se obtendrá a partir de una función matemática. Por lo tanto, los tres intervalos darán origen a la primera trayectoria.

Debe existir una continuidad entre los tres intervalos al momento de obtener la primera trayectoria, en caso de suceder lo contrario, significa que hay un problema al momento de aplicar la ley de Hess en la obtención del $\log_1 K_f'$ de cada equilibrio representativo y es necesario revisarla para corregir el error, además, el conjunto de equilibrios utilizado en la ley de Hess para obtener el $\log_1 K_f'$ de cada

equilibrio representativo no es único, ya que puede obtenerse el mismo resultado a partir de un conjunto diferente de equilibrios.

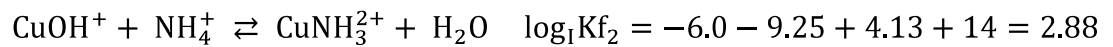
A continuación se muestran los tres equilibrios representativos derivados del primer equilibrio generalizado y los intervalos de la primera trayectoria:

Si $\text{pH} \leq 8.0$



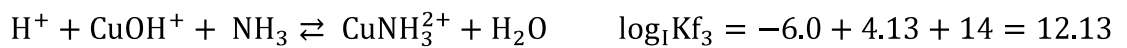
$$\text{pNH}_3' = \log_1 K_{f'} = -5.12 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 8.0 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_1 K_{f1}' \\ -5.12 \\ 2.88 \end{array}$$

Si $8.0 \leq \text{pH} \leq 9.25$



$$\text{pNH}_3' = \log_1 K_{f'} = 2.88 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 8.0 \\ 9.25 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_1 K_{f2}' \\ 2.88 \\ 2.88 \end{array}$$

Si $\text{pH} \geq 9.25$



$$\text{pNH}_3' = \log_1 K_{f'} = 12.13 - \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_1 K_{f3}' \\ 2.88 \\ -1.87 \end{array}$$

Una vez que se obtuvieron los intervalos que forman la primera trayectoria, se grafican sobre un espacio bidimensional donde el eje de las abscisas representa la variable independiente, que es el **pH**, y el eje de las ordenadas representa la variable dependiente, que es el **pNH₃'** del sistema. Un espacio bidimensional con estas características es comúnmente identificado **espacio pNH₃'/pH** como se muestra en la figura 2.29.

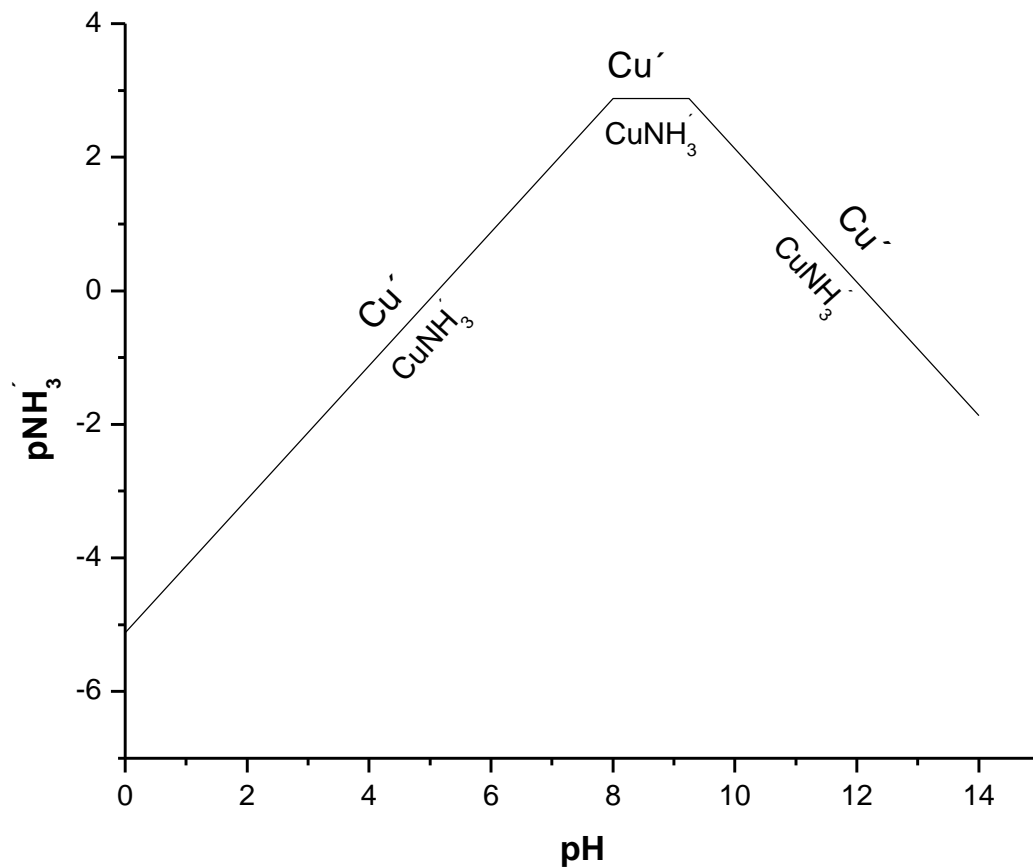
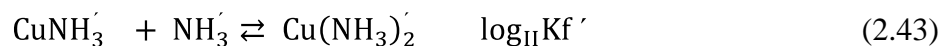


Figura 2.29 Representación de la frontera de predominio entre las especies Cu' y CuNH_3' en el sistema $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

2.5.6 PLANTEAMIENTO DEL SEGUNDO EQUILIBRIO GENERALIZADO PARA EL SISTEMA $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

El equilibrio de la ecuación 2.43 es el segundo equilibrio generalizado que se obtiene a partir de las especies generalizadas CuNH_3' , NH_3' y $\text{Cu(NH}_3)_2'$ pues corresponde al segundo equilibrio de formación sucesiva.



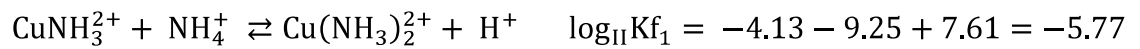
Si se despeja $[\text{NH}_3']$ de la ley de acción de masas del equilibrio de la ecuación 2.43 y se aplica el logaritmo negativo se tiene que el $\text{pNH}_3' = \log_{\text{II}} K_f'$ cuando las concentraciones de $[\text{Cu(NH}_3)_2']$ y $[\text{CuNH}_3']$ son iguales.

2.5.6.1 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LOS INTERVALOS DE LA SEGUNDA TRAYECTORIA

De acuerdo a los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas involucradas en el segundo equilibrio generalizado, se obtendrán dos equilibrios representativos que serán validos dentro de diferentes intervalos de pH. Por lo tanto, se obtendrán dos intervalos entre los cuales debe existir una continuidad para dar origen a la segunda trayectoria.

A continuación se muestran los dos equilibrios representativos derivados del segundo equilibrio generalizado y los intervalos de la segunda trayectoria:

Si $\text{pH} \leq 9.25$



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{II}}Kf' = -5.77 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 9.25 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{II}}Kf_1 \\ -5.77 \\ 3.48 \end{array}$$

Si $\text{pH} \geq 9.25$



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{II}}Kf' = 3.48 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{II}}Kf_2 \\ 3.48 \\ 3.48 \end{array}$$

Una vez que se obtuvieron los intervalos que forman la segunda trayectoria, se grafica sobre el mismo espacio bidimensional donde se graficó la primer trayectoria como se muestra en la figura 2.30.

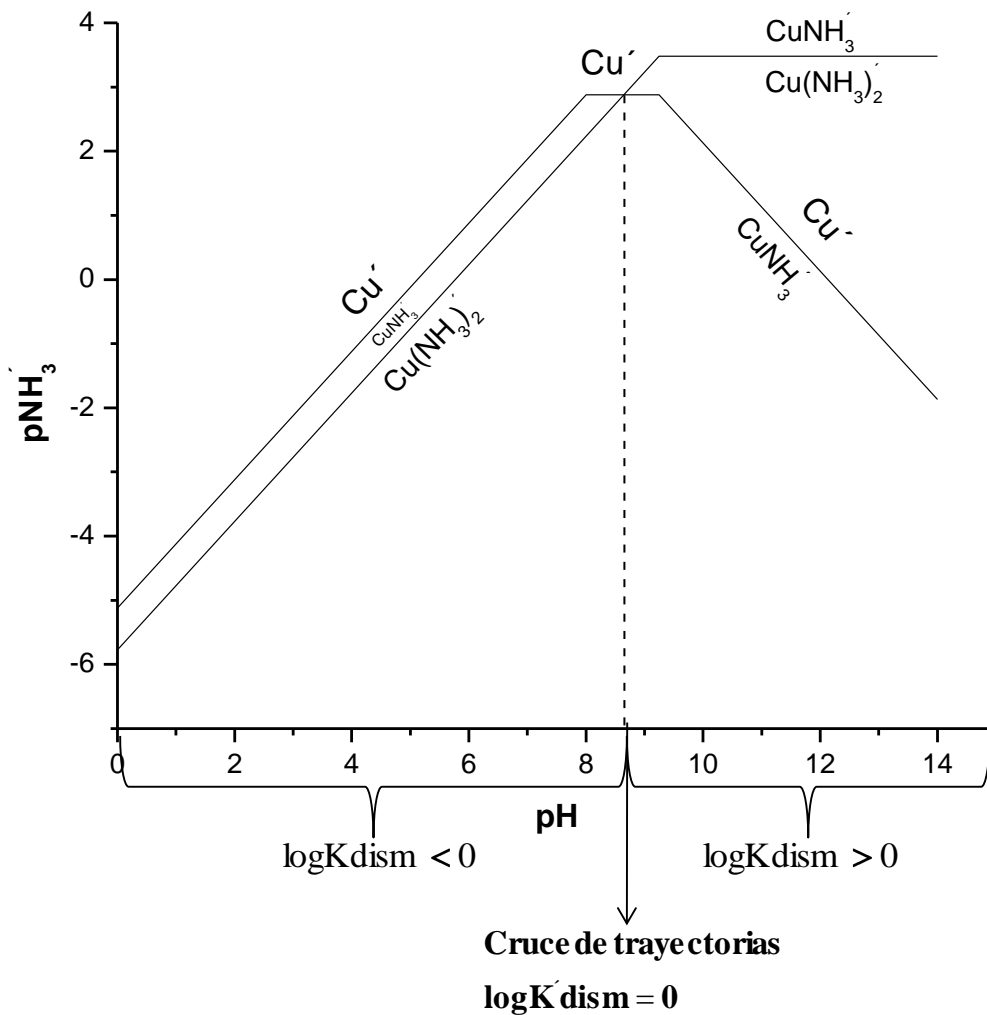


Figura 2.30 Representación de la primera y segunda trayectoria derivadas de los dos primeros equilibrios generalizados en el sistema $Cu(II)-NH_3-H_2O$.

Si se observa la figura 2.30 se ve como hay un cruce de las dos trayectorias, entre el segundo intervalo de la primera trayectoria y el primer intervalo de la segunda trayectoria.

Para explicar con más claridad el significado de este cruce, en la figura 2.31 se han hecho dos cortes al diagrama, uno a $pH=5$ y otro a $pH=12$.

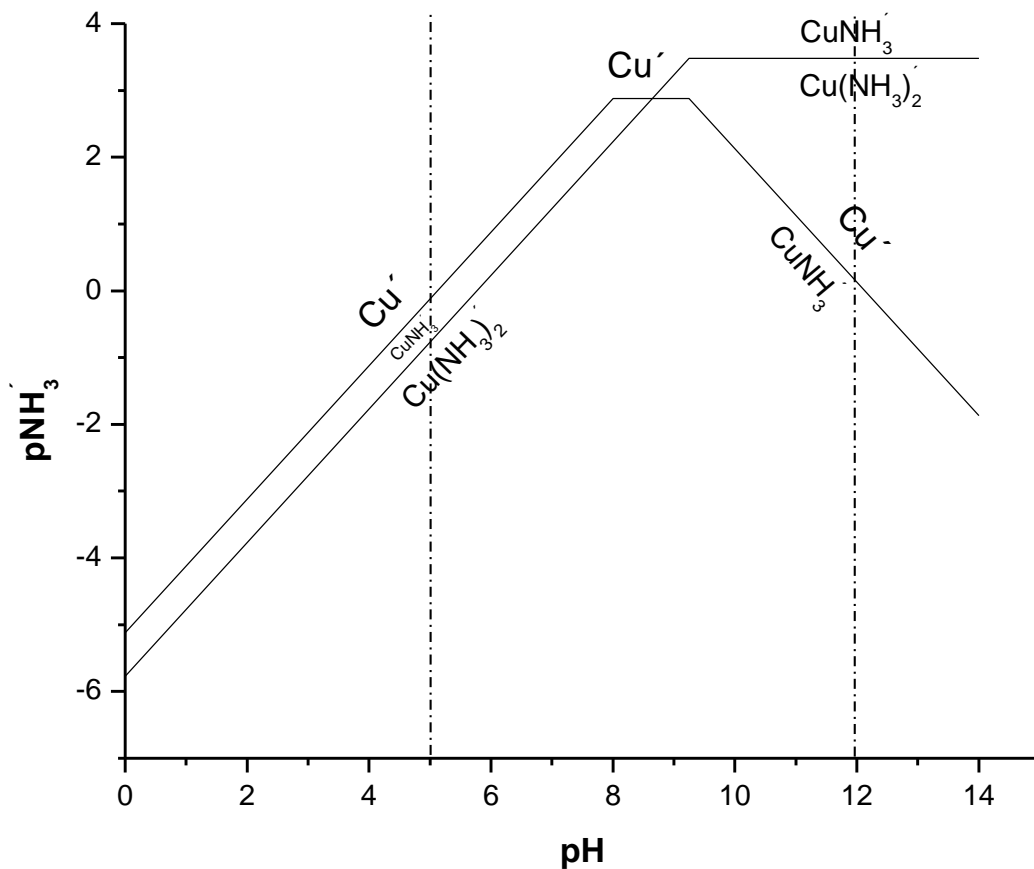


Figura 2.31 Representación de los cortes realizados a pH=5 y pH=12.

Si cada uno de estos cortes se representa en una escala de predicción de reacciones como función del pNH₃ se puede observar lo siguiente:

La figura 2.32 representa el corte que se realizó a pH=5, en esta escala se observa como el anfolito CuNH₃ tiene un $\log K_{dism} < 0$, y por lo tanto puede predominar en el sistema.

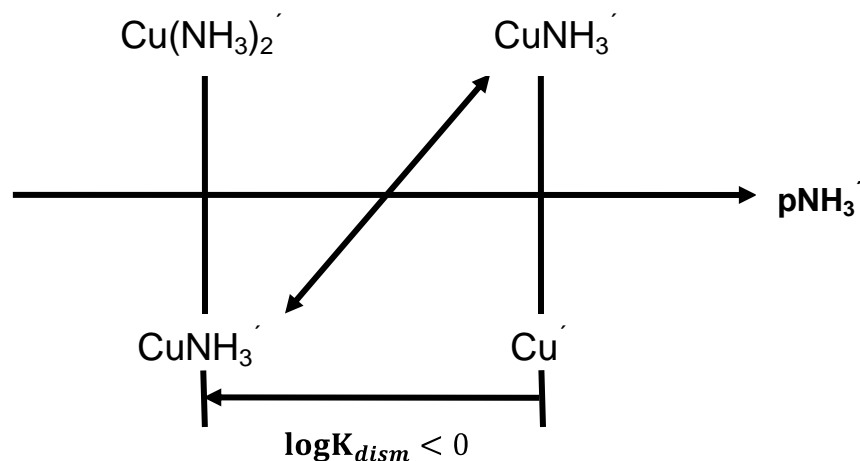


Figura 2.32 Representación de la estabilidad del anfolito CuNH_3' a $\text{pH}=5$.

