



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO SISTEMÁTICO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA FUERZA IÓNICA SOBRE LOS VALORES DE LAS CONSTANTES APARENTES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTE EN DISOLUCIÓN ACUOSA”

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
ARTURO PEDROZA ROJAS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, SEPTIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: BAEZA REYES JOSÉ ALEJANDRO
VOCAL: Profesor: DOMÍNGUEZ ROMERO ALLAN NOÉ
SECRETARIO: Profesor: GARCÍA MENDOZA ARTURO DE JESÚS
1er. SUPLENTE: Profesor: DÍAZ FLORES LUIS ALEJANDRO
2º SUPLENTE: Profesor: BRIONES GUERASH SILVA ULRICH

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Campo 1, Edificio L1, Cubículo 10, Anexo al Lab-111. Dirección: Av. 1 de Mayo s/n. Santa María las Torres, CP 54740. Cuautitlán Izcalli, Estado de México. Teléfono: 55-5622-3750

DECLARATORIA:

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IA202122. Responsable del programa, Dr. Arturo de Jesús García Mendoza.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

SUSTENTANTE:



Arturo Pedroza Rojas

Índice de contenido

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Introducción..... | 5 |
| 1.1 | Simbología empleada..... | 6 |
| 1.2 | Constantes fundamentales y sus valores | 8 |
| 2 | Marco teórico..... | 9 |
| 2.1 | Potencial químico..... | 9 |
| 2.2 | Forma analítica del potencial químico en disoluciones diluidas | 12 |
| 2.3 | Potenciales químicos en la solución ideal diluida | 13 |
| 2.4 | Termodinámica de una mezcla..... | 16 |
| 2.5 | Equilibrio químico | 17 |
| 2.6 | La ecuación de Gibbs-Duhem | 20 |
| 2.7 | Equilibrio químico en la solución ideal | 21 |
| 2.8 | Equilibrio químico en sistemas no ideales | 23 |
| 2.9 | Sistema racional de actividades | 24 |
| 2.9.1 | Actividades racionales. Sustancias volátiles | 25 |
| 2.10 | Sistema práctico de actividades | 26 |
| 2.10.1 | Soluto volátil..... | 27 |
| 2.10.2 | Soluto no volátil..... | 27 |
| 2.11 | Actividades y equilibrio de la reacción química..... | 28 |
| 2.12 | Actividades en soluciones electrolíticas..... | 30 |
| 2.13 | Teoría de Debye-Hückel sobre la estructura de soluciones iónicas diluidas | 33 |
| 2.13.1 | Equilibrio químico en soluciones iónicas | 39 |
| 3. | Planteamiento del problema | 45 |
| 4. | Hipótesis | 45 |
| 5. | Objetivos | 45 |
| 6. | Metodología | 46 |
| 6.1 | Relación entre la constante aparente (K^{\square}) y la constante termodinámica (K°)..... | 46 |
| 6.2 | Deducción matemática del efecto de la temperatura sobre la K° | 48 |
| 6.3 | Determinación de Radios iónicos de especies químicas en disolución..... | 52 |
| 6.3.1 | Determinación numérica empleando la herramienta Solver. Método I..... | 52 |
| 6.3.2 | Determinación numérica empleando coeficientes de correlación. Método II..... | 53 |
| 7. | Resultados | 63 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.1 | Recopilación de información termodinámica del polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$ | 64 |
| 7.2 | Determinación de radios iónicos no reportados..... | 67 |
| 7.2.1 | Ejemplos típicos de ejecución empleando el Método I. | 67 |
| 7.2.2 | Ejemplo típico de ejecución empleando el Método II | 72 |
| 7.3 | Construcción de superficies de $\log K$ en función tanto de T como de I | 75 |
| 7.4 | Construcción de diagramas de predominio de estados (DPE) para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$ | 94 |
| 7.4.1 | Diagramas de solubilidad condicional, $\log s'$ vs. pH | 95 |
| 7.4.2 | Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica | 100 |
| 7.4.3 | Diagramas de pL' vs. pH | 107 |
| 7.4.4 | Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica | 110 |
| 7.4.5 | Diagramas de Pourbaix pe vs. pH bajo amortiguamiento múltiple | 113 |
| 7.4.6 | Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica | 116 |
| 7.5 | Especiación química detallada del polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$ | 117 |
| 7.5.1 | Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica | 121 |
| | Conclusiones..... | 125 |
| | Perspectivas..... | 125 |
| | Referencias | 126 |

1. Introducción

El equilibrio químico y el comportamiento de polisistemas en disolución acuosa donde se ve involucrado el intercambio de más de una partícula resulta de interés por las múltiples aplicaciones tecnológicas atribuibles, entre las que se encuentra el desarrollo de sensores y biosensores, celdas de combustible, reactores, procesos catalíticos, entre otras; no excluyendo, por supuesto, a las mejoras en la docencia universitaria. En cualesquiera de los casos, una buena parte de la explicación de los fenómenos observados se basa en la presentación de las transformaciones de la materia por medio de reacciones químicas. Así, para el análisis químico, es de suma importancia conocer el comportamiento y el efecto de los factores que influyen sobre el valor de una constante de equilibrio asociada a un sistema químico determinado.

Actualmente la enseñanza del análisis químico se encuentra ante el paradigma de la presentación de las temáticas asociadas al equilibrio químico en condiciones invariables, arbitrarias y poco justificadas de temperatura ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y fuerza iónica nula ($I = 0\text{ mol/L}$). A largo plazo esta idea limita la perspectiva del alumnado sobre las implicaciones de las variables operativas aplicadas al sistema en estudio e incluso puede permear en algunas líneas de investigación donde se ve involucrado el equilibrio químico. En muchos casos son evidentes las complicaciones que pueden surgir debido a no considerar la corrección que aplica en los valores de las constantes de equilibrio debido al efecto de la temperatura (T) y la fuerza iónica (I).

En el marco de esta problemática, el presente trabajo ofrece una serie de aportaciones en el bloque de ciencia básica para renovar el enfoque de la enseñanza del análisis químico y traer en consecuencia un efecto benéfico en el posterior desarrollo de la investigación e innovación tecnológica.

La temperatura, así como la fuerza iónica, son parámetros con un alto impacto sobre el valor de las constantes aparentes que describen el equilibrio químico, por lo tanto, su influencia mostrará un efecto de desplazamiento neto sobre dichos equilibrios que lleven a encontrar nuevas condiciones en la especiación química de un polisistema.

1.1 Simbología empleada

| | | | |
|--------------------|---|------------|---|
| A_i | radio iónico normalmente expresado en ángstrom (Å) | $K _{I>0}$ | constante de equilibrio aparente |
| C | concentración en unidades de mol/L | * K_s | constante de equilibrio de solubilidad |
| C_0 | concentración analítica en unidades de mol/L | K' | constante de equilibrio condicional |
| \tilde{c}_j | concentración en unidades SI, mol/m ³ | k | constante de Boltzmann |
| eq | implica estado de equilibrio | l | estado líquido |
| G | energía de Gibbs en Joules | m | expresa unidades de mol/kg |
| g | estado gaseoso | N_A | número de Avogadro |
| H | entalpía en Joules | n | cantidad de sustancia expresada en mol |
| I | fuerza iónica en unidades de mol/L | p | presión expresada en atmosferas |
| K | constante de equilibrio químico en términos de fracciones molares | R | constante universal de los gases |
| K^{**} | constante de equilibrio químico en términos de concentraciones molales | S | entropía en unidades de J/K |
| K^{\blacksquare} | constante de equilibrio químico en términos de concentraciones molares | S_p | Salinidad práctica expresada en (PSU) Unidades Prácticas de Salinidad |
| K° | constante de equilibrio químico termodinámica | s | fracción soluble |
| K_{γ} | cociente de coeficientes de actividad expresados en la forma de la ley de acción de masas | s' | fracción soluble condicional |
| K_m | cociente de molalidades expresados en la forma de la ley de acción de masas | s_r'' | fracción soluble redox bicondicional |
| | | T | temperatura |
| | | U | energía interna en Joules |
| | | V | volumen |
| | | x | fracción mol |
| | | α | grado de disociación de una especie química |

| | | | |
|-----------------------|---|--------|--|
| α_0 | grado de disociación de una especie química en un equilibrio que no considera interacciones iónicas | $[i]'$ | concentración condicional de la i-ésima especie |
| $\bar{\alpha}_{i(P)}$ | coeficiente de especiación en medio heterogéneo | ** | superíndice que denota un estado estándar o valor de un parámetro en el que se emplea la escala de molalidad |
| $\beta_i^{M P}$ | constante de equilibrio de formación global | ■ | superíndice que denota un estado estándar o valor de un parámetro en el que se emplea la escala de molaridad |
| $\bar{\beta}_i^{M P}$ | constante de equilibrio de formación global en un sistema heterogéneo | | |
| γ_i | coeficiente de actividad de la i-ésima especie | | |
| ϵ_r | permitividad relativa del agua en unidades de $C^2N^{-1}m^{-2}$ | | |
| ξ | avance de la reacción | | |
| μ_i | potencial químico de la i-ésima especie en unidades de J/mol | | |
| ν_i | coeficiente estequiométrico de la i-ésima especie en una reacción química | | |
| φ_i | fracción molar distributiva homogénea de la i-ésima especie | | |
| φ_{ht_i} | fracción molar distributiva heterogénea de la i-ésima especie | | |
| ρ | densidad | | |
| χ | constante empleada en la deducción del modelo de Debye-Hückel en la referencia [16] | | |
| $^*, \circ$ | superíndices que implica estado de referencia | | |
| $\{i\}$ | cantidad de sustancia efectiva para especies sólidas expresado en unidades de mol/L | | |

1.2 Constantes fundamentales y sus valores

$$\pi = 3.14159265$$

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$e^- = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96484.56 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$$

2 Marco teórico

2.1 Potencial químico

En el curso de los procesos químicos tiene lugar la variación de los parámetros del sistema, tales como el volumen, la presión y la temperatura; y también se observa el cambio de su composición. Gibbs propuso emplear la noción sobre potencial químico (que se designa por la letra μ_i) para examinar el equilibrio químico en cuanto a tales sistemas.

Los potenciales químicos desde el punto de vista matemático son derivadas parciales de las funciones características (su elección se determina al escoger los parámetros independientes del sistema) respecto al número de cantidad de sustancia expresada en mol de un componente dado del sistema con valores constantes de los parámetros independientes y con las cantidades constantes de todos los componentes restantes [19]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{X, n_{j \neq i}} \quad (1)$$

Donde n es la cantidad de sustancia expresada mol de alguno de los componentes; Y es una de las funciones características, energía interna, entalpía, energía de Gibbs, entre otras; y X son los parámetros independientes del sistema, (V , S , p o T , según sea el caso).

En vista de que U , H , F y G son funciones de estado, entonces se tiene:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2)$$

Así, el potencial químico de la sustancia dada i es independiente de la elección de las variables que determinan el estado del sistema.

Para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija, la ecuación fundamental para la energía de Gibbs, G , es:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3)$$

Si llegase a variar la cantidad de sustancia expresada en mol, n_i , de las especies presentes, entonces $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$, y la diferencial total será la siguiente expresión.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots, \quad (4)$$

Donde el subíndice n_i de la derivada parcial significa que la cantidad de sustancia expresada en mol de todos los componentes es constante en la diferenciación y el subíndice n_j significa que la cantidad de sustancia expresada en mol de todos los componentes, excepto el de esa derivada, permanecen constantes en la diferenciación.

Por practicidad, se define el potencial químico.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} \quad (5)$$

Al aplicar las definiciones de entropía y volumen en conjunto con las ecuaciones (4) y (5) resulta, la diferencial total de G de la ecuación (3) se transforma en

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Esta ecuación relaciona el cambio de la energía de Gibbs con el cambio de la temperatura, la presión y la cantidad de sustancia.

Al agregar a un sistema una pequeña cantidad de sustancia dn_i en mol, manteniendo T , p y el resto de la cantidad de sustancia expresada en mol constantes, el cambio en la energía de Gibbs está dado por la ecuación (6) la cual se reduce a $dG = \mu_i dn_i$. Por definición de la diferencial se tiene,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$$

De acuerdo con Castellan [16] la ecuación anterior expresa el significado inmediato de μ_i , y es idéntica a la definición dada por la ecuación (5). Para cualquier sustancia i en una mezcla, el valor de μ_i es el aumento en energía de Gibbs que acompaña a la adición de un número infinitesimal de cantidad de sustancia expresada en mol a la mezcla. Esta cantidad debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla ni el valor de μ_i . Debido a que μ_i es la derivada de una variable extensiva respecto a otra,

el resultado es una propiedad intensiva del sistema y debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio.

Para facilitar la comprensión conceptual se plantea un sistema en el que μ_i tiene valores diferentes, μ_i^A y μ_i^B en dos regiones del sistema, A y B. Manteniéndose constante la T , p y la cantidad de sustancia expresada en mol del resto de los componentes del sistema, supóngase que se trasladan dn_i cantidad de sustancia expresada en mol de la región A hacia la región B. Para el cambio de energía de Gibbs en las dos regiones se tiene lo siguiente, según la ecuación (6).

$$dG^A = \mu_i^A(-dn_i), \text{ y } dG^B = \mu_i^B(dn_i)$$

Debido a que el término $+dn_i$ llegan a B y el término $-dn_i$ llegan a A. El cambio total en energía de Gibbs del sistema es la suma de $dG = dG^A + dG^B$.

$$dG = (\mu_i^B - \mu_i^A)dn_i$$

La referencia [16] plantea que si μ_i^B es menor que μ_i^A , entonces dG es negativo y esta transferencia de materia disminuye la energía de Gibbs del sistema. Por tanto, la transferencia se produce de forma espontánea. Así, la sustancia i fluye espontáneamente de la región de alto μ_i a la de bajo μ_i . Este flujo continúa hasta que el valor de μ_i es uniforme en todo el sistema, es decir, hasta que el sistema alcanza el equilibrio. El hecho de que el μ_i deba tener el mismo valor en todo el sistema es una condición importante de equilibrio que se aplica con mucha frecuencia. Otro nombre que suele darse a μ_i es tendencia de escape de i . Cuando el potencial químico de un componente en un sistema es alto, éste tiene una gran tendencia de escape, mientras que, si es bajo, su tendencia de escape es pequeña.

En resumen, el autor Krestovnikov [19] define de manera sucinta; el potencial químico es un factor de intensidad de la energía química de la sustancia dada en el sistema, en vista de que la energía química, lo mismo que cualquier otro tipo de energía, se puede considerar como el producto del factor de intensidad por el factor de capacidad. La cantidad de sustancia expresada en mol o la concentración de la sustancia en cuestión será en el caso dado el factor de capacidad. Por consiguiente, el incremento de la energía química se puede presentar como $\mu_i dn_i$. Además, en el estado de equilibrio no tiene lugar la transformación de la energía química, como lo indica la siguiente relación.

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

(7)

2.2 Forma analítica del potencial químico en disoluciones diluidas

En la búsqueda de una expresión general que describa el comportamiento de las soluciones reales, se plantea el caso particular de la solución ideal la cual obedece la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. Al tomar esta definición de una solución líquida ideal y al involucrar la condición general de equilibrio, se obtiene la expresión analítica del potencial químico del disolvente en una solución ideal. Al estar la solución en equilibrio con el vapor en contacto con ella, la segunda ley de la termodinámica establece que el potencial químico del disolvente es igual en la solución y en la fase vapor

$$\mu_{liq} = \mu_{vap} \quad (8)$$

donde μ_{liq} es el potencial químico del disolvente en la fase líquida y μ_{vap} es el potencial químico del disolvente en la fase vapor. Como el vapor es un disolvente puro en su fase gaseosa con una presión p y suponiendo que el vapor es un gas ideal, la expresión para μ_{vap} está dada por la ecuación siguiente.

$$\mu_{vap} = \mu^{\circ}_{vap} + RT \ln p \quad (9)$$

Entonces, la ecuación (8) se transforma en lo siguiente.

$$\mu_{liq} = \mu^{\circ}_{vap} + RT \ln p$$

Aplicando la ley de Raoult, $p = xp^{\circ}$ y desarrollando el logaritmo, se tiene.

$$\mu_{liq} = \mu^{\circ}_{vap} + RT \ln p^{\circ} + RT \ln x$$

Si estuviese en equilibrio disolvente puro con vapor, la presión sería la variable p° . La condición de equilibrio será la siguiente.

$$\mu^{\circ}_{liq} = \mu^{\circ}_{vap} + RT \ln p^{\circ}$$

Donde μ°_{liq} representa el potencial químico del disolvente líquido puro. Restando esta ecuación de la anterior, se obtiene

$$\mu_{liq} - \mu^{\circ}_{liq} = RT \ln x$$

En esta ecuación no aparece nada relacionado con la fase vapor, por tanto,

omitiendo el subíndice *liq*, la ecuación se transforma en la siguiente expresión¹.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln x \quad (10)$$

Donde μ es el potencial químico del disolvente en la solución, μ° es el potencial químico del disolvente en estado líquido puro, una función de T y p ; mientras x es la fracción mol del disolvente en la solución. La forma de la ecuación (10) sugiere una generalización. Supóngase que se define una mezcla o disolución ideal en cualquier estado de agregación, como aquella en la cual el potencial químico de cada especie está dado por la expresión (10).

De manera concreta una sustancia disuelta en un medio en cualquier estado de agregación en condiciones de idealidad, por ejemplo, un soluto en una aleación metálica o en un cristal, en una disolución acuosa o no acuosa, etc., se infiere que el potencial químico de cualquier especie química está dado por la ecuación (10) la cual es función de la fracción molar, en otras palabras, de la composición del sistema y las condiciones de referencia.

2.3 Potenciales químicos en la solución ideal diluida

Como el disolvente obedece la ley de Raoult, el potencial químico del disolvente está dado por la ecuación (10), $\mu_1 = \mu^\circ_1(T, p) + RT \ln x_1$.

Para los solutos se requiere, la igualdad del potencial químico en el líquido $\mu_j(l)$ con el del vapor, $\mu_j(g)$

$$\mu_j(l) = \mu_j(g) = \mu^\circ_j(g) + RT \ln p_j$$

Al aplicar la ley de Henry para p_j , se tiene lo siguiente.

$$p_j = K_j x_j$$

$$\mu_j(l) = \mu^\circ_j(g) + RT \ln K_j + RT \ln x_j$$

Se define la energía estándar, $\mu_j^*(l)$ por consiguiente.

$$\mu_j^*(l) = \mu^\circ_j(g) + RT \ln K_j \quad (11)$$

¹ Para una deducción detallada de la ecuación (9) consultar la referencia [16].

Donde $\mu_j^*(l)$ es una función de la temperatura y la presión, pero no depende de la composición del sistema. La expresión final para μ_j en el líquido es la siguiente.

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j \quad (12)$$

Según la ecuación (12), μ_j^* es el potencial químico que el soluto j tendría en el estado hipotético² en el cual $x_j = 1$, si la ley de Henry se cumpliera en todo el intervalo $0 \leq x_j \leq 1$.

Con base a lo anterior, Castellan sostiene que el concepto de solución ideal diluida se ha extendido hasta incluir solutos no volátiles, siempre y cuando el potencial químico de tales solutos tenga la forma dada por la ecuación (12).

Las fracciones mol, x_j , no son las medidas de concentración convencionalmente usadas, por practicidad la molalidad, m_j y la molaridad c_j resultan de uso común. Se puede emplear la ecuación (12) para obtener expresiones para el potencial químico en función de m_j o c_j . Para hacer esto, se debe escribir x_j en función de m_j o c_j .

Algunos autores deducen esta cuestión de diferente manera. Se presenta la siguiente justificación; por definición, $x_j = n_j / (n + \sum_j n_j)$, donde n es la cantidad de sustancia expresada en mol del disolvente. También por definición, la molalidad de j es la cantidad de mol de j por unidad de masa de disolvente (para este caso, 1 kg). Por tanto, si M es la masa molar (kg/mol) del disolvente, tenemos

$$m_j = \frac{n_j}{nM}, \quad n_j = nMm_j$$

Utilizando este resultado para n_j en la expresión para x_j , se obtiene.

$$x_j = \frac{Mm_j}{1 + Mm}$$

Donde $m = \sum_j m_j$, la molalidad total de todos los solutos. En una solución diluida, a medida que m se aproxima a cero, se cumple.

$$\lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{x_j}{m_j} \right) = \lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{M}{1 + mM} \right) = M$$

Esto puede escribirse en la forma mostrada aquí.

$$x_j = Mm^\circ \left(\frac{m_j}{m^\circ} \right)$$

² En termodinámica es común aplicar casos hipotéticos donde se extrapolan propiedades a condiciones improcedentes operativamente, esto con el objetivo de tener un punto de referencia y en base a eso establecer escalas de medida o diferencias entre dos estados que permitan visualizar el cambio de alguna propiedad del sistema

Donde m° es la concentración molal estándar, $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$. Este valor de x_j puede usarse en la ecuación (12), que se convierte en

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln Mm^\circ + RT \ln \left(\frac{m_j}{m^\circ} \right)$$

Definiendo $\mu_j^{**} = \mu_j^* + RT \ln Mm^\circ$, la expresión se transforma en lo siguiente.

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln(m_j) \quad (13)$$

Donde se entiende a m_j como un símbolo abreviado para el número puro, $m_j/(1 \text{ mol/kg})$.

La ecuación (13) expresa el μ_j en una solución diluida como una función apropiada de m_j . El valor estándar μ_j^{**} , es el valor que μ_j tendría en un estado hipotético de molalidad unitaria si la solución tuviera las propiedades de la solución ideal diluida en el intervalo completo, $0 \leq m_j \leq 1$.

Para expresar μ_j en función de c_j , establecemos primero la relación entre m_j y \tilde{c}_j , la concentración en unidades SI, mol/m^3 . Por definición,

$$\tilde{c}_j = \frac{n_j}{V} = \frac{nMm_j}{V}$$

Si ρ_s es la densidad de la solución, entonces $V = w/\rho_s$, donde la masa de la solución es $w = nM + \sum_j n_j M_j = nM + \sum_j nMm_j M_j$, por tanto,

$$V = \frac{nM}{\rho_s} \left(1 + \sum_j m_j M_j \right)$$

Y

$$\tilde{c}_j = \frac{\rho_s m_j}{1 + \sum_j m_j M_j}$$

A medida que todas las m_j se aproximan a cero, se tiene.

$$\lim_{m_j \rightarrow 0} \left(\frac{\tilde{c}_j}{m_j} \right) = \lim_{m_j \rightarrow 0} \left(\frac{\rho_s}{1 + \sum_j m_j M_j} \right) = \rho$$

Donde ρ es la densidad del disolvente puro. Por tanto, en la solución diluida,

$$\tilde{c}_j = \rho m_j \text{ o bien, } m_j = \frac{\tilde{c}_j}{\rho}$$

Reescribiendo para introducir los cocientes adimensionales, la ecuación se transforma en lo siguiente.

$$\frac{m_j}{m^\circ} = \frac{\tilde{c}_j}{\rho m^\circ} \left(\frac{\tilde{c}_j}{\tilde{c}^\circ} \right) \text{ o bien, } \frac{m_j}{m^\circ} = \frac{\tilde{c}_j}{\rho m^\circ} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right),$$

Ya que $\frac{\tilde{c}_j}{c^\circ} = \frac{c_j}{c^\circ}$. Con este valor de $\frac{m_j}{m^\circ}$, la ecuación (13) da

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln\left(\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\right) + RT \ln\left(\frac{c_j}{c^\circ}\right)$$

Esto puede escribirse como,

$$\mu_j = \mu_j^\blacksquare + RT \ln(c_j) \quad (14)$$

La ecuación (14) relaciona μ_j en solución diluida con c_j como un símbolo abreviado para el número puro, $c_j/(1 \text{ mol/L})$. En la ecuación (14) se ha establecido lo siguiente.

$$\mu_j^\blacksquare = \mu_j^{**} + RT \ln\left(\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\right) \quad (15)$$

La ecuación (14) relaciona μ_j en solución diluida con c_j , la concentración en mol/L. Esta no es de uso tan frecuente como la ecuación (13); μ_j^\blacksquare es el potencial químico que el soluto tendría a la concentración de 1 mol/L si la solución se comportara idealmente hasta esa concentración.

La diferencia entre μ_j^\blacksquare y μ_j^{**} no es muy grande. Como $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, el valor correspondiente de \tilde{c}° es 10^3 mol/m^3 . También $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$ y para el agua a 25°C , $\rho = 997,044 \text{ kg/m}^3$. Por tanto,

$$\left.\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\right|_{T=25^\circ\text{C}} = \frac{10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{\left(997,044 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)} = 1.002965$$

El segundo término en (15) es $(8.314 \text{ J/molK})(298.15 \text{ K}) \ln(1.002965) = 7.339 \text{ J/mol}$. En la mayoría de los casos, esto es menor que la incertidumbre en los valores experimentales, por lo cual la diferencia entre los estados estándar de m_j y c_j puede ignorarse. Sin embargo, esta situación no debe perderse de vista si se trata de un sistema a diferente temperatura o esté involucrado un disolvente con densidad diferente a 1000 kg/m^3 .

2.4 Termodinámica de una mezcla

Designando por G^* a la energía de Gibbs para una cantidad de mezcla contenida en una superficie esférica que forma la frontera que encierra a dicho sistema en equilibrio a temperatura y presión constantes, así como se denota n_i^* a la cantidad de sustancia expresada en mol de la i -ésima especie del sistema termodinámico.

Esta superficie frontera puede deformarse o ampliarse de manera que encierre cualquier cantidad deseada de mezcla en un recipiente de cualquier forma. En ese caso la energía de Gibbs del sistema ampliado es G y sea n_i la cantidad de sustancia expresada en mol. Entonces el cambio de energía de Gibbs se obtiene integrando la ecuación (6) a T y p constantes.

$$\int_{G^*}^G dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i ;$$

$$G - G^* = \sum_i \mu_i (n_i - n_i^*)$$
(16)

El μ_i sale de la integral, ya que previamente se demostró que cada μ_i debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio. Planteando una reducción en la superficie frontera inicial de tal manera que implica encerrar un volumen cero, entonces $n_i^* = 0$ y $G^* = 0$. Esto reduce la ecuación a lo siguiente.

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$
(17)

La ecuación (17) se conoce como la regla de la adición la cual es muy importante con respecto a la característica aditiva de los potenciales químicos. Conociendo los potenciales químicos y el número de mol de cada constituyente de una mezcla puede calcularse la energía de Gibbs total, G , de la mezcla a temperatura y presión especificadas.

2.5 Equilibrio químico

Krestovnikov define que un sistema químico se encuentra en equilibrio si su estado en las condiciones exteriores prefijadas (por ejemplo, la temperatura y la presión) no varía con el tiempo.

Supóngase un sistema cerrado a temperatura constante y presión total constante. El sistema implica una mezcla de varias especies químicas que pueden reaccionar y cómo cambia la energía de Gibbs de la mezcla de acuerdo con el avance de la reacción en el sentido indicado por la flecha. Si la energía de Gibbs disminuye a medida que la reacción avanza, entonces la reacción implica un proceso espontáneo en la dirección señalada por la flecha. Luego entonces, el avance de la reacción y la disminución de la energía de Gibbs continúan hasta que la energía de Gibbs del sistema alcanza un valor mínimo. Una vez alcanzado el valor mínimo, la reacción se encuentra en equilibrio. Si la energía

de Gibbs del sistema aumenta a medida que la reacción avanza en la dirección de la flecha, la reacción es espontánea en dirección opuesta, con disminución de la energía de Gibbs. La mezcla alcanza un valor mínimo de energía de Gibbs en la posición de equilibrio.

Debido a que T y p son constantes, al avanzar la reacción el cambio en la energía de Gibbs del sistema está dado por la ecuación (6), que se transforma en

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (18)$$

donde el cambio en la cantidad de sustancia expresada en mol, dn_i , resulta de la reacción química. Estos cambios están relacionados debido a que las sustancias reaccionan en razones estequiométricas. Si la reacción avanza en ξ mol, donde ξ es el avance de la reacción; entonces la cantidad de sustancia expresada en mol de cada sustancia presente es

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (19)$$

donde las n_{i0} son la cantidad de sustancia expresada en mol de las sustancias presentes antes de que la reacción avance una cantidad de sustancia ξ expresada en número de mol. Como las n_{i0} son constantes, al diferenciar la ecuación (19) se obtiene.

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (20)$$

Utilizando la ecuación (20) en (18) se tiene ahora.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (21)$$

Considerando que la expresión (21) es la rapidez de cambio de la energía de Gibbs de la mezcla con el avance ξ de la reacción, se infiere, si esta derivada es negativa, la energía de Gibbs de la mezcla disminuye conforme la reacción progresa en la dirección indicada por la flecha, lo cual implica que la reacción es espontánea. Si esta derivada es positiva, el progreso de la reacción en la dirección indicada produciría un aumento en la energía de Gibbs del sistema; como eso no es posible, la reacción se efectuaría de forma espontánea en la dirección opuesta. Si $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ es cero, entonces la energía de Gibbs

tiene un valor mínimo y la reacción se encuentra en equilibrio. Así, la condición de equilibrio para la reacción química es:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \Big|_{eq} = 0 \quad (22)$$

Y en consecuencia.

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)_{eq} = 0 \quad (23)$$

La derivada en la ecuación (21) tiene la forma de un cambio de energía de Gibbs, ΔG , ya que es la suma de las energías de Gibbs de los productos de la reacción menos la suma de las energías de Gibbs de los reactivos. Derivado de lo anterior por convención se suele escribir ΔG en lugar de $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ y se denomina a ΔG como la energía de Gibbs de la reacción. De la deducción anterior queda claro que para cualquier reacción química se cumple lo siguiente.

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (24)$$

La condición de equilibrio termodinámico para cualquier reacción química será

$$\Delta G = \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)_{eq} = 0 \quad (25)$$

Se coloca el subíndice *eq* en las cantidades determinadas por las ecuaciones (23) y (25) para enfatizar que en el equilibrio los valores de las μ están relacionadas de la manera particular indicada por esas ecuaciones. Como cada μ_i es dependiente de $\mu_i(T, p, n_{i0}, \xi)$, la condición de equilibrio determina ξ_{eq} como función de T, p y los valores específicos de la cantidad de sustancia inicial expresada en mol.

Para cualquier composición, la energía de Gibbs de la mezcla tiene la forma siguiente.

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

2.6 La ecuación de Gibbs-Duhem

Una relación adicional entre los μ_i se puede obtener diferenciando la ecuación (17).

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

Pero, según la ecuación fundamental de la termodinámica.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

La sustracción de las dos ecuaciones da como resultado lo siguiente.

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (26)$$

Que es la ecuación de Gibbs-Duhem. Un caso especialmente importante se da cuando la temperatura y la presión permanecen constantes y sólo se producen variaciones en la composición. Así la ecuación (26) se transforma en lo siguiente.

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{sí y sólo sí } T \text{ y } p \text{ son constantes}) \quad (27)$$

La ecuación (27) permite ver que, si la composición varía, los potenciales químicos no cambian de forma independiente pues lo hacen de una manera relacionada. Por ejemplo, en un sistema de dos constituyentes, la ecuación (27) se transforma en

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{sí y sólo sí } T \text{ y } p \text{ son constantes})$$

Reordenando se obtiene,

$$d\mu_2 = -\left(\frac{n_1}{n_2}\right) d\mu_1 \quad (28)$$

De lo anterior se infiere que, dado un cambio en la composición que produce un cambio $d\mu_1$ en el potencial químico del primer componente, el cambio concomitante en el potencial químico del segundo componente, $d\mu_2$, está dado por la ecuación (28).

2.7 Equilibrio químico en la solución ideal

La ecuación (25) muestra que la condición para el equilibrio químico es

$$\left(\sum_i v_i \mu_i \right)_{eq} = 0$$

Donde los v_i son los coeficientes estequiométricos. Al aplicar la condición de equilibrio termodinámico deben introducirse las expresiones correspondientes de los potenciales químicos a partir de la ecuación (10).

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i \quad (29)$$

En la ecuación (29) se interpreta $\mu_i^\circ(T, p)$ como el potencial químico de la especie pura i en el mismo estado de agregación que tiene la mezcla; esto es, en una mezcla líquida, $\mu_i^\circ(T, p)$ es el potencial químico o energía de Gibbs molar del líquido puro i a temperatura T y presión p , y x_i es la fracción mol de i en la mezcla líquida.

Esto da directamente lo siguiente.

$$\sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \ln(x_i)^{v_i} = 0$$

Que suele expresarse en la forma acostumbrada usando el término K para la constante escrita en términos de fracciones molares.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (30)$$

Donde ΔG° es el cambio de energía de Gibbs estándar y K es el cociente de equilibrio de las fracciones mol. Así, en una solución ideal la forma adecuada de la constante de equilibrio es el cociente de las fracciones mol.

Si la solución es una solución ideal diluida, para una reacción sólo entre solutos, cada μ está dado por la ecuación (12),

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j$$

De modo que la condición de equilibrio será la expresión (31).

$$\Delta G^* = -RT \ln K \quad (31)$$

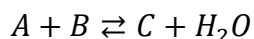
Donde K viene a ser nuevamente un cociente de equilibrio de las fracciones mol. Es evidente que podíamos haber escogido la ecuación (13) o (14) para expresar μ_j . En tal caso obtendríamos

$$\Delta G^{**} = -RT \ln K^{**} \text{ o bien } \Delta G^{\square} = -RT \ln K^{\square} \quad (32)$$

En la relación anterior K^{**} es el cociente de las molalidades de equilibrio, K^{\square} es el cociente de las molaridades de equilibrio, finalmente ΔG^{**} y ΔG^{\square} son las variaciones correspondientes de la energía de Gibbs estándar.

La descripción anterior establece los fundamentos de aplicabilidad en análisis químico, de acuerdo con Castellan se obtienen valores para variaciones de la energía de Gibbs estándar a partir de la medición de las constantes de equilibrio, del mismo modo que las indicadas para las reacciones en la fase gaseosa. Los valores individuales para las energías de Gibbs estándar de solutos en solución se obtienen, como si se tratara de reacciones gaseosas, combinando las variaciones de energía de Gibbs para varias reacciones.

Si la reacción química involucra al disolvente, la constante de equilibrio adquiere una forma ligeramente modificada. Por ejemplo, supóngase el equilibrio siguiente.



Éste se analiza en solución acuosa. Si la solución se diluye lo suficiente para permitir el empleo de las molaridades en la descripción de la energía de Gibbs de los solutos, la constante de equilibrio tiene la forma (33) debido a que en disoluciones diluidas la ley de Raoult es válida para el disolvente.

$$K^{\square} = \frac{C_C x_{H_2O}}{C_A C_B} \quad (33)$$

En solución diluida, $x_{H_2O} \approx 1$, por tanto, K^{\square} se transforma en la relación (34).

$$K^{\square} = \frac{C_C}{C_A C_B} \quad (34)$$

El cambio de energía de Gibbs estándar para K^{\square} es ΔG^{\square} , según la ecuación (32). Como se debe incluir $\mu^{\circ}_{H_2O}$, se tiene lo siguiente.

$$\Delta G^{\square} = \mu_C^{\square} + \mu^{\circ}_{H_2O} - \mu_A^{\square} - \mu_B^{\square} \quad (35)$$

El $\mu_{H_2O}^\circ$ es la energía libre de Gibbs molar del agua pura y los μ_j^\square son los potenciales químicos de los solutos en la solución ideal hipotética de molaridad unitaria.

2.8 Equilibrio químico en sistemas no ideales

Los análisis matemáticos previos se han limitado a sistemas de comportamiento ideal donde los sistemas podrían ser gases ideales puros o mezclas ideales (gaseosas, líquidas o sólidas). Muchos de los sistemas de interés no son ideales, por lo que la pregunta que surge es cómo se van a operar matemáticamente éstos. Estos sistemas pueden manejarse de forma apropiada empleando los conceptos de fugacidad y actividad introducidos por primera vez por G. N. Lewis [16].

De las discusiones previas se puede inferir que el potencial químico de un componente de una mezcla es en general, una función de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla. Ahora, se limita la atención a las soluciones líquidas puesto que desde el enfoque de la química analítica es el estado físico por excelencia para fines de estudio cuantitativos; aunque gran parte de lo que se plantea también es aplicable a las soluciones sólidas. Para un componente i en una mezcla líquida cualquiera, se puede escribir la relación (36).

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln a_i \tag{36}$$

De acuerdo con Castellan [16] el término $g_i(T, p)$ es una función sólo de la temperatura y la presión; mientras que a_i es la actividad de i que puede ser función de la temperatura, la presión y la composición. Tal como está presentada, la ecuación (36) no es muy informativa; sin embargo, indica que, a temperatura y presión específicas, un aumento en la actividad de una sustancia implica un aumento en el potencial químico de la misma. La equivalencia de la actividad respecto al potencial químico, expresada por una relación como la ecuación (36), es la propiedad fundamental de la actividad. La teoría del equilibrio químico podría desarrollarse en su totalidad en función de las actividades de las sustancias, en vez de hacerlo en función de sus potenciales químicos.

Para emplear la ecuación (36), debe describirse con exactitud el significado de la función $g_i(T, p)$, con la cual a_i tendrá un significado preciso. Hay dos maneras comunes de describir $g_i(T, p)$; cada una implica un sistema diferente de actividades. En los dos sistemas se acepta que la actividad de un componente es una medida de su potencial químico.

Los siguientes sistemas son planteados por Castellan [16] los cuales se discuten detalladamente en las secciones subsecuentes.

2.9 Sistema racional de actividades

En el sistema racional de actividades, $g_i(T, p)$ se identifica con el potencial químico del líquido puro, $\mu_i^\circ(T, p)$ como indica la relación (37).

$$G_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p) \quad (37)$$

Entonces la ecuación (36) resulta en (38).

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (38)$$

Cuando $x_i \rightarrow 1$. El sistema se acerca más a i puro, y μ_i , debe aproximarse a μ_i° , de modo que

$$\mu_i - \mu_i^\circ = 0 \text{ cuando, } x_i \rightarrow 1$$

Utilizando este hecho en la ecuación (38), se tiene que $\ln a_i = 0$. A medida que $x_i \rightarrow 1$. O también

$$a_i = 1 \text{ cuando, } x_i \rightarrow 1$$

Por tanto, la actividad del líquido puro es igual a la unidad.

Si se compara la ecuación (38) con el μ_i , de una solución líquida ideal se tienen la expresión (39).

$$\mu_i^{id} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (39)$$

Al restar la ecuación (39) de la (38), se obtiene.

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \frac{a_i}{x_i} \quad (40)$$

El coeficiente racional de actividad de i , γ_i , se define mediante la expresión (41). Entendiéndose por racional al cociente entre la actividad y la fracción molar que provienen de la definición de actividad obtenida por generalización del caso ideal.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (41)$$

Con esta definición, la ecuación (40) se transforma en la (42) mediante la incorporación de (41).

$$\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (42)$$

La cual muestra que $\ln \gamma_i$ estima la magnitud de la desviación respecto del comportamiento ideal. De manera general se tiene que

$$\gamma_i = 1 \text{ cuando, } x_i \rightarrow 1$$

Los coeficientes racionales de actividad son adecuados para aquellos sistemas en los cuales la fracción mol de cualquier componente puede variar desde cero hasta la unidad; por ejemplo, mezclas de líquidas, como acetona y cloroformo.

2.9.1 Actividades racionales. Sustancias volátiles

La actividad racional de los constituyentes volátiles de una mezcla líquida puede calcularse fácilmente midiendo la presión parcial del constituyente en la fase vapor en equilibrio con el líquido. Ya que en el equilibrio los potenciales químicos de cada constituyente deben ser iguales en las fases vapor y líquido, se tiene que $\mu_i(l) = \mu_i(g)$. Aplicando la ecuación (38) para $\mu_i(l)$, y suponiendo que tanto el gas es ideal como el componente i tiene una presión parcial p_i , se tiene.

$$\mu_i^\circ(l) + RT \ln a_i = \mu_i^\circ(g) + RT \ln p_i$$

Para el líquido puro, se tiene, $i(l) \rightleftharpoons i(g)$

$$\mu_i^\circ(l) = \mu_i^\circ(g) + RT \ln p_i^\circ$$

Donde p_i° es la presión de vapor del líquido puro. Sustrayendo las dos últimas ecuaciones y dividiendo por el producto RT , se obtiene $\ln a_i = \ln (p_i/p_i^\circ)$, o bien,

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (43)$$

Que es, para una solución no ideal, la ecuación análoga a la ley de Raoult. Así la medición de p_i sobre la solución y el conocimiento de p_i° determinan el valor de a_i .

Partiendo de mediciones a diferentes valores de x_i , el valor de a_i puede representarse o tabularse como una función de x_i . Análogamente, el coeficiente de actividad puede calcularse y representarse como una función de x_i .

2.10 Sistema práctico de actividades

El sistema práctico de actividades y coeficientes de actividad es útil para disoluciones en las que sólo el disolvente tiene una fracción mol cercana a la unidad, pues todos los solutos están presentes en cantidades relativamente pequeñas. Para un sistema de este tipo empleamos el sistema racional para el disolvente y el sistema práctico para los solutos. Conforme la concentración de los solutos se empobrece, el comportamiento de cualquier solución real se acerca al comportamiento de la solución diluida ideal. Empleando el subíndice j para identificar los solutos, en la solución diluida ideal, se tiene.

$$\mu_j^{id} = \mu_j^{**} + RT \ln m_j \quad (44)$$

Para un soluto, la ecuación (36) será.

$$\mu_j = g_j(T, p) + RT \ln a_j \quad (45)$$

Al restar la ecuación (44) de la ecuación (45) y colocar la función $g_j(T, p) = \mu_j^{**}$, se tiene.

$$\mu_j - \mu_j^{id} = RT \ln \frac{a_j}{m_j} \quad (46)$$

La identificación de $g_j(T, p)$ con μ_j^{**} , define el sistema práctico de actividades. El coeficiente práctico de actividad γ_j está definido por la expresión (47).

$$\gamma_j = \frac{a_j}{m_j} \quad (47)$$

Las ecuaciones (46) y (47) muestran que $\ln \gamma_j$ es una medida de la desviación de un soluto de su comportamiento en una solución ideal diluida. Finalmente, cuando $m_j \rightarrow 0$, el soluto debe comportarse en la forma ideal diluida, de forma que:

$$\gamma_j = 1 \text{ cuando, } m_j \rightarrow 0$$

Así, para el potencial químico de un soluto en el sistema práctico, se tienen la expresión (48).

