



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DEL MODELO DE ESPECIES Y
EQUILIBRIOS QUÍMICOS GENERALIZADOS EN LA
RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS ARQUETIPO PARA
EL ESTUDIO, A NIVEL LICENCIATURA, DE LA
QUÍMICA ANALÍTICA Y LA ELECTROQUÍMICA**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

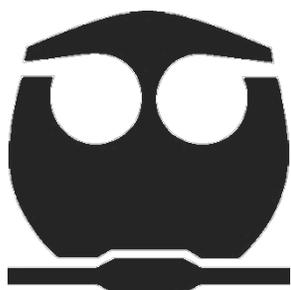
HÉCTOR DANIEL RINCÓN VERDUZCO

ASESOR DE TESIS

DR. ARTURO DE JESUS GARCÍA MENDOZA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2022





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

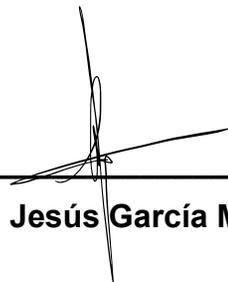
PRESIDENTE: **Profesor: Baeza Reyes José Alejandro**
VOCAL: **Profesor: García Mendoza Arturo de Jesús**
SECRETARIO: **Profesor: De Santiago Zarate Adrián**
1° SUPLENTE: **Profesor: Gama González Silvia Citlalli**
2° SUPLENTE: **Profesor: Domínguez Romero Allan Noé**

SITIO DONDE SE REALIZO LA TESIS:

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.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE203522. Responsable del programa, Dr. Arturo de Jesús García Mendoza.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

SUSTENTANTE:



Héctor Daniel Rincón Verduzco

Símbolos, Abreviaturas y Acrónimos

En el presente trabajo las unidades que se trabajaron tanto para concentraciones molares efectivas, como para volúmenes se encuentran basadas en el Sistema Internacional de Unidades.

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidades</i>
α_i	Coeficiente de especiación homogéneo de la i -ésima especie.	Adimensional
ϕ_i	Fracción molar distributiva.	Adimensional
m	Pendiente de la regresión lineal.	Dependiendo de los datos utilizados en la regresión lineal
b	Ordenada al origen de la regresión lineal.	Dependiendo de los datos utilizados en la regresión lineal
C_i	Concentración analítica de la i -ésima especie en disolución.	mol L^{-1}
F_i	Formalidad de la especie química i utilizada para preparar la disolución.	mol L^{-1}
$[i]$	Concentración molar efectiva de la especie química i en fase acuosa.	mol L^{-1}
$[\bar{i}]$	Concentración molar efectiva de la especie química i en fase orgánica.	mol L^{-1}
$\{i\}$	Concentración de la especie química i que no se encuentra en fase acuosa. Se expresa como la cantidad de sustancia de i sobre el volumen de la fase acuosa.	mol L^{-1}
$[i]_T$	Concentración molar efectiva total de la especie química i en fase acuosa.	mol L^{-1}

I	Fuerza iónica del medio de reacción.	mol L^{-1}
ϕ'_i	Fracción molar distributiva condicional.	mol L^{-1}
$[i']$	Concentración molar efectiva condicional de la especie química i en fase acuosa.	mol L^{-1}
$\beta_i^{M L}$	Constante de formación global del polirreceptor M con i ligantes L asociados.	Adimensional
$\beta'_i^{M L}$	Constante de formación global condicional del polirreceptor M con i ligantes L asociados.	Adimensional
$K_i^{M L}$	Constante de formación sucesiva de la especie M con i ligantes L asociados.	Adimensional
$K'_i^{M L}$	Constante de formación condicional sucesiva de la especie M con i ligantes L asociados.	Adimensional
$\beta_{i,i,i}^{M L H}$	Constante de formación global de complejos ternarios. El polirreceptor M se asocia con L y H.	Adimensional
K°	Constante termodinámica de equilibrio.	Adimensional
K_{reac}	Constante de reacción.	Adimensional
$\log K_{reac}$	Logaritmo de la constante de reacción.	Adimensional
$\log[i]$	Logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie química i en fase acuosa.	Adimensional
$\log \beta_i^{M L}$	Logaritmo de la constante de formación global del polirreceptor M con i ligantes L asociados.	Adimensional
p	Operador matemático equivalente al $-\log i$.	Adimensional
s°	Solubilidad intrínseca.	mol L^{-1}
s	Solubilidad molar.	mol L^{-1}
s'	Solubilidad molar condicional.	mol L^{-1}
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad.	mol L^{-1}
K_w	Constante de autoionización del agua.	Adimensional
K_a	Constante de acidez.	Adimensional
pK_a	Menos logaritmo de la constante de acidez.	Adimensional
K_b	Constante de basicidad.	Adimensional
pK_b	Menos logaritmo de la constante de basicidad.	Adimensional
K_d	Constante de disociación.	Adimensional
pK_d	Menos logaritmo de la constante de disociación.	Adimensional