Sin embargo, la figura 2.33 representa el corte que se realizó a $\text{pH}=12$, en esta escala se observa como el anfolito CuNH_3' tiene un $\log K_{dism} > 0$, y por lo tanto no puede predominar en el sistema.

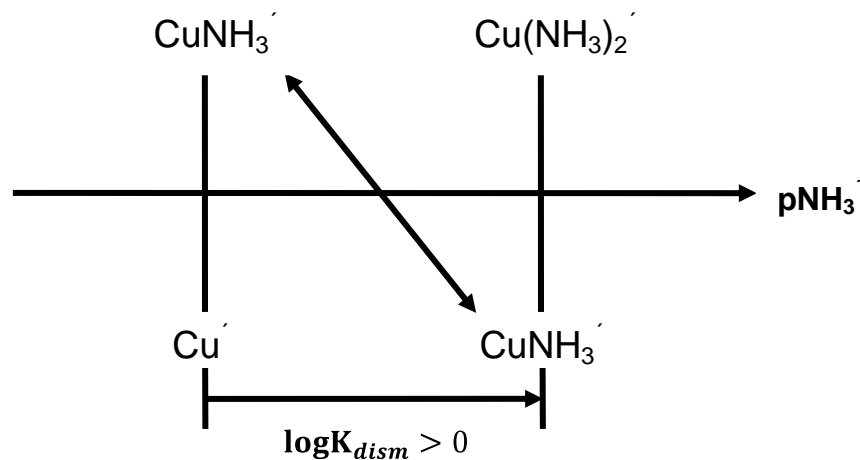


Figura 2.33 Representación de la estabilidad del anfolito CuNH_3' a $\text{pH}=12$.

De acuerdo al convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot, cuando un anfolito presenta un $\log K_{dism} > 0$, se debe quitar de la escala y colocar al nuevo par donador/receptor conjugado, en el caso de un diagrama de zonas de predominio bidimensional es necesario definir un nuevo equilibrio de formación que describa adecuadamente al sistema cuando ha ocurrido este

proceso, así como también es necesario identificar el valor exacto de pH a partir del cual la constante de dismutación del anfolito es mayor a cero.

Para determinar el valor exacto de pH, basta con igualar las funciones matemáticas de cada uno de los intervalos involucrados en el cruce, por lo tanto, es necesario igualar la función del segundo intervalo de la primera trayectoria la cual es $\text{pNH}_3' = 2.88$ con la función del primer intervalo de la segunda trayectoria la cual es $\text{pNH}_3' = -5.77 + \text{pH}$ y despejar el valor de pH como se muestra a continuación:

$$2.88 = -5.77 + \text{pH}$$

$$5.77 + 2.88 = \text{pH}$$

$$\text{pH de cruce} = 8.65$$

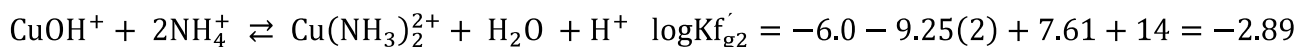
Entonces, el pH a partir del cual el $\log K_{dism}$ del anfolito CuNH_3' es mayor que cero es 8.65.

Después de calcular el pH de cruce, se plantea el nuevo equilibrio que describirá adecuadamente al sistema a valores de pH mayores que 8.65, si se observan las figuras 2.30 y 2.33 se ve como el nuevo equilibrio generalizado que describe al sistema es el que se muestra en la ecuación 2.44.



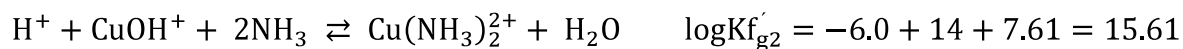
Donde el $\text{pNH}_3' = \frac{1}{2} \log K_{f_{g2}}'$ cuando las concentraciones de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2']$ y $[\text{Cu}']$ son iguales. Nótese que debido a que el equilibrio de la ecuación 2.44 intercambia dos partículas, el pNH_3' y la función matemática de la trayectoria estarán afectados por el factor 1/2. Este equilibrio se graficará a partir de pH mayores a 8.65, por lo que dará origen a dos equilibrios representativos y a partir de estos se obtendrán dos intervalos entre los cuales debe existir una continuidad para obtener la nueva trayectoria como se presenta a continuación:

Si $8.65 \leq \text{pH} \leq 9.25$



$$\text{pNH}_3' = \frac{1}{2} \log K_{f_{g2}}' = \frac{-2.89 + \text{pH}}{2} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 8.65 \\ 9.25 \end{array} \right. \quad , \quad \left| \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \frac{1}{2} \log K_{f_{g2}}' \\ 2.88 \\ 3.18 \end{array} \right.$$

Si $\text{pH} \geq 9.25$



$$\text{pNH}'_3 = \frac{1}{2} \log K'_{g2} = \frac{15.61 - \text{pH}}{2} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \text{pNH}'_3 = \frac{1}{2} \log K'_{g2} \quad \left. \begin{array}{l} 3.18 \\ 0.805 \end{array} \right.$$

Con esta nueva trayectoria se reconstruirá la figura 2.30, esto con la finalidad de obtener una trayectoria común después del punto de cruce que es a pH mayores a 8.65, por lo que es necesario borrar los intervalos que se cruzan y graficar la nueva trayectoria sobre el mismo espacio bidimensional como se muestra en la figura 2.34. Observe como la nueva trayectoria se unifica a partir del valor de pH de 8.65.

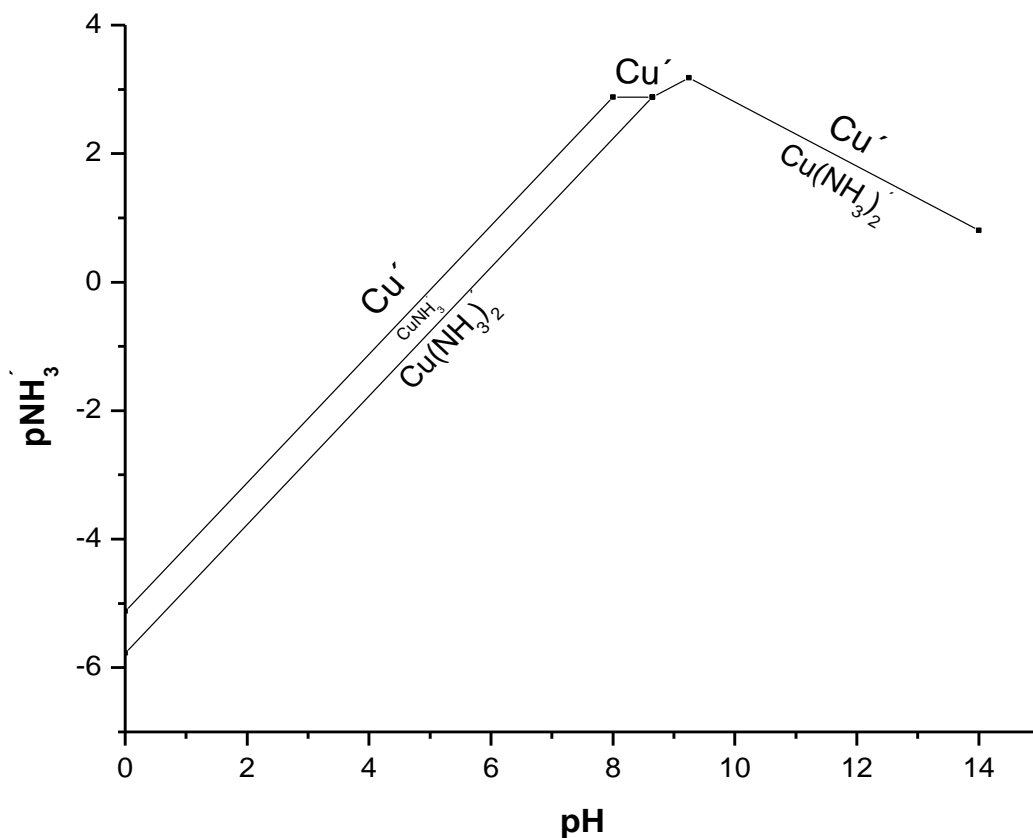
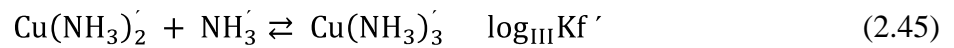


Figura 2.34 Corrección del primer cruce de trayectorias en el sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

2.5.7 PLANTEAMIENTO DEL TERCER EQUILIBRIO GENERALIZADO PARA EL SISTEMA Cu(II)-NH₃-H₂O

Una vez que se ha corregido el cruce de intervalos, se plantea el tercer equilibrio generalizado (ecuación 2.45) el cual se obtiene a partir de las especies generalizadas Cu(NH₃)₂' , NH₃' y Cu(NH₃)₃' , pues corresponde al tercer equilibrio de formación sucesiva.



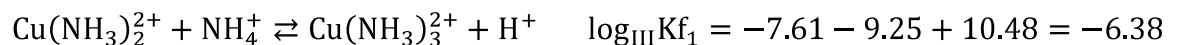
Donde $\text{pNH}_3' = \log_{\text{III}}Kf'$ cuando las concentraciones de [Cu(NH₃)₃'] y [Cu(NH₃)₂'] son iguales.

2.5.7.1 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LOS INTERVALOS DE LA TERCERA TRAYECTORIA

De acuerdo a los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas involucradas en el tercer equilibrio generalizado, se obtendrán dos equilibrios representativos que serán válidos dentro de diferentes intervalos de pH. Por lo tanto, se obtendrán dos intervalos entre los cuales debe de existir una continuidad para dar origen a la tercera trayectoria.

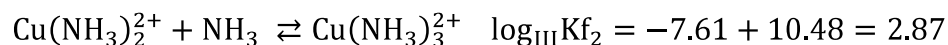
A continuación se muestran los dos equilibrios representativos derivados del tercer equilibrio generalizado y los intervalos de la tercera trayectoria:

Si pH ≤ 9.25



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{III}}Kf' = -6.38 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 9.25 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{III}}Kf_1 \\ -6.38 \\ 2.87 \end{array}$$

Si pH ≥ 9.25



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{III}}Kf' = 2.87 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{III}}Kf_2 \\ 2.87 \\ 2.87 \end{array}$$

Una vez que se obtuvo la tercera trayectoria, se grafica sobre el mismo espacio bidimensional donde se han graficado las trayectorias anteriores como se muestra en la figura 2.35.

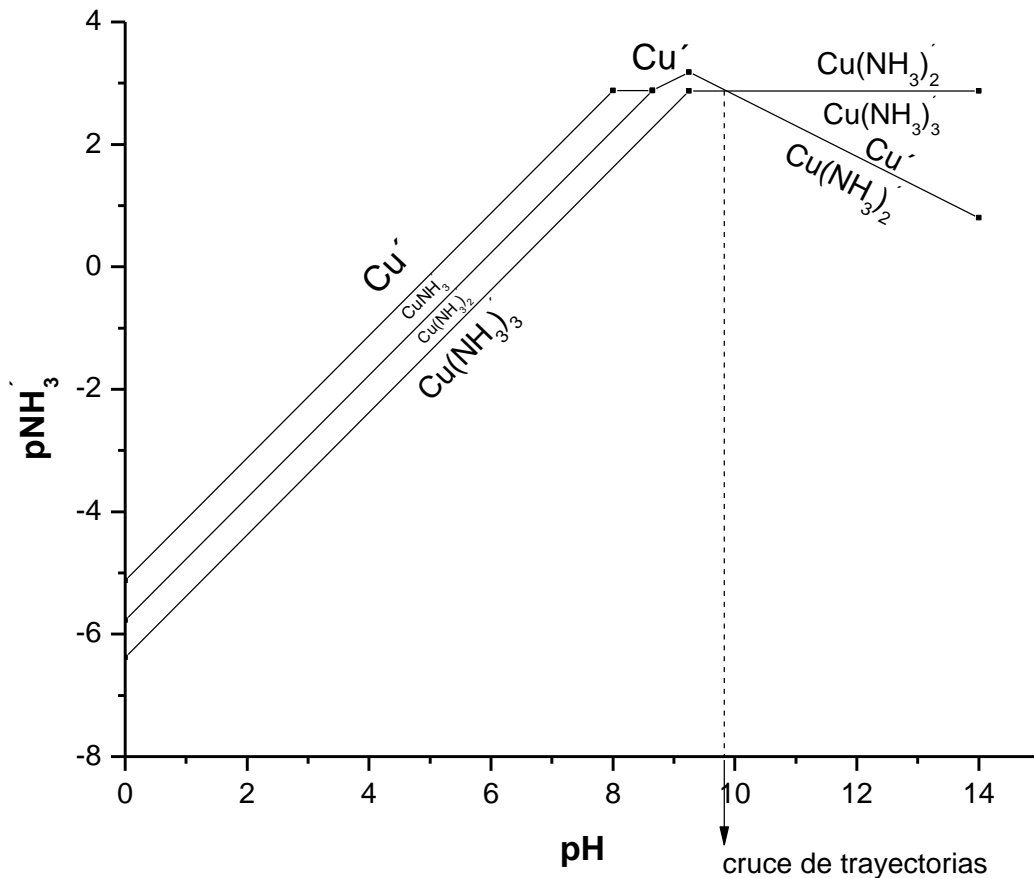


Figura 2.35 Representación de la tercera trayectoria derivada del tercer equilibrio generalizado en el sistema $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

En la figura 2.35 se observa como nuevamente existe un cruce entre el segundo intervalo del tercer equilibrio generalizado y el segundo intervalo de la trayectoria del equilibrio de la ecuación 2.44, lo que implica que el anfolito $\text{Cu(NH}_3)_2$ tiene un $\log K_{dism} > 0$, a partir del pH de cruce. Si se realizara el análisis del convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot como en el caso anterior, se apreciaría como el anfolito $\text{Cu(NH}_3)_2$ presenta un $\log K_{dism} > 0$ y por lo tanto no puede predominar en el sistema. Por lo tanto, es necesario definir un nuevo equilibrio de formación que describa adecuadamente a este sistema y calcular el pH exacto de cruce a partir del cual se graficará la nueva trayectoria. Como en el caso anterior, se igualan las funciones matemáticas de cada uno de

los intervalos involucrados en el cruce, en este caso, es necesario igualar la función del segundo intervalo de la tercera trayectoria que es $p\text{NH}_3' = 2.87$ y la función del segundo intervalo de la trayectoria del equilibrio de la ecuación 2.44 que es $p\text{NH}_3' = \frac{15.61 - \text{pH}}{2}$ y despejar el valor de pH como se muestra a continuación:

$$2.87 = \frac{15.61 - \text{pH}}{2}$$

$$2.87 (2) = 15.61 - \text{pH}$$

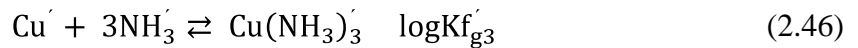
$$5.74 = 15.61 - \text{pH}$$

$$\text{pH} = 15.61 - 5.74$$

$$\text{pH de cruce} = 9.87$$

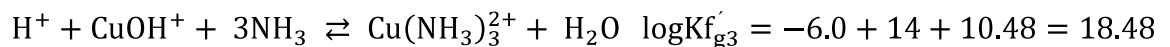
Entonces, el pH a partir del cual el $\log K_{dism}$ del anfolito $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2'$ es mayor que cero es 9.87.

Igual al caso anterior, después de calcular el pH de cruce, se debe plantear un nuevo equilibrio que describa adecuadamente al sistema a valores de pH mayores que 9.87. El nuevo equilibrio generalizado que describe al sistema es el que se muestra en la ecuación 2.46.