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln a_j \quad (48)$$

En ésta, μ_j^{**} es el potencial químico que el soluto tendría en una solución de concentración 1.0 molal si la solución se comportase como ideal diluida. Este estado estándar se denomina solución ideal de molalidad unitaria. Es un estado hipotético de un sistema. Según la ecuación (48). La actividad práctica mide el potencial químico de la sustancia en función del potencial químico en esta solución ideal hipotética de molalidad unitaria. La ecuación (48) es aplicable tanto a solutos volátiles como a no volátiles.

2.10.1 Solute volátil

La condición de equilibrio para la distribución de un soluto volátil j entre la solución y el vapor es $\mu_j(g) = \mu_j(l)$. Empleando la ecuación (48) y suponiendo que el vapor es ideal, se tiene.

$$\mu_j^\circ + RT \ln p_j = \mu_j^{**} + RT \ln a_j$$

Como μ_j° y μ_j^{**} dependen sólo de T y de p y no de la composición, es posible definir una constante K_j , que es independiente de la composición, por decir,

$$RT \ln K_j = -(\mu_j^\circ - \mu_j^{**})$$

La relación entre p_j y a_j será entonces la expresión (49)

$$p_j = K_j a_j \tag{49}$$

2.10.2 Solute no volátil

En las expresiones siguientes por razones de sencillez, se supone que hay sólo un soluto. Los potenciales químicos son:

- Disolvente: $\mu_1 = +RT \ln a_1$
- Solute: $\mu_2 = \mu_2^{**} + RT \ln a_2$

Éstos se relacionan por la ecuación de Gibbs-Duhem.

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (\text{sí y sólo sí } T \text{ y } p \text{ son constantes})$$

Diferenciando μ_1 y μ_2 , manteniendo T y p constantes, se obtiene.

$$d\mu = RT d \ln a \text{ y } d\mu_2 = RT d \ln a_2$$

Empleando estos valores en la ecuación de Gibbs-Duhem,

$$d \ln a_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln a_2$$

Pero debe recordarse que $\frac{n_2}{n_1} = Mm$, donde M es la masa molar del disolvente y m , la molalidad del soluto. Por tanto, se cumple la relación (50).

$$d \ln a_1 = -Mm d \ln a_2 \quad (50)$$

Que es la relación requerida entre las actividades del disolvente y del soluto.

2.11 Actividades y equilibrio de la reacción química

Si un sistema hipotético implica una reacción química en una solución no ideal, entonces deben utilizarse los potenciales químicos en la forma presentada por la ecuación (38) o por la (48) dada para el equilibrio químico de la reacción. El sistema práctico (ecuación (48)) se emplea más a menudo. La condición de equilibrio que resulta se expresa en (51).

$$\Delta G^{**} = -RT \ln K^\circ \quad (51)$$

Donde ΔG^{**} es la variación de energía de Gibbs estándar y K° es el cociente propio de las actividades de equilibrio. Como ΔG^{**} es una función únicamente de T y p , K° es una función sólo de T y p y es independiente de la composición. Como cada actividad tiene la forma $a_i = \gamma_i m_i$, se puede escribir la relación (52).

- *Nota del autor:* Aunque estrictamente debe plantearse una simbología para la constante de equilibrio termodinámica cuando se asocia a molaridades y otra asociada a molalidades, para fines de utilidad práctica se usará K° indistintamente; sin embargo, no debe perderse de vista la discusión hecha en la sección 2.3 si se tratara de un disolvente en donde pudiese haber notables diferencias en la magnitud de los valores entre molalidad y molaridad.

$$K^\circ = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} m_i^{\nu_i} \quad (52)$$

Agrupando términos se puede escribir lo siguiente.

$$K^\circ = K_\gamma K_m$$

Donde K_γ y K_m son los cocientes de acuerdo con la forma de la ley de acción de masas para los coeficientes de actividad y las molalidades, respectivamente. Los valores que γ pueda adquirir dependen de la composición debido a que los coeficientes de actividad son parámetros asociados a la desviación de la idealidad en el comportamiento del sistema consecuencia de las interacciones presentes entre las especies químicas. En las soluciones reales diluidas, todos los valores de γ se aproximan a la unidad y por tanto, K_γ también; en consecuencia K_m se aproxima a K° .

El término K_m suele conocerse como constante de equilibrio aparente debido a que se refiere a un valor determinable experimentalmente bajo condiciones reales de operación, por ejemplo, a una fuerza iónica fija diferente de cero. En este trabajo se empleará la notación $K|_{I>0}$ para referirse a constantes aparentes escritas en términos de la ley de acción de masas.

En la mayoría de los análisis elementales de equilibrios en solución, la constante de equilibrio suele expresarse como cociente de las concentraciones de equilibrio expresadas en molaridades. Es posible desarrollar un sistema completo de actividades y de coeficientes de actividad empleando concentraciones molares en vez de molales. Se puede definir que $a_j = \gamma_j c_j$, donde c es la concentración molar y γ es el coeficiente de actividad correspondiente. Cuando la concentración tiende a 0., el valor de γ debe tender a la unidad. No se hará una extensión sobre los detalles de este sistema, excepto para mostrar que en soluciones acuosas diluidas los sistemas basados en la molaridad y la molalidad son casi los mismos como se ha mencionado previamente. El error asociado de la energía de Gibbs estándar es muy inferior al error experimental de este valor. En soluciones más concentradas, la relación entre c_j y m_j no es tan simple y los dos sistemas de actividades son diferentes.

Debe evitarse la confusión que se presenta al sustituir la actividad por la concentración. La actividad se considera algunas veces como si fuese una concentración efectiva. Este enfoque puede ser engañoso si se olvida que esta consideración supone la noción incorrecta de que la actividad está designada para medir la concentración de una sustancia en una mezcla. La propuesta del concepto de actividad está designada sólo para un propósito, que es suministrar una medida conveniente del potencial químico de una sustancia en una mezcla, lo cual queda bastante claro y justificado de todo el análisis previo. La relación entre actividad y concentración en soluciones diluidas no corresponde al silogismo que sostiene que una sea una medida de la otra; sino que cualquiera de ellas es una medida del potencial químico de la sustancia. Resultaría conveniente presentar el concepto de concentración de una solución ideal como su actividad efectiva.

2.12 Actividades en soluciones electrolíticas

El objeto de interés de este trabajo implica el estudio de soluciones electrolíticas. Castellan [16] plantea el problema de definir actividades como una tarea más complicada en las soluciones electrolíticas que en las no electrolíticas. Las soluciones de electrólitos verdaderos muestran marcadas desviaciones del comportamiento ideal, incluso a concentraciones menores que aquellas a las cuales una solución de un no electrólito se comportaría como diluida idealmente. La determinación de las actividades y de los coeficientes de actividad tiene mayor importancia para soluciones de electrólitos verdaderos. Para simplificar al máximo la notación, en este trabajo se empleará el subíndice s para las propiedades del disolvente; los símbolos sin el subíndice se refieren al soluto y los subíndices $+$ y $-$ se refieren a las propiedades de los iones positivos y negativos generados por los procesos de formación de disolución efectivos.

Considérese una la solución de un electrólito disociado totalmente en iones y aplíquese la regla de aditividad. La energía de Gibbs de la solución debe ser la suma de las energías de Gibbs del disolvente y de los iones positivos y negativos, como lo indica (53).

$$G = n_s \mu_s + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- \quad (53)$$

Si cada mol de electrólito se disocia en ν_+ iones positivos y ν_- iones negativos, entonces $n_+ = \nu_+ n$ y $n_- = \nu_- n$, donde n es la cantidad de sustancia expresada en mol de electrólito en la solución. La ecuación (53) se transforma en (54).

$$G = n_s \mu_s + n(\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) \quad (54)$$

Si μ es el potencial químico del electrólito en la solución, también se tendrá.

$$G = n_s \mu_s + n \mu \quad (55)$$

Comparando las ecuaciones (54) y (55) se observa la relación (56).

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (56)$$

Para un sistema donde el número de mol de iones producido por un mol de electrolitos sea $\nu = \nu_+ + \nu_-$, entonces, el potencial químico iónico medio, μ_{\pm} , está definido por,

$$\nu \mu_{\pm} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (57)$$

Ahora se define formalmente las actividades,

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (58)$$

$$\mu_{\pm} = \mu^\circ_{\pm} + RT \ln a_{\pm} \quad (59)$$

$$\mu_{+} = \mu^\circ_{+} + RT \ln a_{+} \quad (60)$$

$$\mu_{-} = \mu^\circ_{-} + RT \ln a_{-} \quad (61)$$

En estas relaciones, a es la actividad del electrolito, a_{\pm} es la actividad iónica media, a_{+} y a_{-} son las actividades iónicas medias individuales. Para definir por completo las diferentes actividades, se requiere las relaciones adicionales presentadas en (62) y (63).

$$\mu^\circ = v_{+}\mu^\circ_{+} + v_{-}\mu^\circ_{-} \quad (62)$$

$$v\mu^\circ_{\pm} = v_{+}\mu^\circ_{+} + v_{-}\mu^\circ_{-} \quad (63)$$

Primero se analiza la relación entre a y a_{\pm} . Según las ecuaciones (56) y (57), $\mu = v\mu_{\pm}$, empleando los valores para μ y μ_{\pm} , según las ecuaciones (58) y (59), se tiene

$$\mu^\circ + RT \ln a = v\mu^\circ_{\pm} + vRT \ln a_{\pm}$$

Empleando las ecuaciones (62) y (63), esto se reduce a

$$a = a_{\pm}^v \quad (64)$$

A continuación, se busca la relación entre a_{\pm} , a_{+} , a_{-} . Aplicando los valores de μ_{\pm} , μ_{+} y μ_{-} , dados por las ecuaciones (59) a (61) en la ecuación (57), se obtiene

$$v\mu^\circ_{\pm} + vRT \ln a_{\pm} = v_{+}\mu^\circ_{+} + v_{-}\mu^\circ_{-} + RT(v_{+} \ln a_{+} + v_{-} \ln a_{-})$$

De esta ecuación se resta la ecuación (63). Se llega a la expresión (65).

$$a_{\pm}^v = a_{+}^{v_{+}} a_{-}^{v_{-}} \quad (65)$$

La actividad iónica media es la media geométrica de las actividades iónicas individuales. Los diferentes coeficientes de actividad están definidos por las relaciones (66), (67) y (68).

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (66)$$

$$a_{+} = \gamma_{+} m_{+} \quad (67)$$

$$a_{-} = \gamma_{-} m_{-} \quad (68)$$

Donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónica media, m_{\pm} es la molalidad iónica media, etc. Empleando los valores de a_{\pm} , a_{+} , a_{-} , de las ecuaciones (66) a (67) en la ecuación (65), se obtiene.

$$\gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \quad (69)$$

De esta manera es menester que,

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} \quad (70)$$

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \quad (71)$$

Estas ecuaciones muestran que γ_{\pm} y m_{\pm} son también medias geométricas de las cantidades iónicas individuales. En función de la molalidad de los electrolitos, se tiene.

$$m_{+} = \nu_{+} m \text{ y } m_{-} = \nu_{-} m$$

De modo que la molalidad iónica media se expresa en la relación (72).

$$m_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}} m \quad (72)$$

Conociendo la formula gramo del electrolito, se tiene inmediatamente m_{\pm} en función de m .

2.13 Teoría de Debye-Hückel sobre la estructura de soluciones iónicas diluidas

En este punto del trabajo es oportuno describir la constitución de las soluciones iónicas con el detalle requerido. Primero se presenta un planteamiento básico y más adelante se empleará otro modelo para ampliar el estudio de los sistemas electrolíticos.

El soluto en disoluciones diluidas de no electrolitos³ se describe termodinámicamente mediante la ecuación (73).

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln m \quad (73)$$

El potencial químico es la suma de dos términos. El primero, μ° , es independiente de la composición y el segundo depende de ella. La ecuación (73) es adecuada para la mayoría de los no electrolitos hasta concentraciones de $0.1m$ y para muchos otros es apropiada incluso a concentraciones más altas. La expresión simple de la ecuación (73) no es adecuada para soluciones electrolíticas, pues las desviaciones son acentuadas incluso a concentraciones de $0.001m$. Para describir el comportamiento de un electrolito en una solución diluida, el potencial químico debe escribirse en la forma (74).

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (74)$$

En esta ecuación μ° es independiente de la composición, mientras que el segundo y tercer término dependen de ella.

La energía de Gibbs extra, representada por el término $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$ de la ecuación (74), corresponde principalmente a la energía de interacción de las cargas eléctricas en los iones. Toda vez que en un mol del electrolito hay νN_A iones, esta energía de interacción es, en promedio, $kT \ln \gamma_{\pm}$ por ion (en donde k es la constante de Boltzmann, $k = \frac{R}{N_A}$). Las fuerzas de van der Waals que actúan entre las partículas neutras del disolvente y el no electrolito son débiles y sólo son efectivas a distancias muy pequeñas, mientras que las de fuerzas de Coulomb que actúan entre los propios iones y las que actúan entre iones y moléculas neutras de disolvente, son mucho más fuertes y se hacen sentir a distancias mayores. Esta diferencia en el intervalo de acción explica las acentuadas desviaciones del comportamiento ideal en las soluciones iónicas, incluso a diluciones altas, donde los iones están bastante separados. El propósito de esta discusión consiste en calcular esta contribución eléctrica a la energía de Gibbs [16].

³ Se entiende por no electrolito a cualquier entidad química neutra, en otras palabras una especie sin carga eléctrica.

Como modelo de la disolución electrolítica, se piensan a los iones en una disolución como esferas conductoras de radio A con carga eléctrica, sumergidas en un disolvente de permitividad absoluta, ϵ .

- *Nota del autor:* La permitividad (o impropriamente llamada como constante dieléctrica) es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio. La permitividad absoluta del vacío es $8.8541878176 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. La permitividad está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material. Está directamente relacionada con la susceptibilidad eléctrica. Por ejemplo, en un condensador una alta permitividad hace que la misma cantidad de carga eléctrica se almacene con un campo eléctrico menor y, por ende, a un potencial menor, llevando a una mayor capacitancia de éste⁴.

Tomando como q a la carga del ion. Se plantea un caso supuesto en el que un ion no estuviese cargado, por lo tanto, $q = 0$ y así su potencial podría representarse mediante la ecuación (73); sin embargo, para un ion cargado la expresión del μ debe incluir un término extra $kT \ln \gamma_{\pm}$. El término extra, que se trata de calcular debe ser el trabajo necesario para cargar el ion desde $q = 0$ hasta q . Supóngase que el potencial eléctrico en la superficie de la esfera es Φ_a y es una función de q . Por definición, el potencial de la esfera es el trabajo que debe realizarse para traer a la superficie de la esfera, desde el infinito, una unidad de carga positiva. De esta forma, si traemos una carga dq desde el infinito hasta la superficie, el trabajo realizado corresponderá a $dW = \Phi_a dq$. Integrando esta expresión de 0 hasta q , se obtiene el trabajo realizado para cargar el ion, como indica la expresión (75).

$$W = \int_0^q \phi_a dq \quad (75)$$

Donde W es la energía extra que el ion posee en virtud de su carga. La energía de Gibbs de un ion es mayor que la de una partícula neutra y este incremento corresponde a la cantidad W . Esta energía adicional es producto de dos contribuciones, como se observa en (76).

$$W = W_s + W_i \quad (76)$$

La energía requerida para cargar una esfera aislada sumergida en un medio dieléctrico corresponderá a la energía propia de la esfera cargada, W_s . Como este término no depende de la concentración de los iones, será absorbida en el valor de μ° . La energía adicional fuera de W_s necesaria para cargar el ion en presencia del resto de iones será la energía de interacción W_i , cuyo valor depende en buena parte de la concentración de

⁴ Tomado de <https://iupsm.files.wordpress.com/2010/08/permitividad.pdf> el 2 de mayo de 2022

los iones [16]. El término W_i es la energía que se identifica con el término, $kT \ln \gamma_{\pm}$, como se indica en (77).

$$kT \ln \gamma_{\pm} = W_i = W - W_s \quad (77)$$

El potencial de una esfera conductora aislada sumergida en un medio que tiene una permitividad absoluta, ϵ , está dado por la ecuación de la electrostática clásica $\phi_a = \frac{q}{4\pi\epsilon a}$. Aplicando este valor en la integral de la ecuación (75), se obtiene para W_s la ecuación (78).

$$W_s = \int_0^q \frac{q}{4\pi\epsilon a} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon a} \quad (78)$$

Teniendo este valor de W_s , se puede obtener un valor para W_i calculando W . Para calcular W se determina primero ϕ_a (ecuación (75)).

Es conveniente analizar que se puede esperar razonablemente que W_i será negativa. Al considerar un ion positivo, que atrae iones negativos y repele los positivos. En consecuencia, los iones negativos estarán, en promedio, más cercanos a los iones positivos que los otros iones positivos. Esto, a su vez le da al ion una energía menor de la que tendría si no estuviese cargado, pero como se está interesado en la energía relativa de las especies no cargadas, W_i será negativa. En 1923. P. Debye y E. Hückel lograron calcular un valor para ϕ_a mediante la expresión (79).

$$\phi_a = \frac{z_+ e}{4\pi\epsilon a} - \frac{z_+ e \chi}{4\pi\epsilon} \quad (79)$$

A excepción del ion central positivo, el resto de los iones de la solución están cargados completamente, entonces el trabajo realizado para cargar este ion positivo en presencia del resto será,

$$W_+ = \int_0^q \phi_a dq$$

Se recuerda que $q = z_+ e$, de modo que $dq = e dz_+$. Aplicando la ecuación (79), se obtiene lo siguiente.

$$W_+ = \int_0^{z_+} \left(\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon a} - \frac{z_+ e^2 \chi}{4\pi\epsilon} \right) dz_+$$

$$W_+ = \frac{(z_+e)^2}{8\pi\epsilon a} - \frac{(z_+e)^2\chi}{8\pi\epsilon} \quad (80)$$

Donde el primer término es la energía propia $W_{s,+}$ y el segundo es la energía de interacción $W_{i,+}$, la energía de Gibbs extra de un sólo ion positivo debido a la presencia de los otros.

Utilizando la ecuación (77), se obtiene la expresión (81).

$$kT \ln \gamma_+ = -\frac{(z_+e)^2\chi}{8\pi\epsilon} \quad (81)$$

Para un ion negativo, se obtendría una ecuación análoga.

$$kT \ln \gamma_- = -\frac{(z_-e)^2\chi}{8\pi\epsilon} \quad (82)$$

El coeficiente de actividad iónica media puede calcularse utilizando la ecuación (70), mostrada anteriormente.

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$$

Aplicando las propiedades de los logaritmos, se obtiene.

$$v \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-$$

Empleando las (81) y (82), ésta se transforma en lo siguiente.

$$v \ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2\chi}{8\pi\epsilon kT} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)$$

Como el electrolito es en sí mismo eléctricamente neutro, se debe tener en cuenta el siguiente conjunto de condiciones.

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0$$

- Multiplicando por z_+ : $v_+ z_+^2 = -v_- z_+ z_-$
- Multiplicando por z_- : $v_- z_-^2 = -v_+ z_+ z_-$
- Sumando lo anterior: $v_+ z_+^2 + v_- z_-^2 = -(v_+ + v_-) z_+ z_- = -v z_+ z_-$

Empleando este resultado, se obtiene finalmente la siguiente expresión.

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^2\chi}{8\pi\epsilon kT} z_+ z_- = -\frac{F^2\chi}{8\pi\epsilon N_A kT} z_+ z_-$$

Al transformar a logaritmos decimales e incluyendo el valor de χ , que se define en la deducción de Debye-Hückel⁵ como se indica a continuación.

$$\chi^2 = \frac{F^2}{\varepsilon RT} \left(\sum_i \tilde{c}_i^{\circ} z_i^2 \right)$$

Se obtiene la expresión (83).

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{1}{\ln(10) 8\pi N_A} \left(\frac{F^2}{\varepsilon RT} \right)^{3/2} \left(\sum_i \tilde{c}_i^{\circ} z_i^2 \right)^{1/2} z_+ z_- \quad (83)$$

Por otro lado, la fuerza iónica, I , está definida por la ecuación (84).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (84)$$

Donde c_i es la concentración del i -ésimo ion expresada en mol/L. Como $\tilde{c}_i^{\circ} = \frac{1000L}{m^3} c_i$, se obtiene.

$$\sum_i \tilde{c}_i^{\circ} z_i^2 = \frac{1000L}{m^3} \sum_i c_i z_i^2 = 2 \left(\frac{1000L}{m^3} \right) I$$

Por último, es posible presentar la ecuación (85).

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left[\frac{\left(\frac{2000L}{m^3} \right)^{1/2}}{\ln(10) 8\pi N_A} \left(\frac{F^2}{\varepsilon RT} \right)^{3/2} \right] I^{1/2} z_+ z_- \quad (85)$$

El término entre corchetes contiene sólo constantes universales y los valores de ε y T . Para un medio continuo, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, donde ε_r es la permitividad relativa del medio. Introduciendo los valores de las constantes identificadas se obtiene la expresión (86).

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left[\frac{1.8248 \times 10^6 (K)^{3/2} \left(\frac{L}{mol} \right)^{1/2}}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \right] I^{1/2} z_+ z_- \quad (86)$$

⁵ Para más detalles sobre la deducción, revisar la referencia de [16]

En agua a 25 °C, $\epsilon_r = 78.54$. De esta forma la expresión (86) puede simplificarse a la (87).

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left(\frac{0.5092 L^{\frac{1}{2}}}{\text{mol}^{\frac{1}{2}}} \right) z_+ z_- I^{1/2} \quad (87)$$

Cualquiera de las ecuaciones (86) u (87) se conoce como la ley límite de Debye-Hückel. La ley límite indica que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media es una función lineal de la raíz cuadrada de la fuerza iónica y que la pendiente de la línea debe ser directamente proporcional al producto de las valencias de los iones positivos y negativos. La pendiente es negativa, ya que z_- es negativa. Estas predicciones han sido confirmadas experimentalmente en soluciones diluidas de electrolitos verdaderos.

Aún por encima de la utilidad de la ecuación (85) resulta que las aproximaciones empleadas por la teoría limitan su validez a soluciones muy diluidas. Como lo reporta la Castellan [16] en la práctica, las desviaciones de la ley límite se hacen muy notorias en el intervalo de concentración entre 0.005 y 0.01 mol/L. Se han desarrollado ecuaciones más precisas que extienden la teoría a concentraciones un poco más altas; sin embargo, hasta el momento no hay ninguna ecuación teórica satisfactoria que pueda predecir el comportamiento en soluciones de concentraciones mayores que 0.01 mol/L.

La teoría de Debye-Hückel suministra un cuadro preciso del comportamiento límite del coeficiente de actividad en soluciones iónicas diluidas. Además, proporciona una visión de la estructura de la solución iónica.

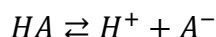
Se ha aludido al hecho de que los iones negativos se agrupan más cerca de los iones positivos y que los iones positivos son repelidos. En este sentido, cada ion está rodeado de iones con carga opuesta. La carga total en esta atmósfera es igual, pero de signo contrario a la del ion. El radio medio de la atmósfera iónica está dado por $1/\chi$, que se denomina longitud de Debye. Como χ es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, cuando esta última es grande, la atmósfera se encuentra más cerca del ion que para valores pequeños. Este concepto de atmósfera iónica y las matemáticas asociadas a ella han sido extraordinariamente útiles en el análisis de muchos aspectos del comportamiento de las soluciones electrolíticas [16].

Es debido a lo anterior que se requiere de un modelo más completo que permita predecir y cuantificar, desde el punto de vista de la química analítica, el comportamiento de sistemas electrolíticos reales.

2.13.1 Equilibrio químico en soluciones iónicas

Para enfatizar la importancia de los resultados anteriores se toma el siguiente ejemplo descrito anteriormente por Castellan [16] y modificado para este texto. De acuerdo con la ley límite de Debye-Hückel (83) se encuentra un valor negativo de $\ln \gamma_{\pm}$ que confirma el argumento físico según el cual la energía de Gibbs de un ion en una solución electrolítica disminuye al interactuar con otros iones. Esta disminución de la energía de Gibbs significa que el ion es más estable en solución que cuando no está cargado. La estabilidad extra se mide por el valor del término $kT \ln \gamma_{\pm}$ en la expresión para el potencial químico. Ahora se examinarán las consecuencias de esta estabilidad extra en dos casos sencillos, a saber (1) la ionización de un ácido débil y (2) la solubilidad de una sal ligeramente soluble en disolución acuosa.

Considérese el equilibrio en la disociación del ácido débil, denotado como HA.



La constante de equilibrio asociada es el cociente de las actividades, como indica (88).

$$K^{\circ} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (88)$$

Por definición, se tiene que,

$$a_{H^+} = \gamma_+ m_{H^+}, a_{A^-} = \gamma_- m_{A^-} \text{ y } a_{HA} = \gamma_{HA} m_{HA}$$

de modo que

$$K^{\circ} = \left(\frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{HA}} \right) \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{HA}} \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} \quad (89)$$

Donde se ha empleado la relación $\gamma_+ \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$. Si la molalidad total del ácido es m y el grado de disociación es α , entonces

$$m_{H^+} = \alpha m, m_{A^-} = \alpha m \text{ y } m_{HA} = (1 - \alpha)m$$

Luego,

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2 \alpha^2 m}{\gamma_{HA} (1 - \alpha)} \quad (90)$$

Si la solución está diluida, se puede considerar que $\gamma_{HA} = 1$, debido a que HA es una especie sin carga. Por otra parte, si K es pequeña, $1 - \alpha \approx 1$. Entonces, la ecuación resultante queda simplificada.

$$\alpha = \left(\frac{K^o}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \quad (91)$$

Al ignorar las interacciones iónicas, se podría asignar que $\gamma_{\pm} = 1$ y calcular el término $\alpha_0 = \left(\frac{K}{m}\right)^{1/2}$. Bajo estas suposiciones la ecuación (91) se reduce a lo siguiente.

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\gamma_{\pm}}, \quad (92)$$

Según la ley límite de Debye-Hückel, $\gamma_{\pm} < 1$; por tanto, el valor correcto de α , dado por la ecuación es mayor que el valor α_0 , que ignora las interacciones iónicas. La estabilización de los iones por la presencia de los otros desplaza el equilibrio hacia la producción de más iones, por tanto, aumenta el grado de disociación.

Si la solución está lo suficientemente diluida en iones, puede obtenerse γ_{\pm} mediante la ley límite de Debye-Hückel presentada en la ecuación (87), que se expresa para un electrólito 1:1 como sigue.

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.51(\alpha_0 m)^{1/2}} = e^{-1.17(\alpha_0 m)^{1/2}} \quad (93)$$

Donde la fuerza iónica $I = \alpha_0 m$. Se recuerda que en este ejemplo se ha ignorado la diferencia entre c y m . Los valores de α_0 pueden usarse para calcular I , ya que α y α_0 no son muy diferentes. Usando esta expresión, la ecuación (92) se convierte en lo siguiente.

$$\alpha = \alpha_0 e^{1.17(\alpha_0 m)^{1/2}} \quad (94)$$

El cálculo para el ácido acético de concentración 0.1 molal, $K^o = 1,75 \times 10^{-5}$, muestra que el grado de disociación aumenta alrededor del 4 %. El efecto es débil porque la disociación no produce muchos iones.

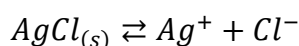
Si se añade una gran cantidad de un electrólito inerte, es decir, que no contenga ni que sea capaz de producir los iones H^+ ni A^- , a la solución del ácido débil, se produce un efecto comparativamente grande en la disociación. Considérese, por ejemplo, una solución de un ácido débil en 0.1m de KCl. La fuerza iónica de esta solución es

demasiado grande para emplear la ley límite (87), pero puede estimarse el valor de γ_{\pm} a partir de una tabla. Para electrólitos del tipo 1:1, el valor de γ_{\pm} es aproximadamente 0.8 en una solución 0.1 molal. Puede suponerse que éste es un valor razonable para los iones H^+ y A^- en la solución 0.1 molal de KCl. Luego, según la ecuación siguiente se puede estimar un incremento.

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{0.8} = 1.25\alpha_0 \quad (95)$$

Por tanto, la presencia de gran cantidad de electrólito inerte ejerce una apreciable influencia, denominada como efecto salino, en el grado de disociación. El efecto salino es mayor cuanto más grande sea la concentración del electrólito añadido.

Ahora, considérese el equilibrio de una sal ligeramente soluble en agua, como el cloruro de plata. Los iones producidos y considerados en el ejemplo se presentan por medio del siguiente equilibrio.



La constante del producto de solubilidad está definida como:

$$K_{ps} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = (\gamma_+ m_+) (\gamma_- m_-)$$

Si s es la solubilidad de la sal en cantidad de sustancia en mol por kilogramo de disolvente, entonces $m_+ = m_- = s$. Se cumple lo siguiente.

$$K_{ps} = \gamma_{\pm}^2 s^2 \quad (96)$$

Si s_0 es la solubilidad calculada sin tener en cuenta la interacción iónica, entonces $s_0^2 = K_{ps}$ y se tiene.

$$s = \frac{s_0}{\gamma_{\pm}} \quad (97)$$

Lo cual muestra que la solubilidad aumenta debido a la interacción iónica. Mediante el mismo razonamiento utilizado para analizar la disociación de un ácido débil, se puede demostrar que en una solución de concentración 0,1 molal de un electrólito inerte, por ejemplo, KNO_3 , la solubilidad se aumentaría en un 25%. Este aumento de la solubilidad producido por un electrólito inerte se denomina algunas veces efecto de salado. El efecto de un electrólito inerte en la solubilidad de una sal como $BaSO_4$, sería mucho mayor debido a las cargas más grandes en los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} . El efecto salino producido por un electrólito inerte en la solubilidad no debe confundirse con la disminución de la solubilidad causada por un electrólito que contiene un ion común con la sal ligeramente

soluble. Además de actuar en sentido contrario, el efecto del ion común es enorme comparado con el efecto de un electrólito inerte.

Ahora bien, en algunos casos puede resultar útil la ley límite de Debye-Hückel, su aplicabilidad es muy limitada y en el caso de usar valores tabulados para coeficientes de actividad la utilidad de éstas tablas se vuelve poco práctica e incluso difícil de emplear en el estudio de sistemas con condiciones de operación específicas (por ejemplo, con las variables T y I), al mismo tiempo los coeficientes de actividad iónicos medios resultan ser una representación muy deficiente del comportamiento en sistemas electroquímicos reales debido a las diferentes maneras de interacción de los iones positivos y negativos tanto por la carga eléctrica neta de éstos(+,-), así como por el propio tamaño de los iones solvatados una vez que se han llevado a cabo los procesos de formación de disoluciones.

Por lo anterior se prefiere utilizar los coeficientes de actividad para especies iónicas individuales pese a no ser posible la determinación de éstos de manera experimental, pues los iones en disolución se encuentran en presencia de sus respectivos contraiones. Dichos coeficientes pueden calcularse empleando modelos más completos y confiables ampliamente estudiados [14]. Una ecuación que permite calcular un buen estimado del coeficiente de actividad a fuerzas iónicas altas, por ejemplo, alrededor de un valor de concentración de 1mol/L válido al menos en un intervalo de temperaturas entre 0°C y 75°C, es la ecuación extendida de Debye-Hückel, presentada en la ecuación (98) y reportada previamente en los trabajos de Hegelson [14].

$$-\log \gamma_i = \frac{(1.824829238 \times 10^6) \rho^{\frac{1}{2}} (\varepsilon_r T)^{-\frac{3}{2}} z_i^2 \sqrt{I} \left(\frac{kg}{mol} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{50.29158649 \rho^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\varepsilon_r T}} \left(\frac{A_i \sqrt{I}}{\text{Å}} \right) \left(\frac{kg}{mol} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

(98)

Donde ε_r es la permitividad relativa del disolvente, T es la temperatura en Kelvin, ρ es la densidad del medio en $g\ cm^{-3}$ y I es la fuerza iónica expresada en unidades de molalidad. En esta ecuación aparece un parámetro importante que se conoce comúnmente como radio iónico o radio de la atmosfera iónica (A_i) en unidades de anstrong, el cual se considera un parámetro constante asociado al tamaño del ion e indica la longitud o el radio de interacción electrostático de la i -ésima especie en su entorno con la primera esfera de solvatación [14].

Con este nuevo planteamiento se retoma el ejemplo del ácido acético al inicio de la sección , donde se obtiene la expresión siguiente.

$$K = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-} \alpha^2 m}{(1 - \alpha)}$$

(99)

Considérese que la disociación es pequeña.

$$\alpha = \left(\frac{K}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}m} \right)^{1/2} \quad (100)$$

Ahora, se calcula el valor independiente de cada uno de los coeficientes de actividad de los iones efectivamente producidos.

$$-\log \gamma_{H^+} = \frac{(1.824829238 \times 10^6)0.997^{\frac{1}{2}}(78.54 \times 298.15)^{-\frac{3}{2}}\sqrt{0.1}}{1 + \frac{50.29158649(0.997)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{78.54 \times 298.15}}(1.41\sqrt{0.1})} = 0.1403$$

$$-\log \gamma_{A^-} = \frac{(1.824829238 \times 10^6)0.997^{\frac{1}{2}}(78.54 \times 298.15)^{-\frac{3}{2}}\sqrt{0.1}}{1 + \frac{50.29158649(0.997)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{78.54 \times 298.15}}(1.62\sqrt{0.1})} = 0.1377$$

Donde,

$$\alpha = \left(\frac{1}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}} \right)^{1/2} \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{10^{-0.1403-0.1377}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.0182$$

En la página XX se tenía originalmente que,

$$\alpha = 1.25 \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} = 0.0165$$

Comparando las fracciones disociadas empleando el coeficiente de actividad iónica media y los coeficientes de actividad individuales, ahora se tiene una desviación relativa del 10.30%.

$$\left(\frac{0.0182 - 0.0165}{0.0165} \right) \times 100 = 10.30\%$$

El resultado anterior indica que la fracción disociada es al menos 10% mayor de la que se predice el utilizar el coeficiente de actividad iónico medio encontrado en tablas. Así se puede argumentar que es conveniente utilizar la expresión que involucra los coeficientes de actividad individuales, ya que permiten estimar con mejor precisión el valor de las concentraciones al equilibrio e incluso hacer cálculos a diferentes condiciones sin depender de valores tabulados que posiblemente no estén reportados para una reacción de interés en diferentes condiciones específicas de operación, es decir, distintos valores de temperatura y fuerzas iónica.

La principal ventaja que aporta el modelo extendido de Debye-Hückel es que los radios iónicos se pueden determinar experimentalmente, los cuales, al ser introducidos en este modelo, mejoran los valores obtenidos de los coeficientes de actividad para las especies iónicas individuales.

3. Planteamiento del problema

En el estudio de múltiples medios de aplicación tecnológica, suele encontrarse involucrado el concepto de equilibrio químico y su inseparable asociación a los sistemas en disolución, pasando del contexto del análisis químico en el laboratorio; las mediciones en campo de pH, aplicable a sistemas; marinos; o incluso la identificación de otras especies para llevar a cabo reacciones específicas con aplicaciones industriales, el diseño de biosensores y el desarrollo de nuevos materiales en la construcción de celdas de combustible, baterías de flujo, paneles solares, convertidores fotocatalíticos, entre otros,. Debido a los factores enumerados, es de suma relevancia de conocer y evaluar la influencia de las variables operacionales temperatura y fuerza iónica implicadas en el estudio de estos sistemas ya que su concienzuda incorporación ayudará a entender y ofrecer modelos realistas de reactividad química.

4. Hipótesis

La temperatura, así como la fuerza iónica, son parámetros que pueden tener un alto impacto sobre el valor de las constantes aparentes que describen el equilibrio químico, por lo tanto, el efecto de estas variables mostrará un desplazamiento neto sobre dichos equilibrios que lleven a encontrar nuevas condiciones en la especiación química.

5. Objetivos

Objetivo general

Describir el efecto de la temperatura y de la fuerza iónica sobre el equilibrio químico, así como su influencia sobre la especiación química, para obtener descripciones realistas de los sistemas en disolución acuosa.

Objetivos particulares

- ❖ Revisar trabajo bibliográfico de documentación científica sobre reactividad química en medio acuoso para asentar las bases teóricas que sustenta el trabajo.
- ❖ Identificar la información termodinámica de equilibrios químicos para obtención de los valores de las constantes aparentes a diferentes condiciones de operación.
- ❖ Aplicar los resultados obtenidos en la construcción de superficies del tipo $\log(K|_{I>0}) = f(T, I)$ que permitan la construcción de diagramas de predominio de estados (DPE) que ilustren el efecto de las variables analizadas.
- ❖ Evaluar las implicaciones de las variables operatorias sobre la reactividad química y su importancia sobre la práctica docente en la renovación del modelo de enseñanza.

6. Metodología

6.1 Relación entre la constante aparente (K^{\square}) y la constante termodinámica (K°)

La primera etapa del trabajo consistió en recopilar la información asociada a los equilibrios químicos de interés, es decir, por un lado, la funcionalidad de la constante de equilibrio termodinámica con la temperatura (si bien pueden ser funciones explícitas en temperatura o bien parámetros termodinámicos que pueden ser ajustados para determinar dicha relación), así como los radios iónicos de las diferentes especies iónicas asociadas a los equilibrios de interés.

Una vez que se han recopilado, obtenido y en algunos casos deducido las ecuaciones que establecen la funcionalidad de la constante termodinámica con la temperatura, es posible establecer a través, tanto de la definición del concepto de actividad como de la aplicación del modelo extendido de la teoría electrolítica de Debye-Hückel, la relación entre la constante termodinámica y la ley de acción de masas para la constante aparente. Esta relación se presentó como la ecuación (52).

$$K^{\circ} = \prod_i \gamma_i^{v_i} m_i^{v_i}$$

Donde el producto de las molalidades es conocido como la ley de acción de masa, también conocida como la constante de equilibrio aparente dada en términos de molalidades denominada por el símbolo $K|_{I>0}$ que convenientemente suele expresarse en términos de molaridades, pues la diferencia entre ambas expresiones suele ser despreciable y es menor a la incertidumbre de las determinaciones experimentales. Sin embargo, no debe perderse de vista que la relación entre la molaridad y molalidad está mediada por la densidad del disolvente y pudiese presentarse el caso en el que la diferencia sea significativa.

Reescribiendo la ecuación (52) se obtiene, lo siguiente.

$$K^{\circ} = \prod_i \gamma_i^{v_i} K|_{I>0}$$

Aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación (52), se tiene.

$$\text{Log } K^{\circ} = \sum v_i \log(\gamma_i|_{I>0}) + \log(K|_{I>0})$$

Despejando la constante de equilibrio aparente, se tiene la relación (101).

$$\log(K|_{I>0}) = \log K^\circ - \sum v_i \log(\gamma_i|_{I>0}) \quad (101)$$

La ecuación (90) permite conocer el valor del logaritmo de la constante de equilibrio aparente a partir de conocer respectivamente el logaritmo de la constante de equilibrio termodinámica y las expresiones que permiten calcular el logaritmo de los coeficientes de actividad de las especies químicas involucradas en los equilibrios de interés. Para ello se emplea el modelo extendido de Debye-Hückel presentado en la ecuación (98).

$$-\log \gamma_i = \frac{(1.824829238 \times 10^6) \rho^{\frac{1}{2}} (\varepsilon_r T)^{-\frac{3}{2}} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \frac{50.29158649 \rho^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\varepsilon_r T}} (A_i \sqrt{I})}$$

La permitividad relativa del agua puede obtenerse mediante la siguiente expresión reportada por Catenaccio [26] en unidades de en unidades de $C^2 N^{-1} m^{-2}$.

$$\varepsilon_r = 5321 \left(\frac{1}{T} \right) + 233.76 - 0.9297T + 0.1417 \times 10^{-2} T^2 - 0.8298 \times 10^{-6} T^3 \quad (102)$$

La temperatura en la ecuación (102) se evalúa en la escala absoluta.

La densidad del agua puede calcularse mediante la ecuación recomendada por la UNESCO [23] en unidades de $g\ cm^{-3}$.

$$\rho = \frac{\rho_w + BS_p + CS_p^{1.5} + DS_p^2}{1000} \quad (103)$$

Donde;

$$\rho_w = \frac{999.842594 + 0.06793953T - 0.00909529T^2 + 0.001001685T^3 - 1.120083 \times 10^{-6} T^4 + 6.536332 \times 10^{-9} T^5}{1000}$$

$$B = 0.824493 - 4.0899 \times 10^{-3} T + 7.6438 \times 10^{-5} T^2 - 8.2467 \times 10^{-7} T^3 + 5.3875 \times 10^{-9} T^4$$

$$C = -5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \times 10^{-4} T - 1.6546 \times 10^{-6} T^2$$

$$D = (4.8314 \times 10^{-4})$$

Donde la temperatura debe aplicarse en $^\circ C$.

En la ecuación (98), el parámetro A_i , puede buscarse en la literatura tomando al radio iónico como el mejor valor representativo de éste.

En esa misma ecuación, el término S_p se conoce como salinidad práctica la cual es una medida de la ionicidad del medio. Este término es comúnmente utilizado en áreas como la oceanografía y ciencias del mar. Una ecuación que relaciona la salinidad con la fuerza iónica en unidades de mol/L, es propuesta por Millero [23];

$$I = \frac{0.722627 \times S_p \times \rho}{35} \quad (104)$$

Cabe mencionar que la fuerza iónica I se implementa en unidades de mol/L considerando que en la práctica es común emplear dichas unidades derivado del material volumétrico con el que se realizan la preparación de las disoluciones, adicionalmente el comportamiento del medio es de alta importancia y por ello resulta importante considerar los cambios en la densidad derivado de las variables operatorias en el análisis químico.

Para relacionar la salinidad con la fuerza iónica en unidades de mol/L se emplea la relación (105) que utiliza un valor de densidad promedio [26].

$$S_p = \frac{35 \times I}{0.722627 * 1.0235} \quad (105)$$

La ecuación anterior puede ser útil cuando se desea determinar un valor de fuerza iónica representativo a partir de una salinidad específica o viceversa.

Es importante notar que si bien se pierde precisión y rigurosidad al realizar cálculos empleando las estimaciones de fuerza iónica en unidades de mol/L utilizando ecuaciones como la (104) y la (105), se tiene una amplia utilidad en la práctica, pues los instrumentos de medición tienen carácter volumétrico por lo que la escala de molaridad es conveniente.

6.2 Deducción matemática del efecto de la temperatura sobre la K°

Los resultados de la aplicación de las ecuaciones de la termodinámica sugieren el siguiente resultado,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (106)$$

Donde K° es la constante termodinámica que puede definirse en términos de actividades y dichas actividades suelen definirse en términos de concentraciones molares. Si bien funciona esta definición de actividad, no debe perderse de vista que el modelo

termodinámico sugiere definir las actividades en términos de fracciones mol Castellan [16].

Como la fracción mol tiene una relación con la molalidad, ésta última puede emplearse en lugar de la fracción mol bajo condiciones de dilución. La molalidad a su vez se relaciona con la molaridad por medio de la densidad del disolvente y, para fines prácticos, la diferencia entre ellas es despreciable siempre que la densidad sea cercana a 1kg/L, como es el caso del agua a 4°C y fuerza iónica de 0 mol/L. Con base a los argumentos planteados, en lo sucesivo del desarrollo de este documento, se empleará la definición de actividad en términos de las concentraciones molares; sin perder de vista que, de forma estricta otros medios o condiciones operatorias del sistema de estudio podrían no ser compatibles con éstas.

Recuérdese que ΔG° es la variación de la energía de Gibbs estándar de la reacción química de interés relacionada con la respectiva K° , de acuerdo con el criterio empleado para definir dicha constante según la definición de actividad. Como ΔG° es una función únicamente de T y p (para sistemas líquidos el efecto de la presión es despreciable), K° es una función sólo de T y p y es independiente de la composición. Por conveniencia y simplicidad en la escritura se utilizará en lo sucesivo ΔG_r en lugar de ΔG° .

Para justificar la expresión matemática que se empleará para conocer el valor de una constante termodinámica en función de la temperatura se empleará la definición de la energía de Gibbs y su relación con el logaritmo natural de un equilibrio químico asociado.

Se recuerdan las expresiones (107) y (108).

$$\Delta G_r = \Delta H_r + T\Delta S_r \quad (107)$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K^\circ \quad (108)$$

Igualando la ecuación (107) y (108), se obtiene la expresión (109).

$$\Delta H_r + T\Delta S_r = -RT \ln K^\circ \quad (109)$$

Aplicando las propiedades de los logaritmos se obtiene (110).

$$\Delta H_r + T\Delta S_r = - \ln(10) RT \log K^\circ \quad (110)$$

Despejando $\log K^\circ$.

$$\log K^\circ = \frac{\Delta S_r}{\ln(10) R} - \frac{\Delta H_r}{\ln(10) RT} \quad (111)$$

Donde las respectivas expresiones para ΔH_r y ΔS_r en función de la temperatura son (112) y (113).

$$\Delta H_r = \Delta H^\circ r + \Delta C_p(T - T^\circ) \quad (112)$$

$$\Delta S_r = \Delta S^\circ r + \Delta C_p(\ln(T) - \ln(T^\circ)) \quad (113)$$

Donde $\Delta H^\circ r$ y $\Delta S^\circ r$ son los valores de la diferencia de entalpia y entropía asociados a una reacción a 298.15 K. Estos valores se obtienen aplicando la Ley de Hess, en el sentido en el que la $\Delta^\circ H_r$ de una reacción es igual a la suma de las $\Delta^\circ H_f$ multiplicadas por el respectivo coeficiente estequiométrico de las especies involucradas en el equilibrio de interés. Este análisis sistemático se aplica a ΔC_p y $\Delta S^\circ r$.

$$\Delta H^\circ r = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta^\circ H_{fi} \quad (114)$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta C_{pi} \quad (115)$$

$$\Delta S^\circ r = \sum_{i=1}^n \nu_i S_i^\circ \quad (116)$$

Sustituyendo la ecuación (112) y (113) en (111) se obtiene:

$$\log K^\circ = \frac{\Delta S^\circ r + \Delta C_p(\ln T - \ln T^\circ)}{\ln(10) R} - \frac{\Delta H^\circ r + \Delta C_p(T - T^\circ)}{\ln(10) RT}$$

$$\log K^\circ = \frac{1}{\ln(10) R} \left[\Delta S^\circ r + \Delta C_p(\ln T - \ln T^\circ) - \frac{(\Delta H^\circ r)}{T} - \Delta C_p \left(1 - \frac{T^\circ}{T} \right) \right] \quad (117)$$

Al derivar la expresión (117) con respecto a la temperatura se obtiene (118).

$$\begin{aligned}\frac{d(\log K^\circ)}{dT} &= \frac{1}{\ln(10)R} \left[\Delta C_p \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{(\Delta H^\circ r)}{T^2} - \Delta C_p \left(\frac{T^\circ}{T^2} \right) \right] \\ \frac{d(\log K^\circ)}{dT} &= \frac{1}{\ln(10)R} \left[\Delta C_p \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{(\Delta H^\circ r) - T^\circ \Delta C_p}{T^2} \right]\end{aligned}\tag{118}$$

Ésta es una ecuación diferencial lineal de 1er orden de variables separables.

Al colocar la ecuación (118) en su forma diferencial e integrando desde $\log K_1$ hasta $\log K_2$ y de T_1 hasta T_2 respectivamente se obtiene (119).

$$\begin{aligned}\int_{\log K_1}^{\log K_2} d(\log K^\circ) &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{\ln(10)R} \left[\Delta C_p \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{(\Delta H^\circ r) - T^\circ \Delta C_p}{T^2} \right] dT \\ \log K_2 - \log K_1 &= \frac{1}{\ln(10)R} \left[\Delta C_p (\ln(T_2) - \ln(T_1)) + (T^\circ \Delta C_p - (\Delta H^\circ r)) \left[\left(\frac{1}{T_2} \right) - \left(\frac{1}{T_1} \right) \right] \right] \\ \log K_2 &= \log K_1 + \frac{1}{\ln(10)R} \left[\Delta C_p (\ln(T_2) - \ln(T_1)) + (T^\circ \Delta C_p - (\Delta H^\circ r)) \left[\left(\frac{1}{T_2} \right) - \left(\frac{1}{T_1} \right) \right] \right]\end{aligned}\tag{120}$$

Desarrollando términos,

$$\log K_2 = \frac{\Delta C_p \ln(T_2)}{\ln(10)R} + \frac{T^\circ \Delta C_p - \Delta H^\circ r}{\ln(10)R} \left(\frac{1}{T_2} \right) + \log K_1 - \frac{T^\circ \Delta C_p - \Delta H^\circ r}{\ln(10)R} \left(\frac{1}{T_1} \right) - \frac{\Delta C_p \ln(T_1)}{\ln(10)R}$$

La expresión anterior puede ser escrita en la forma (121).

$$\log K_2 = A \ln T_2 + B \left(\frac{1}{T_2} \right) + C\tag{121}$$

Donde;

$$\begin{aligned}A &= \frac{\Delta C_p}{\ln(10)R} \\ B &= \frac{(T^\circ \Delta C_p - (\Delta H^\circ r))}{\ln(10)R}\end{aligned}$$

$$C = \log K_1 - \frac{(\Delta C_p) \ln(T_1) + (T^\circ \Delta C_p - (\Delta H^\circ r)) \left(\frac{1}{T_1}\right)}{\ln(10) R}$$

La importancia de la forma de la ecuación (121) radica en que suelen reportarse expresiones de este tipo obtenidas por medio de regresiones no lineales en las que pasa desapercibida la naturaleza de los coeficientes A, B y C que poseen un valioso significado fisicoquímico [1].

Además, esta expresión permite conocer valores de constantes termodinámicas a distintas temperaturas a partir de los parámetros termodinámicos que ahí se expresan e incluso una constante conocida a una temperatura específica.

6.3 Determinación de Radios iónicos de especies químicas en disolución

Primeramente, los radios iónicos de las especies químicas asociadas al polisistema de interés fueron buscados en la literatura. Aquellos valores que no fueron encontrados (particularmente aquellos asociados a iones complejos), fueron estimados de manera numérica. Los procedimientos empleados en este trabajo se denominan en lo sucesivo como Método I y Método II.

6.3.1 Determinación numérica empleando la herramienta Solver. Método I

Tomando la ecuación (101) y las respectivas expresiones de los términos involucrados, se tiene

$$\log(K|_{I>0}) = \log K^0 - \sum v_i \log(\gamma_i|_{I>0}) \quad (122)$$

Donde;

$$\log \gamma_i = \frac{(-1.824829238 \times 10^6) \rho^{1/2} (\epsilon_r T)^{-3/2} (z_i)^2 \sqrt{I}}{\left(1 + \frac{50.29158649 \rho^{1/2}}{\sqrt{\epsilon_r T}} (A_i \sqrt{I})\right)}$$

Así se establece la dependencia de la constante aparente con la fuerza iónica y la temperatura.

El procedimiento para estimar radios iónicos de manera numérica por el Método I consiste en lo siguiente:

- Paso 1. Seleccionar un equilibrio de interés en donde esté involucrada la especie iónica de la que se desconoce el radio iónico, teniendo presente que el único parámetro faltante y por determinar sea específicamente ese valor. Puede hacerse uso de la ley de Hess para vincular equilibrios y obtener una reacción resultante que cumpla con lo anterior.
- Paso 2. Elegir una temperatura y un valor de fuerza iónica específicos. A través de esto se establece un valor respectivo para la constante de equilibrio termodinámica y un valor respectivo para la constante de equilibrio aparente que pueden obtenerse de la literatura.
- Paso 3. Con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, configurar las celdas para introducir todos los parámetros requeridos por la ecuación (109).
- Paso 4. Reacomodar la ecuación (110) de la siguiente manera,

$$\log K^0 - \sum v_i \log(\gamma_i|_{I>0}) - \log(K|_{I>0}) = 0 \quad (123)$$

Con la ayuda de la herramienta Solver incorporada al software de Microsoft Excel 365® se establece como función objetivo y se debe asignar un valor para el parámetro faltante (radio iónico). Se aconseja utilizar un valor semilla de 1 Å y solicitar el ajuste que haga cumplir con la función objetivo variando el radio iónico en disolución acuosa.

6.3.2 Determinación numérica empleando coeficientes de correlación. Método II

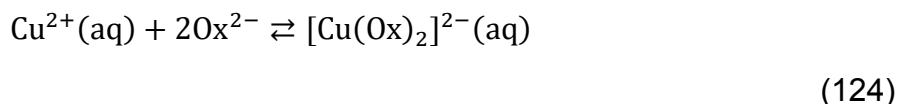
El segundo método consiste en determinar el radio iónico por medio de la comparación de los coeficientes de correlación de dos funciones: una logarítmica y la otra polinomial de segundo grado. Las funciones deben presentar el mejor ajuste al comportamiento de la ecuación (122) para la constante aparente, según el radio iónico seleccionado.

Este es un método empírico que permite inferir un valor adecuado para el radio iónico que, a diferencia del método anterior, se realiza manualmente. Al ser un método empírico poco convencional, éste depende en gran medida del operador para obtener un resultado coherente.

El motivo del planteamiento para el Método II se debe a que en algunos casos el Método I no muestra convergencia o el valor resultante no tiene sentido químico, y es debido a eso que se requiere implementar este procedimiento para determinar el parámetro seleccionado.

El procedimiento para estimar radios iónicos de manera numérica por el Método II consiste en lo siguiente;

- Paso 1. Seleccionar un equilibrio de interés en donde esté involucrada la especie iónica de la que se desconoce el radio iónico, teniendo presente que el único parámetro faltante y por determinar sea específicamente ese valor.
- Paso 2. Elegir una temperatura. A través de esto se establece un valor respectivo para la constante de equilibrio termodinámica la cual puede obtenerse de la literatura. Obsérvese el ejemplo.



Para esta reacción se conocen todos los valores requeridos por la ecuación (122) excepto el radio iónico del complejo de dioxocuprato (II).

- Paso 3. Elegir un valor semilla para el radio iónico solicitado. Puede comenzar en 1 Å, aunque se recomienda proponer inicialmente un valor cercano y coherente en comparación con los radios iónicos conocidos de especies químicas relacionadas.
- Paso 4. En un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I \text{ (mol/L)} \leq 1.0$ se debe tabular la ecuación (122) con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, configurando las celdas para introducir todos los parámetros requeridos por la ecuación, calculando así los valores correspondientes del logaritmo de la constante aparente con respecto al radio iónico seleccionado en el Paso 3. Debe obtenerse una tabla como la siguiente, siguiendo el ejemplo del Paso 2;

Tabla 1. Valores obtenidos al evaluar la ecuación (122) para el equilibrio (124) de acuerdo con la descripción del Método II

| I (mol/L) | log K_{ap} |
|-----------|--------------|
| 0.00000 | 10.44806 |
| 0.00001 | 10.43555 |
| 0.00010 | 10.40848 |
| 0.00050 | 10.35958 |
| 0.00100 | 10.32298 |
| 0.00500 | 10.16905 |
| 0.01000 | 10.05454 |
| 0.04500 | 9.62591 |
| 0.05000 | 9.58307 |
| 0.07000 | 9.43177 |
| 0.10000 | 9.24485 |
| 0.50000 | 7.96513 |
| 1.00000 | 7.13865 |

El valor de cifras significativas de los elementos $\log K_{ap}$ en la segunda columna de la Tabla 1 se justifica en los cambios mínimos de sus valores y su posterior efecto sobre los coeficientes de correlación que serán empleados para calcular la desviación estándar.

- Paso 5. Graficar los valores de la tabla obtenida en el Paso 4 y obtener un modelo de regresión I que mejor ajuste a los puntos graficados.

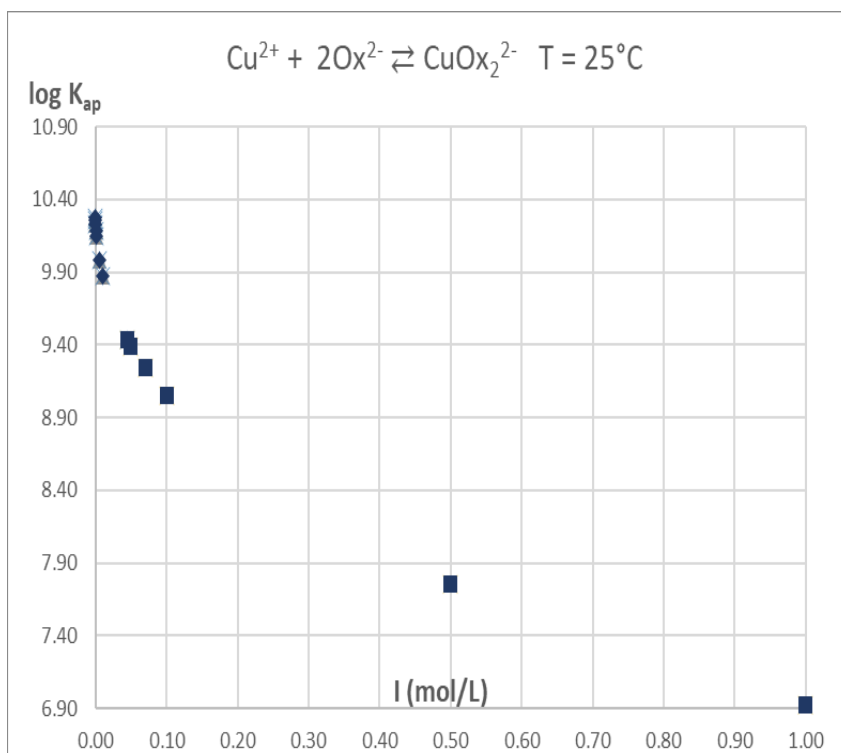


Figura 1. Ejemplo de gráfica obtenida de los valores calculados en la Tabla 1 al evaluar el $\log K_{ap}$ empleando la ecuación (122) en un intervalo de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.0$.

La Figura 1 muestra los puntos obtenidos en el Paso 5. Ahora debe buscarse un ajuste por regresión lineal⁶ con ayuda de Excel[®] que mejor represente la serie de puntos en términos de obtener un coeficiente de correlación lineal máximo.

⁶ El algoritmo que Microsoft Excel[®] aplica es el ajuste por el Método de los mínimos cuadrados, esto implica que linealiza diferentes tipos de ecuaciones (por ejemplo, exponenciales y logarítmicas) a las que posteriormente se les aplica una regresión lineal. Al determinar la pendiente y la ordenada al origen de la función linealizada se obtienen los coeficientes de la respectiva ecuación. Una vez que se deshace la linealización se obtiene la ecuación originalmente planteada, por ejemplo, una función exponencial, es por ello que el coeficiente R^2 se denomina coeficiente de correlación lineal pues el origen del ajuste consiste en linealizar un modelo matemático y verificar que tan fiel es la representación de los datos proporcionados con el respectivo modelo. Parafraseado de: <https://support.microsoft.com/es-es/office>.

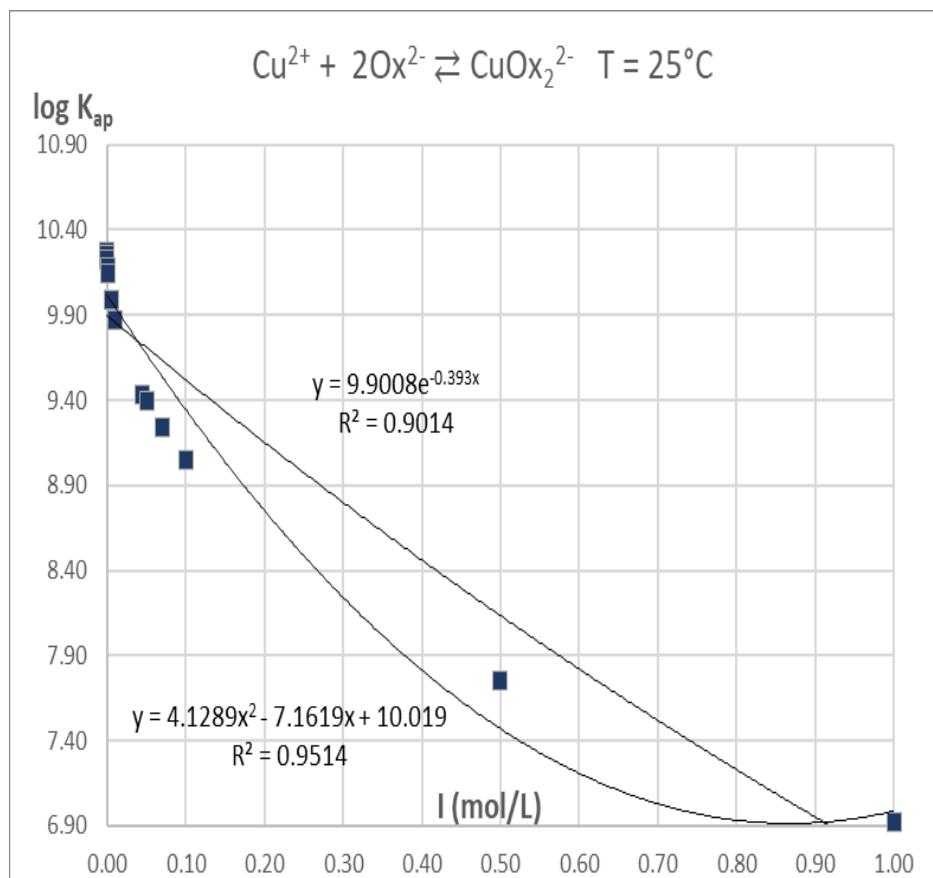


Figura 2. Dos regresiones realizadas considerando una sola función para la totalidad de los puntos sobre los datos de la Figura 1 para comparar el coeficiente de correlación.

En la Figura 2 se observa que ninguno de los dos modelos de ajuste muestra tener un comportamiento aceptable. Incluso no es posible aplicar una regresión logarítmica debido a que los puntos graficados incluyen al cero.

Por tanto, para la regresión solicitada por el Paso 5 se realizan dos regresiones segmentando el intervalo original de valores de fuerza iónica en dos nuevos intervalos. La pregunta que surge es: ¿en qué intervalo es adecuado segmentar las funciones?

El siguiente valor de fuerza iónica ($I=0.01$ mol/L) se emplea como primer intento de segmentación.

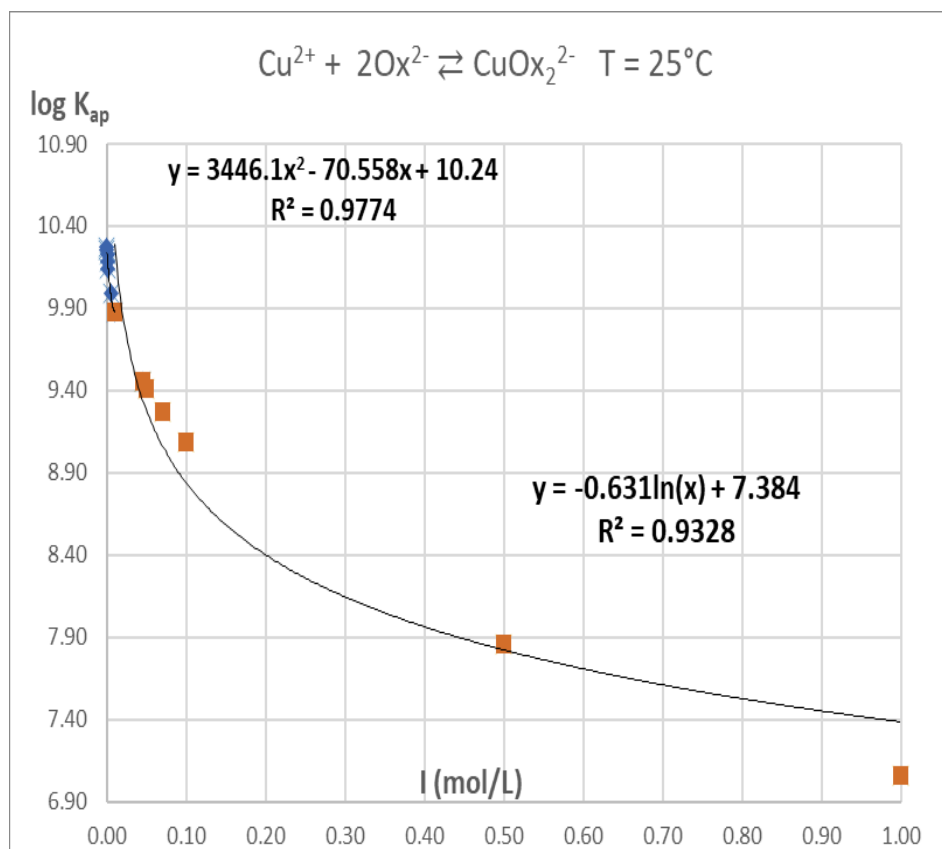


Figura 3. Regresiones realizadas sobre los datos en la Figura 1 segmentados en dos intervalos, al evaluar el $\log K_{ap}$ empleando la ecuación (122) en un intervalo de $0.0 \leq I$ [mol/L] ≤ 1.0 , división en $I = 0.01$ mol/L.

La Figura 3 muestra mejores ajustes que los presentados en la Figura 2. Si bien mejoran los coeficientes de correlación; se observa que en el punto donde se segmentó el intervalo de valores de fuerza iónica se tiene una ruptura muy abrupta.

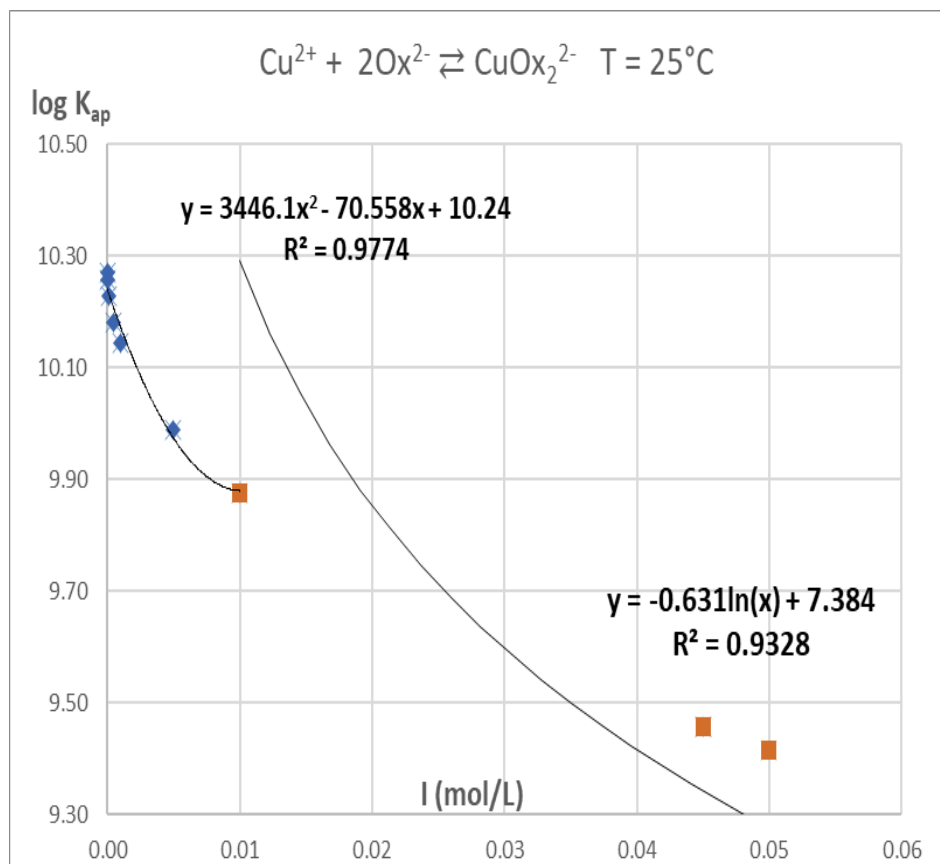


Figura 4. Acercamiento al punto de segmentación en $I=0.01\text{mol/L}$ para la Figura 3 lo cual permite visualizar el punto de ruptura entre ambas regresiones para el equilibrio (124).

En el acercamiento mostrado en la Figura 4 se observa como la función logarítmica aún difiere, alejándose de los puntos y teniendo una ruptura abrupta que no da la sensación de continuidad. Este comportamiento es indeseable pues se busca una función aparentemente continua, es por ello que no tiene caso extender el intervalo de valores de fuerza iónica más allá de 1 mol/L pues el ajuste consideraría en demasía los puntos del comportamiento asintótico natural de los puntos graficados mediante la ecuación (122) gráfica de la función, dejando de lado los puntos en el otro extremo donde se desea que las funciones se intercepten esto se aplica en todos los equilibrios analizados por este Método.

En la figura siguiente se ilustra el valor óptimo de valores de fuerza iónica para segmentar el intervalo de la variable independiente.

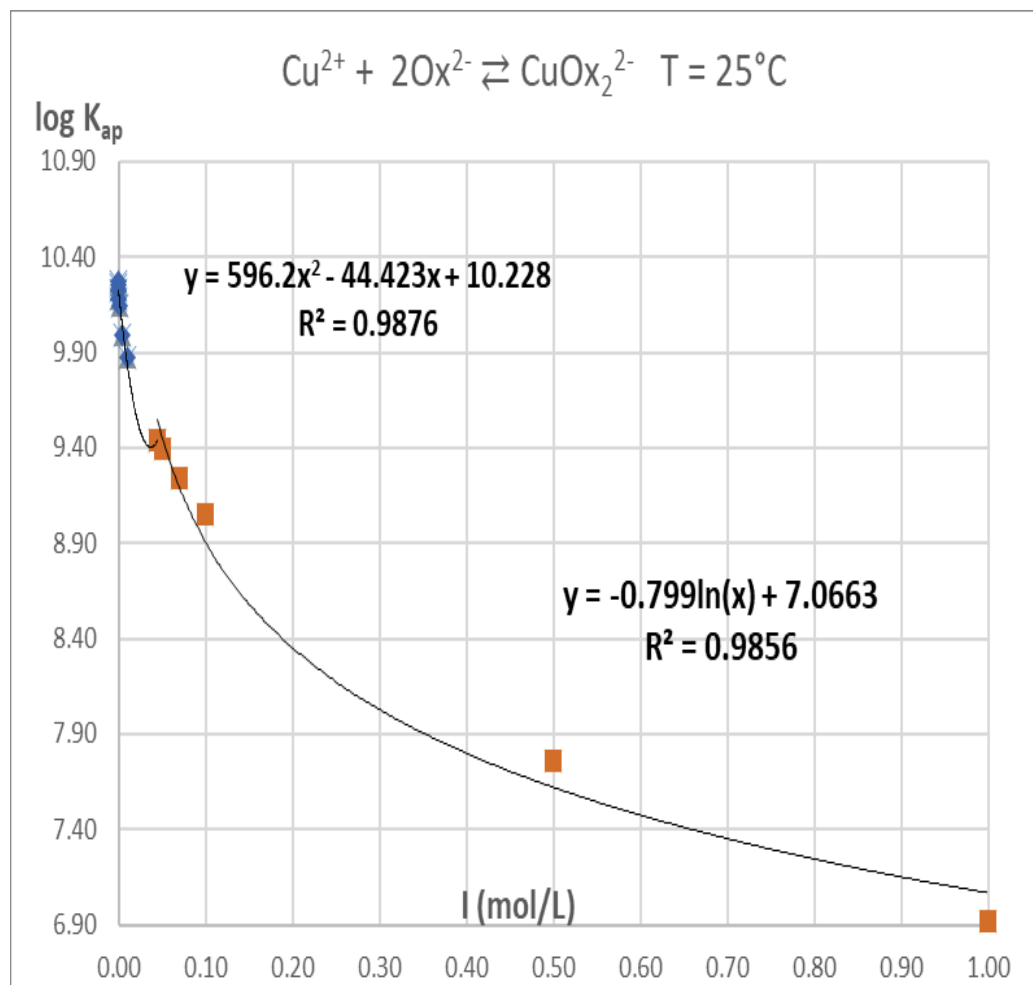


Figura 5. Regresiones realizadas sobre los datos en la Figura 1 segmentados en dos intervalos, al evaluar el $\log K_{ap}$ empleando la ecuación (122) en un intervalo de $0.0 \leq I \text{ [mol/L]} \leq 1.0$, división en $I=0.045\text{mol/L}$.

En la Figura 5 se encuentra que el mejor punto de segmentación del intervalo de valores de fuerza iónica cuando $I = 0.045\text{mol/L}$, este valor se encontró al probar diferentes puntos de segmentación siendo 0.045mol/L el valor óptimo para todos los equilibrios empleados en este Método. Ahí los dos ajustes muestran la mejor cercanía, además se observa una considerable mejora en los coeficientes de correlación que, incluso, resultan ser similares. Se pueden establecer los criterios para establecer el radio iónico adecuado.

Para ilustrar lo anterior se muestra la Figura 6,

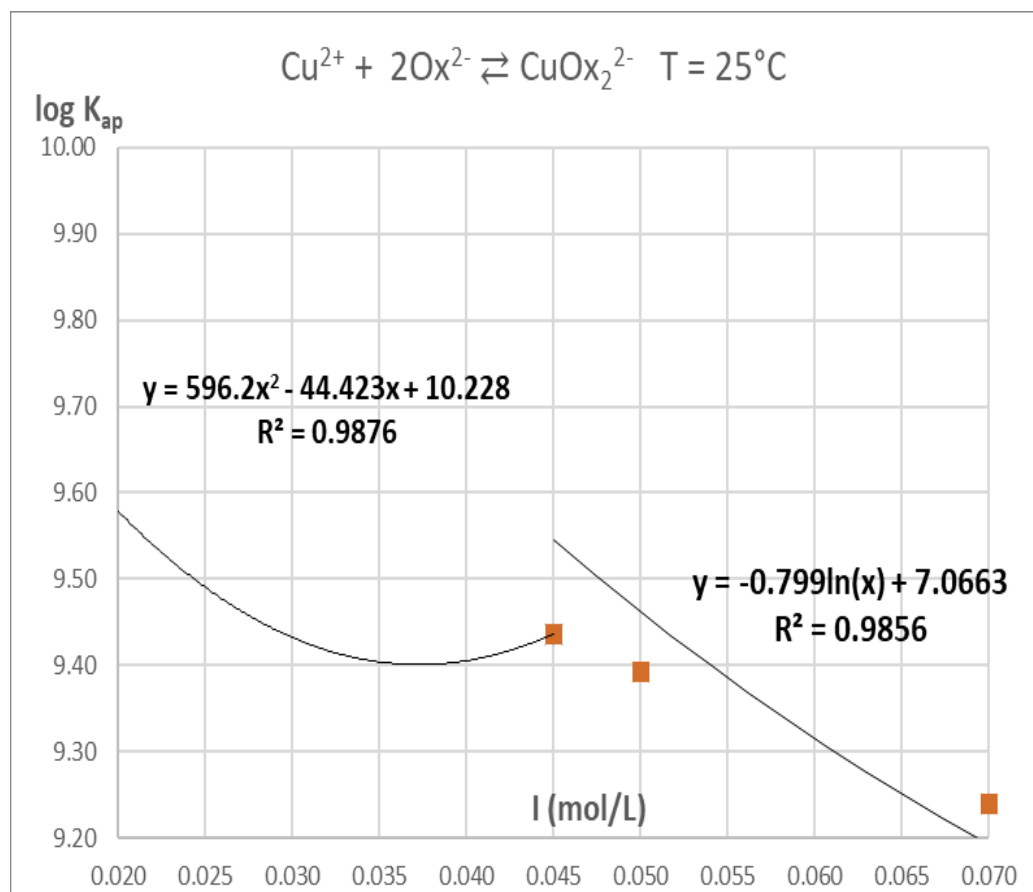
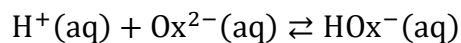
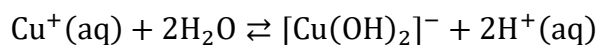
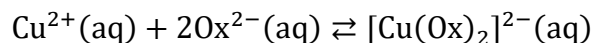


Figura 6. Acercamiento al punto de segmentación en $I=0.045\text{mol/L}$ para la Figura 5, lo cual permite visualizar el punto de ruptura entre ambas regresiones para el equilibrio (124).

Se seleccionaron diferentes valores de fuerza iónica y se encontró que el óptimo valor de segmentación donde se muestra un aceptable comportamiento de continuidad entre las dos funciones fue a $I=0.045\text{mol/L}$. La diferencia observada entre los ajustes es mínima, en alrededor de 0.1 unidades de separación como lo ilustra la Figura 6.

La segmentación en $I = 0.045\text{mol/L}$ resultó óptima para todos los ejemplos donde se aplicó el Método II los respectivos equilibrios se mencionan a continuación;



Bajo las observaciones de las figuras anteriores, se establecen las siguientes consideraciones a emplear en el método:

- El punto de segmentación para las funciones ajustadas se observó en $I = 0.045 \text{ mol/L}$.
- Sí bien es cierto que se pueden graficar más puntos en el interior del intervalo, no es necesario ya que se tiene como prioridad buscar un comportamiento lo más parecido a la continuidad alrededor del punto de segmentación, por lo que los puntos graficados son suficientes para los fines del método.
- Un criterio adicional puede ser el considerar que al menos una de las funciones tenga como valor mínimo aceptable un coeficiente de correlación igual 0.9855. Este valor fue implementado por el operador con fines de estandarizar el método.
- Paso 6. Se proponen variaciones en el valor del radio iónico. Esto resulta en dos nuevas expresiones para los ajustes con su respectivo coeficiente de correlación lineal. Es decir, por cada valor de radio iónico propuesto se obtienen dos coeficientes de correlación, uno para la función polinómica y otro para la función logarítmica. Posteriormente se realiza una tabla de A_i vs. R^2 como se muestra a continuación.

Tabla 2. Coeficientes de correlación obtenidos para el ejemplo vinculado al equilibrio (124) al realizar variaciones en el valor del radio iónico.

| A_i [Å] | Coeficiente de correlación R^2 | |
|-----------|----------------------------------|------------|
| | Logarítmica | Polinómica |
| 3.50 | 0.9857 | 0.9871 |
| 3.60 | 0.9857 | 0.9871 |
| 3.70 | 0.9857 | 0.9872 |
| 3.80 | 0.9856 | 0.9872 |
| 3.90 | 0.9856 | 0.9873 |
| 4.00 | 0.9856 | 0.9873 |
| 4.10 | 0.9856 | 0.9874 |
| 4.20 | 0.9856 | 0.9874 |
| 4.30 | 0.9856 | 0.9875 |
| 4.40 | 0.9856 | 0.9875 |
| 4.50 | 0.9856 | 0.9876 |
| 4.60 | 0.9856 | 0.9876 |
| 4.70 | 0.9856 | 0.9877 |
| 4.80 | 0.9856 | 0.9877 |
| 4.90 | 0.9856 | 0.9878 |
| 5.00 | 0.9856 | 0.9878 |

Como puede observarse una de las funciones muestra el mismo valor para el coeficiente de correlación para varios valores de radios iónicos; en algunos casos puede ser la función logarítmica y en otros puede ser la función polinómica. Por ejemplo, se observa un valor de $R^2 = 0.9857$ para la función logarítmica desde 3.5 hasta 3.7 Å y $R^2 = 0.9856$ de 3.8 a 5.0 Å.

- Paso 7. Dividir la tabla de valores por segmentos, es decir, agrupar los coeficientes de correlación por intervalos de acuerdo con la repetibilidad del coeficiente de correlación y calcular la desviación estándar de los valores proporcionados por la segunda función para el intervalo seleccionado. En este caso corresponden a los coeficientes de correlación de la función polinómica, como se ilustra a continuación.

Tabla 3. Desviación estándar para el primer segmento obtenido de la Tabla 2 al separar por intervalos de radio iónico de acuerdo con el comportamiento repetitivo de los coeficientes de correlación.

| A_i [Å] | Coeficiente de correlación R^2 | | Desviación estándar, s |
|-----------|----------------------------------|------------|------------------------|
| | Logarítmica | Polinómica | Polinómica |
| 3.50 | 0.9857 | 0.9871 | |
| 3.60 | 0.9857 | 0.9871 | 5.7×10^{-5} |
| 3.70 | 0.9857 | 0.9872 | |

En el primer intervalo se calculó la desviación estándar para los valores de R^2 de 0.9871, 0.9871 y 0.9872.

A continuación, se ilustra el segundo intervalo y los respectivos valores de R^2 .

Tabla 4. Desviación estándar para el segundo segmento obtenido de la Tabla 2 al separar por intervalos de radio iónico de acuerdo con el comportamiento repetitivo de los coeficientes de correlación.

| A_i [Å] | Coeficiente de correlación R^2 | | Desviación estándar, s |
|-----------|----------------------------------|------------|------------------------|
| | Logarítmica | Polinómica | Polinómica |
| 3.80 | 0.9856 | 0.9872 | |
| 3.90 | 0.9856 | 0.9873 | |
| 4.00 | 0.9856 | 0.9873 | |
| 4.10 | 0.9856 | 0.9874 | |
| 4.20 | 0.9856 | 0.9874 | |
| 4.30 | 0.9856 | 0.9875 | |
| 4.40 | 0.9856 | 0.9875 | 2.0×10^{-4} |
| 4.50 | 0.9856 | 0.9876 | |
| 4.60 | 0.9856 | 0.9876 | |
| 4.70 | 0.9856 | 0.9877 | |
| 4.80 | 0.9856 | 0.9877 | |
| 4.90 | 0.9856 | 0.9878 | |
| 5.00 | 0.9856 | 0.9878 | |

Se hace lo propio con el segundo segmento como lo ilustra la Tabla 3.

- Paso 8. Finalmente se determina que el valor del radio iónico adecuado. Éste se encuentra en el intervalo que proporcione la menor desviación estándar, por lo que se calcula el radio promedio para el respectivo intervalo. En el caso mostrado $A_i = 3.6 \text{Å}$.

Si bien en Método I es empírico, brinda la posibilidad de estimar radios iónicos de desconocidos para especies químicas en disolución, esto abre la perspectiva de corroborar los resultados con mediciones experimentales, de corroborar la eficacia del método sería útil y práctico automatizar el Método I por medio de un Macro en Excel®.

7. Resultados

En el siguiente apartado se muestra un ejemplo que compila valores y datos encontrados en la literatura, así como algunas manipulaciones algebraicas y consideraciones que llevan a obtener, principalmente, la funcionalidad de la constante de equilibrio termodinámica en función de la temperatura; así como los valores de los radios iónicos.

En conjunto todos estos valores serán empleados para construir funciones de dos variables en donde se busca conocer el valor de la constante aparente vinculada a equilibrios químicos específicos bajo determinadas condiciones de temperatura y de fuerza iónica por medio de una función continua y sin segmentación. Este aporte es de suma importancia pues los valores de las constantes a calcular son empleadas en balances de materia que resultan en coeficientes de especiación que permiten construir diagramas en donde se puede visualizar la especiación química en varias dimensiones.

7.1 Recopilación de información termodinámica del polisistema Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-

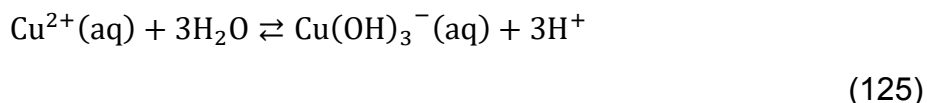
La primera etapa de este trabajo consistió en buscar funciones explícitas de la constante de equilibrio termodinámico como función de la temperatura para equilibrios químicos asociados. En algunos casos la información de las constantes termodinámicas a diferentes temperaturas resultó escasa o limitada y en aquellas situaciones se recurrió a la ecuación (104), como se ejemplificará más adelante.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos tomados de la referencia [2] para las especies químicas involucradas en la reacción $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq})$

| Especies | $C_p^\circ \left(\frac{J}{\text{molK}} \right)^*$ | $S^\circ \left(\frac{J}{\text{molK}} \right)$ | $\Delta H_f^\circ \left(\frac{kJ}{\text{mol}} \right)$ |
|--|--|--|---|
| $\text{H}^+(\text{aq})$ | -71.00 | -22.20 | 0.00 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 75.31 | 69.90 | -285.85 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ | -162.00 | -144.60 | 65.70 |
| $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^- (\text{aq})$ | 213.00 | 86.10 | -659.28 |

*En un intervalo de 25 a 262°C el valor del C_p es constante para estas especies y no muestra funcionalidad importante con la temperatura

Los datos anteriores resultan útiles para el siguiente equilibrio



La información para esta reacción es limitada en la literatura. Esto puede deberse a la inestabilidad del complejo $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ y por lo tanto, es difícil determinar los parámetros termodinámicos de esta reacción. Se recurre a emplear la ecuación (121).