Donde $p\text{NH}_3' = \frac{1}{3} \log K_{f_{g3}}'$ cuando las concentraciones de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3']$ y $[\text{Cu}']$ son iguales. Nótese que debido a que el equilibrio de la ecuación 2.46 intercambia tres partículas, el $p\text{NH}_3'$ y la función matemática de la trayectoria estarán afectados por el factor 1/3. Este equilibrio se graficará a partir de pH mayores a 9.87, por lo que dará origen a un solo equilibrio representativo con el cual se obtendrá un solo intervalo el cual corresponde a la nueva trayectoria como se presenta a continuación:

Si $\text{pH} \geq 9.87$



$$p\text{NH}_3' = \frac{1}{3} \log K_{f_{g3}}' = \frac{18.48 - \text{pH}}{3} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.87 \\ 14 \end{array} \right. \quad , \quad \left. \begin{array}{l} p\text{NH}_3' = \frac{1}{3} \log K_{f_{g3}}' \\ 2.87 \\ 1.49 \end{array} \right.$$

Con esta nueva trayectoria se reconstruirá la figura 2.35, esto con la finalidad de obtener nuevamente una trayectoria común después del punto de cruce que es a pH mayores a 9.87, por lo que es necesario borrar los intervalos que se cruzan y graficar la nueva trayectoria sobre el mismo espacio bidimensional como se muestra en la figura 2.36. Observe como la nueva trayectoria se unifica a partir del valor de pH de 9.87.

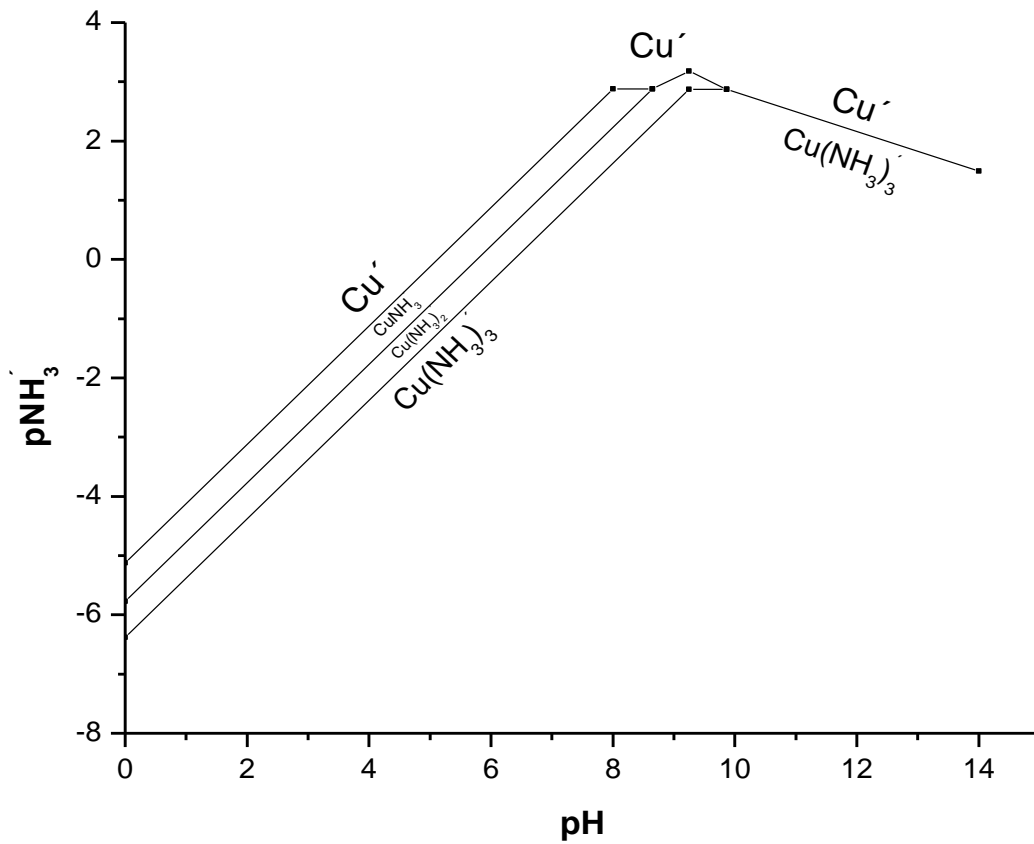
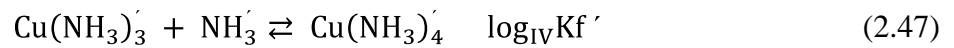


Figura 2.36 Corrección del segundo cruce de trayectorias en el sistema $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

2.5.8 PLANTEAMIENTO DEL CUARTO EQUILIBRIO GENERALIZADO PARA EL SISTEMA Cu(II)-NH₃-H₂O

Una vez que se ha corregido el cruce de intervalos, se plantea el cuarto equilibrio generalizado (ecuación 2.47) el cual se obtiene a partir de las especies generalizadas Cu(NH₃)₃' , NH₃' y Cu(NH₃)₄' , pues corresponde al cuarto equilibrio de formación sucesiva.



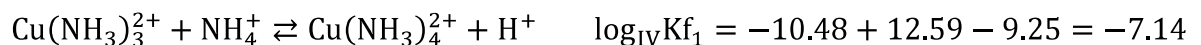
Donde $\text{pNH}_3' = \log_{\text{IV}}Kf'$ cuando las concentraciones de [Cu(NH₃)₄'] y [Cu(NH₃)₃'] son iguales.

2.5.8.1 PLANTEAMIENTO DE LOS EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS Y OBTENCIÓN DE LOS INTERVALOS DE LA CUARTA TRAYECTORIA

De acuerdo a los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas involucradas en el cuarto equilibrio generalizado, se obtendrán dos equilibrios representativos que serán validos dentro de diferentes intervalos de pH. Por lo tanto, se obtendrán dos intervalos entre los cuales debe existir una continuidad para dar origen a la cuarta trayectoria.

A continuación se muestran los dos equilibrios representativos derivados del cuarto equilibrio generalizado y los intervalos de la cuarta trayectoria:

Si pH ≤ 9.25



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{IV}}Kf' = -7.14 + \text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 0 \\ 9.25 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{IV}}Kf_1' \\ -7.14 \\ 2.11 \end{array}$$

Si pH ≥ 9.25



$$\text{pNH}_3' = \log_{\text{IV}}Kf' = 2.11 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 14 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pNH}_3' = \log_{\text{IV}}Kf_2' \\ 2.11 \\ 2.11 \end{array}$$

Una vez que se obtuvo la cuarta trayectoria, se grafica sobre el mismo espacio bidimensional donde se han graficado las trayectorias anteriores como se muestra en la figura 2.37.

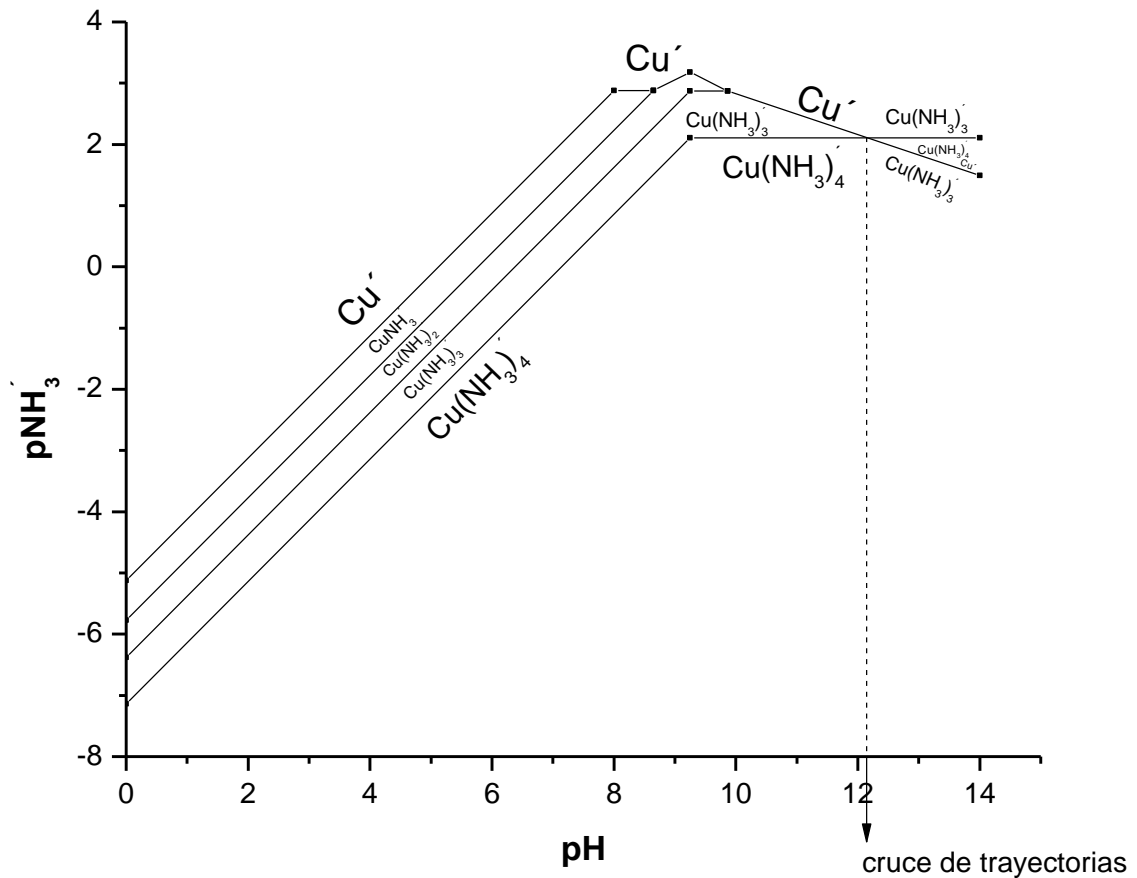


Figura 2.37 Representación de la cuarta trayectoria derivada del cuarto equilibrio generalizado en el sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Si se observa la figura 2.37 se ve como nuevamente existe un cruce entre el segundo intervalo del cuarto equilibrio generalizado y la trayectoria del equilibrio de la ecuación 2.46, lo que implica que el anfolito $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ tiene un $\log K_{dism} > 0$ a partir del pH de cruce. Si nuevamente se realizara el análisis del convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot como en los dos casos anteriores, se apreciaría como el anfolito $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ presenta un $\log K_{dism} > 0$ y por lo tanto no puede predominar en el sistema. Por lo tanto, es necesario definir un nuevo equilibrio de formación que describa adecuadamente a este sistema y calcular el pH exacto de cruce a partir del cual se graficará la nueva trayectoria. Como en el caso anterior, se igualan las funciones matemáticas de

cada uno de los intervalos involucrados en el cruce, en este caso, es necesario igualar la función del segundo intervalo de la cuarta trayectoria que es $pNH_3' = 2.11$ y la función de la trayectoria del equilibrio de la ecuación 2.46 que es $pNH_3' = \frac{18.48 - pH}{3}$ y despejar el valor de pH como se muestra a continuación:

$$2.11 = \frac{18.48 - pH}{3}$$

$$2.11(3) = 18.48 - pH$$

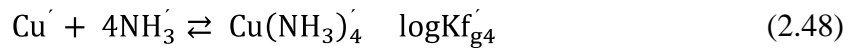
$$6.33 = 18.48 - pH$$

$$pH = 18.48 - 6.33$$

$$pH \text{ de cruce} = 12.15$$

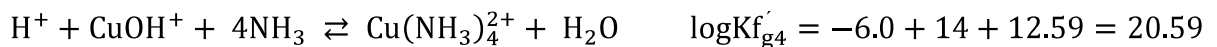
Entonces, el pH a partir del cual el $\log K_{dism}$ del anfolito $Cu(NH_3)_3'$ es mayor que cero es 12.15.

Igual a los casos anteriores, después de calcular el pH de cruce, se debe plantear un nuevo equilibrio que describa adecuadamente al sistema a valores de pH mayores que 12.15. El nuevo equilibrio generalizado que describe al sistema es el que se muestra en la ecuación 2.48.



Donde $pNH_3' = \frac{1}{4} \log K_{g4}'$ cuando las concentraciones de $[Cu(NH_3)_4']$ y $[Cu']$ son iguales. Nótese que debido a que el equilibrio de la ecuación 2.48 intercambia cuatro partículas, el pNH_3' y la función matemática de la trayectoria estarán afectados por el factor 1/4. Este equilibrio se graficará a partir de pH mayores a 12.15, por lo que dará origen a un solo equilibrio representativo con el cual se obtendrá un solo intervalo el cual corresponde a la nueva trayectoria como se presenta a continuación:

Si $pH \geq 12.15$



$$pNH_3' = \frac{1}{4} \log K_{g4}' = \frac{20.59 - pH}{4} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 12.15 \\ 14 \end{array} \right. \quad , \quad \begin{array}{l} pNH_3' = \frac{1}{4} \log K_{g4}' \\ 2.11 \\ 1.64 \end{array}$$

Con esta nueva trayectoria se reconstruirá la figura 2.37, esto con la finalidad de obtener nuevamente una trayectoria común después del punto de cruce que es a pH mayores a 12.15, por lo que es necesario borrar los intervalos que se cruzan y graficar la nueva trayectoria sobre el mismo espacio bidimensional como se muestra en la figura 2.38. Observe como la nueva trayectoria se unifica a partir del valor de pH de 12.15.

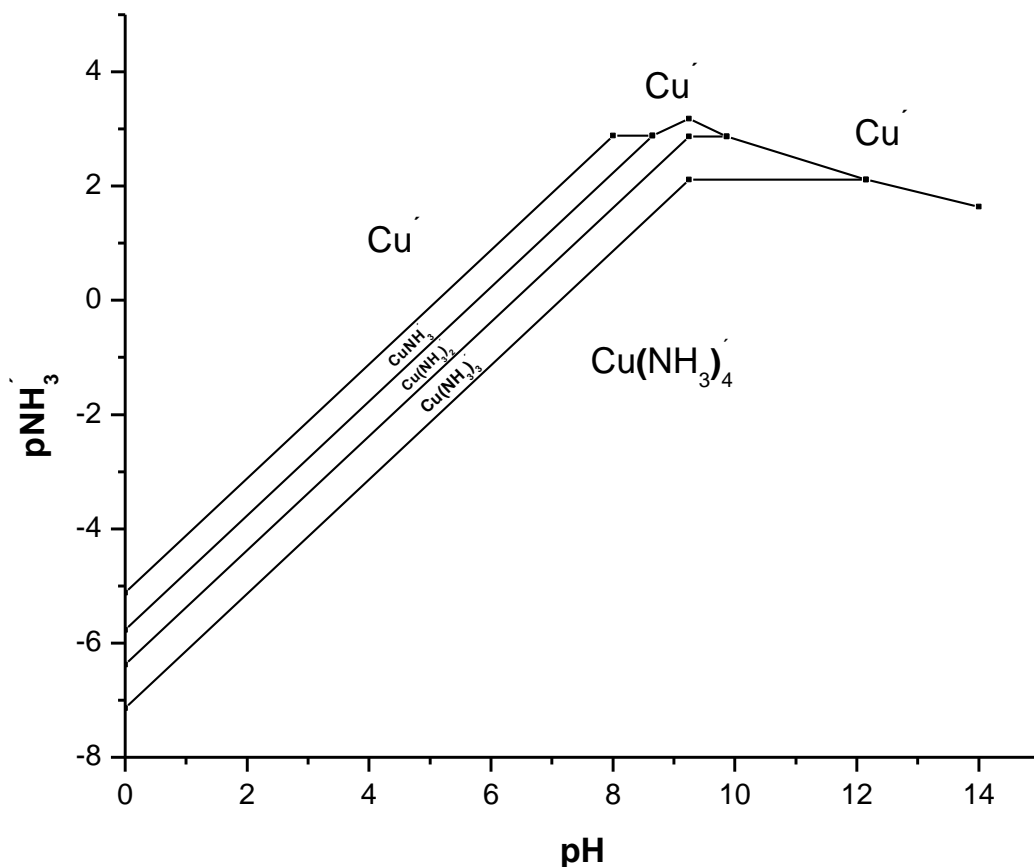


Figura 2.38 Corrección de la tercera dismutación en el sistema Cu(II)-NH₃-H₂O.