Los valores requeridos para las ecuaciones (114), (115) y (116) se obtuvieron de la Tabla 5. Así se tiene lo siguiente.

$$\Delta H_r^\circ = \frac{132.57 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta S^{\circ}_r = -\frac{45.6\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\Delta C_p = -\frac{63.93\text{J}}{\text{molK}}$$

Se toma como referencia $T^{\circ}=T_1$ igual con 298.15 K y con $\log K_1 = \log {}^*\beta_3 = -26.60$, según Brown [1]. Al sustituir los valores calculados previamente en la ecuación (121) se obtiene (126).

$$\text{Log } K_2 = -3.339 \ln T_2 - 7920.213 \left(\frac{1}{T_2}\right) + 18.99 \quad (126)$$

Está expresión permite conocer la variación del logaritmo de la constante termodinámica en función de la temperatura para la reacción de formación de hidrólisis del tercer complejo de cobre (II).

Las siguientes tablas contienen la información de distintos equilibrios para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$. En algunos casos se obtuvo una expresión explícita de la constante termodinámica en función de la temperatura; mientras en otros se proporcionan parámetros que al darles un tratamiento algebraico brindan las expresiones de interés.

Tabla 6. Información sucinta encontrada en la literatura, relacionada a las respectivas expresiones de los equilibrios químicos asociados al polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$.

| Ref. | Equilibrio | $\log K^{\circ}$ | Intervalo |
|------|--|---|---------------------------|
| [1] | $\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CuOH}](\text{aq}) + \text{H}^+$ | $\log {}^*\beta_1 = 296.3 - \frac{15374}{T} - 44.3 \ln T$ | 293.15K – 623.15K |
| [1] | $\text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_2]^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ | $\log {}^*\beta_2 = 89.11 - \frac{7529}{T} - 14.48 \ln T$ | 293.15K – 623.15K |
| [3] | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ | $\Delta H^{\circ} = \frac{71.6719\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\log K^{\circ} = -8.76$ | Entorno cercano a 298.15K |
| [1] | $\text{CuO}_{0.5}(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | $\log {}^*K_s = 1.26 - \frac{451}{T}$ ${}^*K_s = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{H}^+]}$ | 292.65K – 323.15K |
| [1] | $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{CuOH}^+](\text{aq}) + \text{H}^+$ | $\log {}^*\beta_1 = -348.8 + \frac{12256}{T} + 52.67 \ln T$ | 298.15K – 623.15K |
| [1] | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_2](\text{aq}) + 2\text{H}^+$ | $\log {}^*\beta_2 = -411.3 + \frac{13591}{T} + 61.33 \ln T$ | 298.15K – 623.15K |

| | | | |
|----------------------|--|---|---------------------------|
| [2] | $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_3]^{-}(\text{aq}) + 3\text{H}^{+}$ | $\log \beta_3 = -3.339 \ln T - 7920.213 \left(\frac{1}{T}\right) + 18.990$ | 298.15K-473.15K |
| [1] | $\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{-2}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}$ | $\log \beta_4 = -312.6 + \frac{4727}{T} + 45.11 \ln T$ | 298.15K – 573.15K |
| [10] | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$ | $\log \beta_{1,2}^{\text{Cu(II)e}} = \frac{2702.06}{T} + 1.67$ | 278.15K-318.15K |
| [1] | $\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_s = 407.9 - \frac{15076}{T} - 61.38 \ln T$ $K_{s10} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^{+}]^2}$ | 292.65K – 623.15K |
| [7], [9], [11] | $\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuOx}]$ | $\Delta H^{\circ} = \frac{1.255\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\log K^{\circ} = 6.23$ | Entorno cercano a 298.15K |
| [7], [9], [11] | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuOx}_2]^{2-}$ | $\Delta H^{\circ} = \frac{-29.288\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\log K^{\circ} = 10.27$ | Entorno cercano a 298.15K |
| [7], [9], [11] | $\text{Cu}^{2+} + \text{HOx}^{2-} \rightleftharpoons [\text{CuHOx}]^{+}$ | $\log K^{\circ} = 0.23 \ln T + \frac{549.47}{T}$ | Entorno cercano a 298.15K |
| [9] | $\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuOx}(\text{s})$ | $\log \bar{\beta} = -\frac{819.90}{T} + 13.381$ | 293K-318K |

En este trabajo se considera el efecto de la protonación del ligante. La información termodinámica relacionada polisistema $\text{Ox}^{2-} - \text{H}^{+}$ también fue recopilada

Tabla 7. Información sucinta encontrada en la literatura, relacionada a las respectivas expresiones de los equilibrios químicos asociados al polisistema $\text{Ox}^{2-} - \text{H}^{+}$.

| Ref. | Equilibrio | $\log K^{\circ}$ | Intervalo |
|------|--|---|-----------|
| [12] | $\text{Ox}^{2-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{HOx}^{-}$ | $\log \beta_1 = \frac{(9.6563 + 0.003059T + 0.000125T^2)}{\ln(10)}$ | 0°C-60°C |
| [12] | $\text{HOx}^{-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ox}$ | $\log K_{f2} = \frac{(2.8737 - 0.000159T + 0.00009T^2)}{\ln(10)}$ | 0°C-60°C |

Como el medio de reacción resulta ser altamente importante en el comportamiento de la reactividad química, se recurre a la información proporcionada por la siguiente tabla.

Tabla 8. Información encontrada en la literatura, relacionada al equilibrio de formación del H₂O en estado líquido.

| Ref. | Equilibrio | log K° | Intervalo |
|------|--------------------------------------|---|---------------------|
| [28] | $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ | $\log \beta_w = \frac{2979.01}{T} + 4.02$ | 273.15K- 323.15K |

7.2 Determinación de radios iónicos no reportados

Se encontró la siguiente información de interés.

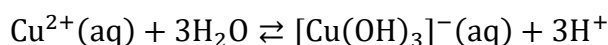
Tabla 9. Radios iónicos reportados en la literatura para algunas de las especies iónicas en disolución acuosa involucradas en los equilibrios químicos del polisistema de Cu²⁺ - H⁺ - Ox²⁻ - e⁻.

| Referencia | Especie | A _i [Å] |
|------------|------------------|------------------------|
| [22] | H ⁺ | 1.41 |
| [20] | OH ⁻ | 1.33 |
| [1] | Cu ²⁺ | 0.73 |
| [1] | Cu ⁺ | 0.46 |
| [17] | Ox ²⁻ | 2.00 |
| [21] | e ⁻ | 2.818x10 ⁻⁵ |

Para muchas especies químicas no fue posible encontrar los radios iónicos, pues la información es escasa con respecto a estas entidades químicas. Algunos autores emplean modelos empíricos basados en la teoría de Debye-Hückel para ofrecer una salida a esta situación. En el presente trabajo se desarrollaron un par de métodos para determinar dichos radios iónicos, denominados Método I y Método II previamente descritos en la metodología.

7.2.1 Ejemplos típicos de ejecución empleando el Método I.

1. Reacción de interés:



(127)

Los datos conocidos para las especies químicas involucradas en el equilibrio de interés son los siguientes.

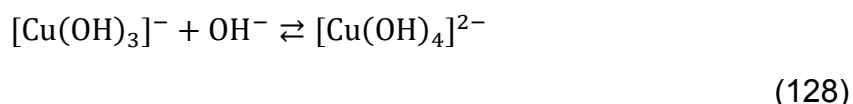
Tabla 10. Valores requeridos por la ecuación (123) cuando se analiza el Ejemplo 1.

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] | T=25°C |
|-------------------------------------|-------|-------|--------------------------|--|
| Cu ²⁺ | -1 | 2 | 0.73 | $\log^* \beta_3^\circ$ |
| H ₂ O | -3 | 0 | 0 | -26.60 [1] y [18] |
| [Cu(OH) ₃] ⁻ | 1 | -1 | Parámetro por determinar | $\log^* \beta_3 \Big _{I=\frac{1.0\text{mol}}{L}}$ |
| H ⁺ | 3 | 1 | 1.41 | -26.87 [7] |

Una vez obtenidos todos los valores requeridos por la ecuación (123), se usa la herramienta Solver incorporada en Excel® para que obtener el valor adecuado para el radio iónico buscado. Así, el valor obtenido para esta especie fue:

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] |
|-------------------------------------|-------|-------|-----------|
| [Cu(OH) ₃] ⁻ | 1 | -1 | 1.54 |

2. Reacción de interés:



En algunos casos el método puede no presentar convergencia, por lo cual se recurre a otros equilibrios que involucren a las especies químicas de interés, e inclusive a elegir diferentes valores numéricos reportados para las constantes involucradas en las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica que pueden diferir ligeramente según el autor. En este ejemplo la constante de equilibrio asociada se denomina K_{f4} .

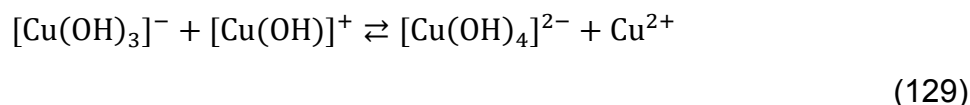
Tabla 11. Valores requeridos por la ecuación (123) cuando se analiza el Ejemplo 2.

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] | T=25°C |
|--------------------------------------|-------|-------|--------------------------|--|
| [Cu(OH) ₃] ⁻ | -1 | -1 | 1.54 | $\log K_{f4}^\circ$ |
| OH ⁻ | -1 | -1 | 1.33 | 0.86 [1] y [18] |
| [Cu(OH) ₄] ²⁻ | 1 | -2 | Parámetro por determinar | $\log K_{f4} \Big _{I=\frac{1.0\text{mol}}{L}} = 1.1$ [18] |

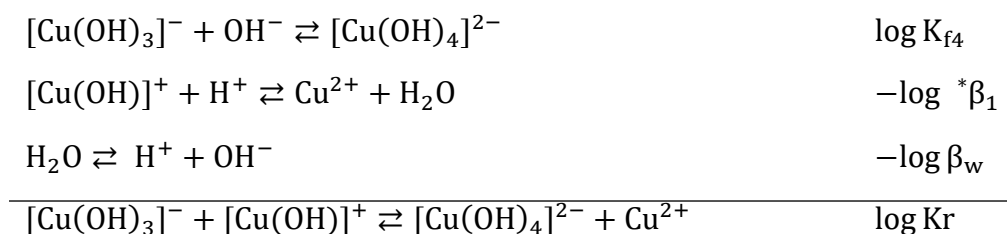
Una vez obtenidos todos los valores requeridos por la ecuación (123), se usa la herramienta Solver incorporada en Excel® para que obtener el valor adecuado para el radio iónico buscado. Así, el valor obtenido para esta especie fue:

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] |
|---------------------------------|-------|-------|-----------|
| $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 1 | -2 | 3.60 |

3. Reacción de interés:



Este ejemplo resulta de interés pues, en ocasiones la información requerida para la ecuación (123) puede ser escasa o prácticamente no estar reportada. Se procede a vincular distintos equilibrios por medio de la Ley de Hess para obtener una reacción en adecuada que permita determinar el parámetro requerido. Si bien la reacción resultante no tiene una relevancia trascendente desde el punto de vista analítico, resulta ser un equilibrio en el que contamos con la información requerida para aplicar el método, como se muestra a continuación.

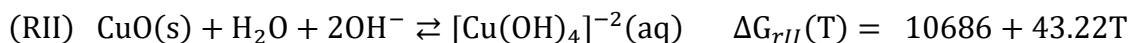
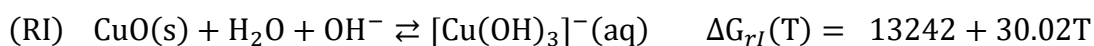


La constante de equilibrio asociada a esta reacción se obtiene con la siguiente expresión,

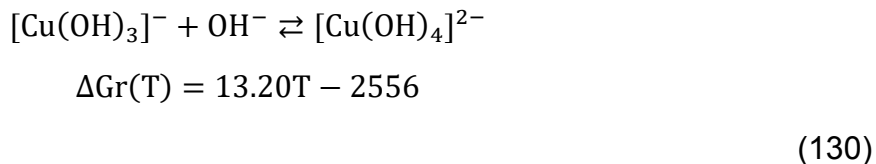
$$\log K_r = \log K_{f4} - \log \beta_1 - \log \beta_w$$

Así se obtiene el valor de la constante de equilibrio termodinámica y el respectivo valor de la constante de equilibrio aparente asociada al equilibrio de interés empleando los valores de las constantes a $I = \text{mol/L}$.

Es este caso se utiliza la referencia [2] para calcular el valor del logaritmo de la constante termodinámica K_{f4} .



Restando la ecuación química (RI) de la ecuación química (RII) y haciendo lo propio con los valores de las energías de Gibbs, se obtiene lo siguiente.



De lo anterior se obtiene,

$$-RT \ln K_{f4} = \Delta G = 13.2T - 2556$$
(131)

El valor calculado es $\log K_{f4} = -0.24177$ a 298.15K.

Ahora bien, se procede a aplicar el método, los valores conocidos son los siguientes.

Tabla 12. Valores requeridos por la ecuación (111) cuando se analiza el Ejemplo 3.

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] |
|---------------------------------|-------|-------|--------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ | -1 | -1 | 1.54 |
| $[\text{Cu}(\text{OH})^+]$ | -1 | 1 | Parámetro por determinar |
| $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 1 | -2 | 3.60 |
| Cu^{2+} | 1 | 2 | 0.73 |

⁷ El método aplicado es justificable, pues el proceso consiste en definir una función objetivo que requiere de ciertos valores que a su vez pueden ser calculados o determinados experimentalmente. Por otro lado, la herramienta Solver incorporada a Excel® como herramienta de ajuste numérico no distingue el significado fisicoquímico de los parámetros involucrados, esto es, el operador a través de su criterio y los fundamentos termodinámicos que conozca, proporciona al software un encuadre algebraico por medio de las ecuaciones y un encuadre numérico que, al sustituir los respectivos valores requeridos por la función objetivo, Solver ofrecerá un ajuste al valor solicitado. Se recuerda que como herramienta computacional, Solver no tiene interés de lo que se está vinculando; sino que, a partir del contexto numérico, buscará el valor del parámetro solicitado. Se debe enfatizar en el alumnado que el operador obtiene una idea del orden de magnitud en donde se encuentra el valor buscado.

Tabla 13. Valores de constantes de equilibrio para el Ejemplo 3.

| T=25°C | I = 1mol/L |
|-------------------------------------|---|
| $\log K_{f4}^{\circ} = -0.2417$ [2] | $\log K_{f4} \Big _{I=1.0\text{mol/L}} = 0.90$ [18] |
| $\log \beta_1^{\circ} = -7.53$ [1] | $\log \beta_1 \Big _{I=1.0\text{mol/L}} = -8.07$ [18] |
| $\log \beta_w^{\circ} = 13.997$ [7] | $\log \beta_w \Big _{I=1.0\text{mol/L}} = 13.79$ [7] |

Una vez obtenidos todos los valores requeridos por la ecuación (123), se usa la herramienta Solver incorporada en Excel® para que obtener el valor adecuado para el radio iónico buscado. Así, el valor obtenido para esta especie fue:

| Especie | v_i | z_i | A_i [Å] |
|----------------------------|-------|-------|-----------|
| $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ | -1 | 1 | 1.04 |

La siguiente tabla resume los valores determinados por el Método I.

Tabla 14. Radios iónicos para especies iónicas vinculadas al polisistema de Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^- , determinados por el Método I.

| Especie | A_i [Å] |
|---------------------------------|-----------|
| $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ | 1.04 |
| $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ | 1.54 |
| $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ | 3.60 |
| $[\text{CuHOx}]^+$ | 5.33 |

En la tabla anterior puede observarse que los valores obtenidos por el ajuste numérico muestran una tendencia congruente del radio iónico con el número de hidróxidos coordinados. De esta forma el complejo ternario es el de mayor tamaño.

La obtención de la Tabla 14 puede corroborarse para cada ejemplo mediante el siguiente código QR. Éste redirige a una hoja de cálculo (en formato *.xlsx) donde se pueden reproducir los resultados siguiendo el método empleado. Se espera que esta herramienta digital maximice el aprovechamiento de este documento dirigido al alumnado y profesorado.



Figura 7. Código QR vinculado a la hoja de cálculo formato .xlsx descargable, útil para reproducir los resultados de la Tabla 14.

7.2.2 Ejemplo típico de ejecución empleando el Método II

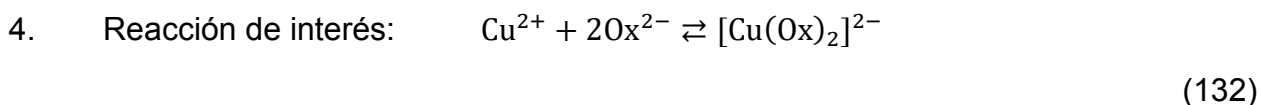


Tabla 14. Valores requeridos por la ecuación (110) cuando se analiza el Ejemplo 1.

| Especie | ν_i | z_i | A_i [Å] |
|---------------------------------|---------|-------|--------------------------|
| Cu^{2+} | -1 | 2 | 0.73 |
| Ox^{2-} | -2 | -2 | 2.00 |
| $[\text{Cu}(\text{Ox})_2]^{2-}$ | 1 | -2 | Parámetro por determinar |

Se empleó la ecuación (122) en la que se definió una temperatura y un intervalo dado de valores de fuerza iónica para obtener un gráfico del logaritmo de constante aparente.

$$\log(K|_{I>0}) = \log K^0 - \sum \nu_i \log(\gamma_i|_{I>0})$$

Sólo se requiere el valor de la constante de equilibrio termodinámica como punto de partida que a $T = 25^\circ\text{C}$ tiene el siguiente valor $\log \beta^{\circ}_2 = 10.27$, según [7], [9] y [11].

El único parámetro por definir es el radio iónico. Este ejemplo se ha completado hasta el Paso 3 seleccionando como valor de radio iónico de partida 3.5 Å.

Posteriormente se aplicó el Paso 4 y 5. La Tabla 15 y la Figura 7 muestran los datos resultantes.

Tabla 15. Valores obtenidos para la constante de equilibrio aparente cuando se analiza el Ejemplo 1.

| I (mol/L) | log K _{ap} |
|-----------|---------------------|
| 0.00000 | 10.2700 |
| 0.00001 | 10.2573 |
| 0.0001 | 10.2298 |
| 0.0005 | 10.1804 |
| 0.0010 | 10.1435 |
| 0.0050 | 9.9895 |
| 0.0100 | 9.8759 |
| 0.0450 | 9.4556 |
| 0.0500 | 9.4139 |
| 0.0700 | 9.2669 |
| 0.1000 | 9.0859 |
| 0.5000 | 7.8541 |
| 1.0000 | 7.0596 |

Graficando la tabla anterior, se obtiene la Figura 8.

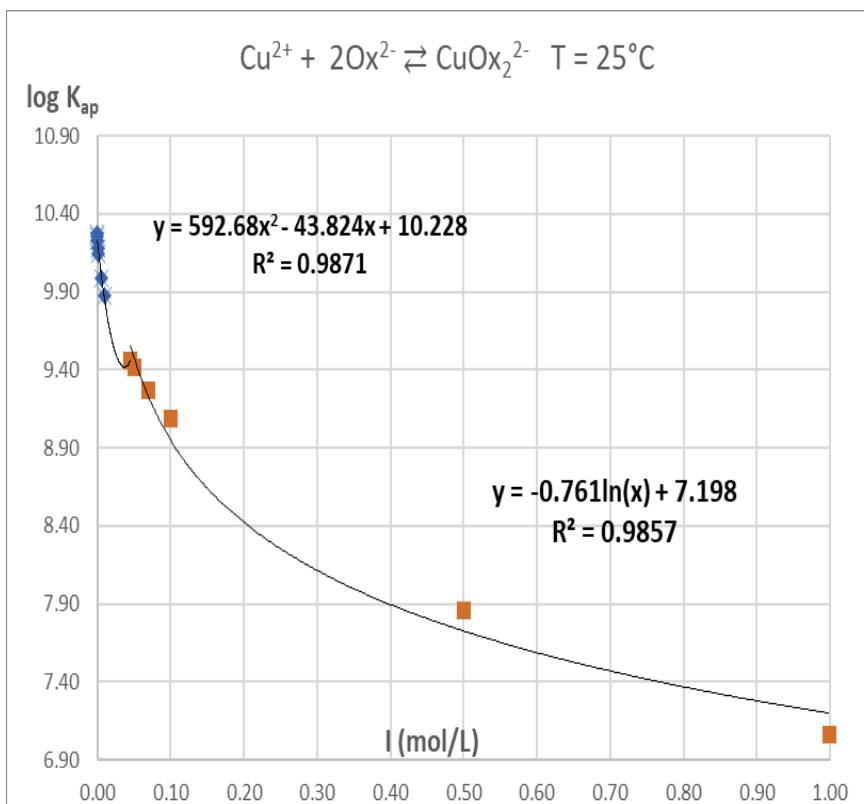


Figura 8. Grafica correspondiente a la Tabla 15 obtenida al aplicar regresiones para dos intervalos segmentados en $I=0.045\text{mol/L}$ para el Ejemplo 4.

La Figura 8 ilustra las funciones aplicadas para el ejemplo 1 de este apartado. Se presenta el mejor ajuste al realizar la regresión polinomial y logarítmica sobre el primer y segundo intervalo en los puntos propuestos. Con este gráfico es posible desarrollar el método en los subsecuentes pasos.

Se procede a efectuar el Paso 6 del Método II, lo que implica repetir el Paso 3 con un nuevo valor para el radio iónico y por lo tanto repetir los Pasos 4 y 5. Se tiene así la siguiente tabla.

Tabla 16. Coeficientes de correlación obtenidos por el Paso 6 cuando se analiza el Ejemplo 1.

| A_i [Å] | Coeficientes de correlación R^2 | | Desviación estándar s |
|-----------|-----------------------------------|------------|-------------------------|
| | Logarítmica | Polinómica | Polinómica |
| 3.50 | 0.9857 | 0.9871 | 5.7×10^{-5} |
| 3.60 | 0.9857 | 0.9871 | |
| 3.70 | 0.9857 | 0.9872 | |
| 3.80 | 0.9856 | 0.9872 | 2.0×10^{-4} |
| 3.90 | 0.9856 | 0.9873 | |
| 4.00 | 0.9856 | 0.9873 | |
| 4.10 | 0.9856 | 0.9874 | |
| 4.20 | 0.9856 | 0.9874 | |
| 4.30 | 0.9856 | 0.9875 | |
| 4.40 | 0.9856 | 0.9875 | |
| 4.50 | 0.9856 | 0.9876 | |
| 4.60 | 0.9856 | 0.9876 | |
| 4.70 | 0.9856 | 0.9877 | |
| 4.80 | 0.9856 | 0.9877 | |
| 4.90 | 0.9856 | 0.9878 | |
| 5.00 | 0.9856 | 0.9878 | |

La obtención de la Tabla 16 puede corroborarse mediante el siguiente código QR. Éste redirige a una hoja de cálculo (en formato *.xlsx) donde se pueden reproducir los resultados siguiendo el método empleado. Se espera que esta herramienta digital maximice el aprovechamiento de este documento dirigido al alumnado y profesorado.



Figura 9. Código QR vinculado a la hoja de cálculo formato .xlsx descargable, útil para reproducir los resultados de la Tabla 16.

De acuerdo con el Paso 7 descrito en el apartado de metodología se divide la tabla en dos intervalos y se calcula la respectiva desviación estándar, mostrada la Tabla 16.

Así, el radio promedio determinado para el segundo complejo de oxalato de cobre (II), $[\text{Cu}(\text{Ox})_2]^{2-}$, es $A = 3.6 \text{ \AA}$.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos por el Método II. se recurrió a este método para las especies químicas de la Tabla 17 ya que la determinación de su respectivo radio iónico por medio del Método I fue inviable.

Tabla 17. Radios iónicos determinados por el Método II.

| Especie | A_i [\AA] |
|------------------------------|------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^-$ | 0.73 |
| HOx^- | 3.33 |
| $[\text{CuOx}_2]^{2-}$ | 3.60 |

Los valores obtenidos en la Tabla 17 muestran una tendencia creciente en el radio iónico de las diversas especies químicas en disolución.

7.3 Construcción de superficies de log K en función tanto de T como de I

Una vez completados todos los parámetros requeridos se procede a construir las superficies que describan el comportamiento de las constantes de equilibrio aparentes empleando la ecuación (122). Ésta resulta ser una función dependiente de la temperatura y de la fuerza iónica. La función de la constante aparente es continua y es aplicada en un intervalo de $0.0 \leq T$ [$^{\circ}\text{C}$] ≤ 44.0 y de $0.0 \leq I$ [mol/L] ≤ 1.5 .

Al estudiar la reactividad en medio acuoso es importante considerar el efecto de las variables operatorias sobre el disolvente.

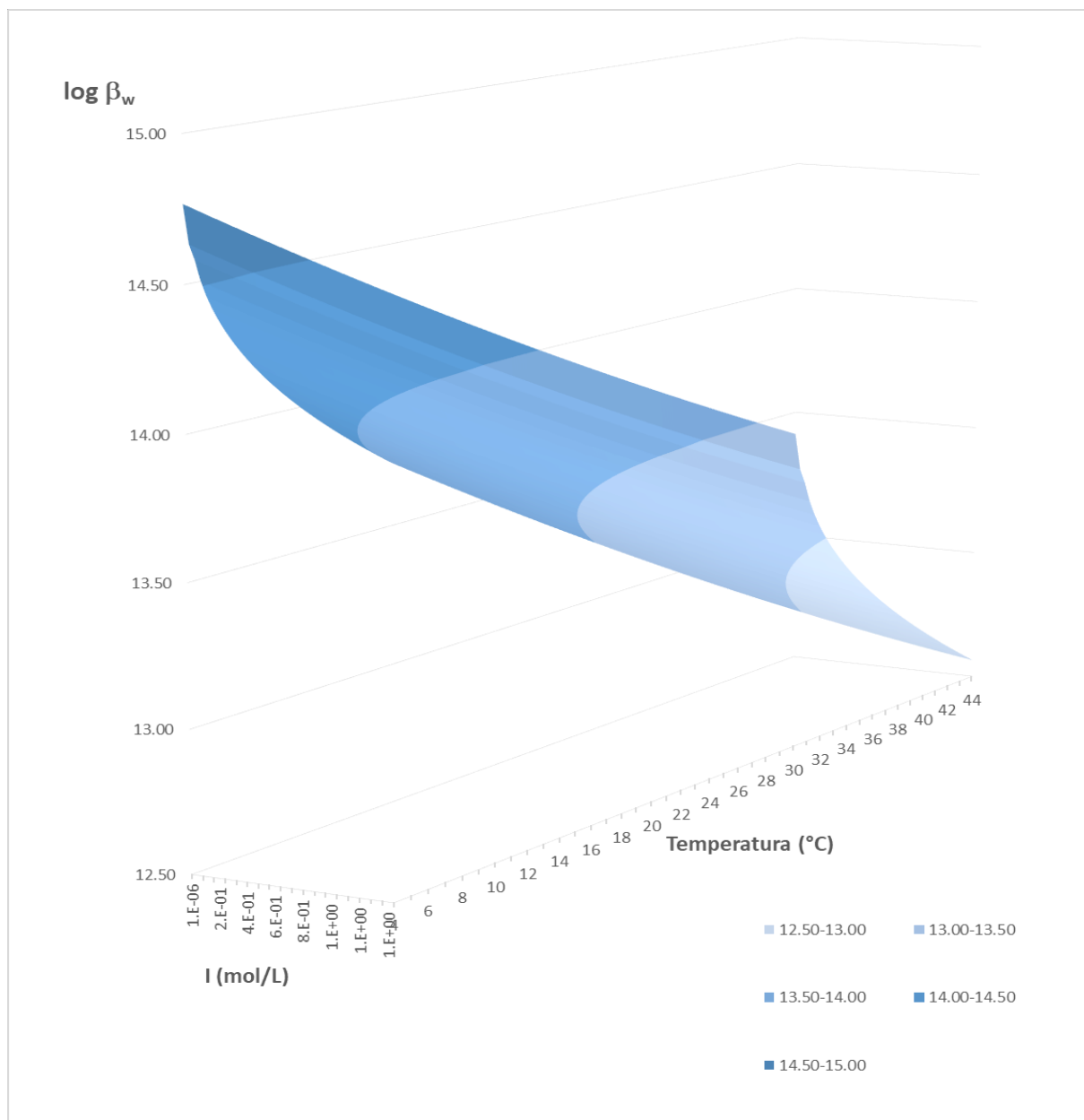


Figura 10. Superficie de valores de $\log \beta_w$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$.

La Figura 10 muestra el comportamiento del logaritmo de la constante de formación del agua, que resulta de harto interés ya que es el medio de reacción. La variación con respecto a las condiciones en las cuales se efectúa una reacción define la amplitud de la escala de pH.

Se observa un notable decaimiento de hasta 100 veces en el valor de dicha constante para el intervalo de temperatura y fuerza iónica aplicado. Adicionalmente la forma de la gráfica indica que el proceso es exotérmico, lo anterior se puede inferir de la relación matemática que involucra a la derivada de la superficie con la entalpía de la reacción según la ecuación (111) también conocida como la ecuación de Van't Hoff.

Las siguientes figuras describen el comportamiento del logaritmo de las constantes aparentes del polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$.

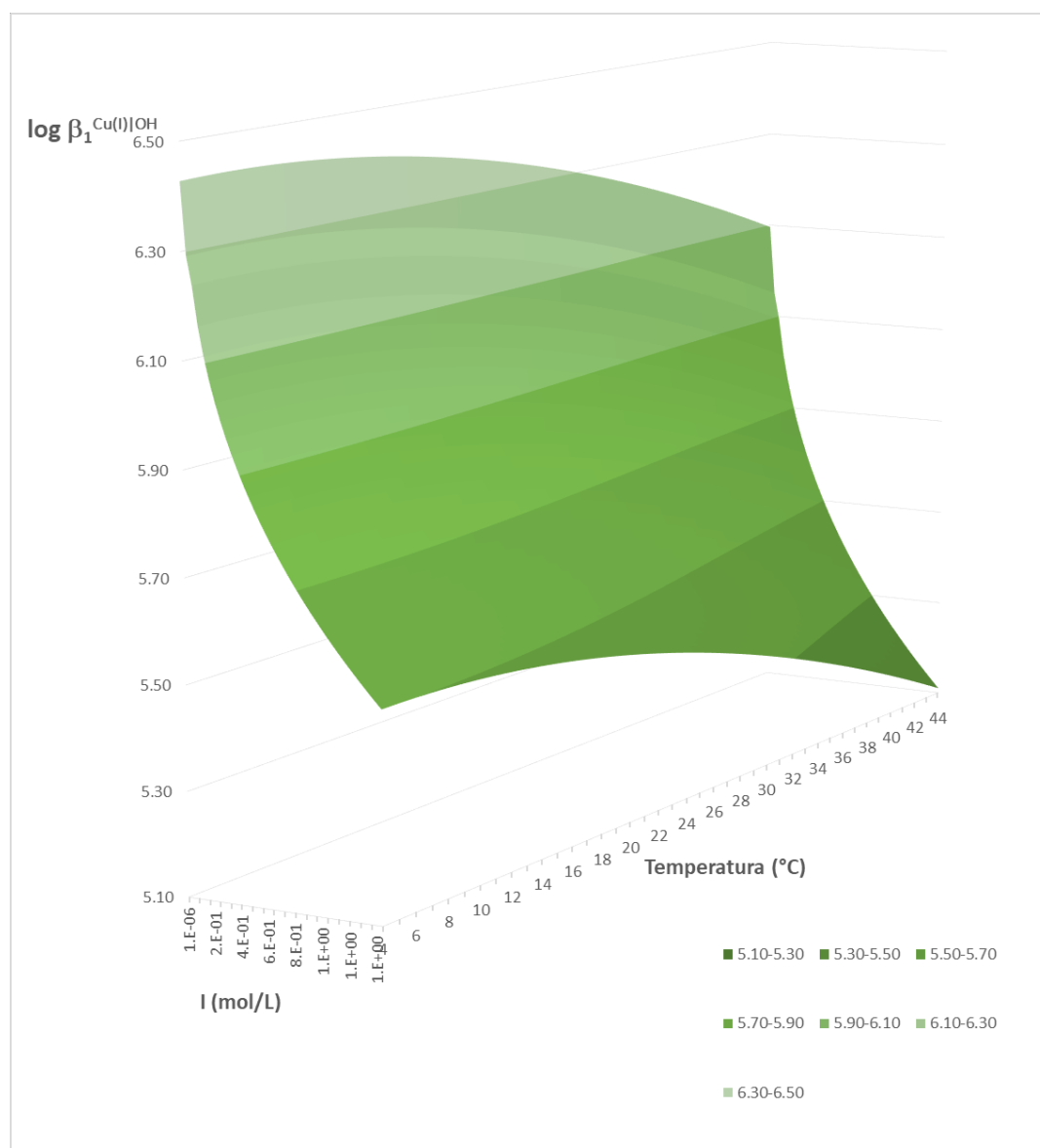


Figura 11. Superficie de valores de $\log \beta_1^{\text{Cu(I)|OH}}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})]$.

En la Figura 11 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[\text{Cu}(\text{OH})_2^-]$ (el primer hidroxocomplejo de cobre(I)). Se nota que al aumentar la fuerza iónica y la temperatura el valor de la constante aparente disminuye hasta 10 veces. Esta reacción química tiene asociado un valor de entalpía negativo lo que hace al proceso exotérmico. El valor de la pendiente en el plano tangente a la superficie está asociado a la entalpía del proceso químico, si bien en este caso tiene diferente orientación en cada punto debido a las curvaturas de la superficie. En general se puede decir que el plano tangente indica una pendiente negativa en los intervalos graficados por lo que se infiere una reacción exotérmica.

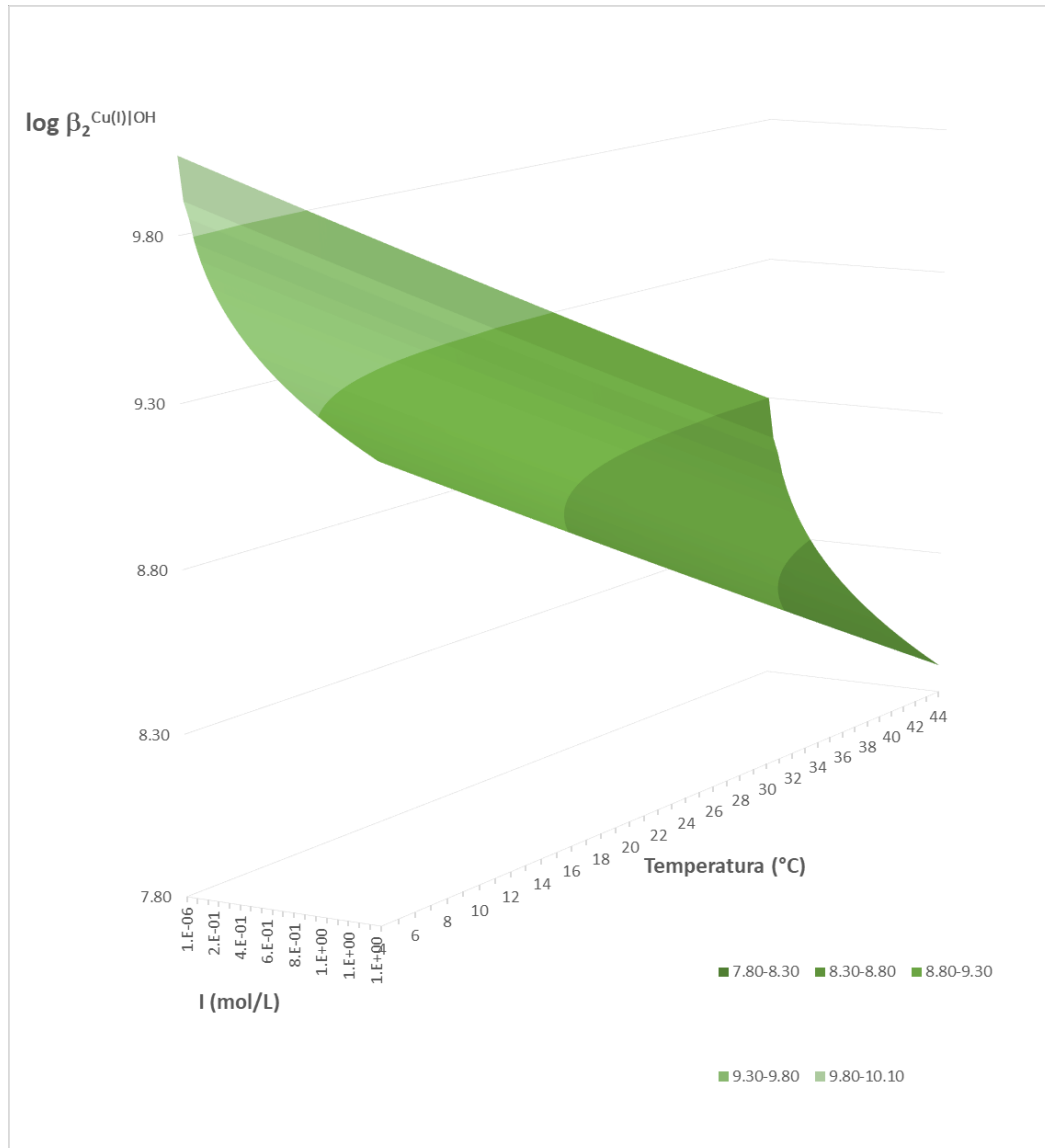


Figura 12. Superficie de valores de $\log \beta_2^{\text{Cu(I)OH}}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_2]^-$.

En la Figura 12 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^-$ (el segundo hidroxocomplejo de cobre(I)). La variación en el intervalo de fuerza iónica y temperatura aplicado muestra un decaimiento en el valor de la constante de hasta 150 veces. Esta reacción química tiene asociado un valor de entalpía negativo lo que indica un proceso exotérmico. La siguiente superficie es de mucho interés pues describe el equilibrio de solubilidad del óxido de cobre (I).

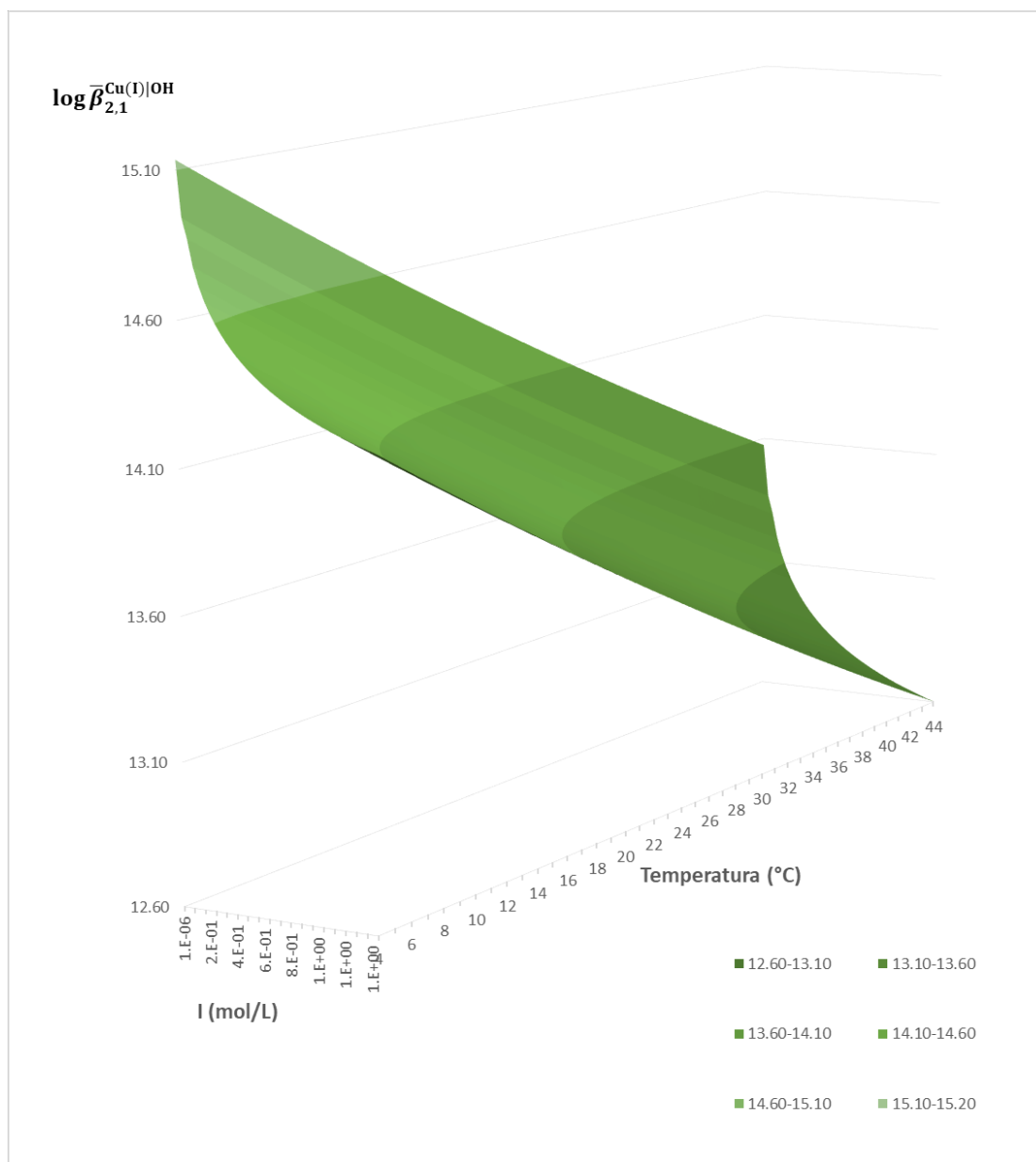


Figura 13. Superficie de valores de $\log \bar{\beta}_{2,2}^{\text{Cu(I)OH}}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T$ [°C] ≤ 44.0 y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I$ [mol/L] ≤ 1.5 para el equilibrio $2\text{Cu}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CuO}_{0.5}(\text{s}) + \text{H}^+$.