La figura 2.38 ya no muestra nuevos cruces, por lo que se considera que el diagrama está terminado y es adecuado para describir al sistema de tres componentes Cu(II)-NH₃-H₂O; ahora solo falta asignar a las zonas de predominio graficadas las distintas especies químicas representativas que se hayan presentes en el sistema. Debe recordarse que la trayectoria representa el valor de pNH₃ al que coexisten en concentraciones idénticas las especies relacionadas por el equilibrio que dió origen a la

misma. Por encima de dicha trayectoria predominará el receptor conjugado del equilibrio, y por debajo el donador conjugado como se muestra en la figura 2.39 ^(Becerril,2002).

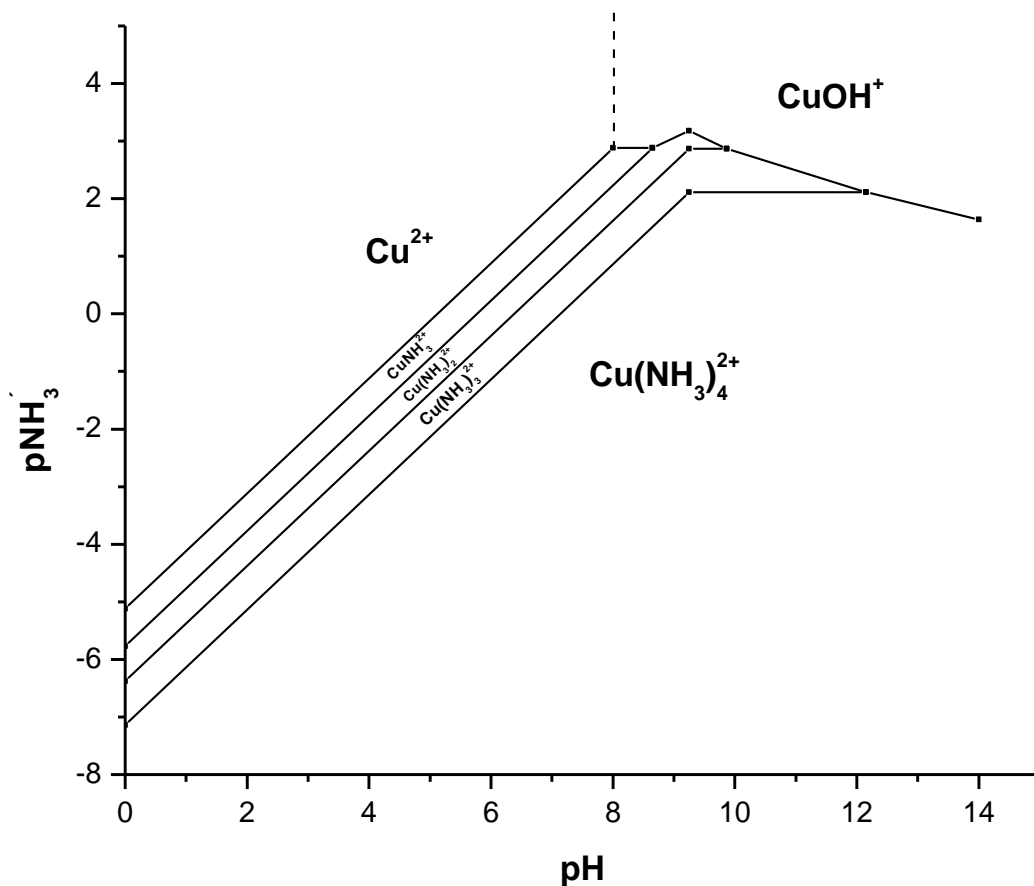


Figura 2.39 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH₃-H₂O en el espacio pNH₃/pH

EJERCICIO PROPUESTO No.18

a) Construir la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio lineal para las especies de Mn (II) en función del pNH_3' .

b) Construir el Diagrama de Zonas de Predominio bidimensional para las especies de Mn (II) en el espacio $\text{pNH}_3' / \text{pH}$.

Datos reportados por Ringbom (1979) para el sistema Mn(II)-NH₃-H₂O. (pág.343,348,351)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|-----------------------------------|--|-------------------|
| Mn(II)-OH ⁻ | $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$ | $\log\beta_1=3.4$ |
| H ⁺ -NH ₃ | $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ | $\text{pKa}=9.25$ |
| Mn ²⁺ -NH ₃ | $\text{Mn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnNH}_3^{2+}$ | $\log\beta_1=0.8$ |
| | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $\log\beta_2=1.3$ |

2.5.9 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIES GENERALIZADAS PARA EL SISTEMA Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O

Para construir el diagrama de zonas de predominio para el sistema de cuatro componentes Cu(II)-NH₃-EDTA-H₂O se debe introducir una condición de amortiguamiento en el componente NH₃ para considerar al sistema completo tomando en cuenta al componente EDTA, por lo tanto, se construye el diagrama de Cu(II)-EDTA en presencia de NH₃' para observar los efectos del amortiguador en la valoración. Al introducir este amortiguamiento se necesita la definición de una nueva especie generalizada a segundo orden para el componente Cu(II), la cual se simbolizará como **Cu''**, esta especie generalizada lleva dos primas para indicar que incluirá a todas las especies del sistema, que contengan al componente Cu²⁺, así como a los componentes amortiguados NH₃', H⁺ y OH⁻, en cualquier estequiometría. Supóngase que antes de adicionar el EDTA al sistema, se amortigua la concentración de NH₃ imponiendo un $\text{pNH}_3'=0.5$ ($10^{-0.5}$ M). Gráficamente, se traza una **“línea de corte”**, paralela al eje horizontal, y cuya coordenada vertical corresponda al valor amortiguado de pNH_3' en el diagrama de zonas de predominio del sistema Cu(II)-NH₃-H₂O (figura 2.40), la línea punteada trazada sobre el diagrama de zonas de predominio es la línea de corte a $\text{pNH}_3'=0.5$ (Becerril,2002).

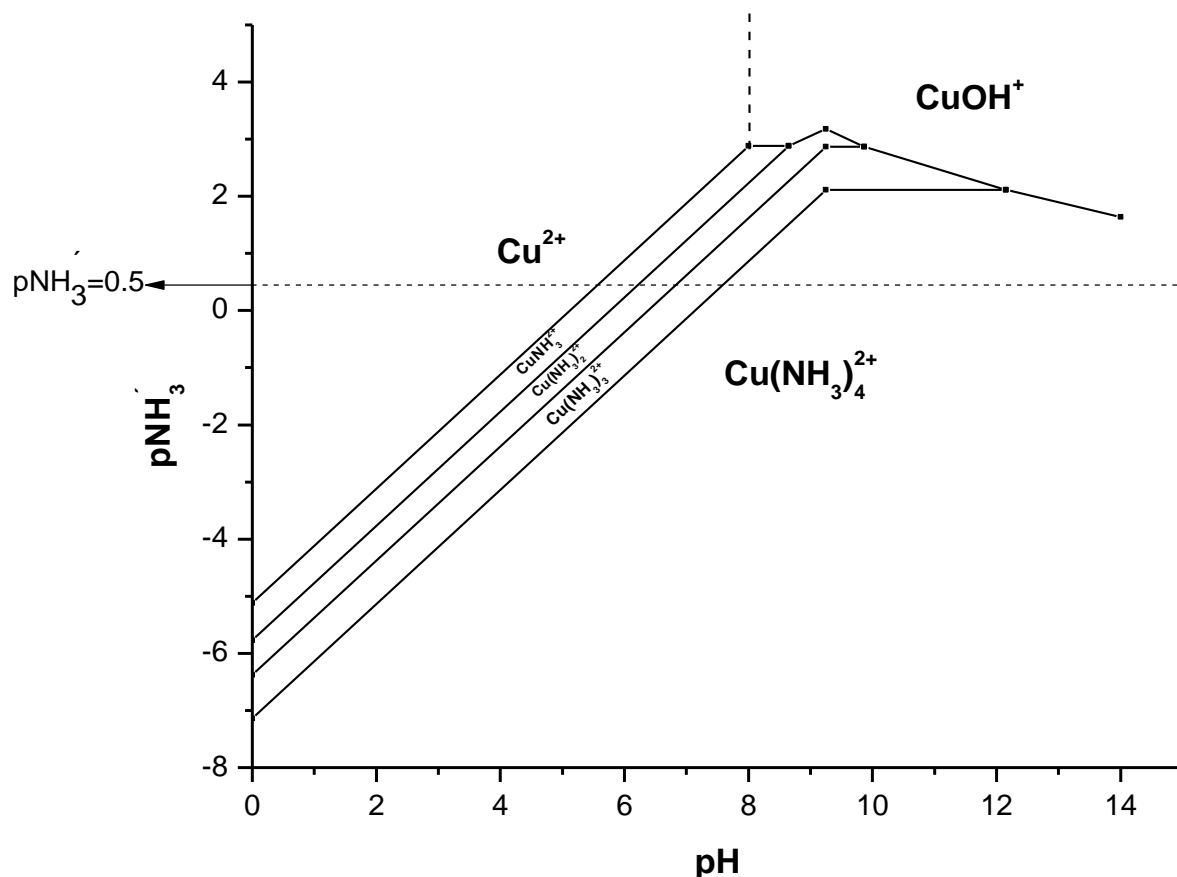


Figura 2.40 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cu(II)-NH₃-H₂O en el espacio pNH₃'/pH amortiguado a pNH₃'=0.5.

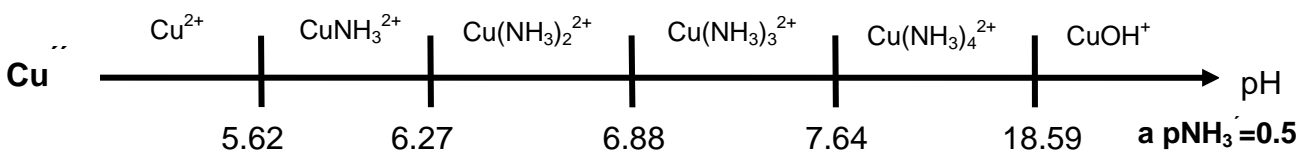
Esta línea de corte permite identificar fácilmente las zonas de predominio que tienen mayor relevancia cuando el sistema se amortigua a pNH₃'=0.5, esto quiere decir que de todas las especies presentes en el sistema, predominarán aquellas cuyas zonas de predominio sean atravesadas por la línea de corte, y son esas especies las únicas que se tomarán en cuenta para la definición de la nueva especie generalizada a segundo orden para el componente Cu(II) (**Cu''**). Entonces, la nueva especie generalizada será definida por medio de un diagrama de zonas de predominio lineal, que contenga las especies predominantes o representativas del sistema cuando el pNH₃'=0.5. Las especies representativas se toman directamente de la gráfica, mientras que las fronteras de predominio entre ellas deben ser calculadas utilizando las funciones matemáticas de los intervalos que son

interceptados por la línea de corte ^(Becerril, 2002), en este caso la línea de corte intercepta con el primer intervalo de las cuatro trayectorias, además de la trayectoria que se obtuvo a partir de la ecuación 2.48 para realizar la última corrección del diagrama. Cada una de las funciones matemáticas de los intervalos interceptados por la línea de corte se iguala con el valor de $\text{pNH}_3' = 0.5$ y se despeja el valor de pH de cada una de ellas, estos valores de pH corresponderán a las fronteras de predominio entre las especies involucradas como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \text{pNH}_3' &= -5.12 + \text{pH} \rightarrow 0.5 = -5.12 + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 5.12 + 0.5 = 5.62 \rightarrow \mathbf{pH = 5.62} \\ \text{pNH}_3' &= -5.77 + \text{pH} \rightarrow 0.5 = -5.77 + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 5.77 + 0.5 = 6.27 \rightarrow \mathbf{pH = 6.27} \\ \text{pNH}_3' &= -6.38 + \text{pH} \rightarrow 0.5 = -6.38 + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 6.38 + 0.5 = 6.88 \rightarrow \mathbf{pH = 6.88} \\ \text{pNH}_3' &= -7.14 + \text{pH} \rightarrow 0.5 = -7.14 + \text{pH} \rightarrow \text{pH} = 7.14 + 0.5 = 7.64 \rightarrow \mathbf{pH = 7.64} \\ \text{pNH}_3' &= \frac{20.59 - \text{pH}}{4} \rightarrow 0.5 = \frac{20.59 - \text{pH}}{4} \rightarrow (0.5)(4) = 20.59 - \text{pH} \rightarrow 2 = 20.59 - \text{pH} \\ &\text{pH} = 20.59 - 2 \rightarrow \mathbf{pH = 18.59} \end{aligned}$$

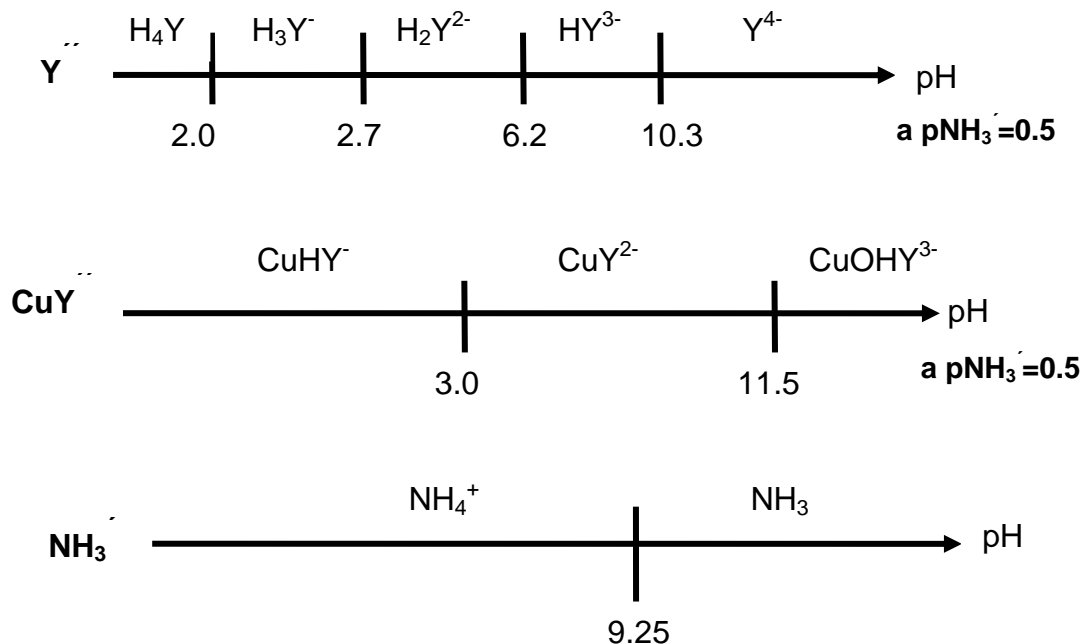
Entonces, el valor de $\text{pH}=5.62$ corresponde a la frontera de predominio de las especies Cu^{2+} y CuNH_3^{2+} , el valor de $\text{pH}=6.27$ corresponde a la frontera de predominio de las especies CuNH_3^{2+} y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, el valor de $\text{pH}=6.8$ corresponde a la frontera de predominio de las especies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, el valor de $\text{pH}=7.64$ corresponde a la frontera de las especies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y por último, el valor de $\text{pH}=18.59$ corresponde a la frontera de predominio de las especies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y CuOH^+ .

Una vez que se han calculado los valores de las fronteras de predominio es posible construir el diagrama de zonas de predominio lineal para la especie generalizada a segundo orden Cu'' , este diagrama dependerá de dos condiciones: el pH y el $\text{pNH}_3' = 0.5$.