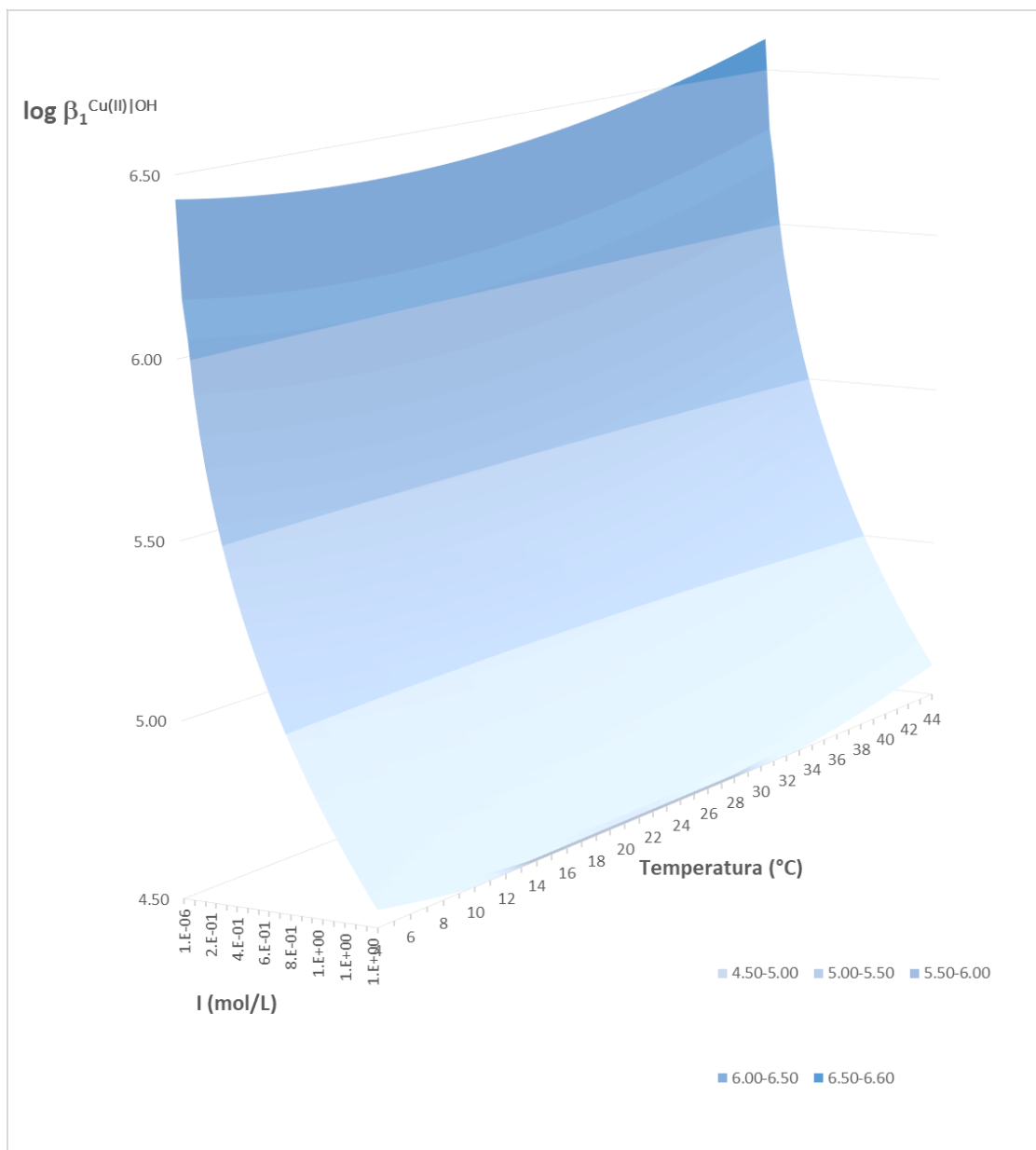
En la Figura 13 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación del equilibrio de solubilidad para el $\text{CuO}_{0.5}(\text{s})$ (el óxido de cobre(I)). Aquí, la variación en el intervalo de fuerza iónica y temperatura aplicado muestra un decaimiento en el valor de la constante de hasta 330 veces, esta reacción química tiene asociado un valor de entalpía negativo lo que indica un proceso exotérmico. En este caso, el aumento de la temperatura favorece la reacción inversa, es decir, disminuye la precipitación y por tanto aumenta la solubilidad de la especie. Adicionalmente, el aumento de la fuerza iónica propicia la formación de más iones desplazando el equilibrio hacia la izquierda, es por ello que el valor de la constante tiene tendencia en una disminución de su valor a medida que el medio se hace más rico en iones.

Cabe mencionar que la forma estequiométrica del óxido de cobre(I) tiene una forma muy peculiar. Se reporta ($\text{CuO}_{0.5}(\text{s})$) para su respectiva reacción de solubilidad [1] y se entiende bajo la premisa de que en un sólido cristalino la representación en una ecuación química atiende a la fórmula de la celda unitaria por cantidad de materia expresada en mol la cual involucra un número específico de átomos o iones y por lo tanto proporciones estequiométricas definidas que están relacionadas con la masa molar del compuesto.

Así, la energía de Gibbs molar o también conocido como potencial químico para el compuesto cristalino es equivalente por un factor de un medio entre la fórmula con subíndices fraccionarios y la fórmula con subíndices enteros. La consecuencia debida a esto tiene una implicación cuando se realizan cálculos en balances de materia y consecuentemente se desea medir la masa del compuesto. Al realizar los cálculos se puede emplear cualquiera de las dos fórmulas químicas y la única diferencia es el factor de multiplicidad entre ambas representaciones algebraicas, en el caso del compuesto en cuestión, el óxido de cobre(I) el factor tiene un valor de un medio entre $\text{CuO}_{0.5}(\text{s})$ y $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$.

En cualquiera de los dos casos al emplear adecuadamente el factor de multiplicidad cuando se realizan los cálculos de masas medibles para una situación en particular se llega al mismo resultado.

Las siguientes figuras describen el comportamiento del logaritmo de las constantes aparentes del polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$.



En la Figura 14 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[\text{Cu(OH)}]^+$ (el primer hidroxocomplejo de cobre(II)). Es evidente que al aumentar la fuerza iónica y la temperatura el valor de la constante aparente disminuye hasta 60 veces.

Para este equilibrio la gráfica muestra un cambio de curvatura donde los planos tangentes tiene variaciones en la orientación tales que implican un cambio de signo en las pendientes por lo cual se tienen dos intervalos para los cuales la reacción es endotérmica y otro donde es exotérmica. El valor de temperatura en donde se encuentra el cambio de signo de la entalpía es alrededor de los 39 °C.

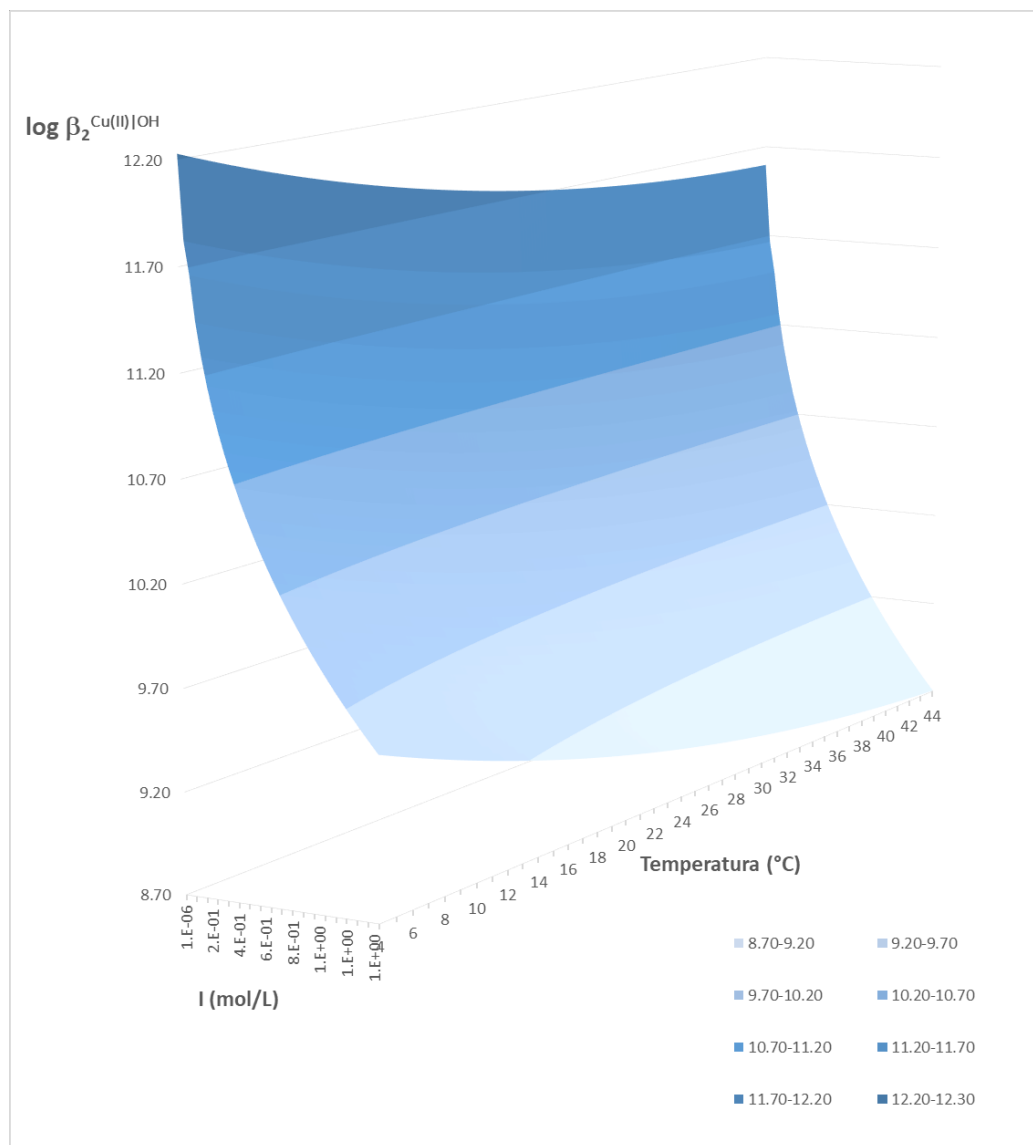


Figura 15. Superficie de valores de $\log \beta_2^{Cu(II)OH}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [mol/L] \leq 1.5$ para el equilibrio $Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_2]$.

En la Figura 15 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[Cu(OH)_2]$ (el segundo hidroxocomplejo de cobre (II)). Es notable que al aumentar la fuerza iónica y la temperatura el valor de la constante aparente puede disminuir más

de 3,000 veces en el intervalo aplicado, así como la entalpía indica tratarse de una reacción exotérmica.

El cambio drástico en el valor de la constante asociada a este equilibrio se debe a que el producto es una especie neutra por lo tanto al incrementar la ionicidad del medio, se favorece la producción de iones desplazando el equilibrio en dirección inversa.

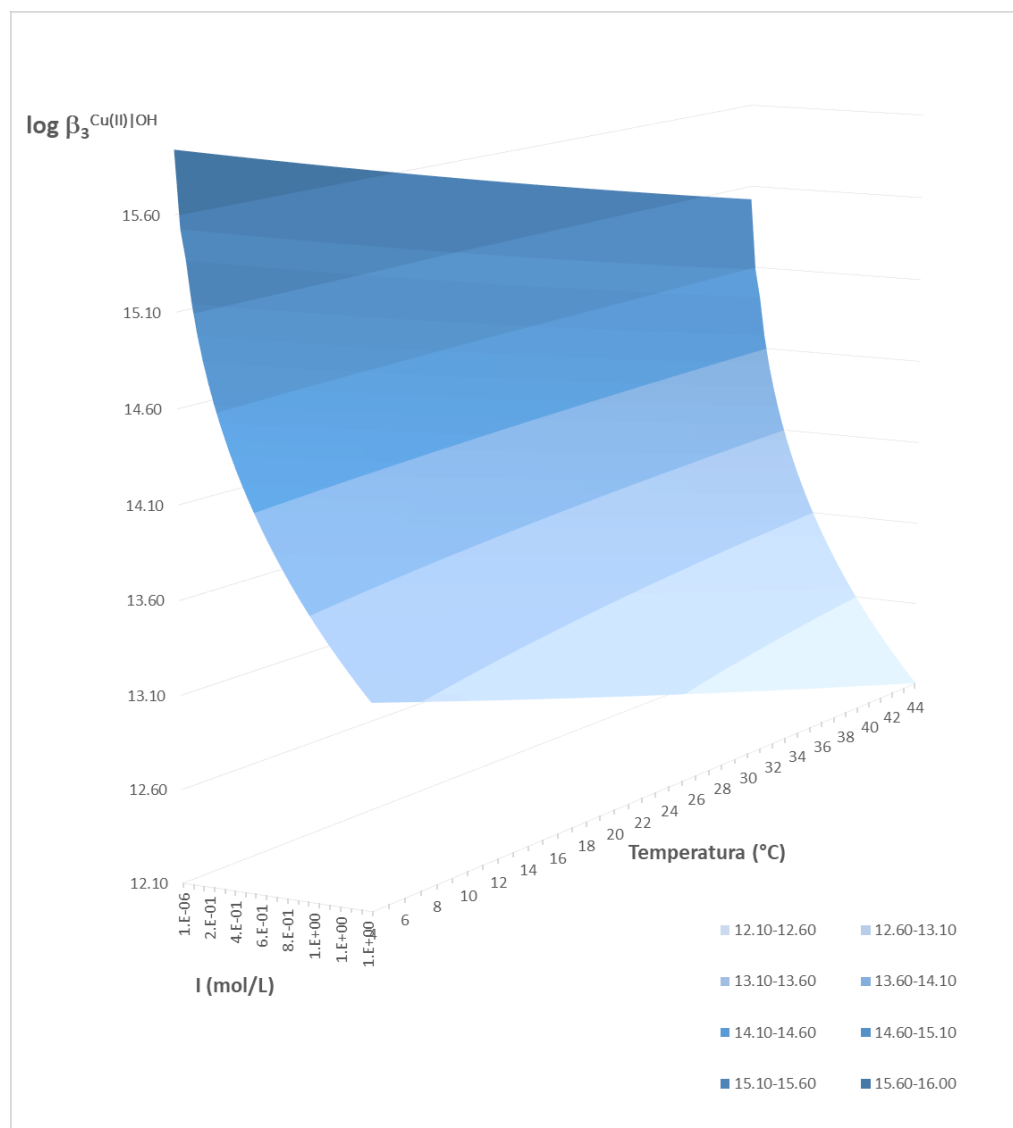


Figura 16. Superficie de valores de $\log \beta_3^{Cu(II)|OH}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [mol/L] \leq 1.5$ para el equilibrio $Cu^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_3]^-$

En la Figura 16 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[Cu(OH)_3]^-$ (el tercer hidroxocomplejo de cobre (II)). Como en los casos anteriores al aumentar la fuerza iónica y la temperatura el valor de la constante aparente disminuye

en más de 3,000 su valor debido al efecto de la ionicidad sobre la solvatación de especies iónicas que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa, así como la entalpía indica tratarse de una reacción exotérmica.

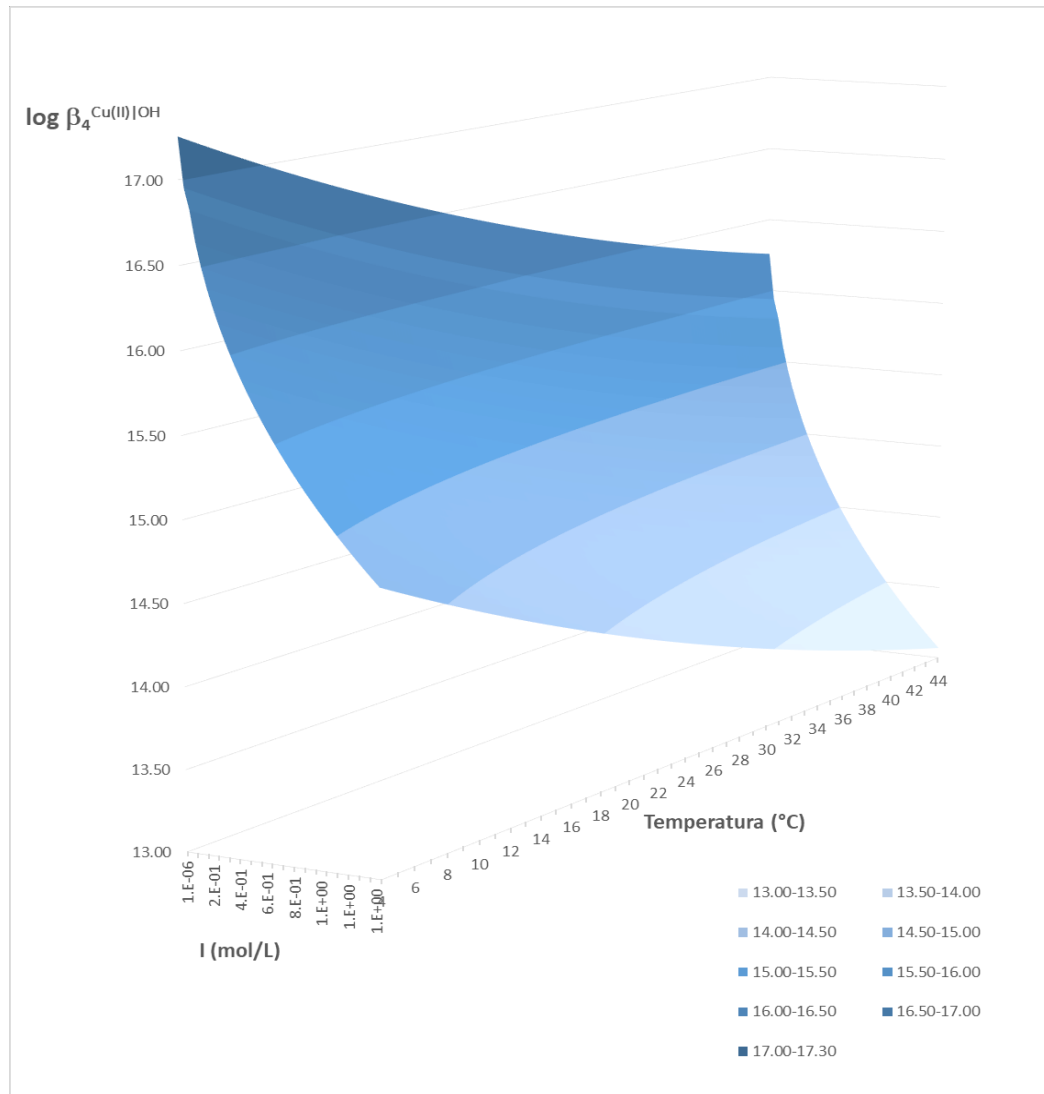


Figura 17. Superficie de valores de $\log \beta_4^{Cu(II)OH}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [mol/L] \leq 1.5$ para el equilibrio $Cu^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$.

En la Figura 17 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $[Cu(OH)_4]^{2-}$ (el cuarto hidroxocomplejo de cobre (II)). Se aprecia que al aumentar la fuerza iónica y la temperatura el valor de la constante aparente disminuye en más de 10,000 su valor debido al efecto de la ionicidad sobre la solvatación de las especies químicas que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa que en este caso la disociación del ion tetrahidroxocuprato que genera cinco iones con distintas cargas. La entalpía para esta reacción indica tratarse de un proceso exotérmico.

En la siguiente gráfica se ilustra el equilibrio de solubilidad para el óxido de cobre (II).

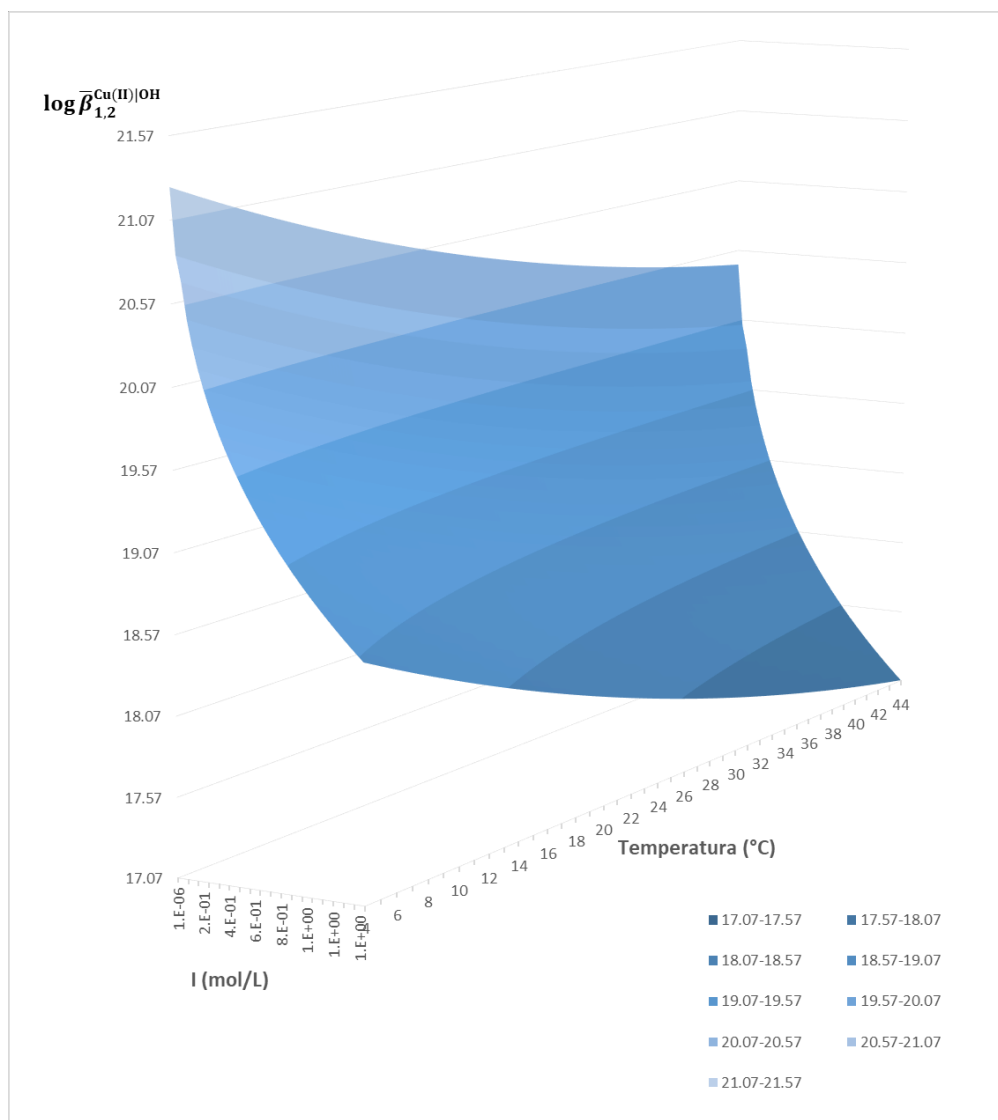


Figura 18. Superficie de valores de $\log \bar{\beta}_{1,2}^{Cu(II)|OH}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO}(\text{s}) + \text{H}^+$.

En la Figura 18 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el equilibrio de solubilidad del $\text{CuO}(\text{s})$ (el óxido de cobre(II)). La variación en el intervalo de fuerza iónica y temperatura aplicado muestra un decaimiento en el valor de la constante de hasta 12,000 veces, esta reacción química tiene asociado un valor de entalpía negativo lo que indica un proceso exotérmico. El cambio tan drástico en los valores de esta constante vinculada al equilibrio de solubilidad se deben considerablemente al aumento de la fuerza iónica la cual propicia la solvatación de la especie neutra y por lo tanto favorece la disociación en iones, al mismo tiempo la entalpía

resulta ser exotérmica y al incrementar la temperatura se favorece la reacción inversa lo que implica un aumento en la solubilidad del precipitado.

Uno de los objetivos es trasladar el efecto de la temperatura y la fuerza iónica a diversos tipos de equilibrios, entre ellos, los de formación de complejos diferentes a los vinculados a la hidrólisis de agua. En este sentido se estudia al oxalato como ligante, por lo que resulta importante el efecto de la protonación del oxalato en el polisistema $\text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$.

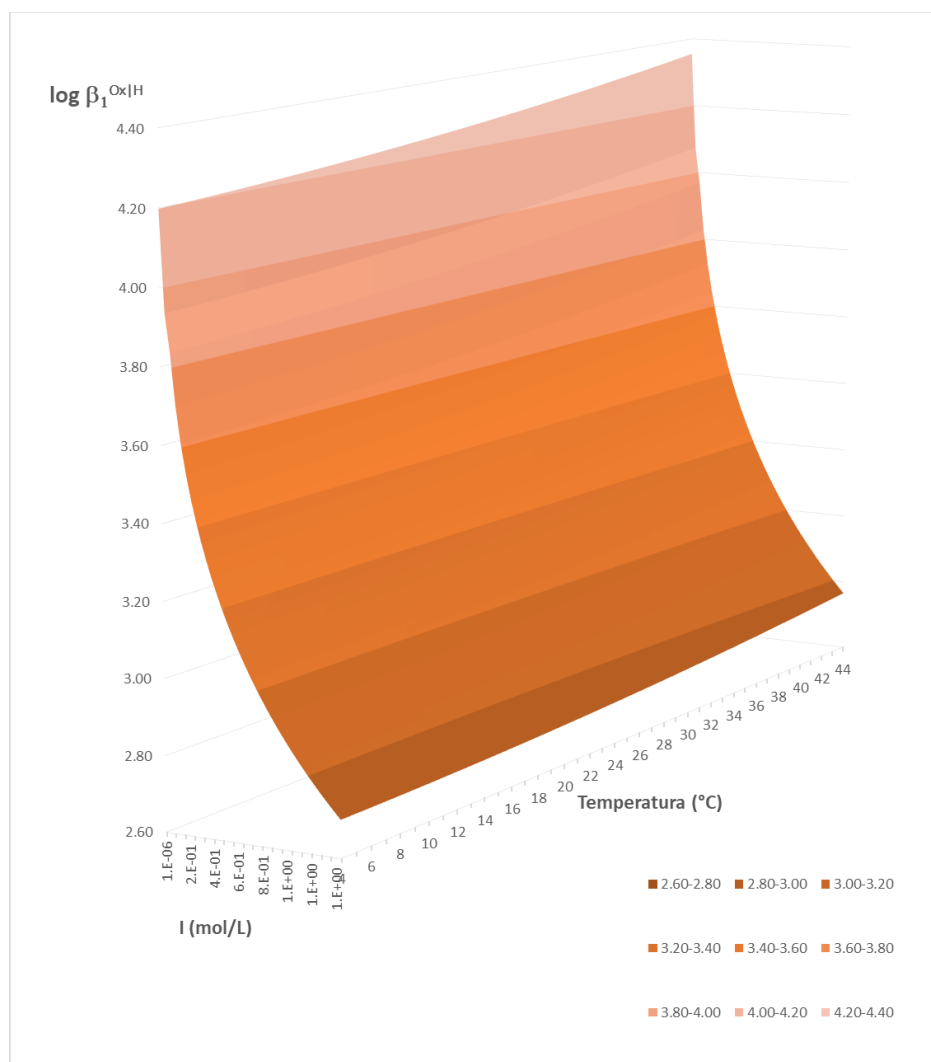


Figura 19. Superficie de valores de $\log \beta_1^{\text{Ox|H}}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Ox}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOx}^-$.

En la Figura 19 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para HOx^- (el hidrogenoxalato). Se aprecia que al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente disminuye hasta 27 veces su valor debido al efecto de la ionicidad

que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa. En este caso el valor de la pendiente sobre los planos tangentes indica un valor positivo para la entalpía, es decir, se trata de una reacción endotérmica. Esto es interesante ya que por un lado el aumento de temperatura favorece la formación del producto, mientras la ionicidad favorece la disociación en reactivos; sin embargo, de acuerdo con el cambio en el valor de la constante aparente, se concluye que la fuerza iónica resulta ser un factor más determinante sobre el desplazamiento de los equilibrios químicos que involucran generación de iones.

Analizar este tipo de equilibrios es vital pues, como se verá más adelante, la forma en la que se encuentra el ligante según los niveles de acidez determina la posible formación de un compuesto de coordinación, así como la posible formación de un complejo ternario.

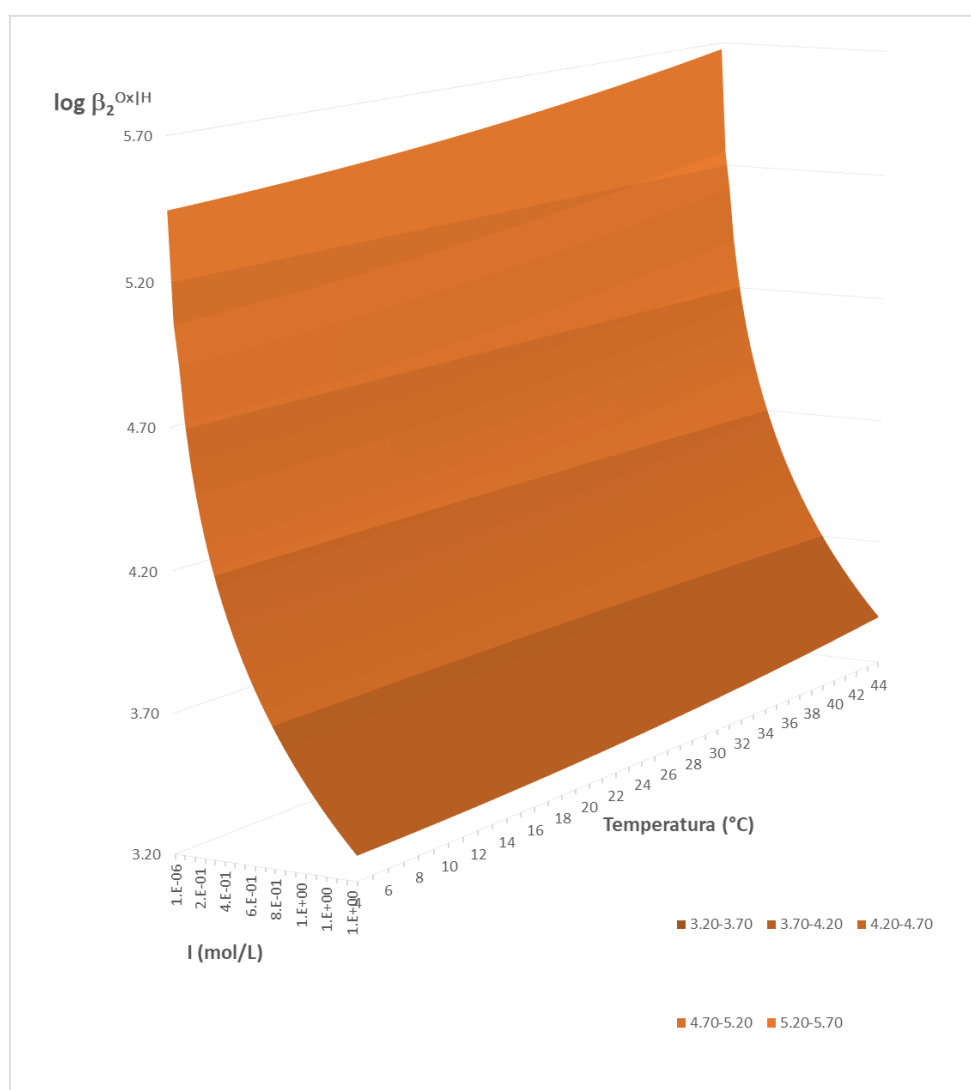


Figura 20. Superficie de valores de $\log \beta_2^{Ox|H}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Ox}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOx}^-$.

En la Figura 20 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación global para H_2Ox (el ácido oxálico). Se puede apreciar que al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente disminuye hasta 100 veces su valor debido al efecto de la ionicidad que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa.

Nuevamente puede verse que el valor de la pendiente sobre los planos tangentes indica un valor positivo para la entalpía, es decir, se trata de una reacción endotérmica. Esto muestra que por un lado el aumento de temperatura favorece la formación del producto, mientras la ionicidad favorece la disociación en reactivos; sin embargo, de acuerdo con el cambio en el valor de la constante aparente, se concluye que la fuerza iónica resulta ser un factor determinante sobre el desplazamiento de los equilibrios químicos que involucran generación de iones, en especial en el caso del ácido oxálico ya que se trata de una especie neutra por tanto se propicia mayormente la disociación.

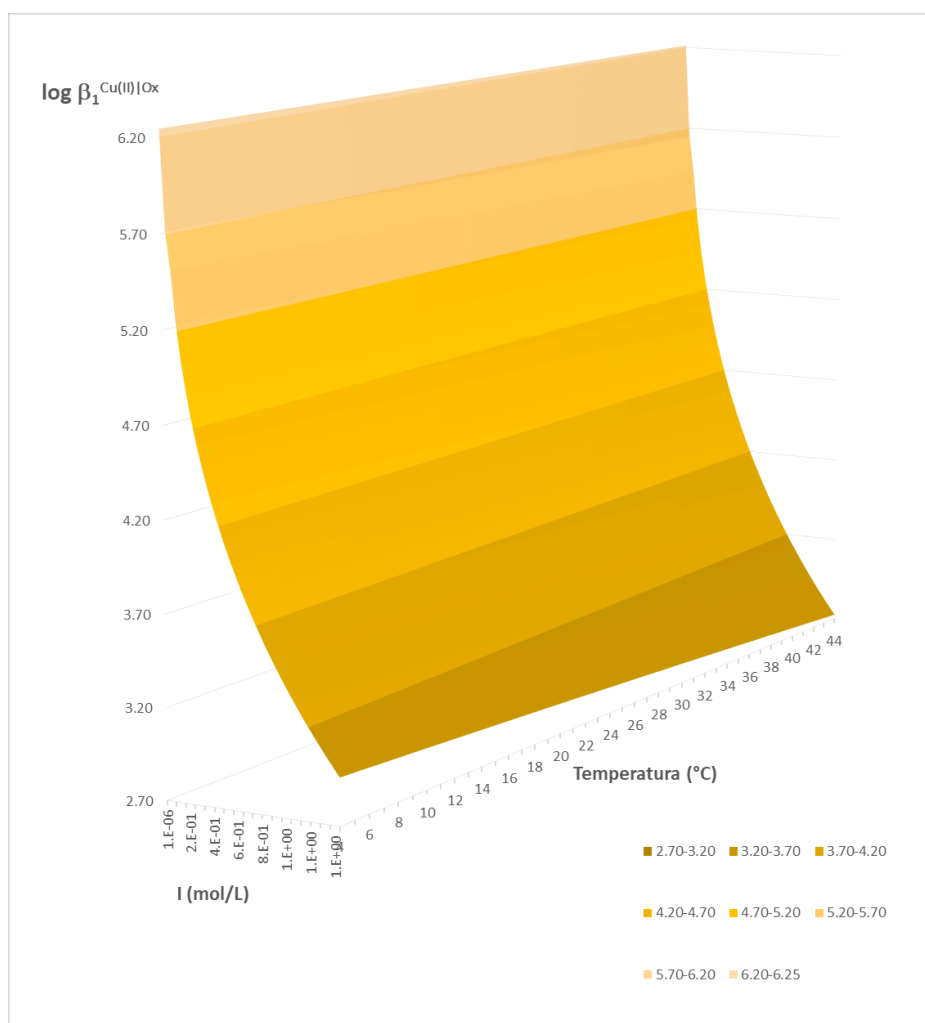


Figura 21. Superficie de valores de $\log \beta_1^{Cu(II)|Ox}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{Ox})]$.

En la Figura 21 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para [CuOx] (el primer complejo de cobre (II) con oxalato). Es visible que al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente disminuye hasta 3,300 veces su valor debido al efecto de la ionicidad que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa. Para este caso se tiene una entalpía asociada con valor negativo lo que indica un proceso exotérmico.

El aumento de fuerza iónica tiene un considerable efecto debido a que el producto es una especie neutra, por tanto, el efecto de la solvatación de los iones propicia la disociación.

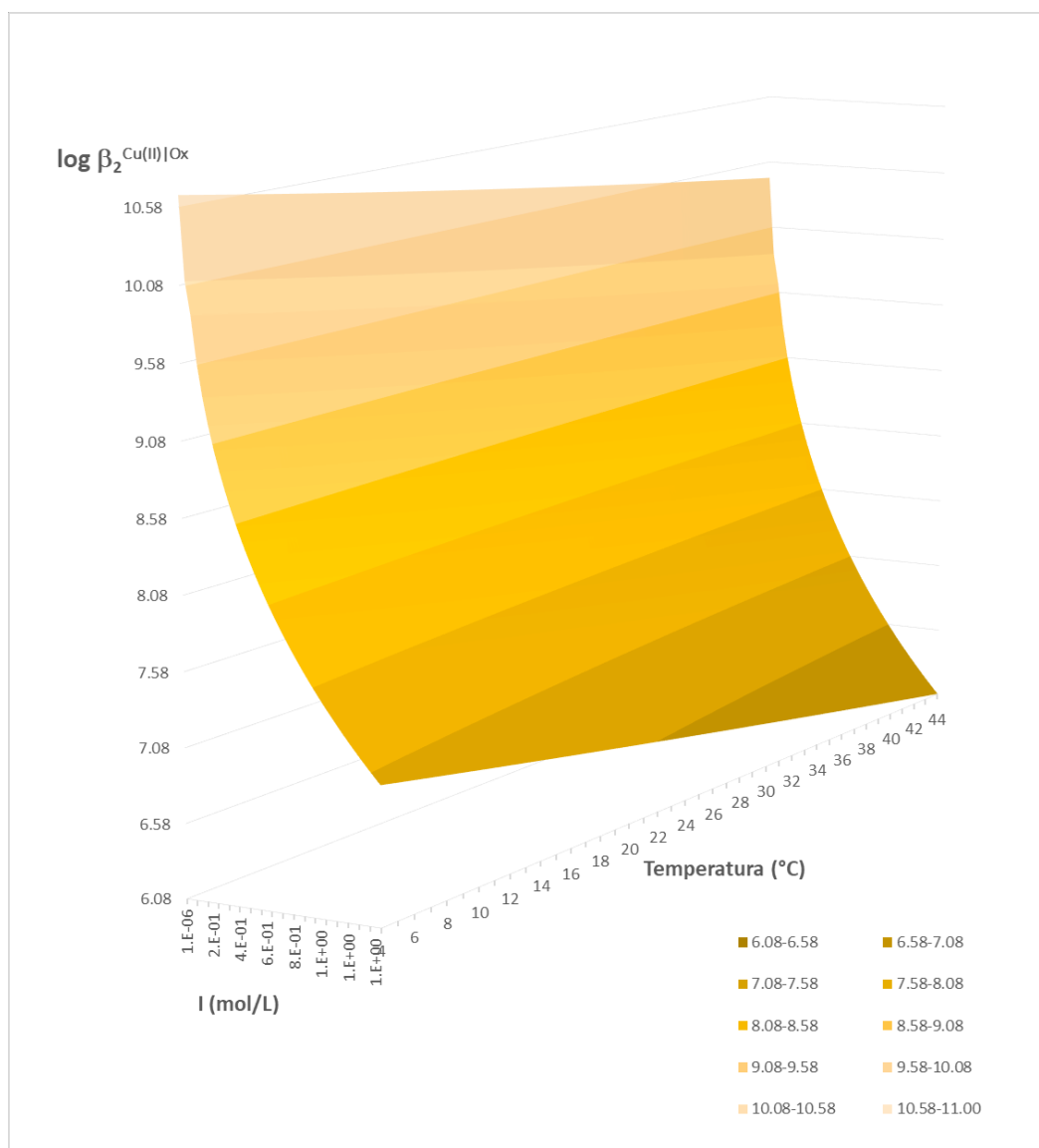


Figura 22. Superficie de valores de $\log \beta_2^{Cu(II)|Ox}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T$ [°C] ≤ 44.0 y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I$ [mol/L] ≤ 1.5 para el equilibrio $Cu^{2+} + 2Ox^{2-} \rightleftharpoons [Cu(Ox)_2]^{2-}$.

En la Figura 22 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación global para el $[\text{Cu}(\text{Ox})_2]^{2-}$ (el segundo complejo de cobre(II) con oxalato). Se aprecia que al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente puede decrecer en más de 30,000 veces su valor debido al efecto de la ionicidad que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa.

La curvatura de la superficie indica que se trata de una reacción química exotérmica. Hasta ahora esta reacción muestra el efecto más drástico en el desplazamiento del equilibrio químico, esto se atribuye a que la disociación del complejo lleva a la generación de mayor número de iones los cuales poseen carga de magnitud dos, es decir, a mayor carga de los iones más favorecida será la disociación.

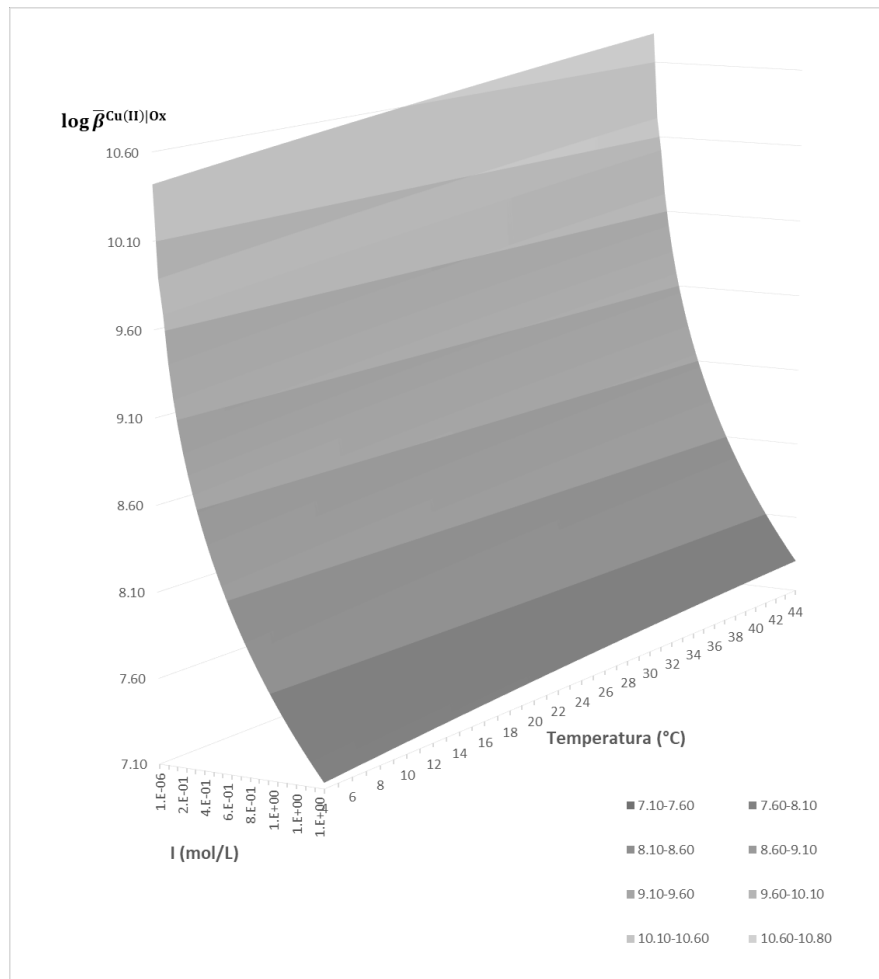


Figura 23. Superficie de valores de $\log \bar{\beta}_{\text{Cu(II)Ox}}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T$ [°C] ≤ 44.0 y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I$ [mol/L] ≤ 1.5 para el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Ox})(\text{s})$.

En la Figura 23 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación para el $\text{CuOx}(\text{s})$ (el precipitado de oxalato de cobre (II)), se puede apreciar que al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente puede decrecer en más de

1000 veces su valor debido al efecto de la ionicidad que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa. Resulta interesante que al tratarse de una especie neutra el decaimiento en el valor de la constante sea menor comparado con equilibrios de solubilidad anteriores, esto se debe a la entalpía de la reacción.

La curvatura de la superficie indica que se trata de un proceso, por tanto, a mayor temperatura se favorece la reacción directa, es decir, aumenta la precipitación y por lo tanto, disminuye la solubilidad. En este sentido se contraponen el efecto del aumento en la temperatura y la fuerza iónica, es por ello que no se observa un cambio como el observado en otros casos; sin embargo, aun así, el decremento del valor de la constante en más de tres órdenes de magnitud indica que se impone con mayor influencia el efecto de la fuerza iónica.

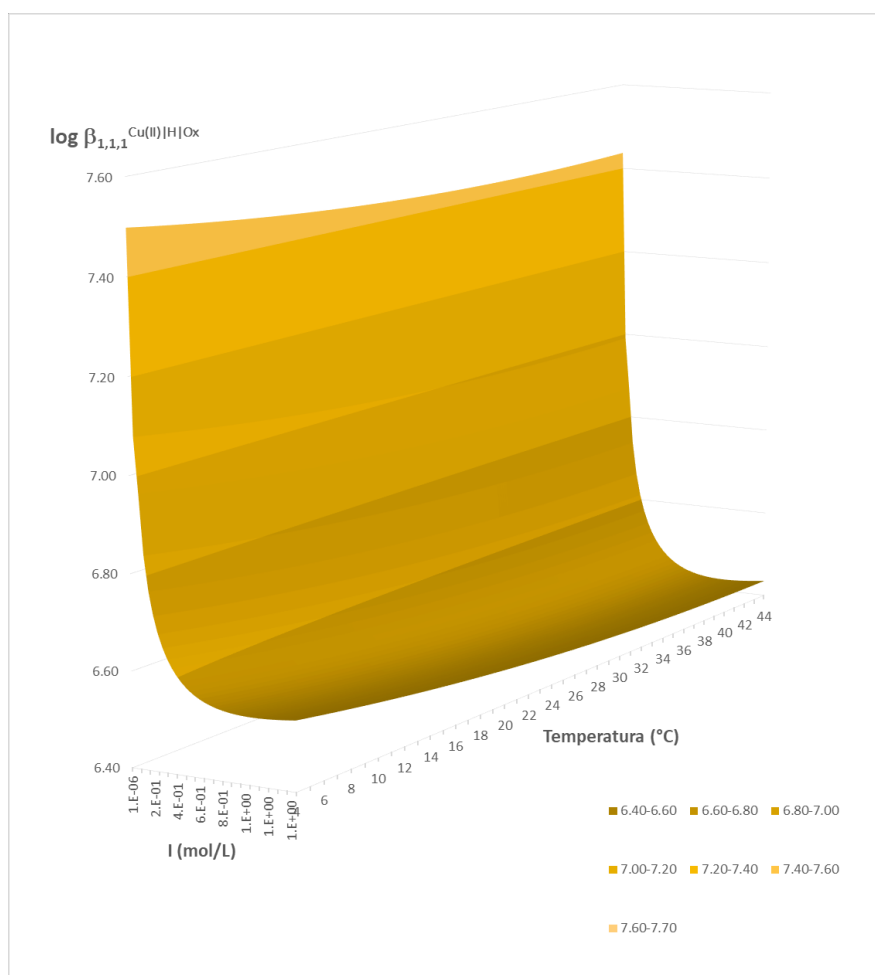


Figura 24. Superficie de valores de $\log \beta_{1,1,1}^{Cu(II)|Ox|H}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}C] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [mol/L] \leq 1.5$ para el equilibrio $Cu^{2+} + Ox^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons [CuHOx]^{+}$.

En la Figura 24 se observa el comportamiento del logaritmo de la constante de formación global del $[CuHOx]^{+}$ (el complejo ternario de hidrogenoxalato de cobre (II)). Es visible que

al aumentar la fuerza iónica el valor de la constante aparente puede decrecer en más de 10 veces su valor debido al efecto de la ionicidad que propicia la generación de más iones favoreciendo a la reacción inversa. La forma de la gráfica muestra tratarse de una reacción exotérmica.

Este equilibrio resulta de interés ya que puede visualizarse como un sistema dependiente de los niveles de acidez una vez que se forma el complejo [CuOx], la cantidad de protones disponible propiciará la formación del compuesto ternario, en consecuencia, es representa un equilibrio colateral adicional relacionado con el resto de los equilibrios vinculables. Esto se verá más adelante al construir diagramas de predominio de estados.

Ahora se muestran las superficies relacionadas a los equilibrios redox del cobre en el polisistema $\text{Cu}^{2+} - e^-$.

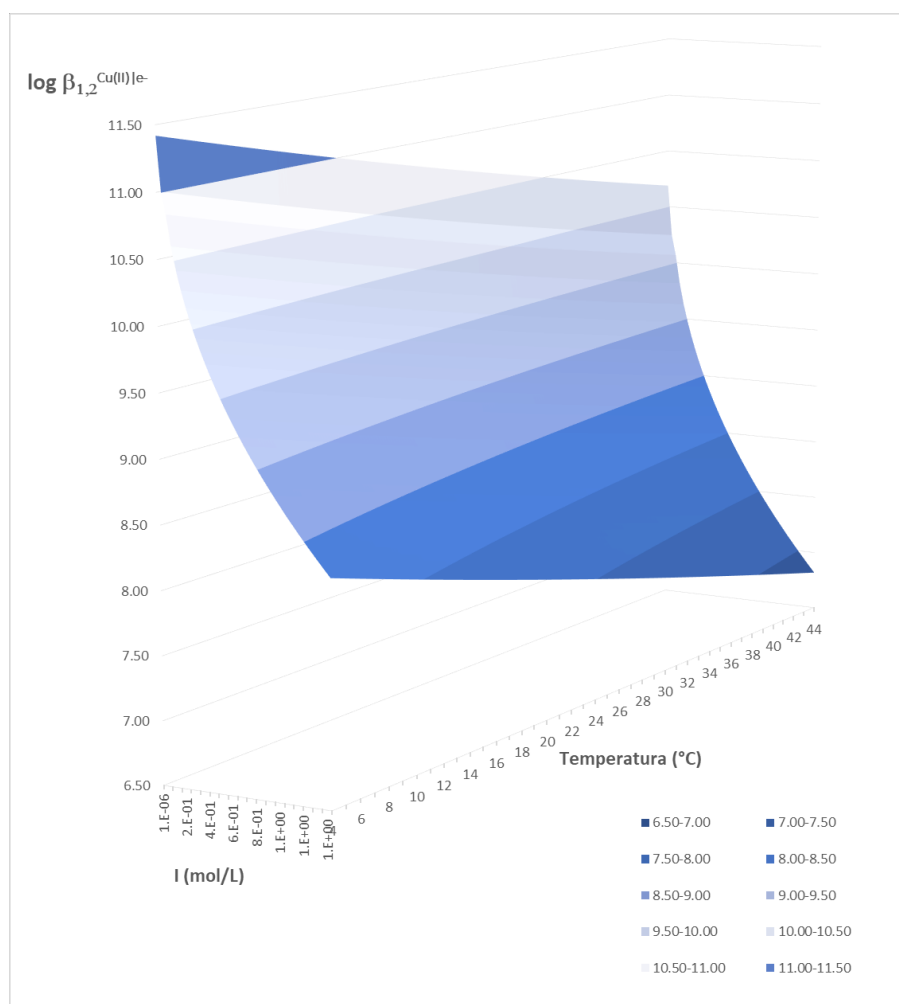


Figura 25. Superficie de valores de $\log \beta_{1,2}^{Cu(II)e}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.

En la Figura 25 se aprecia el comportamiento del logaritmo de la constante aparente para la reducción de cobre (II) a cobre (0). Al aumentar la temperatura, así como la fuerza iónica, la constante aparente asociada disminuye más de 39,000 veces, este efecto tan notable se debe primeramente a la naturaleza exotérmica del proceso y también en mayor medida al aumento en la cantidad de iones en el medio de reacción. Esto implica una mayor facilidad de conducción iónica y por lo tanto se favorezca la oxidación del cobre metálico.

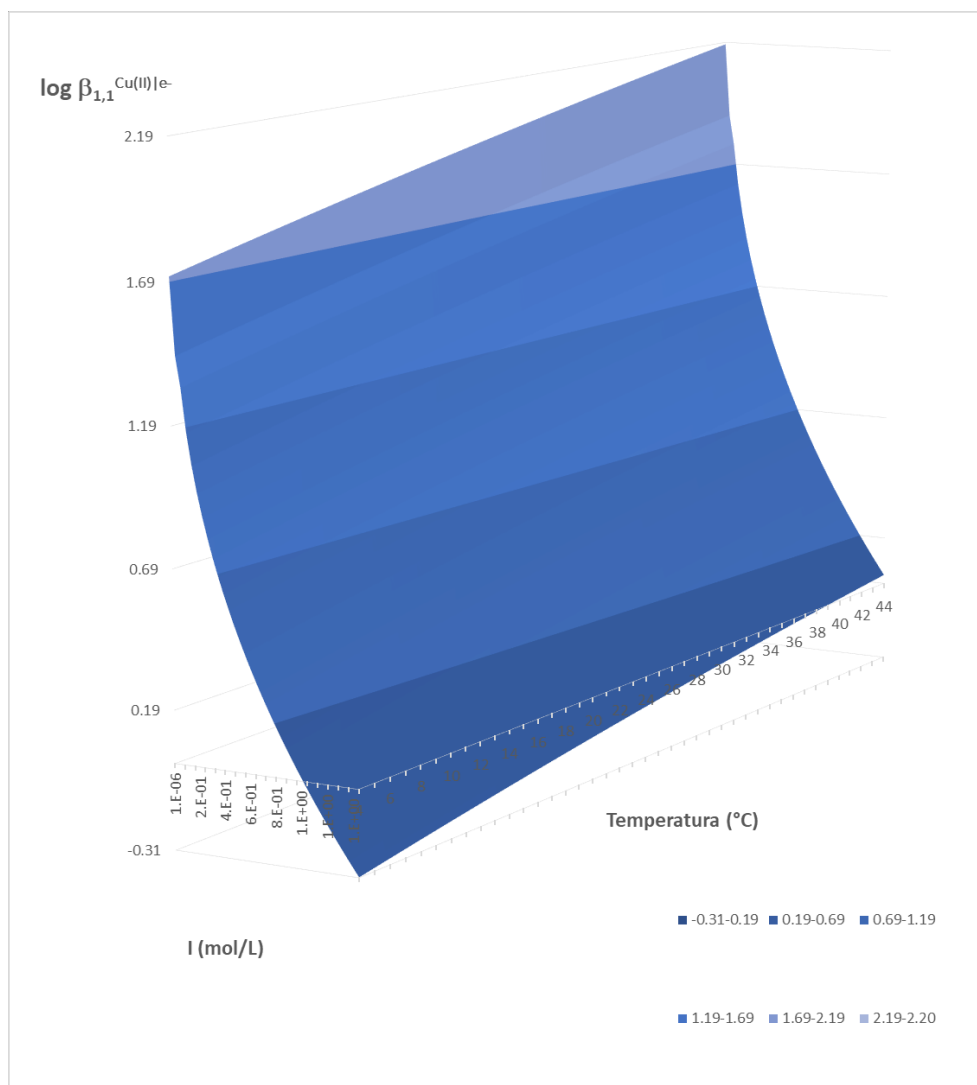


Figura 26. Superficie de valores de $\log \beta_{1,1}^{Cu(II)e-}$, para un intervalo de temperatura de $4.0 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 44.0$ y un intervalo de fuerza iónica de $0.0 \leq I [\text{mol/L}] \leq 1.5$ para el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$.

En la Figura 26 se puede apreciar el comportamiento del logaritmo de la constante aparente para la reducción de cobre (II) a cobre (I). Al aumentar la temperatura, así como la fuerza iónica, la constante aparente asociada disminuye más de 40 veces, este efecto

poco notable comparado con el caso anterior es interesante debido a la naturaleza endotérmica del proceso, lo cual implica que a mayor temperatura se favorece la reacción directa; mientras que el aumento en la cantidad de iones en el medio de reacción favorece la producción de iones con mayor carga, es por ello que desplaza el equilibrio hacia la izquierda en este sentido el efecto de la temperatura y la fuerza iónica se contraponen. Por esta razón no se ve un cambio tan drástico como en el caso de la Figura 25.

Aún con la naturaleza endotérmica de la reacción el decremento del valor de la constante aparente se hace notar por lo que, nuevamente se puede concluir que la fuerza iónica es un factor influyente sobre el desplazamiento del equilibrio químico con mayor impacto en relación con el efecto de la temperatura.

7.4 Construcción de diagramas de predominio de estados (DPE) para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$

La construcción de diagramas de predominio de estados (DPE) permite visualizar aquellas regiones donde una especie química tiene una concentración por encima de todas las demás especies químicas presentes en el sistema bajo las condiciones específicas de amortiguamiento.

Los diagramas se grafican a partir de funciones continuas que se diseñan a partir de un esquema de equilibrio generalizado que es seleccionado a partir de las especies químicas que se desean estudiar y de las condiciones de amortiguamiento adecuadas. En consecuencia, el esquema se construye sobre un equilibrio principal añadiendo los equilibrios colaterales, obteniéndose así un esquema de reacción con especies químicas generalizadas.

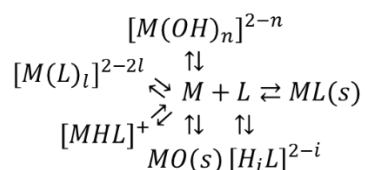
La escala de pH en la que se grafican los diagramas de esta sección tiene una amplitud entre 0.0 a 14.0 únicamente por practicidad; sin embargo, debe tenerse presente que el valor de la constante de equilibrio de formación del agua se modifica por la influencia de la temperatura y la fuerza iónica, en consecuencia, se redefine la amplitud de la escala de acidez.

7.4.1 Diagramas de solubilidad condicional, $\log s'$ vs. pH

El objetivo de un diagrama logarítmico de solubilidad condicional consiste en visualizar el predominio de las especies solubles e insolubles en un sistema químico particular. En este trabajo se empleará la ecuación (133) desarrollada en analogía con la referencia [25] que hace alusión a un trabajo desarrollado en líquidos iónicos y que actualmente se está extrapolando hacia sistemas en disolución acuosa.

$$\log s' = \log C_o + \log \left(\frac{\alpha_{M(H)}}{\bar{\alpha}_{M(H)}} \right) \quad (133)$$

Esta metodología se aplica al siguiente esquema de reacción donde M representa al Cu^{2+} y L representa al ligante Ox^{2-} .



En la ecuación (133) el término s' representa la fracción soluble equivalente a la suma de las concentraciones molares de todas las especies solubles en el sistema. Aplicado esto al sistema del Cu (II) se tiene la expresión resultante (134)

$$s' = \sum_{n=0}^4 [[M(OH)_n]^{2-n}] + \sum_{l=1}^2 [[M(L)_l]^{2-2l}] + [[MHL]^+] \quad (134)$$

Así como C_o es la concentración total del metal.

$$C_o = \sum_{n=0}^4 [[M(OH)_n]^{2-n}] + \sum_{l=1}^2 [[M(L)_l]^{2-2l}] + [[MHL]^+] + \{MO(s)\} + \{ML(s)\} \quad (135)$$

En la ecuación (135) los sumandos que representan a las especies entre llaves hacen referencia a la cantidad de sustancia de las fases⁸ condensadas expresada en unidades de mol por litro, dichas concentraciones están referidas a la cantidad total de sólido presente en el sistema⁹.

⁸ Se entiende por fase a una región del sistema termodinámico a lo largo de la cual las propiedades físicas y químicas son uniformes.

⁹ Sistema es una porción del universo aislado para su estudio.

La deducción detallada de las expresiones correspondientes para ser aplicadas en los balances de materia condicionales puede consultarse mediante el siguiente código QR.



Figura 27. Código QR vinculado a la deducción algebraica detallada de los coeficientes de especiación en medio heterogéneo útil para reproducir los resultados de los gráficos subsiguientes incluyendo sistemas redox.

Al aplicar el algebra correspondiente a las expresiones anteriores y sustituyendo sobre la ecuación (133) a una temperatura y fuerza iónica específica se obtiene un diagrama como el siguiente.

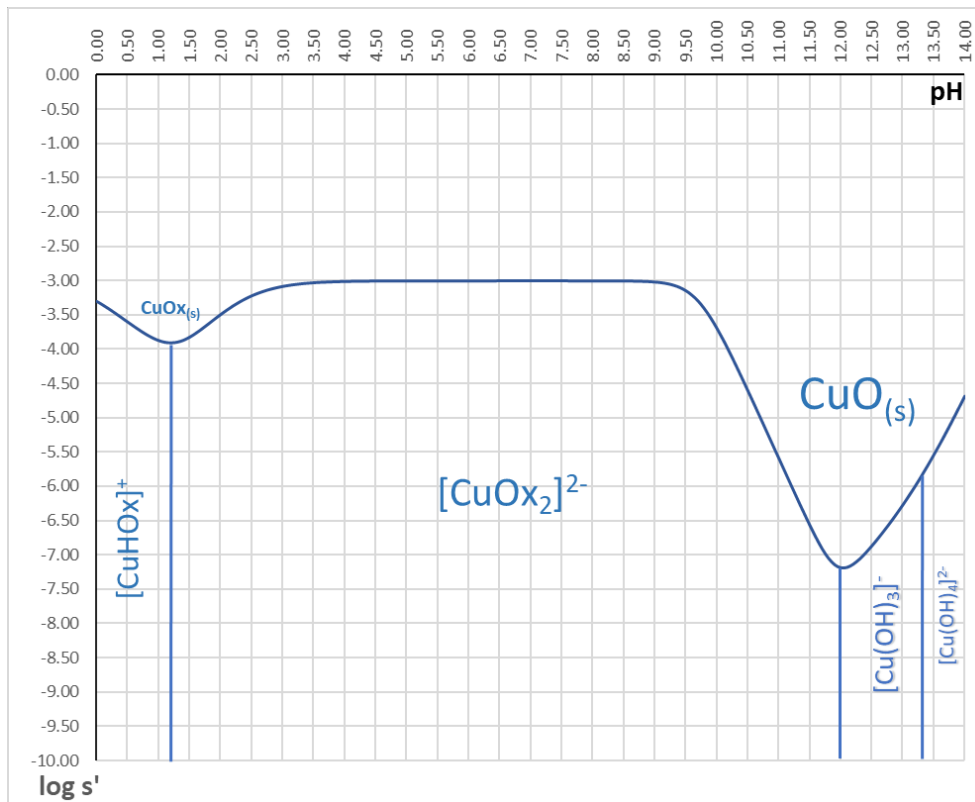


Figura 28. Diagrama de solubilidad condicional para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-}$ a $T = 15^\circ\text{C}$, $I = 0 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$.

La Figura 28 muestra las zonas de predominio de las diversas formas en que el cobre (II) puede especiarse. Los aparentes valles en la curva de la función continua muestran las regiones de mayor precipitación. Es evidente que la precipitación del óxido de cobre (II) en su respectivo intervalo de predominio es más cuantitativa comparado con el precipitado de oxalato de cobre, $\text{CuOx}_{(s)}$. También es notorio que la especie $[\text{CuOx}]$ es desplazada debido a los niveles de acidez y por lo tanto se impone la presencia del complejo ternario, es por ello que las curvas de solubilidad en este ejemplo muestran un valle en forma de pico en lugar de una meseta pues el equilibrio predominante en esa región se debe a dos especies diferentes en predominancia con el sólido.

La especiación de la fase homogénea en el diagrama anterior, así como los intervalos de precipitación, se pueden obtener por medio de un diagrama de fracciones molares distributivas.

Para esto se define el coeficiente de especiación heterogéneo para el polirreceptor $\bar{\alpha}_{\text{Cu(II)(H)}}$ empleado en la ecuación (133). Con él se pueden obtener los coeficientes de especiación heterogéneos para todas las especies presentes. La expresión (136) detalla este proceso.

$$(\bar{\alpha}_{M(H)})^{-1} = \varphi_{htM(H)} = \varphi_{ht_0} \quad (136)$$

$$\varphi_{ht_i} = \varphi_{ht_0} \times (i) \quad (137)$$

Donde (i) es el término de especiación correspondiente a la i -ésima especie en el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$. Aplicando las ecuaciones (136) y (137) se obtienen diagramas como el siguiente.

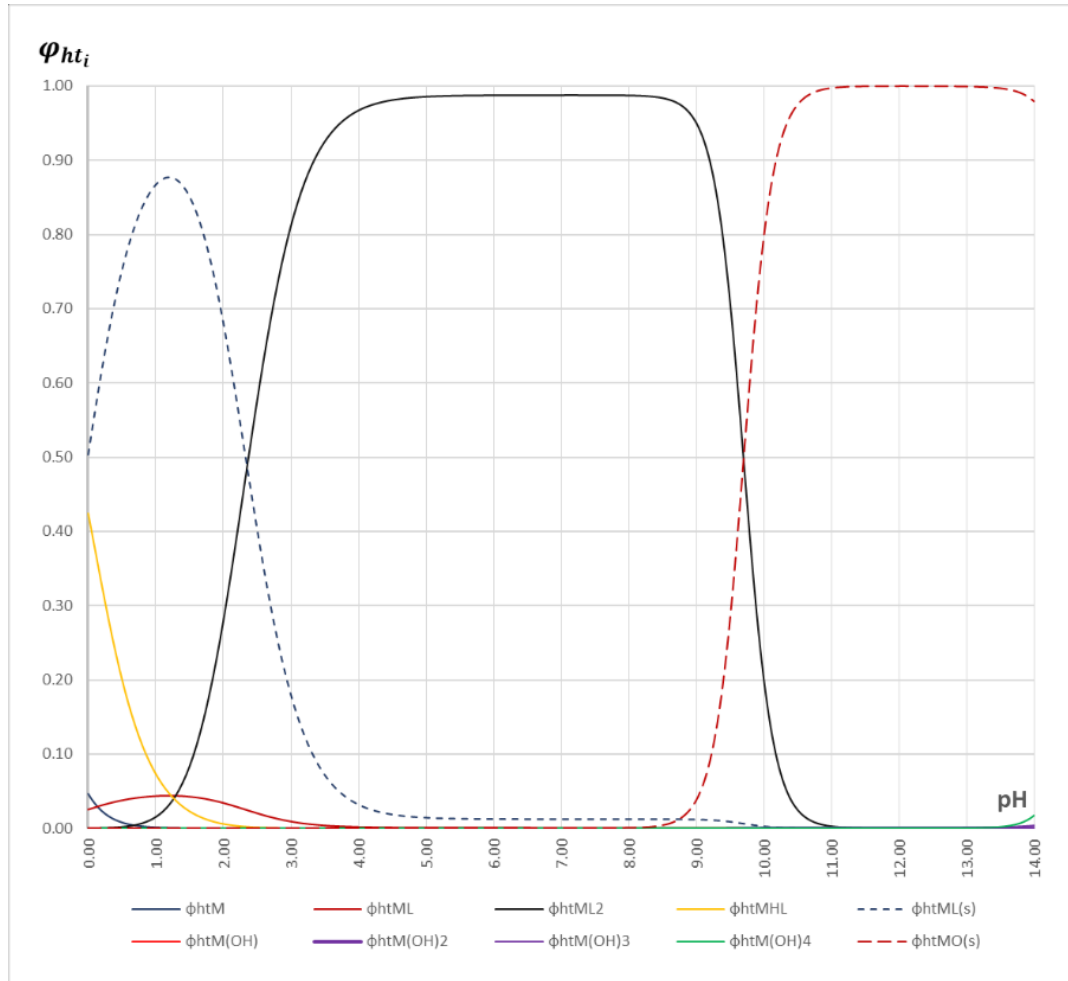


Figura 29. Diagrama de fracciones molares distributivas para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-}$ a $T = 15^\circ\text{C}$, $I = 0 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$, las líneas punteadas representan a las especies químicas presumibles en fase condensada.

El diagrama anterior es muy importante para el estudio de la especiación química. Éste proporciona toda la información requerida para establecer los intervalos de predominio de las diversas especies sobre la escala de pH. Las líneas semicontinuas representan a las especies sólidas y las continuas, a las especies en fase acuosa. Este gráfico es el único medio que permite asignar la especiación en el diagrama de la Figura 28, así como la especiación en diagramas de pL' vs. pH y diagramas de Pourbaix como se presentará más adelante.

También es posible obtener el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas de todas las especies solubles aplicando la siguiente relación.

$$\log[\bar{i}] = \log C_0 + \log \varphi_{ht_i}$$

(138)

Para el mismo polisistema se obtiene el siguiente diagrama.

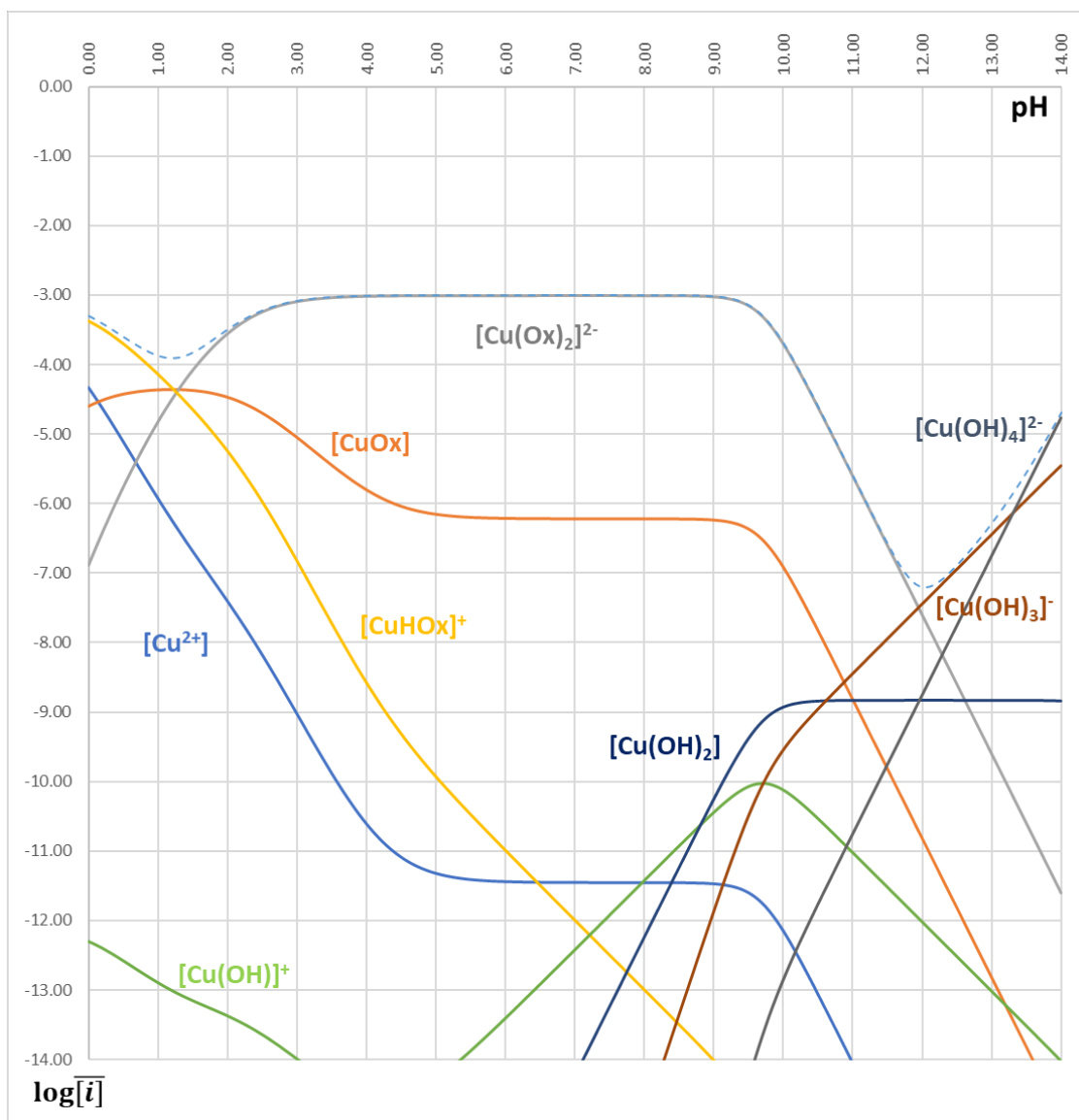


Figura 30. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas para las especies solubles en el polisistema $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-}$ a $T = 15^\circ C$, $I = 0 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$.

La Figura 30 muestra la distribución de los valores del logaritmo de la concentración molar efectiva para las especies solubles en todo el intervalo de pH. Cabe la pena resaltar que la suma de estas funciones devuelve el diagrama de solubilidad, el cual puede notarse por el trazo de la línea punteada en la parte superior del diagrama.

Una vez mostrada la relevancia y utilidad de los diagramas anteriores, a continuación, se muestran la influencia de la temperatura y la fuerza iónica sobre los equilibrios de solubilidad.

7.4.2 Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica

Al elaborar un diagrama se requiere conocer los respectivos valores de las constantes de equilibrio para todos los equilibrios vinculables. Los resultados de la sección 7.3 son importantes pues proporcionan valores definidos a temperatura y fuerza iónica específica.

Primeramente, se muestra el efecto de la temperatura sobre el estudio de la solubilidad en el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$.

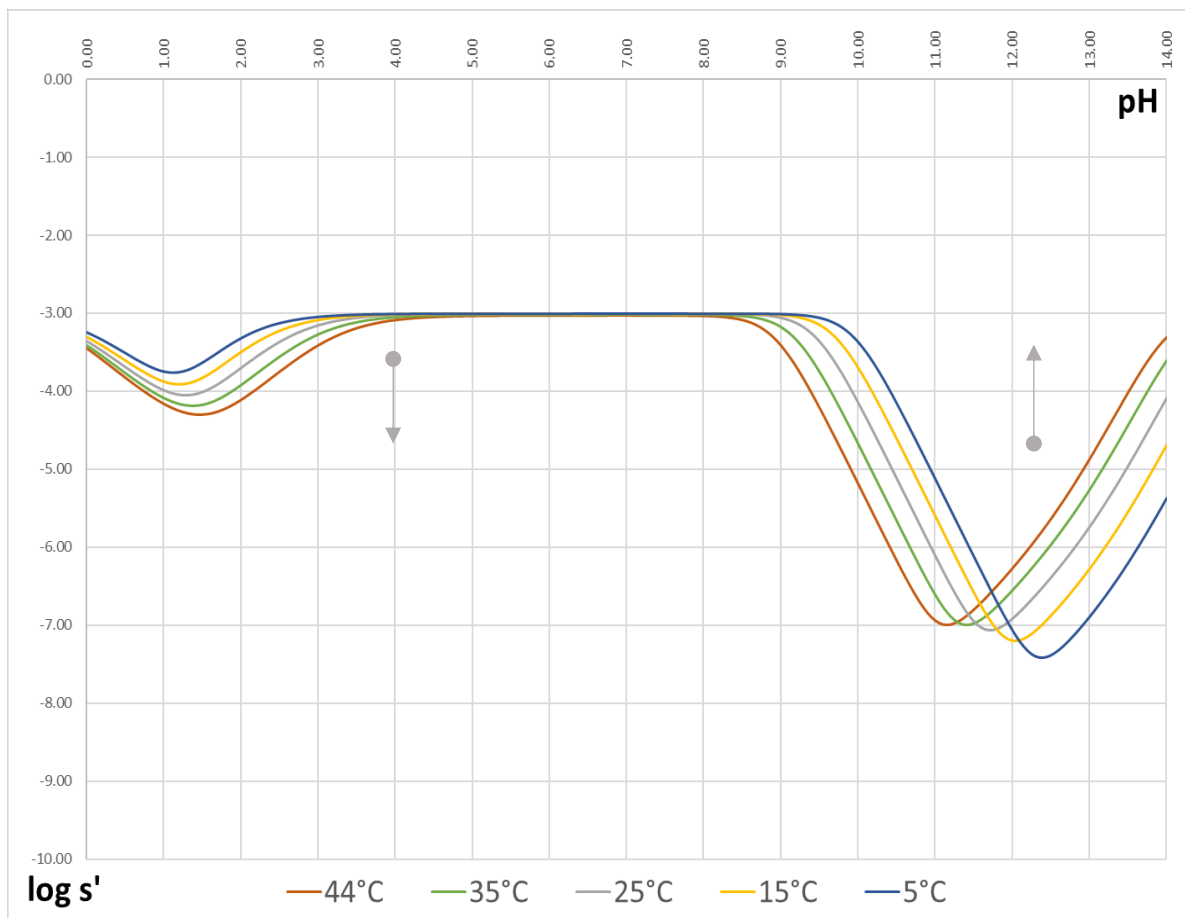


Figura 31. Diagramas de solubilidad condicional a diferente valor de temperatura para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$ a $I = 0 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$. Las flechas en color gris indican la dirección del incremento de temperatura.

La Figura 31 muestra un claro desplazamiento sobre la solubilidad del sistema bajo el efecto de la temperatura. En la zona del precipitado de oxalato de cobre es evidente la disminución de la solubilidad al incrementar la temperatura. Este fenómeno está asociado al comportamiento de un proceso endotérmico; por otro lado, el precipitado de óxido de cobre (II) muestra un aumento en la solubilidad al incrementar la temperatura debido a la naturaleza exotérmica del proceso.

Otro efecto notorio es el desplazamiento del pH de máxima precipitación para ambos casos el cual va acompañado del cambio en la cuantitatividad de la precipitación como se muestra a continuación.

Tabla 17. Porcentajes de cuantitatividad calculados en el valor de pH donde se observa la máxima precipitación para el polisistema Cu^{2+} - Ox^{2-} - H^+ presentado en la Figura 28.

| Temperatura (°C) | Porcentaje de cuantitatividad, %q | |
|---------------------|--------------------------------------|---------|
| | CuOx(s) | CuO(s) |
| 5 | 82.622% | 99.996% |
| 15 | 87.697% | 99.994% |
| 25 | 91.087% | 99.991% |
| 35 | 93.543% | 99.990% |
| 44 | 94.988% | 99.990% |

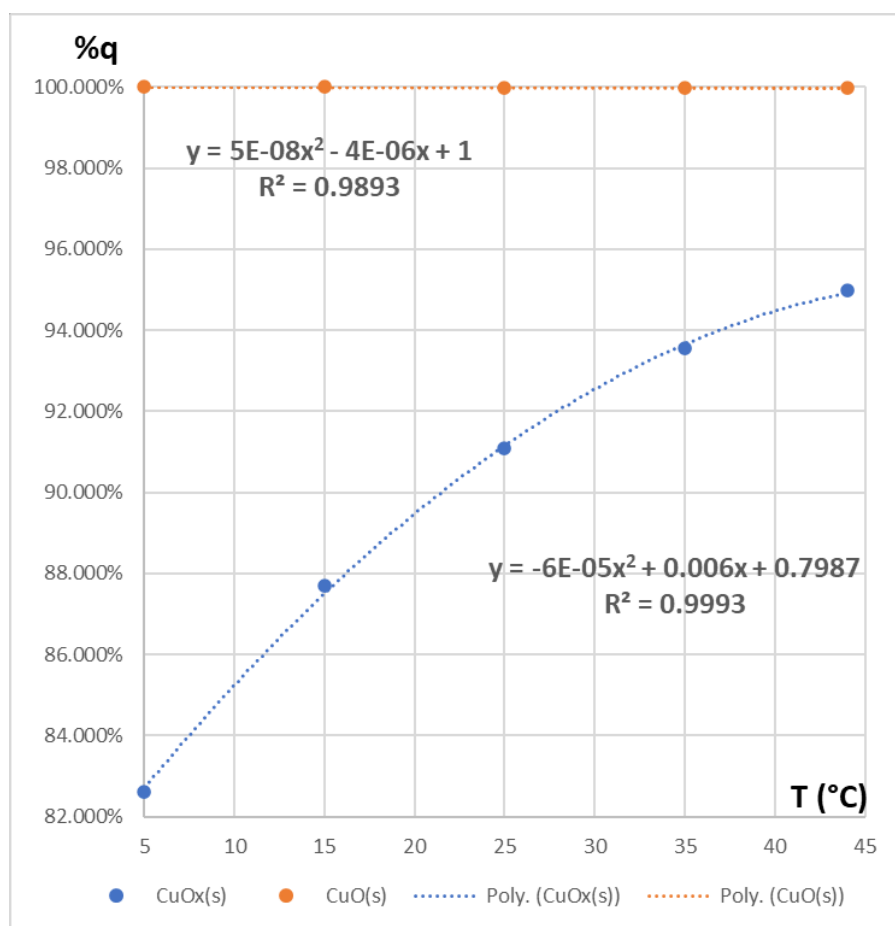


Figura 32. Gráfico de las regresiones aplicadas sobre los valores obtenidos en la Tabla 17 sobre el efecto de la temperatura en el porcentaje de cuantitatividad de la precipitación.

Los resultados de la Tabla 17 muestran claramente la tendencia de valores calculados en la Figura 32. El aumento en la precipitación del CuOx(s) como efecto del incremento

en la temperatura mientras el precipitado de CuO(s) disminuye sutilmente pues su equilibrio de precipitación es muy cuantitativo.

Las cifras significativas de los valores reportados en la Tabla 17 son un indicador de los instrumentos y técnicas requeridas para hacer determinaciones experimentales, por un lado, el comportamiento del oxalato de cobre puede ser medido con una balanza granataria mientras para registrar la variación en la masa del precipitado de óxido de cobre (II) se requiere de un instrumento de alta resolución, por ejemplo, una balanza analítica marca BDCOM que reporte centésimas de miligramo. También es posible optar por otra técnica más sensible donde se puedan notar estas diferencias.

Ahora se ilustra el efecto de la variación en la fuerza iónica sobre el equilibrio de solubilidad en el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$.