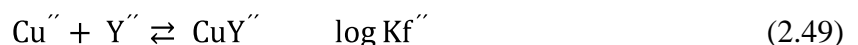


Además de este diagrama, es necesario definir las especies generalizadas a segundo orden para EDTA''(Y'') y CuEDTA''(CuY''), que incluyen respectivamente a las especies representativas del EDTA libre y a las especies representativas del EDTA complejado con el Cu(II), ambas en función del pH y al valor de pNH₃' impuesto. Dado que el componente EDTA no forma complejos con el componente NH₃, se ve que la definición de las especies Y'' y CuY'' no se verán influenciadas por el valor de pNH₃' impuesto, sin embargo, en los diagramas de zonas de predominio lineales para cada una de las especies generalizadas se anota la dependencia que tienen las especies Y'' y CuY'' con respecto al pH, y se especifica la condición de amortiguamiento en pNH₃'.

Utilizando los datos de la Tabla 2.3 se pueden construir los diagramas de zonas de predominio lineales para Y'' y CuY'' y NH₃' debido a que esta partícula amortiguada también depende del pH. No se debe olvidar colocar la escala para la partícula amortiguada, porque cuando sea necesario balancear los equilibrios representativos se debe hacer de forma correcta como función del pH.



Ya que se tienen los diagramas lineales para Cu'', Y'', CuY'' y NH₃' se debe plantear el equilibrio generalizado de valoración a segundo orden que describe al sistema completo de cuatro componentes, este equilibrio es el que se muestra en la ecuación 2.49.

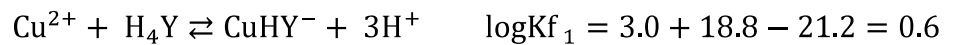


Si se despeja [Y''] de la ley de acción de masas del equilibrio de la ecuación 2.49 se tiene que el $pY'' = \log Kf''$ cuando las concentraciones de [CuY''] y [Cu''] son iguales.

El equilibrio generalizado de la ecuación 2.49 dará origen a 13 equilibrios representativos que serán validos dentro de diferentes intervalos de pH los cuales tendrán asociada una constante de equilibrio bicondicional que depende del pH y del pNH_3' del sistema. Cada equilibrio representativo dará origen a un intervalo el cual se obtendrá a partir de una función matemática, por lo tanto, se obtendrán 13 intervalos entre los cuales debe de existir una continuidad para dar origen a una sola trayectoria.

A continuación se muestran los 13 equilibrios representativos derivados del equilibrio generalizado y los 13 intervalos que darán origen a la trayectoria:

Si $pH \leq 2.0$



$$pY'' = \log Kf'' = 0.6 + 3pH \quad \left| \begin{array}{l} pH \\ 0 \\ 2 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} pY'' = \log Kf_1'' \\ 0.6 \\ 6.6 \end{array}$$

Si $2.0 \leq pH \leq 2.7$



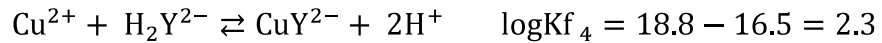
$$pY'' = \log Kf'' = 2.6 + 2pH \quad \left| \begin{array}{l} pH \\ 2 \\ 2.7 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} pY'' = \log Kf_2'' \\ 6.6 \\ 8.0 \end{array}$$

Si $2.7 \leq pH \leq 3.0$



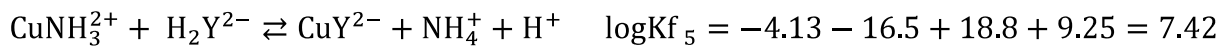
$$pY'' = \log Kf'' = 5.3 + pH \quad \left| \begin{array}{l} pH \\ 2.7 \\ 3 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} pY'' = \log Kf_3'' \\ 8.0 \\ 8.3 \end{array}$$

Si $3.0 \leq \text{pH} \leq 5.62$



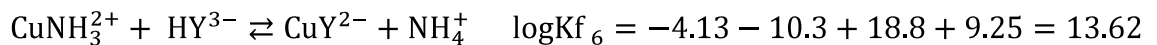
$$\text{pY}'' = \log Kf'' = 2.3 + 2\text{pH} \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 3 \\ 5.62 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log Kf_4'' \\ 8.3 \\ 13.54 \end{array}$$

Si $5.62 \leq \text{pH} \leq 6.2$



$$\text{pY}'' = \log Kf'' = 7.42 + \text{pH} + \text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 5.62 \\ 6.2 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log Kf_5'' \\ 13.54 \\ 14.12 \end{array}$$

Si $6.2 \leq \text{pH} \leq 6.27$



$$\text{pY}'' = \log Kf'' = 13.62 + \text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 6.2 \\ 6.27 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log Kf_6'' \\ 14.12 \\ 14.12 \end{array}$$

Si $6.27 \leq \text{pH} \leq 6.88$



$$\log Kf_7 = -7.61 - 10.3 + 18.8 + 9.25(2) = 19.39$$

$$\text{pY}'' = \log Kf'' = 19.39 - \text{pH} + 2\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 6.27 \\ 6.88 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log Kf_7'' \\ 14.12 \\ 13.51 \end{array}$$

Si $6.88 \leq \text{pH} \leq 7.64$



$$\log K_{f_8} = -10.48 - 10.3 + 18.8 + 9.25(3) = 25.77$$

$$\text{pY}'' = \log K_{f''} = 25.77 - 2\text{pH} + 3\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 6.88 \\ 7.64 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f''} \\ 13.51 \\ 11.99 \end{array}$$

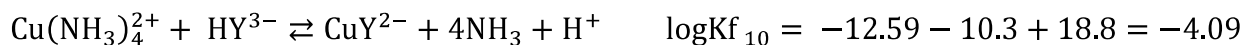
Si $7.64 \leq \text{pH} \leq 9.25$



$$\log K_{f_9} = -12.59 - 10.3 + 18.8 + 9.25(4) = 32.91$$

$$\text{pY}'' = \log K_{f''} = 32.91 - 3\text{pH} + 4\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 7.64 \\ 9.25 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f''} \\ 11.99 \\ 7.16 \end{array}$$

Si $9.25 \leq \text{pH} \leq 10.3$



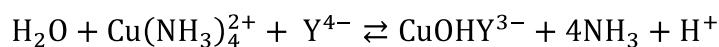
$$\text{pY}'' = \log K_{f''} = -4.09 + \text{pH} + 4\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 9.25 \\ 10.3 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f''} \\ 7.16 \\ 8.21 \end{array}$$

Si $10.3 \leq \text{pH} \leq 11.5$



$$\text{pY}'' = \log K_{f''} = 6.21 + 4\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 10.3 \\ 11.5 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f''} \\ 8.21 \\ 8.21 \end{array}$$

Si $11.5 \leq \text{pH} \leq 18.59$



$$\log K_{f12} = -12.59 + 18.8 + 2.5 - 14 = -5.29$$

$$\text{pY}'' = \log K_{f12}'' = -5.29 + \text{pH} + 4\text{pNH}_3' \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 11.5 \\ 18.59 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f12}'' \\ 8.21 \\ 15.3 \end{array}$$

Si $\text{pH} \geq 18.59$



$$\text{pY}'' = \log K_{f13}'' = 15.3 \quad \left| \begin{array}{l} \text{pH} \\ 18.59 \end{array} \right. , \quad \begin{array}{l} \text{pY}'' = \log K_{f13}'' \\ 15.3 \end{array}$$

Es importante mencionar que el valor de pNH_3' que se utilizó para obtener el pY'' de los equilibrios representativos es el mismo que se utilizó para realizar el “corte” del diagrama de la figura 2.40, y que a partir de dicho corte, se obtuvo la definición de la especie generalizada de segundo orden **Cu''**. Esto implica que si se desea modificar el valor de pNH_3' , entonces el diagrama de zonas de predominio lineal para la especie generalizada de segundo orden **Cu''**, deberá ser replanteada, y junto a ella, todos los equilibrios representativos definidos anteriormente. Esto quiere decir que las funciones matemáticas son particulares a las condiciones de amortiguamiento propuestas al inicio del estudio y debe generarse un nuevo conjunto de funciones matemáticas cuando se varía cualquiera de los amortiguamientos involucrados ^(Becerril,2002).

Una vez que se obtuvieron los intervalos de los equilibrios representativos, estos se grafican sobre un espacio bidimensional donde el eje de las abscisas representa la variable independiente, que es el **pH**, y el eje de las ordenadas representa la variable dependiente, que es el **pY''** del sistema como se muestra en la figura 2.41.

El diagrama de la figura 2.41 muestra como varía la K_{f12}' del complejo **CuY''** como función del pH. Este puede utilizarse para establecer las condiciones experimentales donde la reacción sea más cuantitativa. De acuerdo a lo anterior, si se analiza el intervalo de pH donde el buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ puede utilizarse para imponer un pH constante en el sistema (8.25-10.25) se observa que el valor de

pKa será el menos indicado, pues es la zona más baja de la trayectoria para este intervalo. Lo mejor será ajustar un pH por debajo o bien por arriba del pKa para favorecer la cuantitatividad de la reacción de valoración.

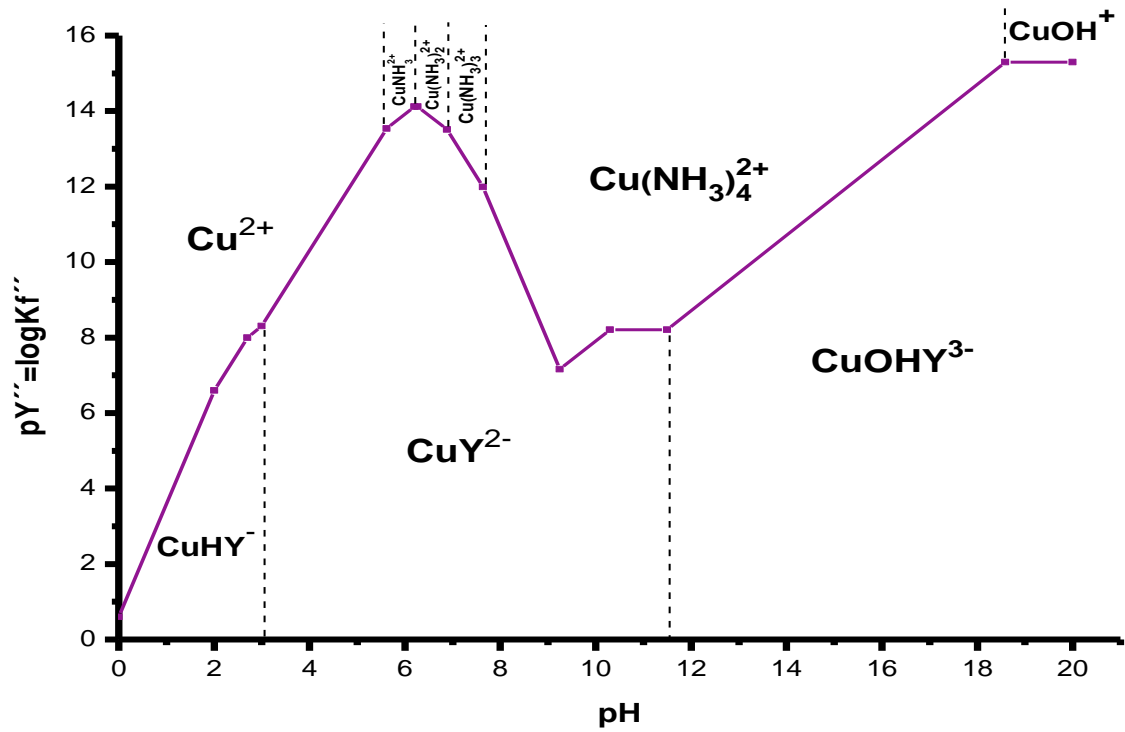


Figura 2.41 Diagrama de Zonas de Predominio del sistema $Cu(II)/Y''$ a $pNH_3' = 0.5$ como función del pH.

EJERCICIO PROPUESTO No.19

Si al Diagrama de Zonas de Predominio bidimensional para las especies de Mn (II) en el espacio pNH_3'/pH del ejercicio propuesto 18 se le impone un $\text{pNH}_3' = -0.3$.

Construir el Diagrama de Zonas de Predominio bidimensional para el sistema Mn(II)-NH₃-DCTA-H₂O en el espacio pD''/pH .

Datos complementarios para el sistema Mn(II)-NH₃-DCTA-H₂O Ringbom (1979) (pág.387, 406)

| SISTEMA | EQUILIBRIO | CONSTANTE |
|-----------------------------------|--|------------------------|
| DCTA (D ⁴⁻) | $\text{H}_4\text{D} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{D}^- + \text{H}^+$ | $\text{pK}_{a1}=2.51$ |
| | $\text{H}_3\text{D}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{D}^{2-} + \text{H}^+$ | $\text{pK}_{a2}=3.60$ |
| | $\text{H}_2\text{D}^{2-} \rightleftharpoons \text{HD}^{3-} + \text{H}^+$ | $\text{pK}_{a3}=6.20$ |
| | $\text{HD}^{3-} \rightleftharpoons \text{D}^{4-} + \text{H}^+$ | $\text{pK}_{a4}=11.78$ |
| Mn ²⁺ -D ⁴⁻ | $\text{Mn}^{2+} + \text{D}^{4-} \rightleftharpoons \text{MnD}^{2-}$ | $\text{pK}_c=16.8$ |
| | $\text{MnD}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnHD}^-$ | $\text{pK}_a=2.8$ |

2.5.10 APLICACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINO A VALORACIONES COMPLEJOMÉTRICAS

A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación que tienen los diagramas de zonas de predominio a valoraciones complejométricas.

1.-Se desea determinar la cantidad de cobre en una solución utilizando una técnica complejométrica con EDTA. Para esto, se deben valorar 50 mL de una solución de Cu(II) de concentración 0.01 M con EDTA de concentración 0.05 M, la valoración debe realizarse a un pH de 8.3, impuesto con un buffer de amonio-amoniaco (NH₄⁺/NH₃) de concentración 10^{-0.5} M, que corresponde a un $\text{pNH}_3' = 0.5$.

- Establecer el equilibrio representativo de la reacción de valoración de Cu(II) con EDTA a $\text{pH}=8.3$ y $\text{pNH}_3' = 0.5$.
- A partir del equilibrio anterior, calcular la K_{eq} termodinámica y K_{eq} bicondicional (K_{eq}'').

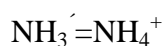
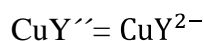
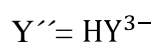
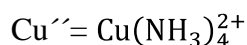
-
- c) Establecer el equilibrio generalizado de valoración.
 - d) Establecer la Tabla de Variación de Cantidades Molares (TVCM).
 - e) Calcular la cuantitatividad en el punto de equivalencia y el % de cuantitatividad de la reacción de valoración.
 - f) Calcular el pCu'' para los siguientes volúmenes agregados de EDTA: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mL.
 - g) Graficar la curva teórica de valoración $pCu''=f(\text{mL EDTA})$.
 - h) Elegir un indicador de fin de valoración.
 - i) Calcular el % de error del indicador. Indicar si es por exceso o deficiencia.

RESOLUCIÓN

a) y b)

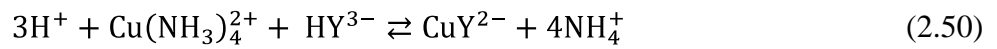
Para establecer el equilibrio representativo de la reacción de valoración es necesario determinar con toda exactitud cuáles son las especies predominantes en el sistema de valoración cuando las condiciones experimentales son las especificadas en el problema. Para esto es necesario utilizar el Diagrama de Zonas de Predominio de la figura 2.41 y los diagramas de zonas de predominio lineales de las especies generalizadas Y'' y NH_3' , amortiguados en $pNH_3'=0.5$, en el cual pueden ubicarse las especies que predominan a $pH=8.3$.