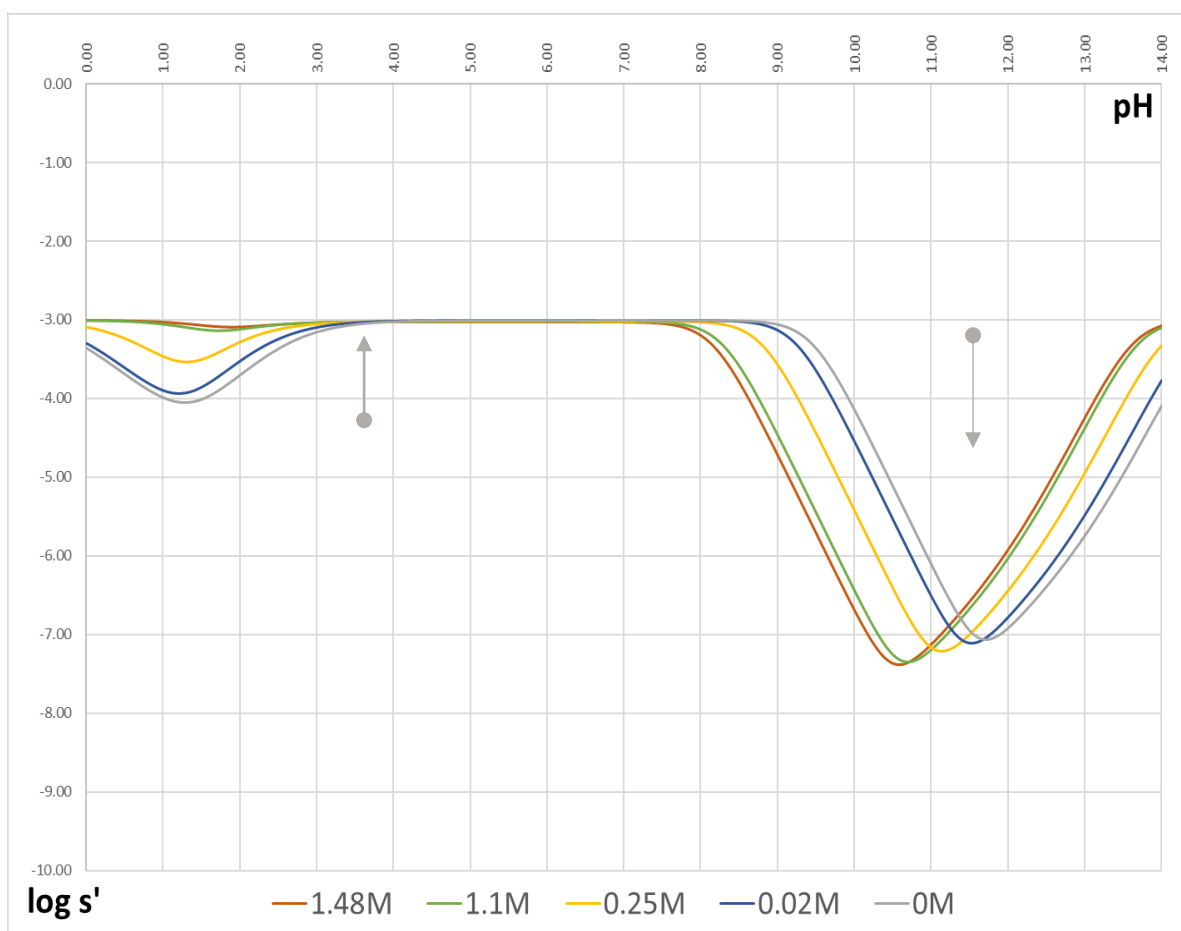


Figura 33. Diagramas de solubilidad condicional a diferente valor de fuerza iónica para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-}$ a $T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 0.001\text{mol/L}$ y $pL' = 1.0$. Las flechas en color gris indican la dirección del incremento de fuerza iónica.

En la Figura 33 resaltan aspectos interesantes. De la sección 7.3 se observa como la fuerza iónica promueve la solubilidad de un compuesto poco afín a la fase acuosa, favoreciendo la generación de más iones en el medio por el efecto de la solvatación

iónica. Este efecto es tan influyente que el precipitado de oxalato de cobre deja de predominar en fuerzas iónicas elevadas alrededor de 1.1 mol/L por lo que la curva de solubilidad se aplana prácticamente por completo.

Por otro lado, el precipitado de CuO(s) muestra una tendencia contraria debido al efecto de la solvatación que influye sobre todos los equilibrios. En otras palabras, todas las especies presentes de los equilibrios involucrados serán desplazados en la dirección en la que generen mayor cantidad de iones. Así, la precipitación se ve poco favorecida; sin embargo, se está propiciando la disociación de todas las demás especies y por lo tanto se genera una gran cantidad de Cu^{2+} y OH^- en la disolución provenientes de las demás especies que conforman el sistema. Luego entonces, el valor de la constante del equilibrio de solubilidad es tan grande que se ve favorecida energéticamente por encima del resto de los equilibrios y, por tanto, el efecto neto es un aumento en la precipitación del óxido de cobre (II).

Lo anterior puede corroborarse mediante los valores del porcentaje de cuantitatividad de la precipitación como se muestra a continuación.

Tabla 18. Porcentajes de cuantitatividad calculados en el valor de pH donde se observa la máxima precipitación para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Ox}^{2-} - \text{H}^+$ presentado en la Figura 29.

| Fuerza iónica (mol/L) | Porcentaje de cuantitatividad de máxima precipitación %g | |
|--------------------------|--|-----------------|
| | CuOx(s) | CuO(s) |
| 0 | 91.087% | 99.991% |
| 0.02 | 88.518% | 99.992% |
| 0.25 | 70.488% | 99.994% |
| 1.10 | 27.556% | 99.996% |
| 1.48 | 18.717% | 99.996% |

En la Tabla 18 puede corroborarse claramente la disminución en la precipitación del CuOx(s) como efecto del aumento en la ionicidad del medio; mientras se presenta un ligero incremento en la precipitación del CuO(s) o, en otras palabras, un ligero descenso sobre la solubilidad del óxido de cobre (II).

Los resultados obtenidos en la Tabla 18 permiten visualizar la sensibilidad en la cuantitatividad del porcentaje de precipitación para ambos sólidos presentes en el sistema, por un lado el comportamiento del oxalato de cobre puede ser medido con una balanza granataria; mientras que para registrar la variación en la masa del precipitado de óxido de cobre (II) se requeriría de un instrumento de alta resolución como una balanza analítica que reporte centésimas de miligramo, También es viable optar por otra técnica más sensible donde se puedan notar estas diferencias.

En el siguiente gráfico se puede observar claramente la tendencia de los valores calculados en la Tabla 18.

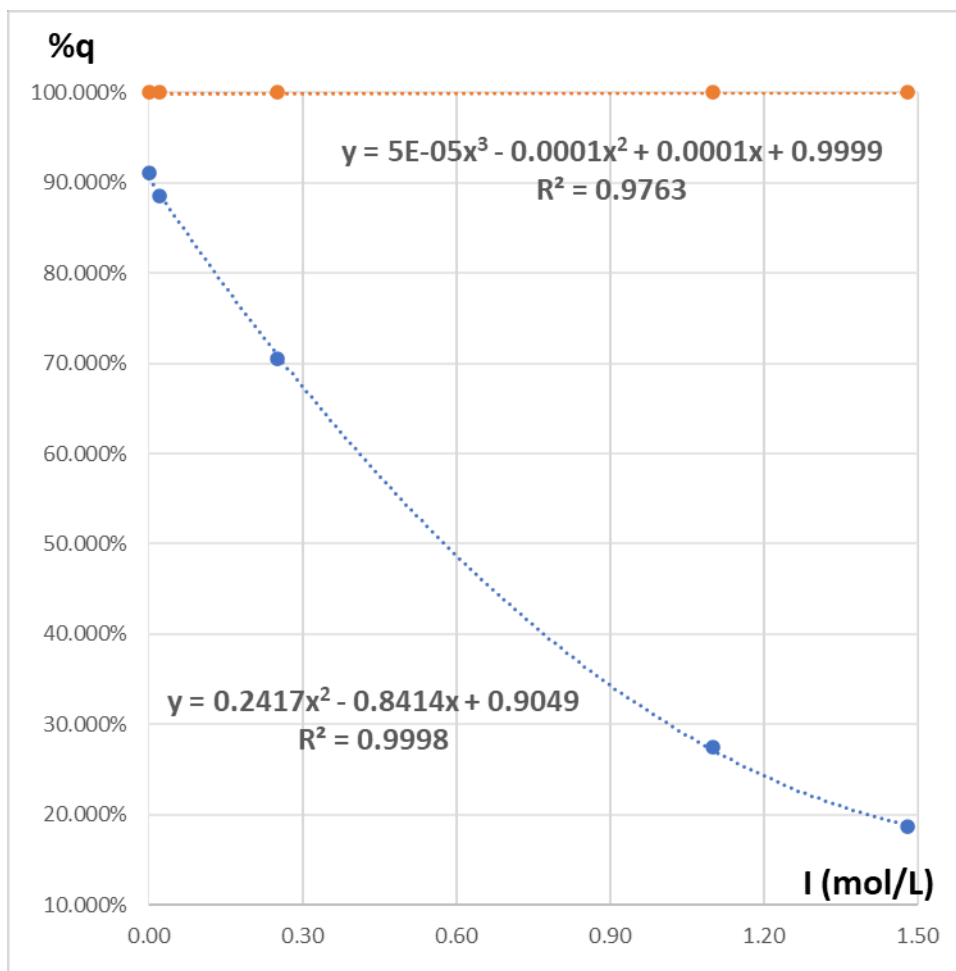


Figura 34. Gráfico de las regresiones aplicadas sobre los valores obtenidos en la Tabla 18 sobre el efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de cuantitatividad de la precipitación.

En la Figura 34 se observa la disminución en la cuantitatividad de la precipitación del $\text{CuOx}(s)$ como efecto del incremento en la fuerza iónica; mientras el precipitado de $\text{CuO}(s)$ aumenta ligeramente. El equilibrio de precipitación es tan dominante que en esas condiciones que la materia se encuentra precipitada casi en su totalidad.

Las regresiones obtenidas en la Figura 34 permiten predecir satisfactoriamente la cuantitatividad de la precipitación bajo condiciones específicas de temperatura y fuerza iónica en el medio. El asignar la especiación química para las curvas de solubilidad, sobre todo cuando se aplatana la región del precipitado de oxalato de cobre, resultaría una tarea muy complicada sin el diagrama de fracciones molares distributivas pues se puede caer en sobre simplificaciones donde se considera ausente la presencia del sólido en el sistema; sin embargo, gracias a las funciones continuas se puede observar una conjetura interesante.

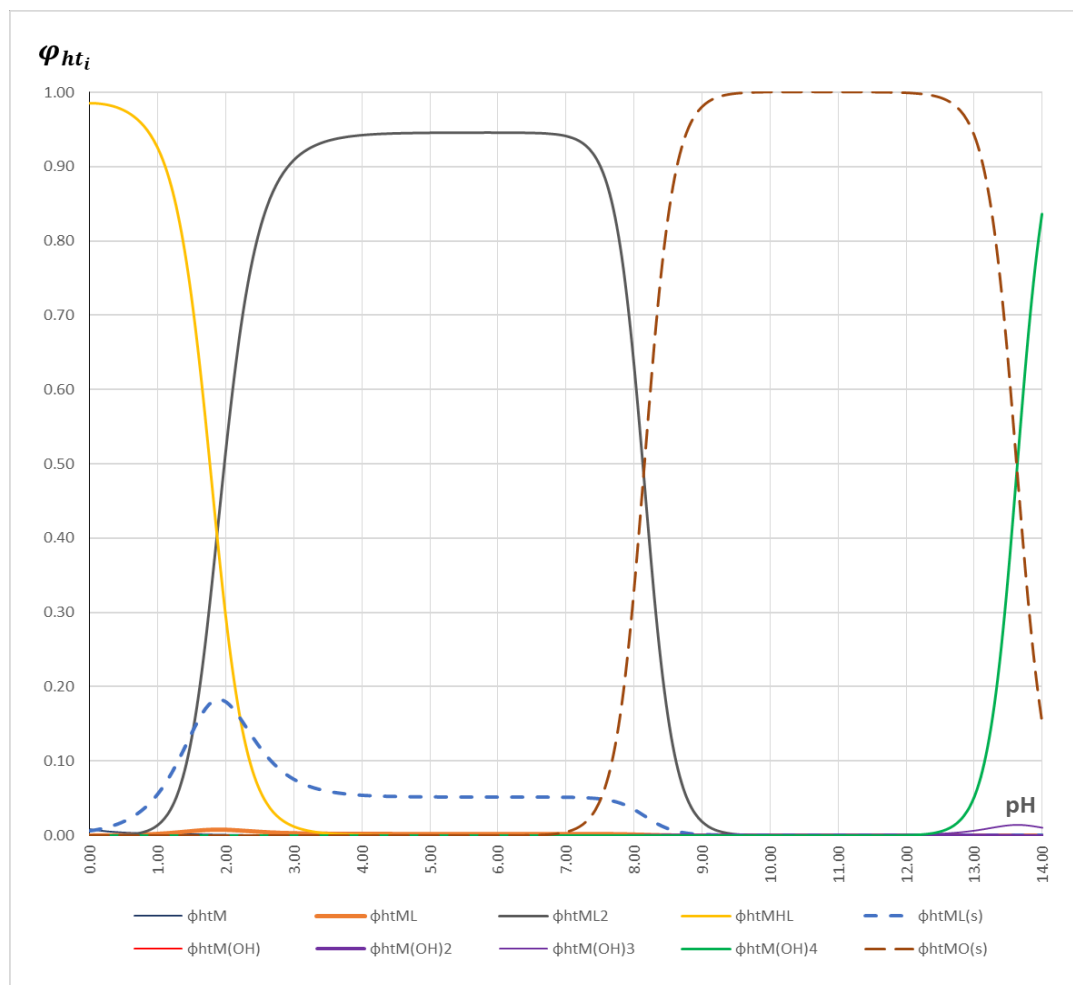


Figura 35. Diagrama de fracciones molares distributivas para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$ a $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 1.48 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$.

La Figura 35 muestra claramente que, si bien el sólido no es la especie predominante, aún está presente representando el 18% del total de la materia en el pH de máxima precipitación e incluso en un intervalo de 0.0 a 9.0 podría apreciarse su existencia. De acuerdo con el diagrama se presume que en el sistema siempre se vería más de una fase.

El diagrama de la Figura 35 es el más importante y útil para determinar la especiación química. Este diagrama se fundamenta en la correcta definición del coeficiente de especiación en medio heterogéneo¹⁰.

Ahora, la presentación de la variación logarítmica de las concentraciones se ilustra en la siguiente figura.

¹⁰ Lo que no resulta una trivialidad para los cursos regulares de Química Analítica en la Facultad de Química y en la Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán de la UNAM, de acuerdo a los planes de estudios aprobados por sus HCT en 2004.

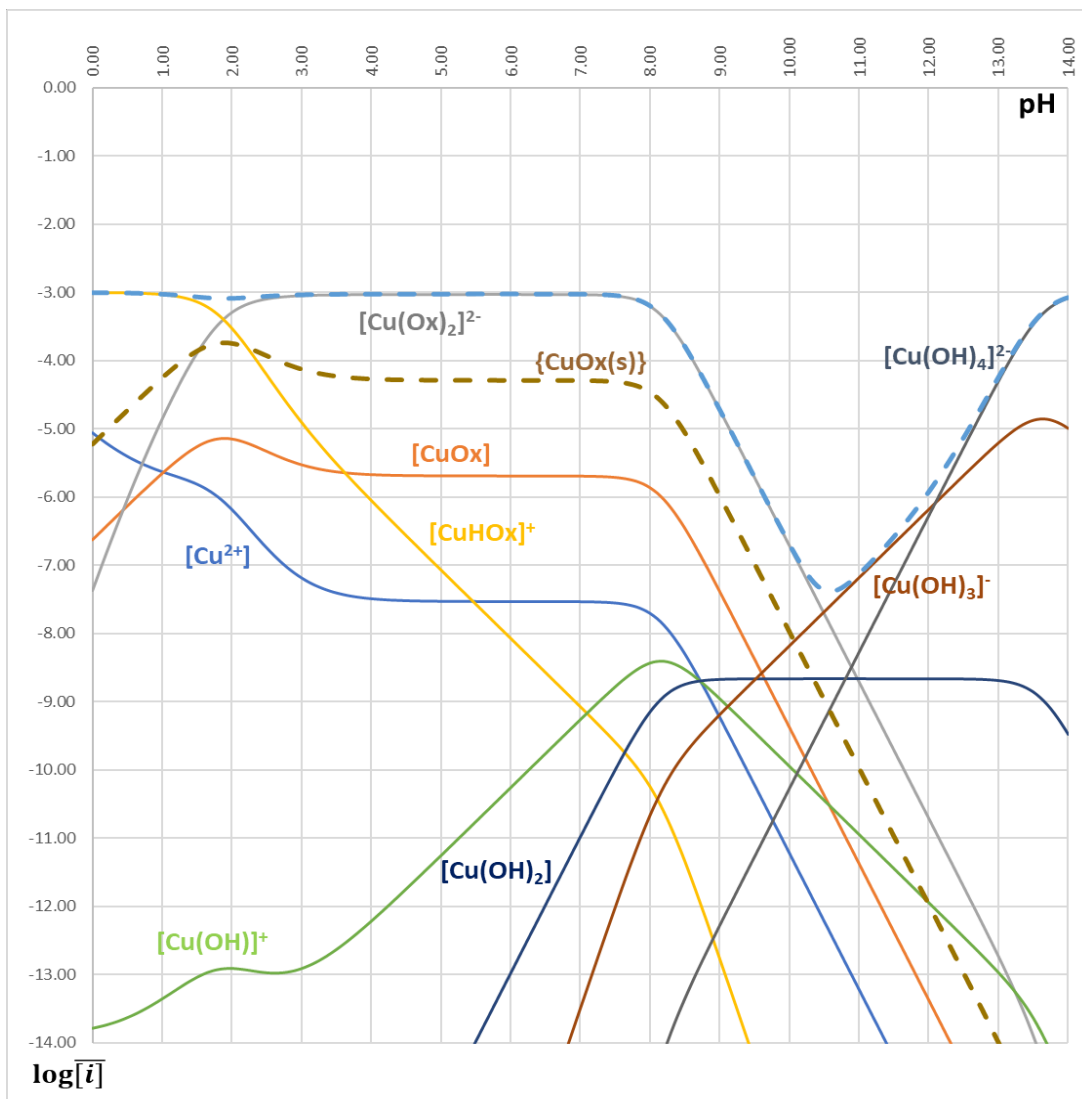


Figura 36. Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas en el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - e^-$ a $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 1.48 \text{ mol/L}$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pL' = 1.0$.

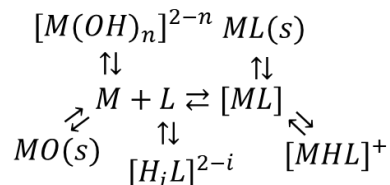
La Figura 36 deja de manifiesto que, a pesar del predominio en mayor concentración de las especies solubles, el sólido de oxalato de cobre (II) (representado por la línea semicontinua color café) está presente de manera cuantitativa en un amplio intervalo de valores de pH. El sistema es tan consistente que se visualiza como la contribución de todas las especies en disolución recupera el diagrama de solubilidad representado por la curva semicontinua de color azul cielo en la parte superior del diagrama.

7.4.3 Diagramas de pL' vs. pH

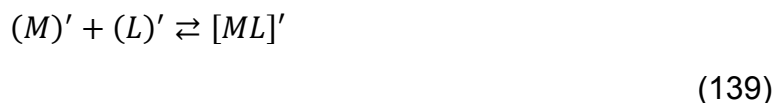
El objetivo de los DPE del tipo pL' vs. pH consiste en obtener las ventanas que ilustran las de especies predominantes entre de la totalidad de especies de cobre, bajo el efecto del amortiguamiento en la concentración del ligante.

Para la construcción de estos diagramas se procede a plantear los equilibrios principales que se desean estudiar y se asocian los equilibrios colaterales de una forma estratégica que permitan obtener diagramas consistentes con la especiación observable con los gráficos de fracciones molares distributivas. Se describen 5 pasos principales para la construcción del gráfico los cuales pueden consultarse ampliamente en la referencia [27].

1. Esquema de reacción. Consiste en establecer un equilibrio principal al centro y alrededor colocar todos los equilibrios colaterales vinculables a las especies químicas de interés.



2. Escribir el equilibrio de reacción generalizado. Consiste en abreviar a las especies químicas del equilibrio central con sus equilibrios colaterales en una especie química generalizada.



3. Definir a las especies generalizadas. Consiste en aplicar un balance de materia condición al sobre las especies químicas generalizadas y por medio del algebra obtener expresiones en función de variables que determinan la especiación y reactividad del medio.

$$[M]' = \sum_{n=0}^4 [[M(OH)_n]^{2-n}] + \{MO(s)\} \quad (140)$$

$$[M]' = [M]\bar{\alpha}_{M(H)} \quad (141)$$

$$[[ML]]' = [[ML]] + [[MHL]^+] + \{ML(s)\} \quad (142)$$

$$[[ML]]' = [[ML]]\bar{\alpha}_{ML(H)} \quad (143)$$

$$[L]' = \sum_{n=0}^2 [H_i L]^{i-2} \quad (144)$$

$$[L]' = [L]\alpha_{L(H)} \quad (145)$$

4. Empleo de las especies químicas generalizadas sobre el equilibrio principal condicionado. Lo cual consiste en desarrollar una expresión matemática suscita que permita visualizar los cambios de especiación en forma generalizada.

$$\beta_1^{M|L} = \frac{[[ML]]'}{[M]'[L]'} = \frac{[[ML]]\bar{\alpha}_{ML(H)}}{[M]\bar{\alpha}_{M(H)}[L]\alpha_{L(H)}} = \beta_1^{M|L} \frac{\bar{\alpha}_{ML(H)}}{\bar{\alpha}_{M(H)}\alpha_{L(H)}} \quad (146)$$

Aplicando condiciones estándar que establecen el corte de especiación se obtiene la ecuación (127).

$$\frac{1}{[L]'} = \beta_1^{M|L} \frac{\bar{\alpha}_{ML(H)}}{\bar{\alpha}_{M(H)}[L]\alpha_{L(H)}} \quad (147)$$

Aplicando logaritmos en ambos lados de la ecuación se obtiene lo siguiente.

$$pL' = \log \beta_1^{M|L} + \log \bar{\alpha}_{ML(H)} - \log \bar{\alpha}_{M(H)} - \log \alpha_{L(H)} \quad (148)$$

De manera similar para el equilibrio de formación sucesiva entre [ML] y [ML₂] se obtiene la función (129).

$$pL' = pK_{d2}^{ML_2|L} - \log \bar{\alpha}_{ML(H)} - \log \alpha_{L(H)} \quad (149)$$

5. Graficar las funciones.

La zona en la que las funciones se intersecan implica la dismutación de la especie generalizada $[ML]'$, por lo tanto, el corte de especiación está dado por el promedio ponderado de pK_d 's concomitantes.

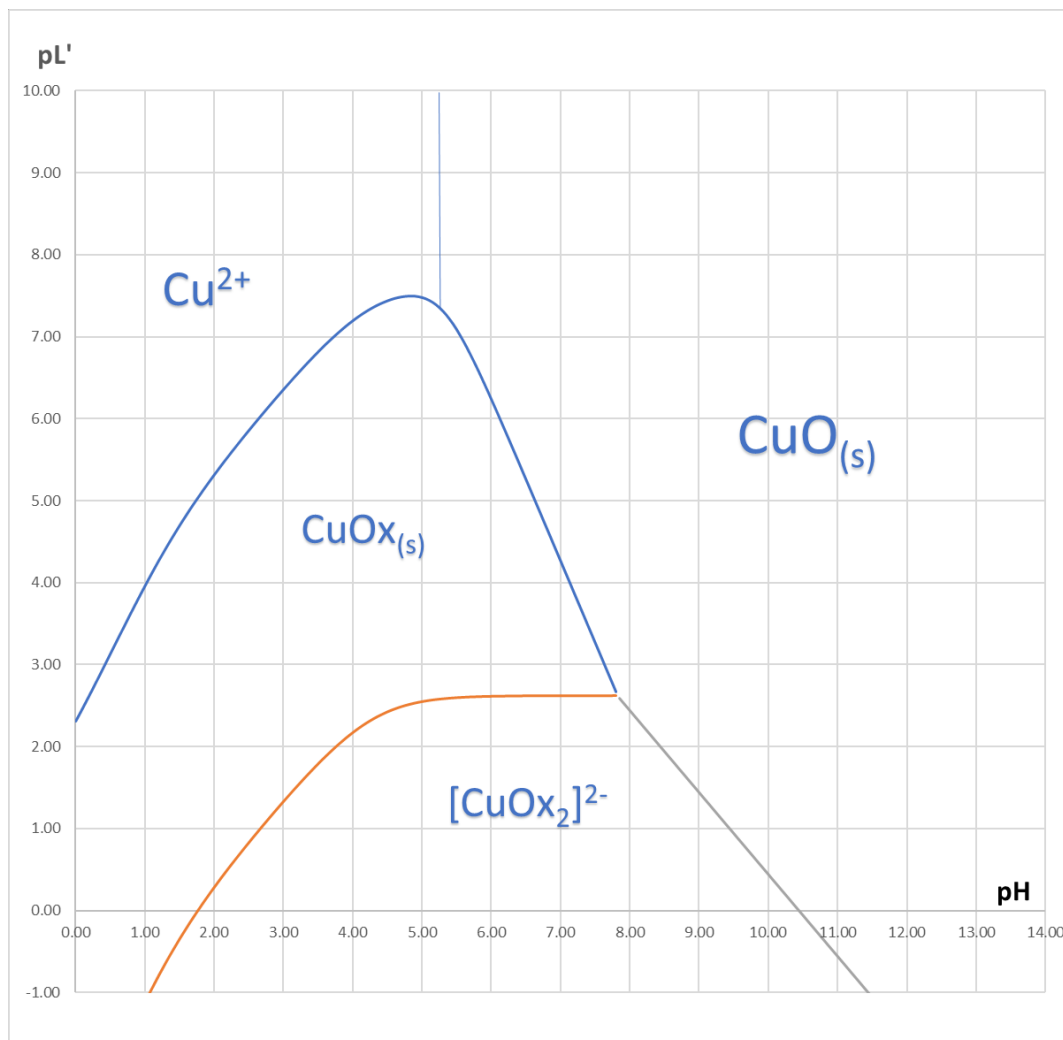


Figura 37. DPE del tipo pL' vs. pH para el polisistema $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-$ a $T = 25^\circ C$, $I = 0 \text{ mol/L}$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$.

El asignar la especiación de estos DPE requiere del diagrama de fracciones molares distributivas donde diversas especies pueden predominar sobre la escala de pH el cual se ilustra claramente en la Figura 35.

La utilidad de un DPE como el de la Figura 37 radica en la visualización de la ventana de pL' donde predominan diversas especies químicas. En el diagrama se muestran claramente los cortes donde hay cambio de especiación; así mismo los bordes y pendientes de las rectas están asociados al intercambio de protones y ligantes en las diversas formas químicas en que predomina.

7.4.4 Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica

Como se discutió en la sección 7.3, al modificar las condiciones operativas los equilibrios químicos vinculables el sistema en estudio se verá afectado. El objetivo de los siguientes gráficos consiste en la elaboración de los diagramas unidimensionales de zonas de predominio (DUZP) que permitan hacer inferencias sobre los cambios sutiles que se pueden presentar al modificar los valores de temperatura o fuerza iónica del sistema.

Lo anterior se ilustra con la siguiente figura.

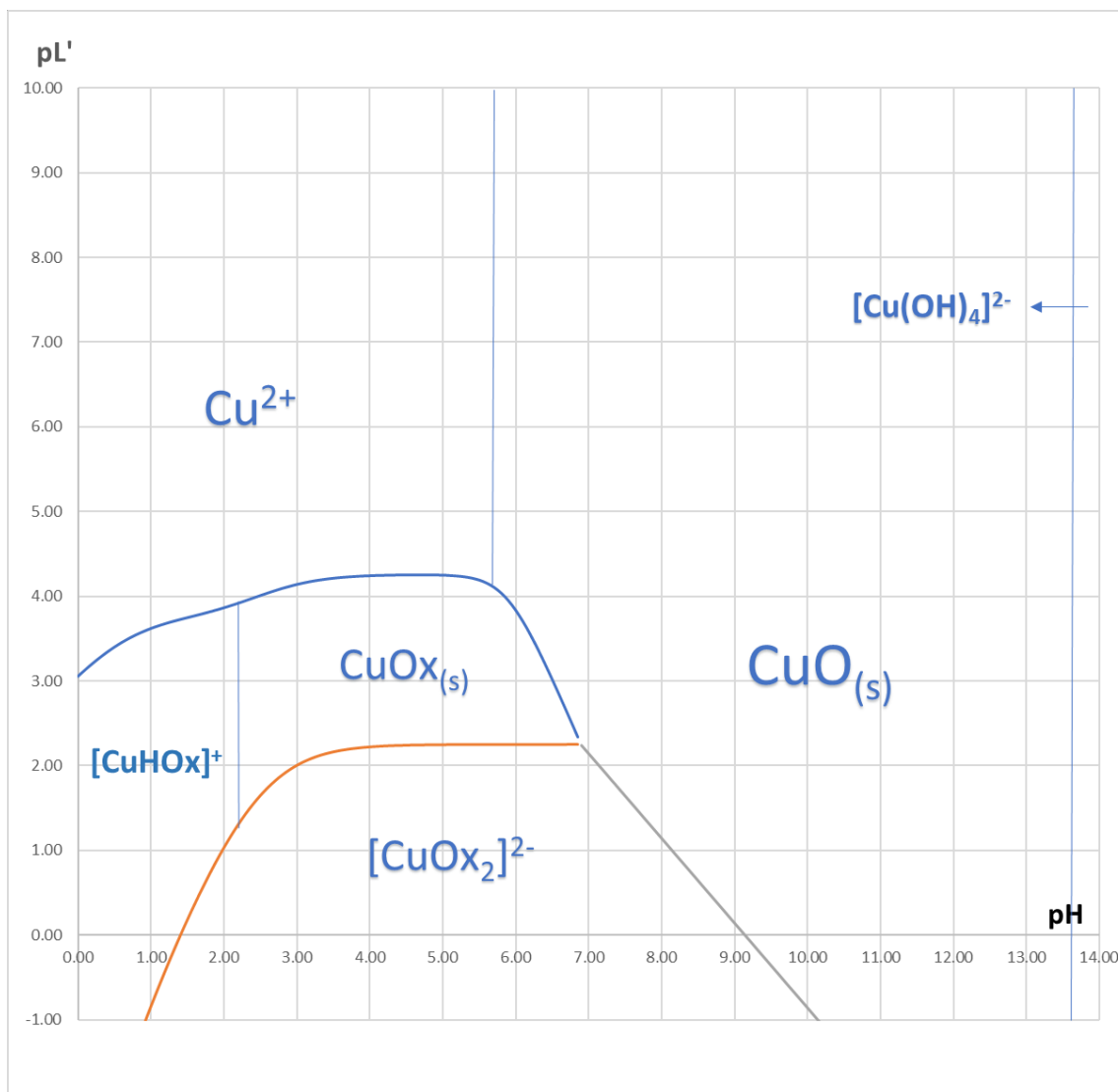


Figura 38. DPE pL' vs. pH para el polisistema $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-$ a $T = 25^{\circ}C$, $I = 1.48 \text{ mol/L}$ y $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$.

Es notable en el DPE de la Figura 38 el cómo se distorsiona el diagrama ante el cambio de fuerza iónica. Nuevamente, asignar la especiación de este grafico requiere del

reiteradamente mencionado diagrama de fracciones molares distributivas. Debido al comportamiento mostrado es pertinente e ilustrativo presentar los diagramas unidimensionales de predominio siguientes.

Los diagramas unidimensionales de predominio de estados (DUPE) se obtienen al realizar lecturas sobre los DPE del tipo pL' vs. pH a un valor específico de pL' de manera constante. Primeramente, se presentan los DUPE a fuerza iónica constante variando el valor de temperatura del medio.

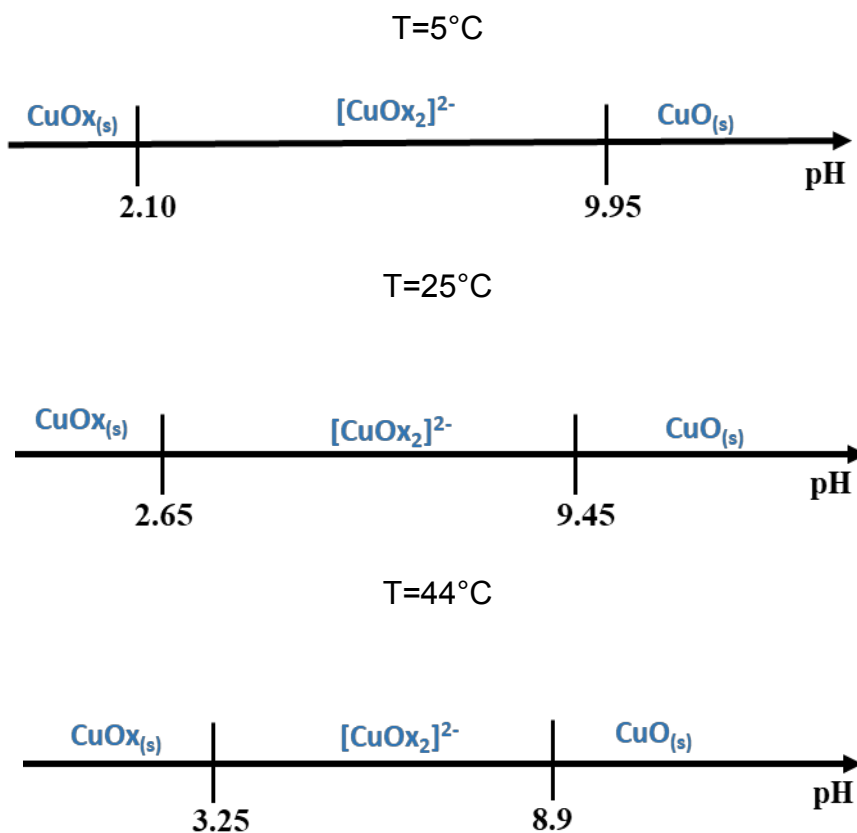


Figura 39. DUPE's para el polisistema del $Cu^{2+}-H^+-Ox^{2-}$ a diferente valor de temperatura, fuerza iónica igual a 0 mol/L , $C_0 = 0.001\text{ mol/L}$ y $pL'=1$

La Figura 39 muestra claramente el desplazamiento de los intervalos de predominio para las distintas especies de cobre. A 5°C el complejo de $[Cu(Ox)_2]^{2-}$ tiene el intervalo de predominio bastante amplio que va disminuyendo al incrementar la temperatura, mientras los precipitados predominan con mayor amplitud en la escala de pH .

Se recuerda que por practicidad la escala de valores de pH se maneja en un intervalo de $0.0 \leq pH \leq 14.0$ debido a la modificación de la constante de formación del agua por efecto de las variables operativas.

A continuación, se ilustra el efecto de la fuerza iónica sobre las zonas de predominio a una temperatura específica.

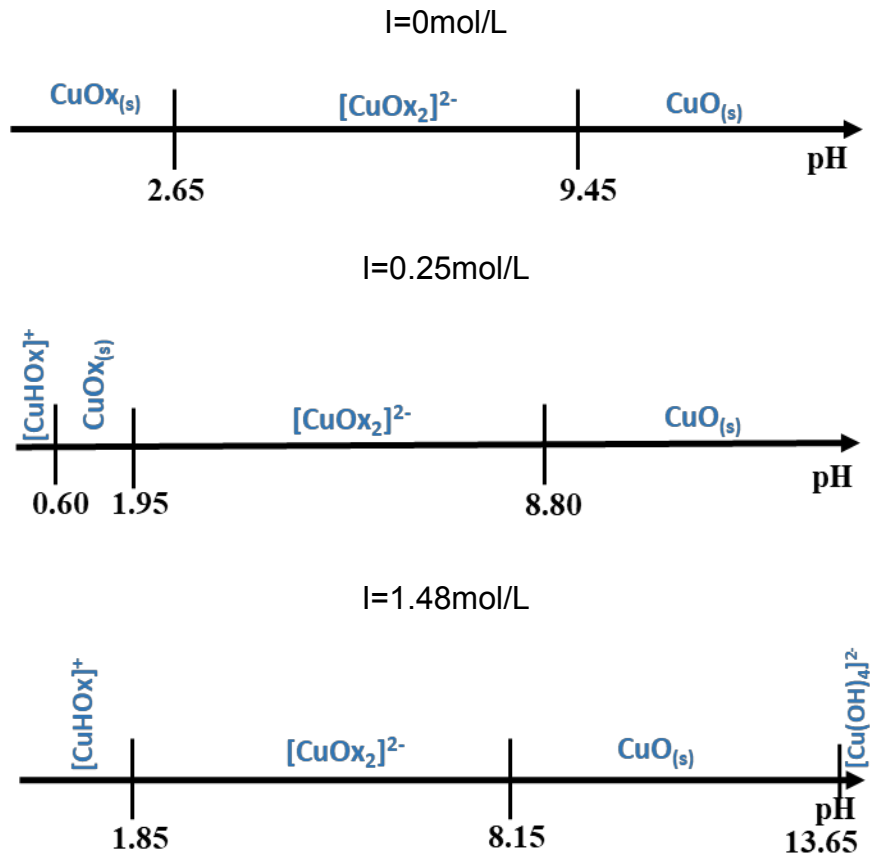


Figura 40. DUPE's para el polisistema del Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} a diferente valor de fuerza iónica, temperatura igual a 25°C , $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $\text{pL}' = 1$

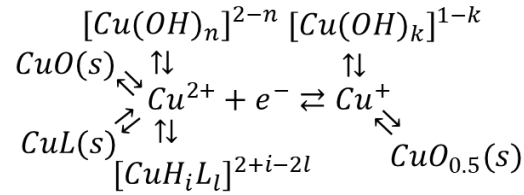
La Figura 40 ilustra el impacto de la fuerza iónica donde se observa un completo cambio en el desplazamiento de los intervalos de predominio e incluso la aparición de nuevas especies predominantes. Cuando la $I = 0.25 \text{ mol/L}$ aparece el complejo ternario; mientras que cuando $I = 1.48 \text{ mol/L}$ el precipitado de oxalato ($\text{CuOx}_{(s)}$) es desplazado completamente y se hace notoria, al extremo de la escala de pH , la aparición del tetrahidroxocomplejo de cobre (II).

En la siguiente sección se muestra el efecto de dichas variables sobre la construcción de diagramas de Pourbaix.

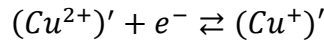
7.4.5 Diagramas de Pourbaix pe vs. pH bajo amortiguamiento múltiple

Nuevamente la obtención de las funciones que permiten visualizar los cambios de especiación ante un valor de pe^{11} específico se obtienen por cinco pasos descritos a continuación;

1. Esquema de reacción. Consiste en establecer un equilibrio principal al centro y alrededor colocar todos los equilibrios colaterales vinculables a las especies químicas de interés.



2. Escribir el equilibrio de reacción generalizado. Consiste en abreviar a las especies químicas del equilibrio central con sus equilibrios colaterales en una especie química generalizada.



3. Definir a las especies generalizadas. Consiste en aplicar un balance de materia condición al sobre las especies químicas generalizadas y por medio del algebra obtener expresiones en función de variables que determinan la especiación y reactividad del medio.

$$[Cu^{2+}]' = \sum_{n=0}^4 [[Cu(OH)_n]^{2-n}] + \sum_{l=1}^2 [[Cu(L)_l]^{2-2l}] + [[CuHL]^+] + \{CuO(s)\} + \{CuL(s)\} \quad (150)$$

$$[Cu^{2+}]' = [Cu^{2+}] \bar{\alpha}_{Cu(II)(H)} \quad (151)$$

$$[Cu^+]' = \sum_{k=0}^2 [[Cu(OH)_k]^{1-k}] + \{CuO_{0.5}(s)\} \quad (152)$$

¹¹ El pe de electron es un artificio matemático que permite trabajar con diferencias de potencial (ΔE) adimensionales mediante la siguiente expresión $pe = \Delta E \frac{F}{RT}$.

$$[Cu^+]' = [Cu^+] \bar{\alpha}_{Cu(I)(H)} \quad (153)$$

$$[L]' = \sum_{n=0}^2 [H_n L]^{i-2} \quad (154)$$

$$[L]' = [L] \alpha_{L(H)} \quad (155)$$

4. Empleo de las especies químicas generalizadas sobre el equilibrio principal condicionado. Lo cual consiste en desarrollar una expresión matemática suscita que permita visualizar los cambios de especiación en forma generalizada.

$$\beta_{1,1}^{Cu(II)|e} = \frac{[Cu^+]'}{[Cu^{2+}]'[e]} = \frac{[Cu^+] \bar{\alpha}_{Cu(I)(H)}}{[Cu^{2+}] \bar{\alpha}_{Cu(II)(H)} [e]} = \beta_{1,1}^{Cu(II)|e} \frac{\bar{\alpha}_{Cu(I)(H)}}{\bar{\alpha}_{Cu(II)(H)}} \quad (156)$$

Tomando la última igualdad, aplicando condiciones estándar para definir el corte de especiación para posteriormente despejar se obtiene

$$\frac{1}{[e]} = \beta_{1,1}^{Cu(II)|e} \frac{\bar{\alpha}_{Cu(I)(H)}}{\bar{\alpha}_{Cu(II)(H)}} \quad (157)$$

Aplicando logaritmos se obtiene,

$$pe = \log \beta_{1,1}^{Cu(II)|e} + \log \bar{\alpha}_{Cu(I)(H)} - \log \bar{\alpha}_{Cu(II)(H)} \quad (158)$$

De manera similar para el equilibrio entre Cu^+ y Cu^0 se obtiene,

$$pe = pK_{r2}^{Cu(I)|e} - \log \bar{\alpha}_{ML(H)} - \log \alpha_{L(H)} \quad (159)$$

5. Graficar las funciones.

La zona en la que las funciones se intersecan implica la dismutación de la especie generalizada $[Cu^+]'$ por lo tanto el corte de especiación está dado por el promedio ponderado de los pK_r 's condicionales concomitantes.