De acuerdo a estos diagramas, las especies que predominan a $pH=8.3$ son:



A partir de estas especies se obtiene el equilibrio representativo de valoración (ecuación 2.50), sin embargo, es importante mencionar que el equilibrio debe balancearse con NH_4^+ debido a que el pH

al cual se va a llevar a cabo la valoración es igual a 8.3. Ya que se tiene el equilibrio representativo de valoración, se calcula la K_{eq} termodinámica como se muestra a continuación:



$$\log K_{eq} = 12.59 - 10.3 + 18.8 + 9.25(4) = 32.91$$

$$K_{eq} = 10^{32.91}$$

Para que una valoración sea efectiva, debe transcurrir “por completo”, lo que significa que la K_{eq} tiene que ser muy grande ($K_{eq} \gg 1$), es decir, el analito y el valorante deben reaccionar prácticamente por completo en el punto de equivalencia. Como la $K_{eq} = 10^{32.91}$, indica que la reacción contiene una mayor proporción de productos en relación con la concentración de reactivos, lo que implica que la reacción transcurre casi por completo.

A partir de la K_{eq} termodinámica y de la ley de acción de masas del equilibrio representativo de valoración, se obtiene la K_{eq} bicondicional (K_{eq}'').

$$10^{32.91} = \frac{[CuY^{2-}][NH_4^+]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}][HY^{3-}][H^+]^3}$$

$$K_{eq}'' = \frac{10^{32.91}[H^+]^3}{[NH_4^+]^4} = \frac{10^{32.91}[10^{-8.3}]^3}{[10^{-0.5}]^4} = \frac{10^{8.01}}{10^{-2}} = 10^{10.01}$$

c) y d)

| | Cu'' | + | Y'' | \rightleftharpoons | CuY'' | |
|---------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|--------------|---|
| Inicio | C_0V_0 | | | | | $pCu'' = -\log C_0$ |
| Agrego | | | C_1V_1 | | | |
| APE | $C_0V_0 - C_1V_1$ | | εC_1V_1 | | C_1V_1 | $pCu'' = -\log \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{V_0 + V_1}$ |
| PE | εC_0V_0 | | εC_0V_0 | | C_0V_0 | $pCu'' = -\log \frac{\varepsilon C_0V_0}{V_0 + V_{pe}}$ |
| DPE | εC_0V_0 | | $C_1V_1 - C_0V_0$ | | C_0V_0 | $pCu'' = \log K_{eq}'' + \log \frac{C_1V_1 - C_0V_0}{C_0V_0}$ |

e)

Para que una titulación tenga alguna utilidad, se requiere que sea completa o “cuantitativa”, por esta razón es necesario calcular la fracción que queda sin reaccionar (ϵ) en el punto de equivalencia y el % de cuantitatividad de la reacción como se muestra a continuación:

$$10^{10.01} = \frac{\frac{C_o V_o}{V_T}}{\frac{\epsilon C_o V_o}{V_T}} = \frac{\frac{C_o V_o}{V_T}}{\left(\frac{\epsilon C_o V_o}{V_T}\right)^2} = \frac{1}{\epsilon^2 \frac{C_o V_o}{V_T}} = \frac{V_T}{\epsilon^2 C_o V_o}$$
$$\epsilon = \sqrt{\frac{V_T}{10^{10.01} C_o V_o}} = \sqrt{\frac{60}{10^{10.01}(0.5)}} = 10^{-3.96}$$

Ya que se obtuvo la fracción que queda sin reaccionar (ϵ), con la siguiente fórmula

$$\% \text{ cuantitatividad} = (1 - \epsilon)100$$

se obtiene el % de cuantitatividad de la reacción.

$$\% \text{ cuantitatividad} = (1 - 10^{-3.96})100 = 99.98\%$$

El 99.98% de cuantitatividad significa que la reacción de valoración se realizará por completo.

f) y g)

La curva de valoración es una representación de pCu'' frente al volumen de EDTA añadido. La curva es análoga a la representación del pH frente al volumen de valorante en una valoración ácido-base.

La curva de valoración se construye sustituyendo los volúmenes agregados de EDTA en las ecuaciones de pCu'' correspondientes como se muestra a continuación:

| | Vol EDTA (mL) | pCu'' |
|---------------|---|--|
| Inicio | 0 | $pCu'' = -\log C_0$ |
| APE | $2 \text{ mL} \leq \text{vol EDTA} \leq 8 \text{ mL}$ | $pCu'' = -\log \frac{C_0 V_0 - C_1 V_1}{V_0 + V_1}$ |
| PE | 10 | $pCu'' = -\log \frac{\epsilon C_0 V_0}{V_0 + V_{pe}}$ |
| DPE | $12 \text{ mL} \leq \text{vol EDTA} \leq 20 \text{ mL}$ | $pCu'' = 10.01 + \log \frac{C_1 V_1 - C_0 V_0}{C_0 V_0}$ |

| VOL.EDTA | pCu'' |
|----------|-------|
| 0 | 2 |
| 1 | 2.05 |
| 2 | 2.11 |
| 3 | 2.18 |
| 4 | 2.25 |
| 5 | 2.34 |
| 6 | 2.44 |
| 7 | 2.57 |
| 8 | 2.76 |
| 9 | 3.07 |
| 9.5 | 3.37 |
| 10 | 6.03 |
| 10.5 | 8.7 |
| 11 | 9.01 |
| 12 | 9.31 |
| 13 | 9.48 |
| 14 | 9.61 |
| 15 | 9.7 |
| 16 | 9.78 |
| 17 | 9.85 |
| 18 | 9.91 |
| 19 | 9.96 |
| 20 | 10.01 |

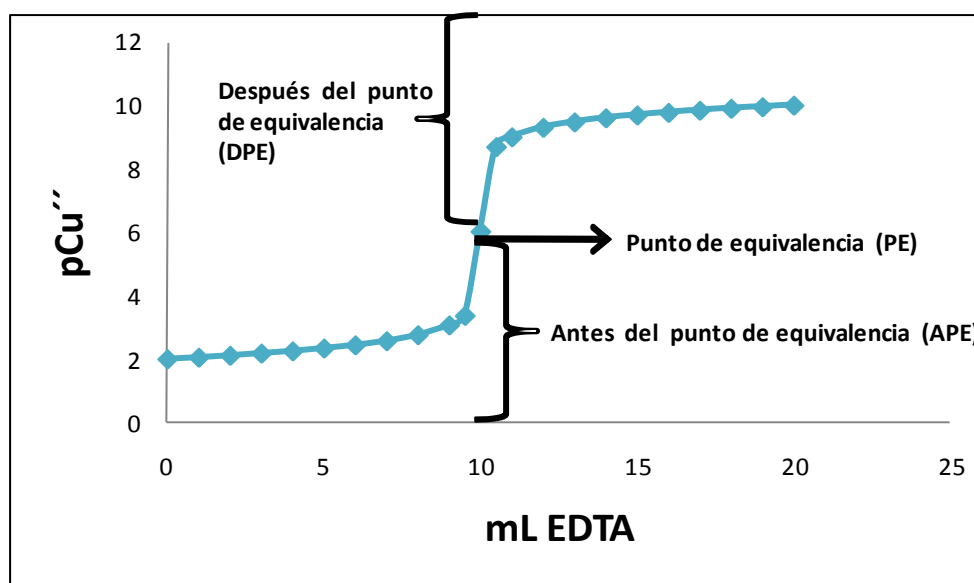


Figura 2.42 Curva teórica de valoración $pCu'' = f(\text{mL EDTA})$

Existen tres regiones naturales de la curva de valoración:

ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA

En esta región hay un exceso de Cu^{2+} que queda en la disolución después que se ha consumido el EDTA. La concentración de ion metálico libre es igual a la concentración del Cu^{2+} en exceso o que no ha reaccionado.

EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA.

Existe exactamente la misma cantidad de EDTA que de ion metálico en la disolución. Mientras menor sea esta cantidad, más cuantitativa será la reacción de valoración.

DESPUÉS DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA.

Ahora hay exceso de EDTA, y prácticamente todo el ion metálico se encuentra en forma de CuY^{2-} .

h) y i)

Existen varios métodos para indicar el punto de equivalencia de una valoración complejométrica como son: electrodo de mercurio, electrodo de vidrio (pH) o electrodo selectivo de iones, sin embargo, la técnica más usual de detectar el punto de equivalencia en valoraciones con EDTA se basa en la indicación visual con un indicador formador de complejos. Los indicadores metalocrómicos o también llamados indicadores de iones metálicos o simplemente indicadores de metales, son compuestos cuyo color cambia cuando se unen a un ión metálico. La mayoría de los indicadores de iones metálicos son también indicadores ácido-base. Como el color del indicador libre depende del pH, la mayoría de los indicadores sólo se pueden usar en determinados intervalos de pH. Para que un indicador sea útil en la valoración de un ion metálico con EDTA, el indicador debe ceder el ion metálico al EDTA.

Para elegir un indicador adecuado para la valoración de Cobre con EDTA, se han propuesto las siguientes opciones:

| INDICADOR | pCu'' transición |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Violeta de Solocromo R | pCu''trans=15.8 Rojo-Azul |
| PAN (1-(2-piridilazol)-2-naftol) | pCu''trans=9.5 Rojo-Amarillo |
| Murexida | pCu''trans=5.7 Naranja-Violeta |

Sin embargo, el más indicado es Murexida ya que el pCu'' de transición es de 5.7 y es el más cercano al pCu'' del punto de equivalencia.

En lo que respecta al indicador Violeta de Solocromo R, este indicador no es adecuado para nuestra valoración debido a que el pCu''_{trans} es muy alto y no entra dentro de la curva de valoración. En lo que respecta al indicador PAN (1-(2-piridilazol)-2-naftol), este indicador tiene un $pCu''_{trans}=9.5$ el cuál entra dentro de la curva de valoración, sin embargo, no es muy útil debido a que este indicador virará mucho después del punto de equivalencia.

Como se utilizará a la Murexida como indicador, es necesario calcular el error que comete, para esto se necesita calcular el volumen del vire, para ello se debe despejar V_1 de la ecuación de antes del punto de equivalencia ya que en esa región se encuentra el vire del indicador:

$$pCu'' = -\log \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{V_0 + V_1}$$

$$5.7 = -\log \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{V_0 + V_1}$$

$$10^{-5.7} = \frac{C_0V_0 - C_1V_1}{V_0 + V_1}$$

$$10^{-5.7} V_0 + 10^{-5.7} V_1 = C_0V_0 - C_1V_1$$

$$10^{-5.7} V_1 + C_1V_1 = C_0V_0 - 10^{-5.7} V_0$$

$$V_1 (10^{-5.7} + C_1) = C_0V_0 - 10^{-5.7} V_0$$

$$V_1 = \frac{C_0V_0 - 10^{-5.7} V_0}{10^{-5.7} + C_1}$$

$$V_1 = \frac{(0.5) - 10^{-5.7} (50)}{10^{-5.7} + 0.05}$$

$$V_1 = 9.99 \text{ mL}$$

El volumen de vire (V_1) es 9.99 mL, por lo tanto, si se conoce este volumen y el volumen de punto de equivalencia que son 10 mL, ambos volúmenes se sustituyen en la siguiente fórmula para conocer el error del indicador.

$$\% \text{Error del indicador} = \left(\frac{V_{pe} - V_{vire}}{V_{pe}} \right) 100$$

$$\% \text{Error del indicador} = \left(\frac{10 \text{ mL} - 9.99 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \right) 100$$

$$\% \text{Error del indicador} = 0.1 \%$$

Entonces, el error que comete el indicador Murexida es del 0.1%, por lo tanto, este es un error por deficiencia debido a que este indicador vira antes del punto de equivalencia.

Es importante mencionar que si se utilizara como indicador al PAN (1-(2-piridilazol)-2-naftol), se podría conocer el error que comete este indicador despejando el volumen de vire (V_1) de la ecuación de después del punto de equivalencia ya que este indicador vira después del punto de equivalencia, por lo tanto, este indicador tendría un error por exceso.

EJERCICIO PROPUESTO No.20

Se desea determinar la cantidad de manganeso en una solución utilizando una técnica complejométrica con DCTA. Para esto, se deben valorar 50 mL de una solución de Mn (II) de concentración 0.01 M con DCTA de concentración 5×10^{-2} M, la valoración debe realizarse a un pH de 10, impuesto con un buffer de amonio-amoniaco ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$) que corresponde a un $\text{pNH}_3' = -0.3$.

- Establecer el equilibrio representativo de la reacción de valoración de Mn^{2+} con DTPA a $\text{pH}=10$ y $\text{pNH}_3' = -0.3$.
- A partir del equilibrio anterior, calcular la K_{eq} termodinámica y K_{eq} bicondicional (K_{eq}'').
- Establecer el equilibrio generalizado de valoración.
- Establecer la Tabla de Variación de Cantidades Molares (TVCM).
- Calcular la cuantitatividad en el punto de equivalencia y el % de cuantitatividad de la reacción de valoración.
- Calcular el pMn'' para los siguientes volúmenes agregados de DCTA: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mL.
- Graficar la curva teórica de valoración $\text{pMn}'' = f(\text{mL DCTA})$.
- Si se tiene como indicador de fin de valoración al Azul de Metiltimol, $\text{pMn}_{\text{trans}} = 8.0$.
Calcular el % de error del indicador. Indicar si es por exceso o deficiencia.

CONCLUSIONES

-
- ❖ Se elaboraron apuntes para apoyar el aprendizaje de los alumnos que cursen la asignatura de Química Analítica en el estudio del equilibrio químico en medio amortiguado. Los alumnos beneficiados con la elaboración de este trabajo serán los que cursen las asignaturas de: Química Analítica Aplicada para las Licenciaturas en Farmacia y Bioquímica Diagnóstica, Química Analítica III para la carrera de Química (Plan 2004), Química Analítica II para la carrera de Química Industrial (Plan 1994) y Química Analítica II para la carrera de Ingeniería Química (Plan 2004).
 - ❖ El material contenido en el presente trabajo apoyará a los estudiantes a prepararse para el curso, ya que se revisan conceptos indispensables en el estudio del equilibrio químico en medio amortiguado y en medio homogéneo.
 - ❖ El primer capítulo explica con detalle conceptos fundamentales como: definición de sistemas químicos, la nomenclatura de Charlot, el estudio del equilibrio químico y la constante de equilibrio, el uso de la ley de Hess en Química Analítica, la construcción e interpretación de Diagramas de Distribución de Especies y el Convenio de Escala de Predicción de Reacciones de Charlot; aplicando estos conceptos a sistemas polidadores de dos componentes.
 - ❖ El segundo capítulo abordó el estudio de sistemas de tres o más componentes con la metodología de Charlot, a través de múltiples amortiguamientos e introdujo a los estudiantes en el concepto de constante condicional y la definición de especies generalizadas.
 - ❖ Se explicó en detalle la construcción e interpretación de Diagramas de Zonas de Predominio en dos dimensiones, así como su aplicación a la cuantificación de iones metálicos en solución.
 - ❖ Cada uno de los temas desarrollados, se complementó con ejercicios resueltos y ejercicios propuestos, lo que le permitirá al estudiante practicar lo aprendido.
 - ❖ El presente material viene a llenar en parte, la falta de material didáctico que se tiene en estos cursos para las diferentes licenciaturas.

REFERENCIAS

LIBROS

- ❖ Belarra, M.A. (2002) Cálculos Rápidos para los Equilibrios Químicos en Disolución España: Colección Textos Docentes Prensas Universitarias de Zaragoza.
- ❖ Brown, T.L. (1993) Química. La Ciencia Central (5a. ed.). México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
- ❖ Chang, R. (2008) Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas (3a ed.). México: Mc Graw Hill.
- ❖ Chang, R. (2006) Principios Esenciales de Química General (4a ed.). España: Mc Graw Hill.
- ❖ Charlot, G. (1980) Curso de Química Analítica General Tomo 1 Soluciones Acuosas y no Acuosas España: Toray – Masson, S.A.
- ❖ Flaschka, H.A. Química Analítica Cuantitativa Volumen 1 Introducción a los principios México: Continental, S.A.
- ❖ García, A. M. (2004) Introducción al Equilibrio Químico España: Anaya.
- ❖ Harris, D. (2001) Análisis Químico Cuantitativo (2a ed.). España: Reverté.
- ❖ Metz, C. (1991) Fisicoquímica (2a ed.) Mc-Graw-Hill.
- ❖ Pérez, V. (1991) Química Analítica (3a ed.) España.
- ❖ Pérez, V. (1985) Química de las Disoluciones. Diagramas y Cálculos Gráficos España: Alhambra.
- ❖ Ringbom, A. (1979) Formación de Complejos en Química Analítica España: Alhambra.
- ❖ Rojas, A., Ramírez, M.T. (1991) Equilibrio Químico en Soluciones con Medio Amortiguado México: UNAM FES-Cuautitlán.
- ❖ Silva, M. (2003) Equilibrios Iónicos y sus Aplicaciones Analíticas España: Síntesis.
- ❖ Smith, W.R., Missen R.W. (1987) Análisis del equilibrio en reacciones químicas: teoría y algoritmos. México: Limusa.
- ❖ Trejo, G., Rojas, A., Ramírez, M.T. (1993) Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico México: UAM-Iztapalapa.
- ❖ Whitten, K. (1998) Química General (5a ed.) España: Mc Graw Hill.