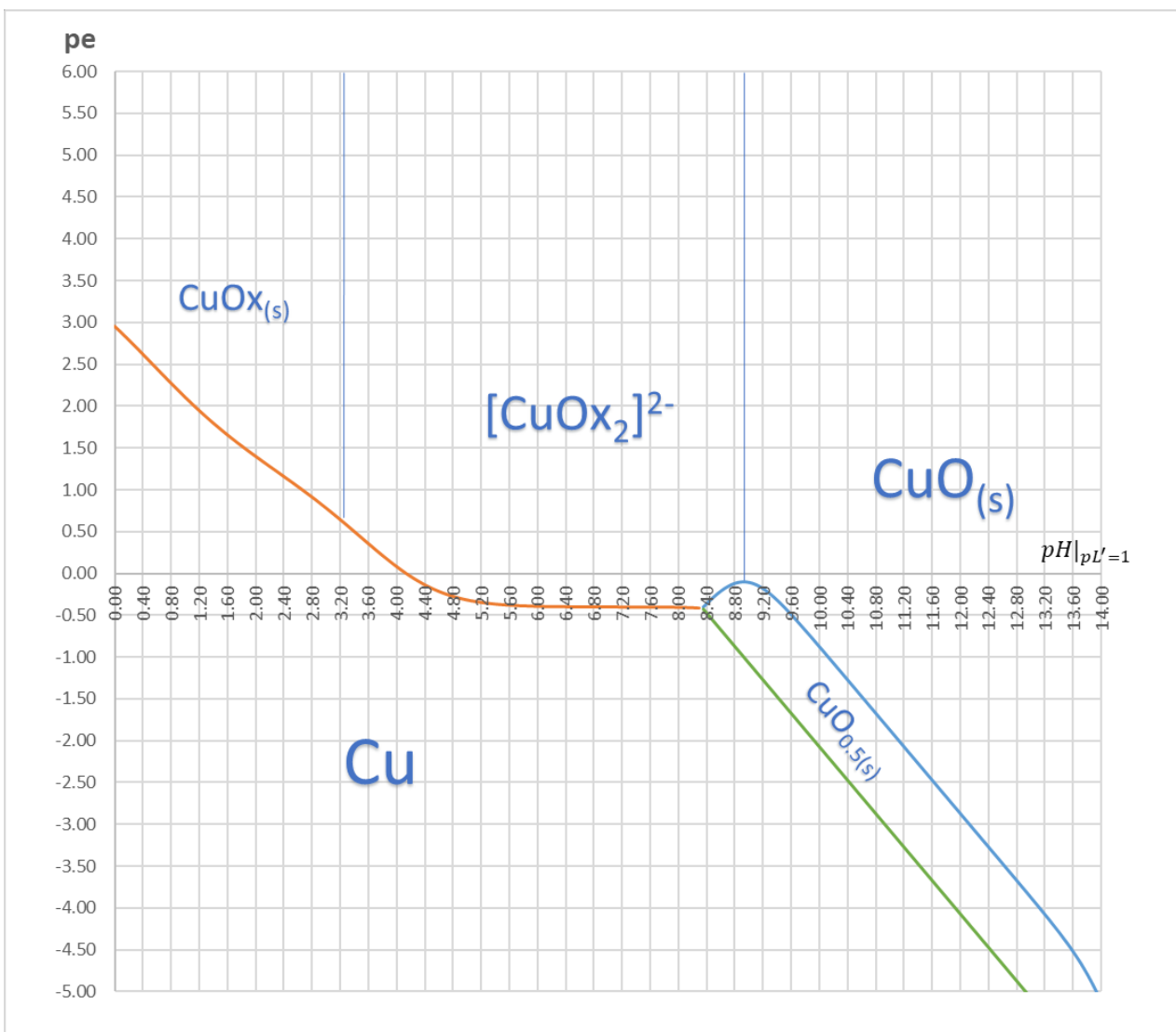


Figura 41. Diagrama de Pourbaix a $T = 44^{\circ}\text{C}$, $I = 0\text{ mol/L}$, $pL'=1$ y $C_0=0.001\text{ mol/L}$ para el polisistema del $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$.

La Figura 41 permite visualizar a las especies predominantes y las respectivas ventanas de electroactividad en la escala de pH.

Para visualizar las diferencias sutiles entre los diagramas a diferentes condiciones de operación se presentan los DUPE's en una escala $0.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$.

7.4.6 Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica

Primeramente, se evalúa el efecto de la temperatura para las condiciones de $pL'=1$, $C_0=0.001\text{mol/L}$ para posteriormente obtener los DUPE's a un valor de pe constante.

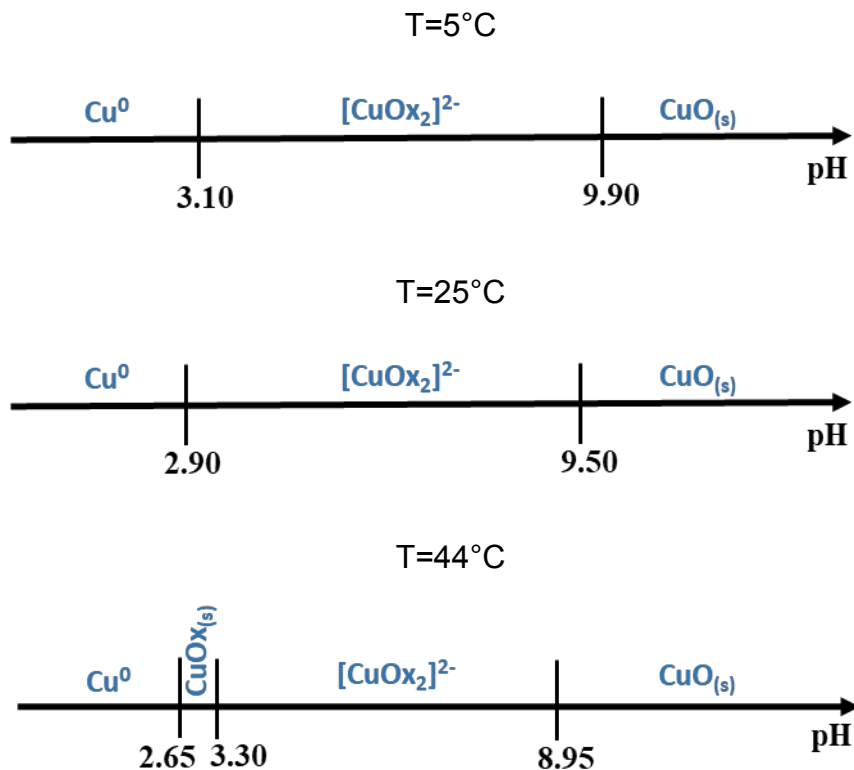


Figura 42. DUPE's para el polisistema del $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - e^-$ a diferente valor de temperatura, fuerza iónica igual a 0mol/L , $pL'=1$, $C_0 = 0.001\text{mol/L}$ y $pe=1$.

En la Figura 42 se observa que la influencia de la temperatura sobre la especiación química es indudable, pues incluso a 44°C aparece una especie adicional (el $\text{CuOx}_{(s)}$) entre las especies predominantes a temperatura ambiente. Resulta interesante el hecho de que a un pe impuesto sólo basta con modificar los niveles de acidez para propiciar la transferencia de electrones y estabilizar a una especie en particular ya sea en disolución o como fase condensada.

Finalmente se evalúa el efecto de la fuerza iónica, con los respectivos diagramas unidimensionales de predominio de estados.

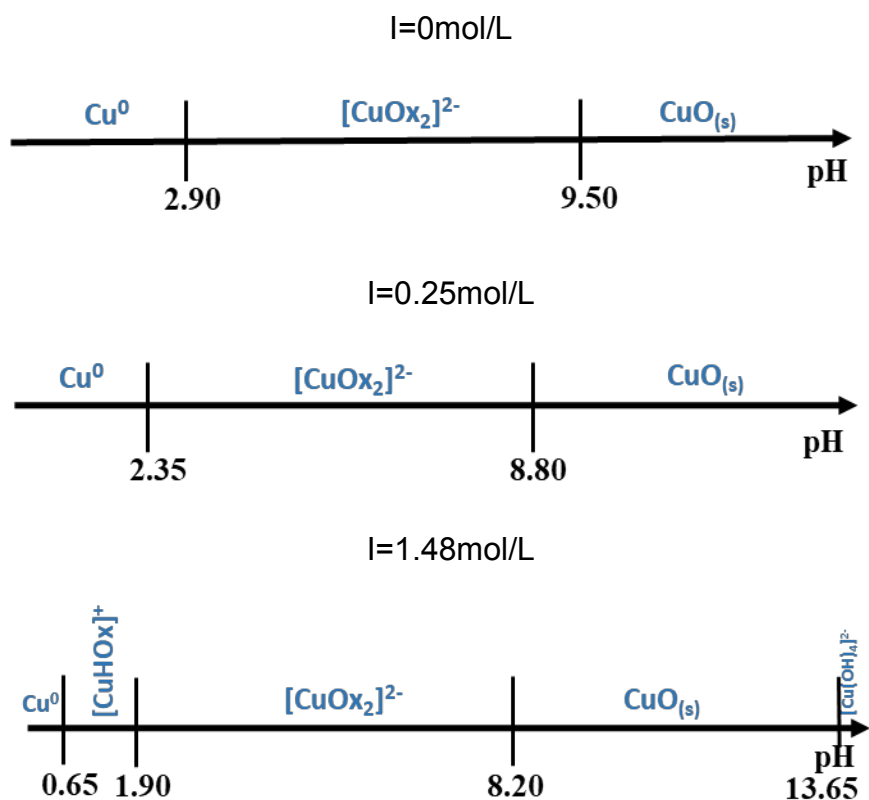


Figura 43. DUPE's para el polisistema del $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - e^-$ a diferente valor de temperatura, fuerza iónica igual a 0 mol/L , $pL'=1$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $p_e=1$.

En la Figura 43 la fuerza iónica desplaza considerablemente los equilibrios modificando los intervalos de predominio en la escala de pH. Incluso la influencia puede ser tan alta que pueden aparecer especies químicas predominantes que en otras condiciones figuran escasamente en la escala de pH, como es el caso del complejo ternario $[\text{CuHOx}]^+$ que predomina en valores de $0.65 \leq \text{pH} \leq 1.90$ cuando a valores altos de fuerza iónica.

7.5 Especiación química detallada del polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - e^-$

Las fracciones molares distributivas y la variación que presentan bajo algún parámetro de estudio impuesto son el resultado de un balance de materia adecuado sobre una especie química de interés. Un desarrollo importante en el presente trabajo es la construcción de estas funciones pues permiten conocer la especiación las entidades

químicas tanto en disolución como en la fase condensada presentes en el sistema a lo largo de un intervalo concreto de valores de p_e .

$$C_o = \sum_{n=0}^4 [[M(OH)_n]^{2-n}] + \sum_{l=1}^2 [[M(L)_l]^{2-2l}] + [[MHL]^+] + \{MO(s)\} + \{ML(s)\} \\ + \sum_{n=0}^2 [[M(OH)_n]^{1-n}] + \{MO_{0.5}(s)\} + \{M^o(s)\} \quad (160)$$

El balance de materia anterior considera a todas las formas posibles en que el metal puede especiarse y que eventualmente permiten obtener los coeficientes de especiación respectivos que ilustran a las especies predominantes de acuerdo con las condiciones de amortiguamiento múltiple.

Al realizar el álgebra correspondiente se definen los siguientes términos que son función exclusivamente del p_e , toda vez que se ha fijado un respectivo valor de pH y pL' .

$$(\bar{\alpha}_{M(e)})^{-1} = \varphi_{htM(e)} = \varphi_{htr_0} \quad (161)$$

La deducción detallada se puede encontrar mediante el siguiente código QR. Éste redirige a un documento en formato PDF en el que se puede dar seguimiento al álgebra correspondiente.



Figura 44. Código QR vinculado a la deducción algebraica detallada de los coeficientes de especiación en medio heterogéneo útil para reproducir los resultados de los gráficos subsiguientes incluyendo sistemas redox.

Los gráficos de las respectivas fracciones molares distributivas redox se ilustran a continuación,

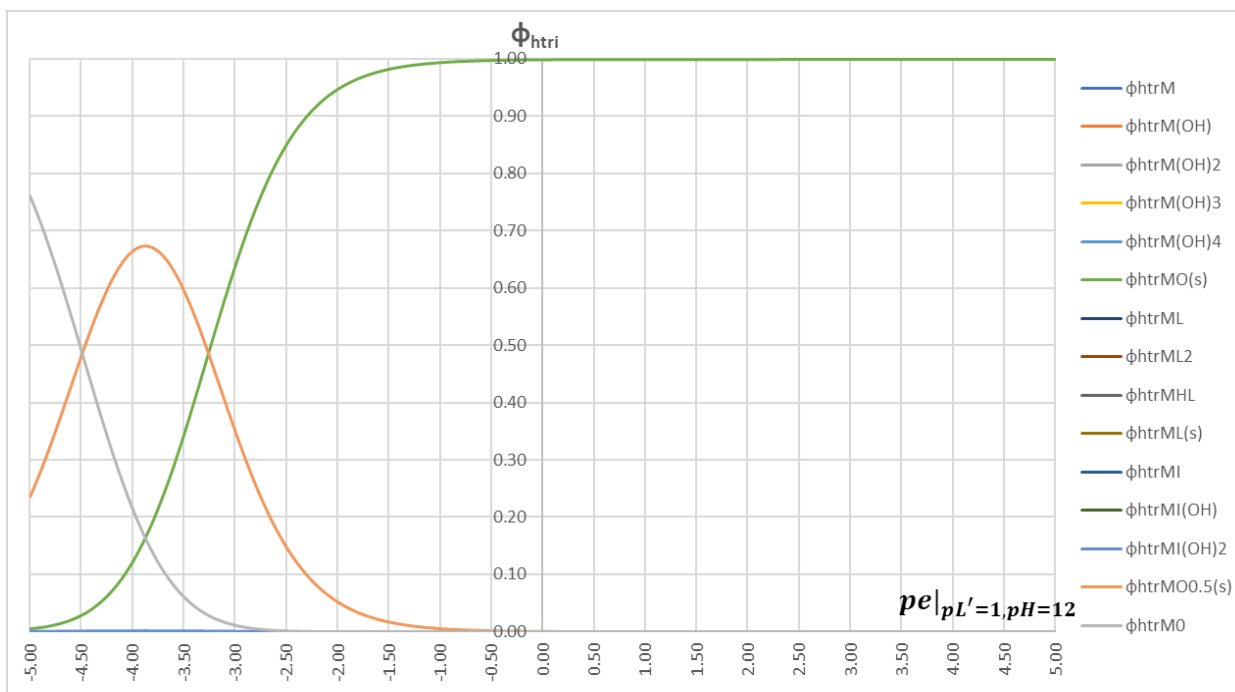


Figura 45. Diagrama de fracciones molares distributivas redox para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - \text{e}^-$ a $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 1.48\text{mol/L}$, $pL'=1.0$, $C_0 = 0.001\text{mol/L}$ y $\text{pH}=12.0$.

El diagrama anterior describe un sistema redox multicomponente donde la especie metálica reducida (el polidonador) se encuentra condensada. Para este ejemplo se presume que esto ocurre sobre una superficie prístina de un metal inerte, como el platino. El Cu^0 puede formarse y disolverse completamente ante barridos de potencial (en este diagrama, presentado en términos de pe) en ambas direcciones, catódica o anódica.

Las concentraciones molares efectivas, como resultado de la variación de los respectivos coeficientes de especiación, se ilustran claramente en diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas como el de la Figura 46.

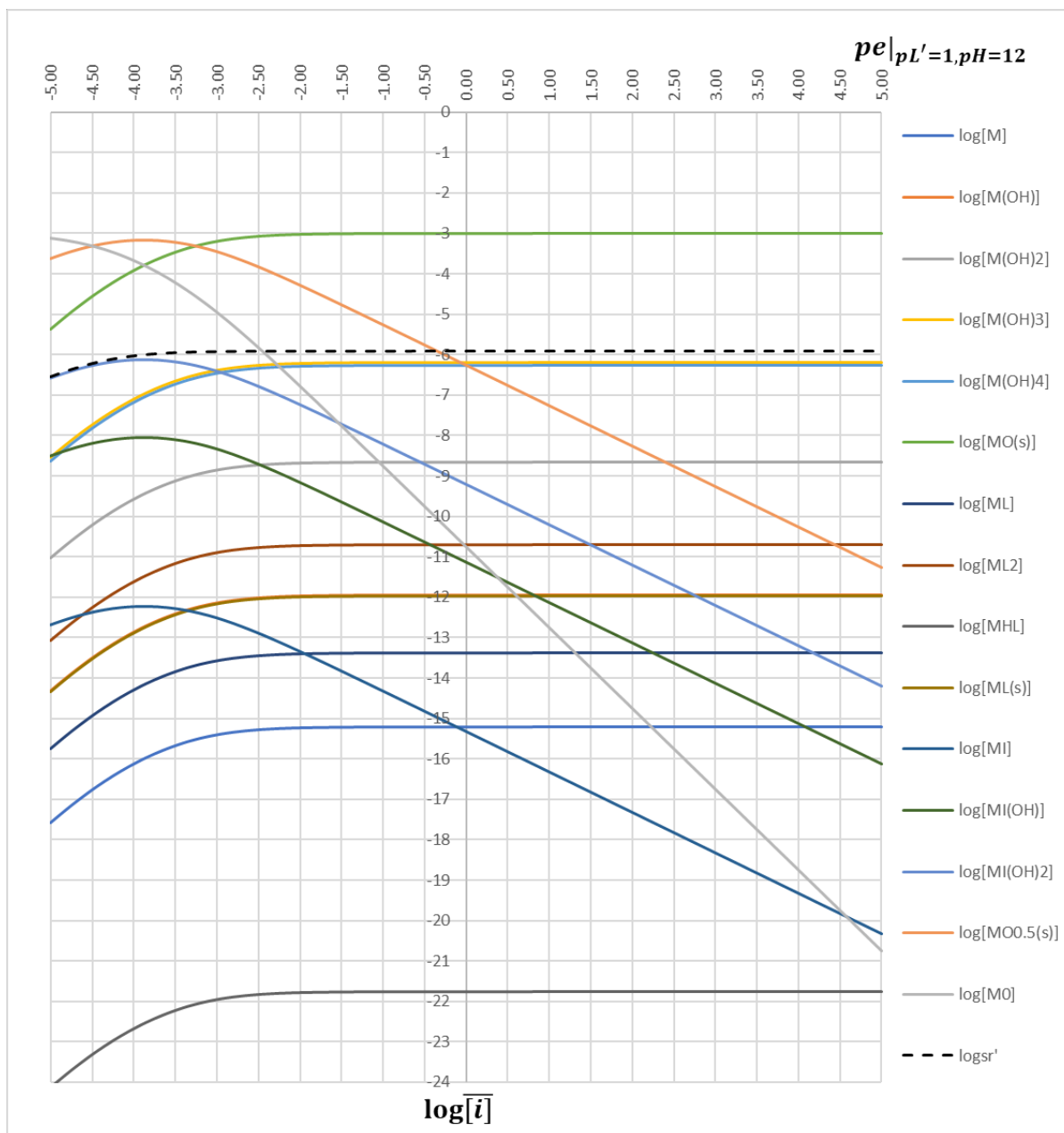


Figura 46. Diagrama de concentraciones molares efectivas redox para el polisistema $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-$ a $T = 25^\circ C$, $I = 1.48 mol/L$, $pL' = 1.0$, $C_0 = 0.001 mol/L$ y $pH = 12.0$.

La figura 46 ilustra el comportamiento de todas las familias de los diversos estados de oxidación de las especies de cobre en donde se destaca el paralelismo de las funciones para un mismo estado de oxidación. Si bien en la parte superior es claro el predominio de las fases condensadas, el diagrama permite visualizar el predominio de especies en la fase homogénea, así como de la especie soluble que se encuentra en mayor concentración.

7.5.1 Variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica

Para evaluar el efecto de las condiciones de operación refiriéndose a la temperatura y fuerza iónica del medio de reacción se presentan los diagramas de solubilidad redox en donde se recupera el coeficiente de especiación homogéneo que es empleado en la ecuación (162) (en analogía de la referencia [25]). Este tratamiento permite ilustrar la cuantitatividad del cobre en fase condensada sea cual sea la familia de oxidación a la que pertenezca mediante la siguiente función (117)

$$\log s_r'' = \log C_o + \log \left(\frac{\varphi_{htM(e)}}{\varphi_{hM(e)}} \right) \quad (162)$$

A diferentes temperaturas se obtiene lo siguiente,

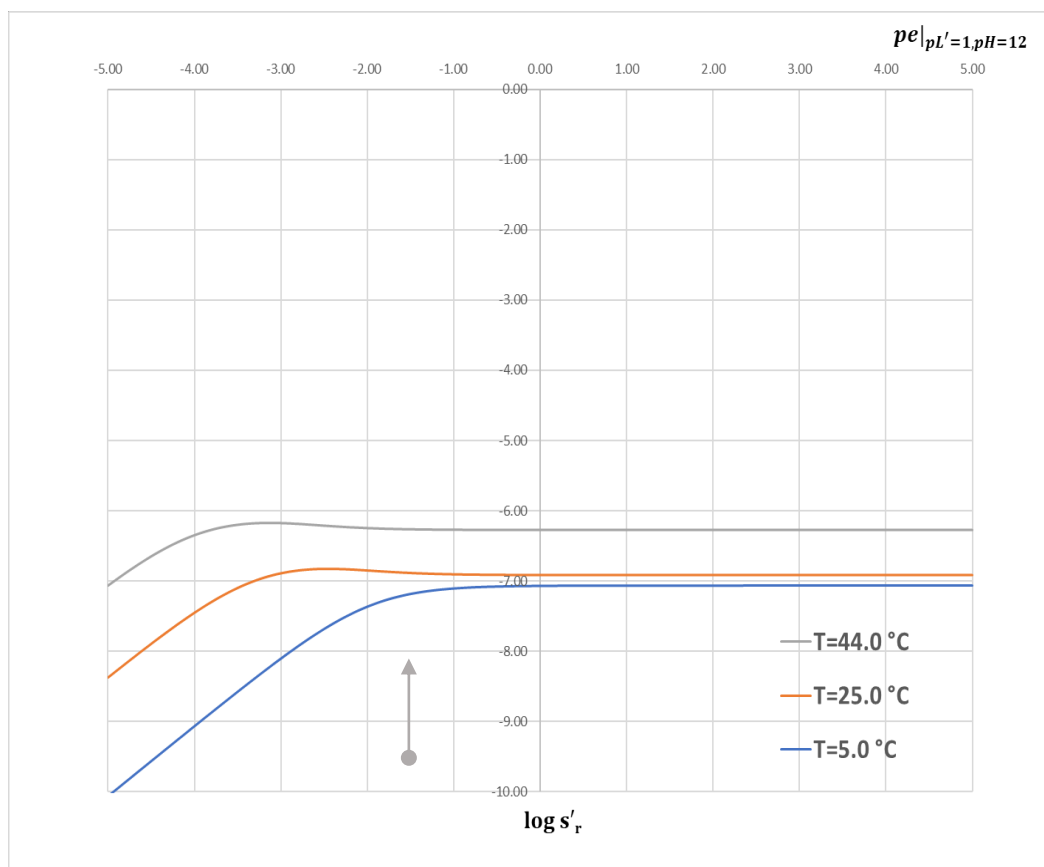


Figura 47. Diagrama de solubilidad redox para el polisistema $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-$ a diferentes valores de temperatura, $I = 0 \text{ mol/L}$, $pL' = 1.0$, $C_0 = 0.001 \text{ mol/L}$ y $pH = 12.0$. Las flechas en color gris indican la dirección del incremento de temperatura.

La tendencia en la Figura 47 indica que a mayor temperatura las especies solubles incrementan su concentración y como consecuencia se ve favorecida la solubilidad de

los óxidos y la generación de más especies iónicas en el medio, incrementando así la presencia de las especies oxidadas de cobre en sus diversas familias respectivas a cada estado de oxidación.

Lo anterior puede ilustrarse mediante los valores del porcentaje de cuantitatividad de metal presente en una fase condensada.

Tabla 19. Porcentajes de cuantitatividad de la cantidad de metal presente en las fases condensadas a $p_e = -5$ en la Figura 47.

| Temperatura (°C) | Porcentaje de cuantitatividad %q |
|---------------------|-------------------------------------|
| 5 | 99.999992% |
| 25 | 99.999573% |
| 44 | 99.991290% |

Aunque prácticamente todo el cobre se encuentra en forma de fase condensada, la temperatura muestra tener un efecto sutil sobre la cuantitatividad del sistema. En un caso hipotético en donde la temperatura fuese mayor a 44°C las especies solubles aumentan su presencia en el sistema pues se ven favorecidas energéticamente.

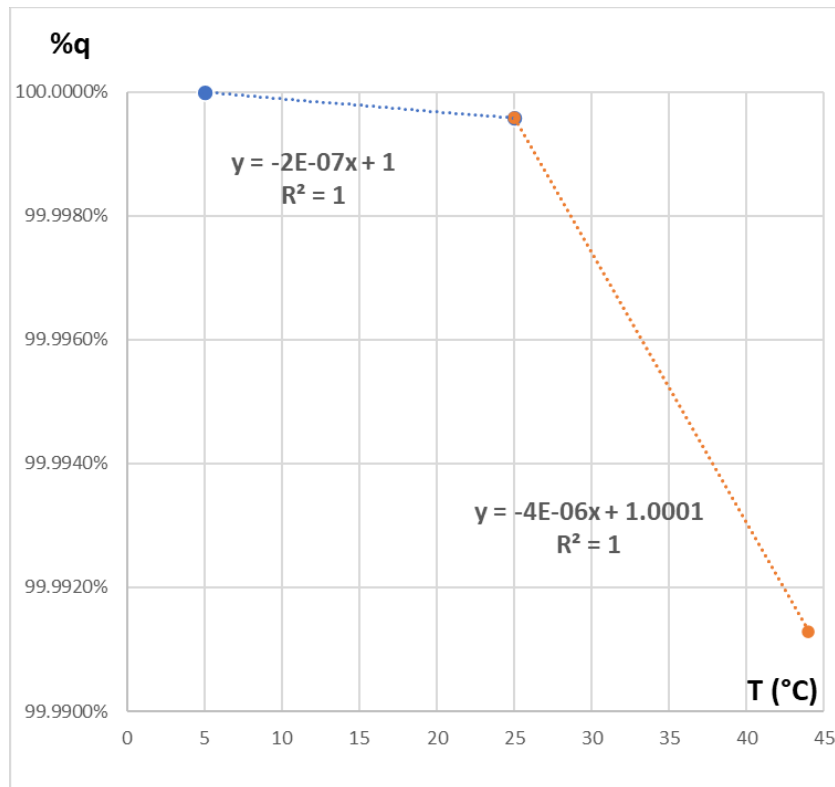


Figura 48. Gráfico de las regresiones aplicadas en dos intervalos con ruptura en $T = 25^\circ\text{C}$ sobre los valores obtenidos en la Tabla 19 sobre el efecto de la temperatura en el porcentaje de cuantitatividad de las especies químicas de cobre en fase condensada.

Se realizaron dos regresiones lineales debido a el comportamiento abrupto de los valores calculados en la Tabla 19, el decaimiento notorio de la pendiente en el segundo intervalo permite visualizar que al incrementar la temperatura comienzan a tener presencia las especies solubles en el sistema.

Ahora se procede a mostrar el efecto de la fuerza iónica.

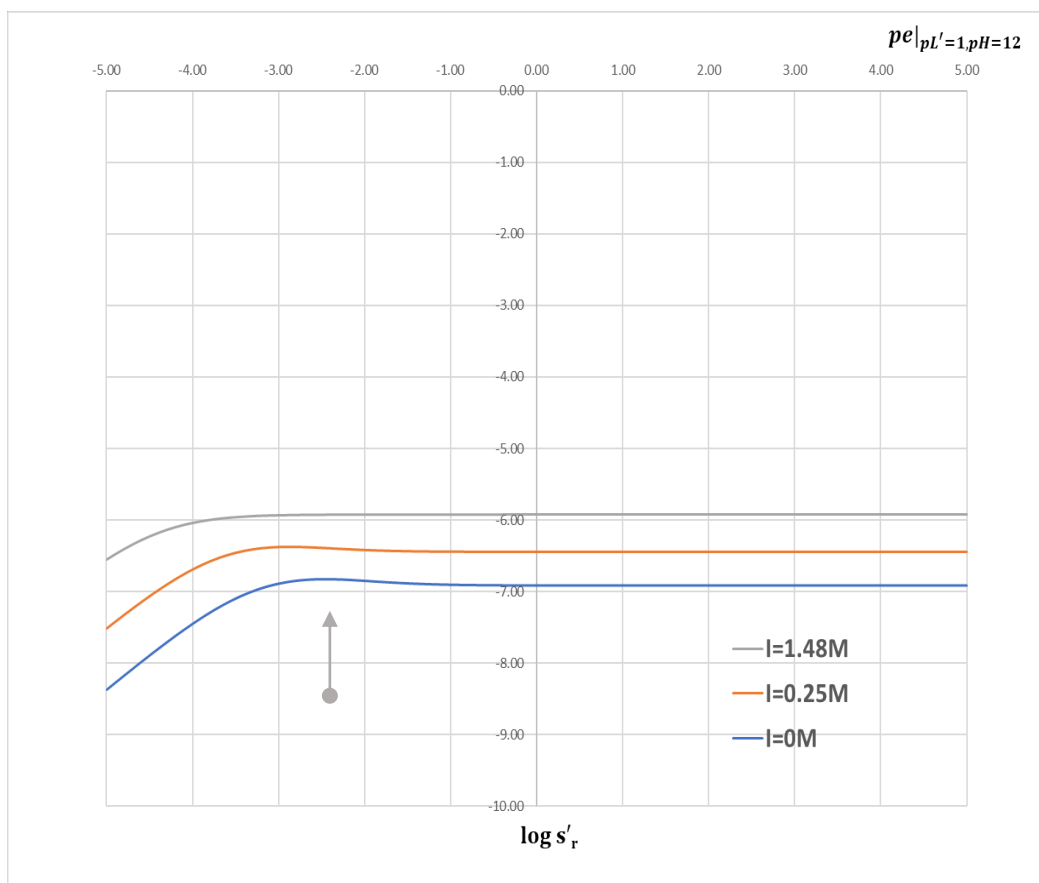


Figura 49. Diagrama de solubilidad redox para el polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Ox}^{2-} - e^-$ a diferentes valores de fuerza iónica, $T = 25^\circ\text{C}$, $pL'=1.0$, $C_0 = 0.001\text{mol/L}$ y $\text{pH}=12.0$. Las flechas en color gris indican la dirección del incremento de la fuerza iónica.

La tendencia en la Figura 49 indica que al incrementar la fuerza iónica del medio se favorece la generación de más especies iónicas por efecto de la solvatación. En ese aspecto las familias de especies químicas del metal perteneciente a los diferentes posibles estados de oxidación del metal tienen mayor presencia y, en consecuencia, resulta un incremento sobre la curva de solubilidad redox. Esto es mayormente visible con los porcentajes de cuantitatividad del metal en una fase condensada.

Tabla 20. Porcentajes de cuantitatividad de la cantidad de metal presente en las fases condensadas a un $pe = -5$ en la Figura 49.

| Fuerza iónica (mol/L) | Porcentaje de cuantitatividad %q |
|-----------------------|----------------------------------|
| 0 | 99.999573% |
| 0.25 | 99.996910% |
| 1.48 | 99.972458% |

La Tabla 20 ilustra la disminución en el porcentaje de cuantitatividad al incrementar la fuerza iónica debido a que la abundancia de iones favorece la generación de las especies solubles pertenecientes a las familias oxidadas del metal enriqueciendo de esta manera el aumento de la ionicidad del medio.

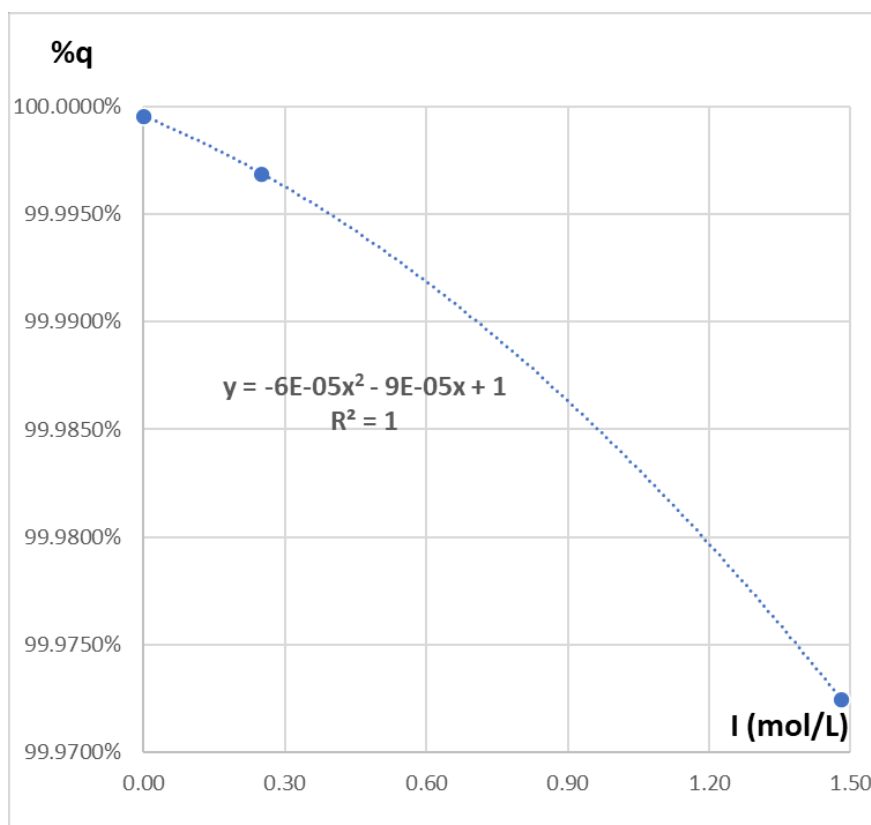


Figura 50. Gráfico de la regresión aplicada sobre los valores obtenidos en la Tabla 20 sobre el efecto de la fuerza iónica en el porcentaje de cuantitatividad de las especies químicas de cobre en fase condensada.

En la Figura 50 se puede visualizar una función polinomial de grado 2 con la cual se puede predecir el porcentaje de cuantitatividad de las especies de cobre en fase condensada en el sistema como efecto de los cambios en la ionicidad del medio.

El trabajo realizado permite constatar de manera teórica la importancia e influencia de las condiciones operatorias sobre un sistema químico, lo cual conlleva a diferentes situaciones de reactividad y especiación química lo cual establece un cambio de paradigma en la forma de visualizar el equilibrio químico en múltiples áreas desde la docencia universitaria hasta la aplicación tecnológica.

Conclusiones

Los resultados permiten sostener la validez de la hipótesis. Las Tablas 17 y 18 ilustran cuán importante es la variación de las condiciones de temperatura y fuerza iónica sobre la cuantitatividad de precipitación sobre la escala de pH.

Los DPE del tipo pL' vs. pH, así como los diagramas de Pourbaix, indican claramente la modificación sobre la especiación química al construir los respectivos diagramas a una temperatura y fuerza iónica específica.

Los DUPE ilustran de manera precisa el desplazamiento de los cortes de especiación, así como la aparición de nuevas especies predominantes favorecidas por los valores de temperatura y fuerza iónica específicos.

La construcción de los coeficientes de especiación en función del pe ilustran el comportamiento químico al equilibrio de un sistema redox en donde se puede visualizar la existencia y evolución de todas las especies químicas asociadas a una entidad en particular y las condiciones de amortiguamiento múltiple aplicadas.

Así mismo, la especiación química completa que se calcula por medio de las fracciones molares distributivas en función del pe , muestra, a través de los diagramas, el efecto de los diversos valores de temperatura y fuerza iónica aplicados al medio de reacción.

Por lo anterior, el trabajo permite avalar contundentemente la hipótesis y establecer una metodología de análisis para visualizar las diferencias sutiles resultantes de la modificación de las condiciones específicas de operación en un sistema químico reaccionante en disolución acuosa.

Perspectivas

El presente trabajo tuvo como resultado importante el desarrollo de funciones matemáticas que permiten visualizar de manera completa y detallada la especiación química completa de un sistema químico que puede ser corroborado mediante técnicas experimentales apropiadas lo cual permita redondear el modelo propuesto.

Al mismo tiempo se puede evaluar la efectividad de los métodos aplicados para estimar radios iónicos los cuales pueden tener aplicabilidad para otras áreas donde se utilicen especies iónicas en disolución.

Finalmente se están sentando las bases que permitan desarrollar material que pueda ser aplicado a futuro en el intentó de modificar el enfoque del equilibrio químico en la docencia universitaria que tenga repercusiones en diversas áreas, desde la enseñanza hasta la aplicación en innovación tecnológica.

Referencias

- [1] Brown, P. & Ekberg, C. (2016). *Hydrolysis of Metal Ions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Ziemniak, S.E., Jones, M.E. & Combs, K.E.S. Copper(II) oxide solubility behavior in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. *J Solution Chem* 21, 179–200 (1992). <https://doi.org/10.1007/BF00647007>
- [3] Ball, J & Nordstrom, D. (1991). *USER'S MANUAL FOR WATEQ4F, WITH REVISED THERMODYNAMIC DATA BASE AND TEST CASES FOR CALCULATING SPECIATION OF MAJOR, TRACE, AND REDOX ELEMENTS IN NATURAL WATERS*. Menlo Park, California: U.S. Geological Survey.
- [4] Perrin, D. D. (1960). 641. The hydrolysis of copper(II) ion. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3189. Doi:10.1039/jr9600003189
- [5] Blokhra, R. L., Sehgal, Y. P., & Kuthiala, V. K. (1976). Thermodynamic properties of solutions of copper sulphate diethyleneglycol and in aqueous diethyleneglycol. *Electrochimica Acta*, 21(11), 1079–1083. Doi:10.1016/0013-4686(76)85089-x
- [6] Paulson, A.J. and Kester, D.R. (1980) Copper(II) hydrolysis in aqueous solution. *J. Solution Chem.*, 9, 269–277.
- [7] Martell, A. and Smith, R. (1976). *CRITICAL STABILITY CONSTANTS Volume 4: Inorganic Complexes*, Department of Chemistry College of Science Texas A & M University College Station, Texas.
- [8] Martell, A. and Smith, R. (1977). *CRITICAL STABILITY CONSTANTS Volume 3: Other Organic Ligands*, Department of Chemistry College of Science Texas A & M University College Station, Texas.
- [9] Alexander V. Levanov, Oksana Ya. Isaikina & Valery V. Lunin (2020): Solubility product and thermodynamic functions of copper (II) oxalate, *Chemical Engineering Communications*, DOI: 10.1080/00986445.2020.1780215

[10] Heather A.G. Stern, Donald R. Sadoway, Jefferson W. Teste (2011): Copper sulfate reference electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.05.014

[11] Donald D. Wagman, et al, (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data. National Bureau of Standards Washington, DC 20234.

[12] Jaakko I. Partanen · Pekka M. Juusola · Arthur K. Covington. Re-evaluation of the First and Second Stoichiometric Dissociation Constants of Oxalic Acid at Temperatures from 0 to 60 °C in Aqueous Oxalate Buffer Solutions with or without Sodium or Potassium Chloride. J Solution Chem (2009) 38: 1385–1416 DOI 10.1007/s10953-009-9443-y

[13] Rojas-Hernández, A., Ramírez-Silva, M. T. & González, I. (1993). Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species: Part I. Systems with mixed complexes. Analytica Chimica Acta, 278, 321–333.

[14] Helgeson, H. C., & Kirkham, D. H. (1974). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; II, Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. American Journal of Science, 274(10), 1199–1261. doi:10.2475/ajs.274.10.1199

[15] Palmer, (2001). Solubility of Crystalline Cu₂O in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH, J. Solution Chem 40. 1067-1093.

[16] Castellan, (1998). Físicoquímica, SEGUNDA EDICION EN ESPAÑOL. Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V.

[17] Buchner Richard, et al, (2003). Hydration and Ion Pairing in Aqueous Sodium Oxalate Solutions. J. Phys. Chem. 1439-4235.

[18] Powell, *et al*, CHEMICAL SPECIATION OF ENVIRONMENTALLY SIGNIFICANT METALS WITH INORGANIC LIGANDS PART 2: THE Cu²⁺-OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, AND PO₄³⁻ SYSTEMS. Pure Appl. Chem., Vol. 79, No. 5, pp. 895–950, 2007. doi:10.1351/pac200779050895.

[19] Krestovnikov (1980). Termodinámica Química, Editorial Mir, Moscú

[20] Jenkins, (1979). Reappraisal of Thermochemical Radii for Complex Ions, Department of Chemistry and Molecular Sciences University of Warwick I I Coventry CV47AL. Warwickshire, U.K.

[21] S/A. (2021). Radio clásico del electrón. Consultado en https://www.eswiki.org/wiki/Radio_cl%C3%A1sico_del_electr%C3%B3n# el 14 de enero de 2022.

- [22] Marcus, Y. (1988). Ionic Radii in Aqueous Solutions, Department of Inorganic and Analytical Chemistry. The Hebrew University of Jerusalem, 91904 Jerusalem, Israel. Chem. Rev. 1988. 88. 1475-1498
- [23] Millero, (1980). International one-atmosphere equation of state of seawater. Deep Sea Research, Vol. 28A, No.6. pp. 625 to 629, 1981. Printed in Great Britain.
- [24] NOM-008-SCFI-2002, NORMA OFICIAL MEXICANA, SISTEMA GENERAL DE UNIDADES DE MEDIDA. Diario Oficial de la Federación, México, D.F., a 24 de octubre de 2002.
- [25] A. García-Mendoza, J.C. Aguilar-Cordero, Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction, and evaluation of true $\text{Ag(s)}/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids, Electrochim. Acta. 302 (2019) 344–351. doi: 10.1016/j.electacta.2019.02.029.
- [26] Catenaccio, A., Daruich, Y., & Magallanes, C. (2003). Temperature dependence of the permittivity of water. Chemical Physics Letters, 367(5-6), 669–671. doi:10.1016/s0009-2614(02)01735-9
- [27] A.V. Bandura, L.S. N, The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, Journal of Physical and Chemical Reference Data. 35 (2006) 15-30. <https://doi.org/10.1063/1.1928231>.
- [28] A. Baeza-Reyes, A. García-Mendoza, Química Analítica I-II-III Reacciones químicas en solución y en las interfases en condiciones de amortiguamiento múltiple. Cálculos algebraicos y gráficos. Principios y Operaciones Analíticas, (2021). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [29] S.R. Massel, Internal Gravity Waves in the Shallow Seas, Springer, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18908-6>.
- [30] L. G. Sillén, Redox diagrams, Journal of Chemical Education. 29 (1952) 600-608.
- [31] F. Scholz, Wilhelm Ostwald's role in the genesis and evolution of the Nernst equation, Journal of Solid State Electrochemistry. 21 (2017) 1847-1859.
- [32] J. Kovac, Using the Logarithmic Concentration Diagram, Log C, To Teach Acid-Base Equilibrium, Journal of Chemical Education. 89 (2012) 905-909.
- [33] P.A. Nikolaychuk, The Third Dimension in Pourbaix Diagrams: a Further Extension, Journal of Chemical Education. 91 (2014) 763-765.
- [34] R de Levie, Ratio Diagrams. A simple representation of complicated equilibria., Journal of Chemical Education. 47 (1970) 187-192.