TESIS

- ❖ Becerril García, Héctor Alejandro (2002). Alpha: Una herramienta computacional para la elaboración de diagramas de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas y de existencia predominio, aplicados a la Química Analítica Tesis de Licenciatura para obtener el título de Licenciado en Química Industrial, Universidad Nacional Autónoma de México FES-Cuautitlán, México.
- ❖ Moya Hernández, María del Rosario (1997). Diagramas de Distribución en la Fisicoquímica de Soluciones: Un Enfoque Estadístico Tesis de Maestría para obtener el grado de Maestra en Fisicoquímica, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- ❖ Rojas Hernández, Alberto (1995) El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el Estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio bajo Condiciones de Amortiguamiento: Teoría y Algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio Tesis de Doctorado para obtener el grado de Doctor en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.

DIRECCIONES ELECTRÓNICAS

- ❖ <http://thales.cica.es/cadiz/ecoweb/ed0765/>
- ❖ <http://dta.usalca.cl/quimica/profesor/urzua/cap9/acidobase/acidobase.htm>
- ❖ http://en.wikipedia.org/wiki/Hess's_Law
- ❖ http://es.geocities.com/ciencia_basica_experimentos/hess.htm
- ❖ Velásquez, A. (2009). La Ley de Hess. Disponible en:

http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/articulos/a_hess.pdf

ARTÍCULOS

- ❖ Rojas, A., Ramírez, M.T., González, I., Ibanez, J.G.(1995) Predominance–Zone Diagrams in Solution Chemistry, Dismutation Processes in two- Component Systems (M-L). Journal of Chemical Education, 72(12), 1099-1105.

-
- ❖ Rojas, A., Ramírez, M.T. (2009) La investigación en Química Analítica en México en los albores del Siglo XXI: Una visión desde el Área de Química Analítica de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Boletín de la Sociedad Química de México, 3(1), 58-68.

 - ❖ Rojas, A. (2002) Química Analítica y Fisicoquímica de Soluciones: Un Enfoque Contemporáneo. Primera Semana de la Química Inorgánica Vol.1 Notas de Curso Academia Mexicana de Química Inorgánica.

APÉNDICES

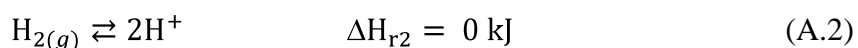
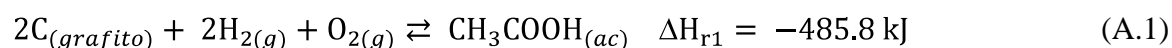
APÉNDICE 1

APLICACIÓN DE LA LEY DE HESS PARA EL CÁLCULO DEL ΔH_f PARA EL ÁCIDO ACÉTICO Y LA AUTOPROTÓLISIS DEL AGUA

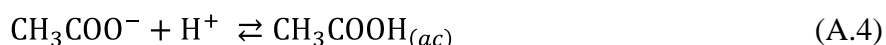
A continuación se mostrará un ejemplo del cálculo del ΔH_f para el ácido acético y para la autoprotólisis del agua. Los datos de ΔH_f para cada una de las reacciones se obtuvieron del Apéndice B Datos inorgánicos ^(Chang, 2008) (debido a que los elementos están en su variedad alotrópica más estable a las condiciones de temperatura y presión de la tabla que son 1 bar y 298 K).

Para obtener al ácido acético con su respectivo valor de ΔH_f es necesario involucrar una serie de ecuaciones químicas, ya que el ácido acético no se puede obtener de manera directa y se requiere aplicar la ley de Hess para obtenerlo.

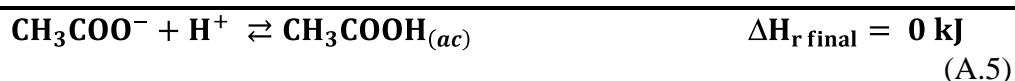
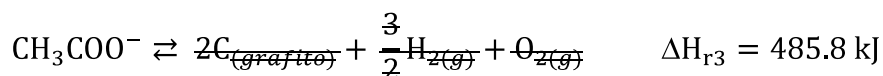
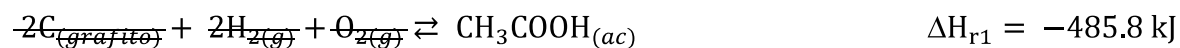
Las ecuaciones A.1, A.2 y A.3 son las que se requieren para la obtención del ácido acético.



Si se observan con cuidado las ecuaciones anteriores, se ve como hay varias especies que no son necesarias para obtener al ácido acético, la reacción a la que se quiere llegar es la que se muestra en la ecuación A.4:



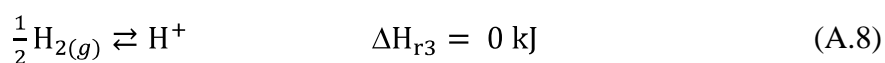
Entonces, para obtener la reacción A.4 con su respectivo valor de ΔH_r se requiere realizar la suma de las ecuaciones A.1, A.2 y A.3 para cancelar todas las especies que no son necesarias como se muestra a continuación:



Si se observa la ecuación A.5 se ve como al realizar la suma de las ecuaciones A.1, A.2 y A.3 fue necesario invertir la ecuación A.3, lo que implicó que su valor de ΔH_r cambiara de signo y además fue necesario dividir entre dos la ecuación A.2 con la finalidad de eliminar a las especies que no son necesarias y así obtener del lado de los reactivos a las especies CH_3COO^- y H^+ y del lado de los productos al ácido acético($\text{CH}_3\text{COOH}_{(ac)}$).

Entonces, después de aplicar la ley de Hess se obtuvo al ácido acético con un valor de ΔH_r de 0 kJ.

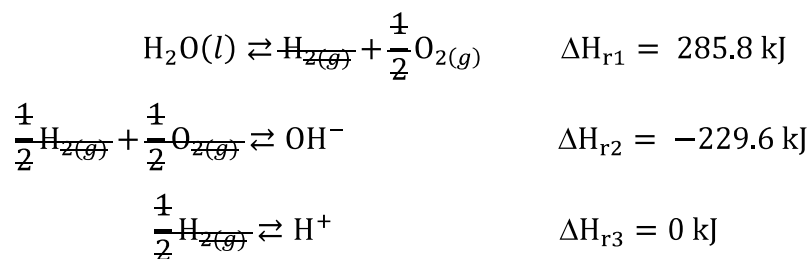
A continuación se mostrará el cálculo del ΔH_r para la autoprotólisis del agua, para ello se tienen las ecuaciones A.6, A.7 y A.8.



Entonces, para obtener la ecuación A.9 que representa la autoprotólisis del agua:



es necesario realizar la suma de las ecuaciones A.6, A.7 y A.8.



Si se observa la ecuación A.10 se ve como al realizar la suma de las ecuaciones A.6, A.7 y A.8 fue necesario invertir la ecuación A.6 lo que implicó que su valor de ΔH_r cambiara de signo, esto se realizó con la finalidad de eliminar a las especies $\text{H}_{2(g)}$ y $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ que están presentes en las ecuaciones A.7 y A.8 para finalmente obtener la ecuación A.10.

Entonces, después de aplicar la ley de Hess se obtuvo que la autoprotólisis del agua tiene un valor de ΔH_r de 56.2 kJ.

APÉNDICE 2

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN UNA HOJA DE CÁLCULO

En este apéndice se mostrará un ejemplo de cómo se deben introducir las formulas matemáticas en la hoja de cálculo de microsoft excel para construir el diagrama de distribución de especies para el DTPA.

De los renglones 7 a 11, se colocan los valores de las constantes de los equilibrios de formación global para el DTPA (Figura A.1 celdas J7, J8, J9, J10 y J11). En la columna A se introducen los valores de $[H^+]$ con los cuales se va a construir el diagrama y en la columna B se obtiene el menos logaritmo (-LOG) de estos valores para obtener el pH correspondiente. En las columnas C,D,E,F,G y H se introducen las fórmulas para cada una de las fracciones de las especies de DTPA y finalmente en la columna I se obtiene la suma de las fracciones la cual debe ser igual a la unidad. En la tabla A.1 se muestran las fórmulas que se deben introducir en la hoja de cálculo.

Es importante mencionar que el número de celda que se va a utilizar puede variar dependiendo de cada sistema.

Figura A.1 Hoja de cálculo para la construcción del diagrama de distribución de especies para el DTPA.

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|----|---------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 3 | DDE para sistema polidonador | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 5 | H5D/H4D/H3D/H2D/HD/D/H+ | | | | | | | | | |
| 6 | Equilibrios de formación global | | | | | | | | | |
| 7 | D5- | + | H+ | = | | HD4- | | | $\beta 1$ | 36307805477 |
| 8 | D5- | + | 2H+ | = | | H2D3- | | | $\beta 2$ | 1.77828E+19 |
| 9 | D5- | + | 3H+ | = | | H3D2- | | | $\beta 3$ | 4.16869E+23 |
| 10 | D5- | + | 4H+ | = | | H4D- | | | $\beta 4$ | 3.0903E+26 |
| 11 | D5- | + | 5H+ | = | | H5D | | | $\beta 5$ | 2.69153E+28 |
| 12 | | | | | | | | | | |
| 13 | [H+] | pH | fD5- | fHD4- | fH2D3- | fH3D2- | fH4D- | fH5D | SUMA | |
| 14 | 1 | 0 | 3.67312E-29 | 1.33363E-18 | 0.000000001 | 0.000015312 | 0.011351033 | 0.988633654 | 1 | |
| 15 | 0.1 | 1 | 3.32808E-24 | 1.20835E-14 | 0.000000592 | 0.001387375 | 0.102847526 | 0.895764507 | 1 | |
| 16 | 0.031622777 | 1.5 | 8.52248E-22 | 9.78511E-13 | 0.000015155 | 0.011234811 | 0.263369686 | 0.725380348 | 1 | |
| 17 | 0.011481536 | 1.94 | 8.79203E-20 | 3.66513E-11 | 0.000206105 | 0.055473959 | 0.472159968 | 0.472159968 | 1 | |
| 18 | 0.003162278 | 2.5 | 1.89485E-17 | 2.17557E-09 | 0.003369566 | 0.249789385 | 0.585563474 | 0.161277573 | 1 | |
| 19 | 0.001348963 | 2.87 | 4.54717E-16 | 2.22711E-08 | 0.014714342 | 0.465308337 | 0.465308337 | 0.054668963 | 1 | |
| 20 | 0.001 | 3 | 1.29769E-15 | 4.71165E-08 | 0.023076643 | 0.540969309 | 0.401026089 | 0.034927912 | 1 | |
| 21 | 0.000316228 | 3.5 | 5.51381E-14 | 6.33071E-07 | 0.098051013 | 0.726862204 | 0.170393132 | 0.004693017 | 1 | |
| 22 | 0.0001 | 4 | 1.59777E-12 | 5.80115E-06 | 0.284127807 | 0.666060593 | 0.049375754 | 0.000430045 | 1 | |
| 23 | 4.2658E-05 | 4.37 | 1.52097E-11 | 2.35571E-05 | 0.492177302 | 0.492177302 | 0.015564013 | 0.000057826 | 1 | |
| 24 | 0.00001 | 5 | 4.54834E-10 | 0.00016514 | 0.808821741 | 0.189606323 | 0.001405571 | 0.000001224 | 1 | |
| 25 | 0.000001 | 6 | 5.48357E-08 | 0.001990965 | 0.975132691 | 0.022859342 | 0.000016946 | 0.000000001 | 1 | |
| 26 | 0.0000001 | 7 | 5.49823E-06 | 0.019962877 | 0.977739410 | 0.002292045 | 0.000000170 | 0.000000000 | 1 | |
| 27 | 0.00000001 | 8 | 0.000466685 | 0.169442973 | 0.829895794 | 0.000194547 | 0.000000001 | 0.000000000 | 1 | |
| 28 | 2.04174E-09 | 8.69 | 0.006699467 | 0.496638381 | 0.496638381 | 0.000023771 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 29 | 0.00000001 | 9 | 0.01815178 | 0.65905129 | 0.322789363 | 0.000007567 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 30 | 3.16228E-10 | 9.5 | 0.070127069 | 0.805166483 | 0.124705523 | 0.000000924 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 31 | 1E-10 | 10 | 0.207960352 | 0.7550584 | 0.036981161 | 0.000000087 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 32 | 2.75423E-11 | 10.56 | 0.496650185 | 0.496650185 | 0.006699627 | 0.000000004 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 33 | 1E-11 | 11 | 0.732677846 | 0.266019247 | 0.001302906 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 34 | 1E-12 | 12 | 0.964947707 | 0.035035134 | 0.000017159 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 35 | 1E-13 | 13 | 0.996382178 | 0.003617645 | 0.000000177 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |
| 36 | 1E-14 | 14 | 0.999637052 | 0.000362946 | 0.000000002 | 0.000000000 | 0.000000000 | 0.000000000 | 1 | |

Tabla A.1 Fórmulas para la construcción del diagrama de distribución de especies para el DTPA.

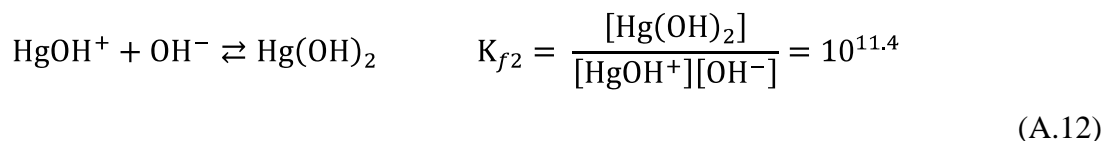
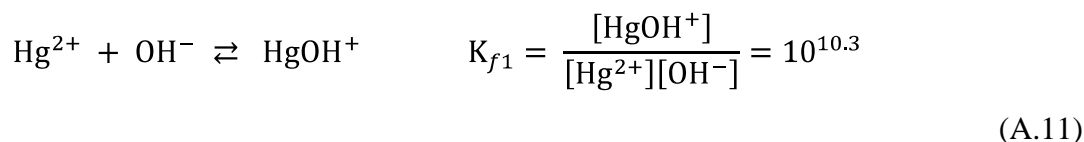
| NÚMERO DE CELDA | FÓRMULA |
|-----------------|---|
| Celda J7 | =10^10.56 |
| Celda J8 | =10^19.25 |
| Celda J9 | =10^23.62 |
| Celda J10 | =10^26.49 |
| Celda J11 | =10^28.43 |
| Celda A14 | =10^0 |
| Celda A15 | =10^-1 |
| Celda B14 | =-LOG10(A14) |
| Celda C14 | =1/(1+(\$J\$7*A14)+(\$J\$8*A14^2)+(\$J\$9*A14^3)+(\$J\$10*A14^4)+(\$J\$11*A14^5)) |
| Celda D14 | =\$C14*\$J\$7*\$A14 |
| Celda E14 | =\$C14*\$J\$8*\$A14^2 |
| Celda F14 | =\$C14*\$J\$9*\$A14^3 |
| Celda G14 | =\$C14*\$J\$10*\$A14^4 |
| Celda H14 | =\$C14*\$J\$11*\$A14^5 |
| Celda I14 | =C14+D14+E14+F14+G14+H14 |

APÉNDICE 3

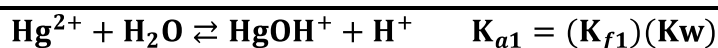
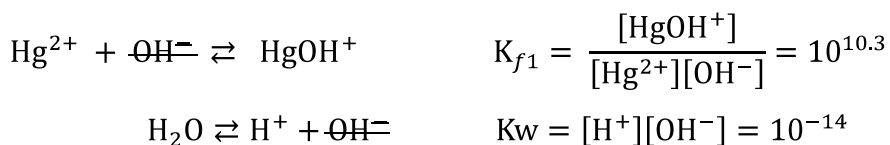
CONSTRUCCIÓN DE LA ESCALA DE PREDICCIÓN DE REACCIONES Y DEL DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL SISTEMA $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ EN FUNCIÓN DEL pH

A continuación se explicará cómo obtener de manera directa la escala de predicción de reacciones y el Diagrama de Zonas de Predominio lineal para el sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ en función del pH.

El primer paso consiste en obtener el conjunto de equilibrios de formación sucesiva del sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ con sus respectivas constantes de equilibrio, este conjunto de equilibrios se obtuvo del ejercicio resuelto No.12 del capítulo 2 (ecuaciones A.11 y A.12).

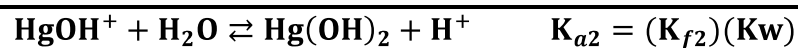
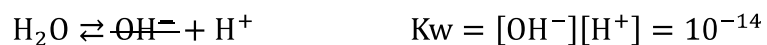


Antes de colocar a los pares donador/receptor conjugado en la escala de predicción de reacciones, es necesario involucrar el equilibrio de autoprotólisis del agua a los equilibrios A.11 y A.12 con ayuda de la ley de Hess como se muestra a continuación:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HgOH}^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HgOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

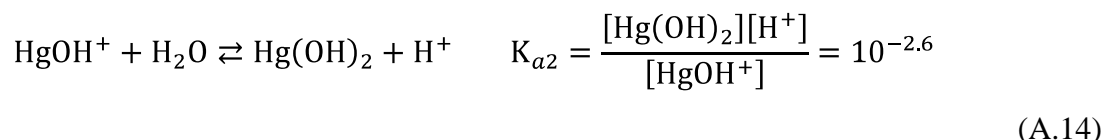
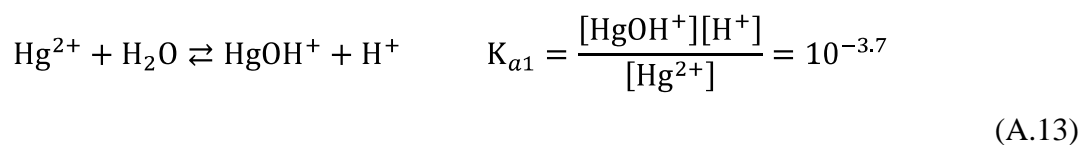
$$K_{a1} = (10^{10.3})(10^{-14}) = 10^{-3.7}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{Hg(OH)}_2][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HgOH}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Hg(OH)}_2][\text{H}^+]}{[\text{HgOH}^+]}$$

$$K_{a2} = (10^{11.4})(10^{-14}) = 10^{-2.6}$$

Después de aplicar la ley de Hess, se obtienen los equilibrios de las ecuaciones A.13 y A.14.



Ahora, los pares donador/ receptor conjugados serán $\text{Hg}^{2+}/\text{HgOH}^+$ y $\text{HgOH}^+/\text{Hg(OH)}_2$ que de acuerdo a lo que se menciona en el capítulo 2, para el par $\text{Hg}^{2+}/\text{HgOH}^+$ el donador conjugado será la especie Hg^{2+} y el receptor conjugado será la especie HgOH^+ y para el par $\text{HgOH}^+/\text{Hg(OH)}_2$ el donador conjugado será la especie HgOH^+ y el receptor conjugado será la especie Hg(OH)_2 .

Despejando $[\text{H}^+]$ de las ecuaciones A.13 y A.14 se obtienen las ecuaciones A.15 y A.16.

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-3.7} [\text{Hg}^{2+}]}{[\text{HgOH}^+]} \quad (\text{A.15})$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-2.6} [\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg(OH)}_2]} \quad (\text{A.16})$$

Si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de las ecuaciones A.15 y A.16 se obtienen las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach (ecuaciones A.17 y A.18).

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{H}^+] &= -\log 10^{-3.7} - \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{HgOH}^+]} \\
 \text{pH} &= 3.7 + \log \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]}
 \end{aligned}
 \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
 -\log[\text{H}^+] &= -\log 10^{-2.6} - \log \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \\
 \text{pH} &= 2.6 + \log \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{HgOH}^+]}
 \end{aligned}
 \tag{A.18}$$

Cuando las concentraciones de $[\text{HgOH}^+]$ y $[\text{Hg}^{2+}]$ de la ecuación A.17 así como las de $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ y $[\text{HgOH}^+]$ de la ecuación A.18 son iguales, el valor de los cocientes $\frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]}$ y $\frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{HgOH}^]}$ es igual a 1 y el $\log 1=0$, cuando esto se cumple los pares donador/receptor conjugado se colocan en la escala en el valor de pH correspondiente como se muestra en la figura A.2.

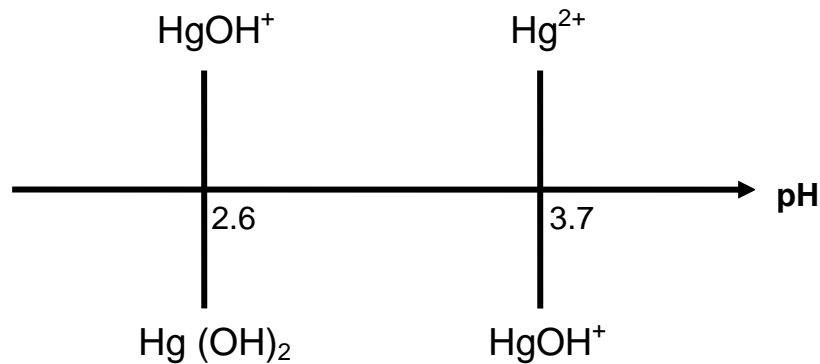


Figura A.2 Colocación de los pares $\text{HgOH}^+/\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}^{2+}/\text{HgOH}^+$ en la escala de pH.

Después de colocar los pares donador/receptor conjugado en la escala, se aplica el punto *d* del convenio, si se observa la figura A.3 se ve como el anfolito HgOH^+ reacciona mucho consigo mismo de forma espontánea. Como se mencionó en el capítulo 2, el equilibrio de dismutación del anfolito HgOH^+ (ecuación 2.9) tiene un $\log K_{dism} > 0$ y por lo tanto no puede predominar en el sistema (Rojas, 1995).

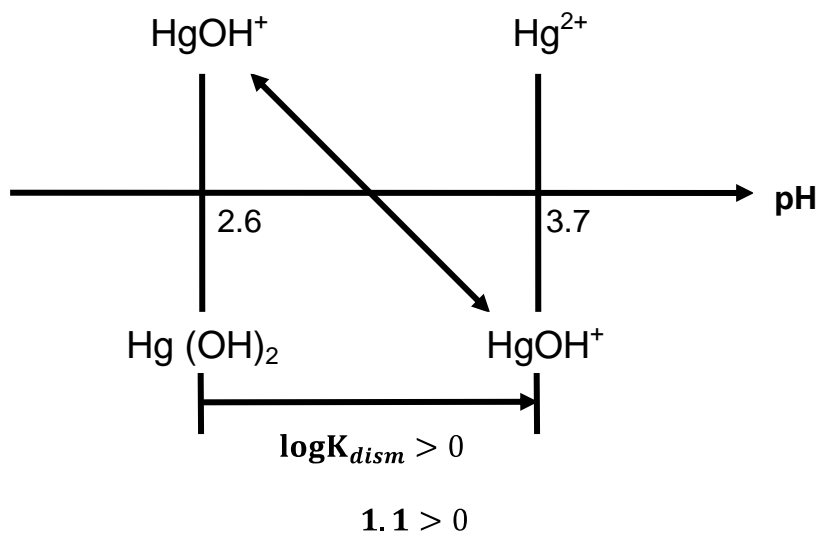


Figura A.3 Representación gráfica del equilibrio de dismutación del anfólito HgOH^+ , la flecha diagonal con pendiente negativa señala el proceso de dismutación con $\log K_{dism} > 0$.

En estos casos, es necesario realizar la simplificación de la escala. De acuerdo al punto *e.1* del convenio se identifica al anfólito más inestable, en este caso es el anfólito HgOH^+ , ya que se identificó al anfólito, se aplica el punto *e.2* del convenio el cual nos dice que los pares en donde se encuentra el anfólito se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación como se muestra en la figura A.4.

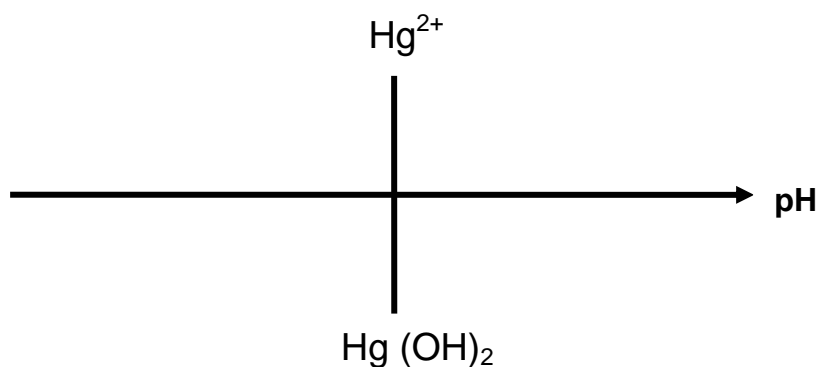
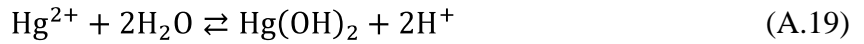
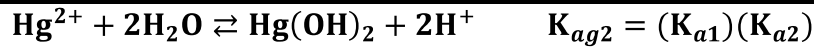
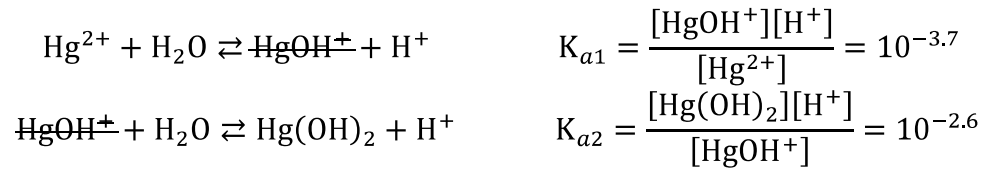


Figura A.4 Colocación del par $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{OH})_2$ en la escala de pH, este par involucra los productos del equilibrio de dismutación del anfólito HgOH^+ .

Si se observa la figura A.4 se ve como el nuevo par representado en la escala es $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{OH})_2$ el cual está relacionado por el equilibrio de la ecuación A.19.



El equilibrio de la ecuación A.19 tiene asociada una constante de equilibrio, la cual se obtiene aplicando la ley de Hess involucrando los equilibrios de las ecuaciones A.13 y A.14 como se muestra a continuación:



$$K_{ag2} = \frac{[\text{HgOH}^+][\text{H}^+][\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{HgOH}^+]} = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

$$K_{ag2} = (10^{-3.7})(10^{-2.6}) = 10^{-6.3}$$

Finalmente, la constante de equilibrio de la ecuación A.19 es:

$$K_{ag2} = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-6.3} \quad (\text{A.20})$$

Para colocar el valor de pH para el par $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{OH})_2$ es necesario despejar $[\text{H}^+]^2$ de la ecuación A.20.

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{10^{-6.3} [\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]} \quad (\text{A.21})$$

Si se aplica el logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación A.21, se obtiene la ecuación tipo Henderson-Hasselbach (ecuación A.22):

$$-2 \log[H^+] = -\log 10^{-6.3} - \log \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(OH)_2]}$$

$$2\text{pH} = 6.3 + \log \frac{[Hg(OH)_2]}{[Hg^{2+}]}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}6.3 + \frac{1}{2}\log \frac{[Hg(OH)_2]}{[Hg^{2+}]}$$

(A.22)

De acuerdo a la ecuación A.22, la frontera de predominio para el nuevo par se encuentra en el valor de $\text{pH} = \frac{1}{2}6.3 = 3.15$ como se muestra en la figura A.5.

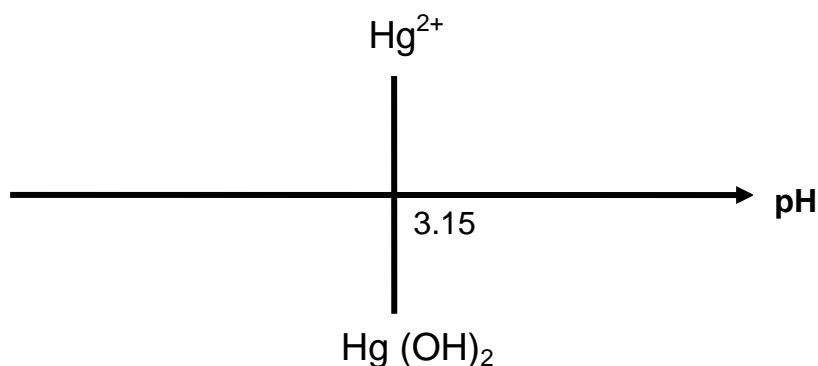


Figura A.5 Asignación de la frontera de predominio en pH para el par $Hg^{2+} / Hg(OH)_2$.

Después de colocar el valor de pH en la escala para el par $Hg^{2+} / Hg(OH)_2$, se asignan las zonas de predominio para cada una de las especies, el donador conjugado será Hg^{2+} y este predominará a la izquierda de la frontera de predominio y el receptor conjugado será $Hg(OH)_2$ y predominará a la derecha como se muestra en la figura A.6.

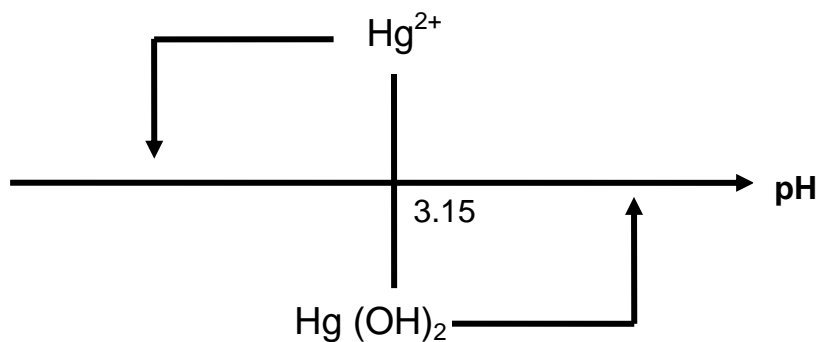


Figura A.6 Asignación de zonas de predominio para las especies $Hg^{2+}/Hg(OH)_2$.

Finalmente, se obtiene el diagrama de zonas de predominio lineal para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pH (Figura A.7).

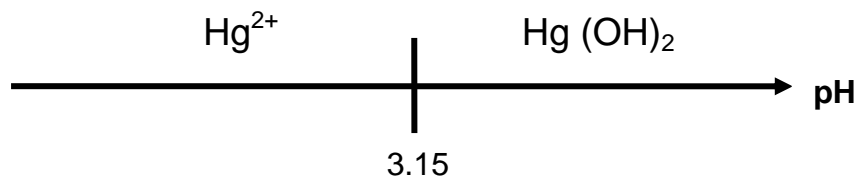


Figura A.7 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Hg^{2+}/H_2O en función del pH.