K_{dis}	Constante de dismutación.	Adimensional
f	Parámetro adimensional de operación analítica.	Adimensional
v_i	Volumen de la especie química i en disolución acuosa.	mL / L
v_{org}	Volumen de la fase orgánica.	mL / L
v_{ac}	Volumen de la fase acuosa.	mL / L
pe	Menos logaritmo de la concentración molar efectiva del electrón ($-\log[e]$).	Adimensional
ΔE	Potencial de celda.	Volts
ΔE°	Potencial estándar de un par rédox.	Volts
n	Número de electrones intercambiados en una reacción.	Adimensional
\in	Expresión matemática utilizada en teoría de conjuntos para denotar "pertenece a".	Adimensional
\mathbb{N}	Conjunto de los número naturales.	Adimensional
\cap	En teoría de conjuntos, significa la intersección de dos conjuntos	Adimensional
n_{ag}	Numero de mol agregado.	mol
n_0	Numero de mol inicial.	mol

<i>Acrónimo</i>	<i>Significado en inglés</i>	<i>Significado en español</i>
EDTA	ethylenediamine tetraacetic acid	Ácido Etilendiamino Tetracético

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado en español</i>
DUZP	Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio.
DUPE	Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados.
a.p.e	Antes del punto de equivalencia.
p.e.	Punto de equivalencia.
d.p.e	Después del punto de equivalencia .
c.b.p	Cuanto baste para.

Índice

Símbolos, Abreviaturas y Acrónimos	II
Índice	V
Lista de Figuras	X
Lista de Tablas	XIII
Agradecimientos	XV
Resumen	XVI
Capítulo 1.- Introducción	1
1.1 Objetivos Generales.....	2
1.2 Objetivos Particulares.....	2
1.3 Hipótesis.....	2
Capítulo 2.- Problema 1-A “EDTA con H ⁺ ”	3
2.2 Resolución de Problema 1-A. “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido – base.”.....	4
2.3 Construcción del Diagrama de Fracciones Molares Efectivas.....	6
2.4 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos, de las concentraciones molares efectivas.....	12
2.5 Método algebraico para determinar el valor exacto de pH. Función apuntador.	15
2.6 Determinación del pH de equilibrio por método de equilibrio representativo	17
2.7 Resolución resumida de Problema 1-A. “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido – base.”	19
3.1 Planteamiento del Problema 1-B:	25
3.2 Parte I.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, omitiendo la influencia de los niveles de acidez.”	25
3.2.2 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas.....	32
3.2.3 Método algebraico para determinar el valor exacto de pNH ₃ . Función apuntador....	34
3.3 Parte 2.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, ácido – base colateral.”	37
3.3.1 Planteamiento del problema 1-B Parte 2:	37
3.3.2 Resolución problema 1-B parte 2:.....	37
3.3.3 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos, de las concentraciones molares efectivas.....	42
3.3.4 Método algebraico para determinar el valor exacto de pH. Función apuntador.	43

3.4 Resolución resumida Problema 1-B	47
3.4.1 Parte 1.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, omitiendo la influencia de los niveles de acidez.”	47
3.4.3 Parte 2.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, ácido – base colateral.”	49
Capítulo 4.- Problema 2-C “Fe con Hidróxidos-EDTA”	52
4.1 Planteamiento del problema 2-C:	57
4.1.1 Parte I.- “Condicionabilidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral”	57
4.2 Resolución:	57
4.3 Caso del Fe²⁺	57
4.3.1 Construcción del Diagrama log β₁=f(pH) por recorte del polinomio caso Fe²⁺	65
4.3.2 Método de Recorte del Polinomio caso Fe²⁺	68
4.4 Caso Fe³⁺	75
4.4.1 Construcción polinomio log β₁=f(pH)	75
4.4.2 Caso de la formación global del [FeHY]	76
4.4.3 Caso de la formación global del [FeOHY]²⁻	76
4.4.5 Construcción del Diagrama log β₁=f(pH) por método de recorte del polinomio	83
4.4.6 Método Recorte del Polinomio caso Fe³⁺	87
4.6 Parte 2. “Condicionabilidad química en medio homogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral”	96
4.6.1 Planteamiento del problema:	96
4.6.2 Resolución Problema 2-C Parte 2:	96
4.6.3 Caso 1.- Sistema Fe³⁺/Fe²⁺:	96
4.6.4 Caso 2.- Sistema Fe²⁺/Fe⁰:	102
4.6.6 Construcción del Diagrama de Pourbaix, $p_e = f(pH)$ o $\Delta E = f(pH)$, por zonas de predominio.	105
4.6.6.1 Caso de Fe³⁺/Fe²⁺	105
Caso de Fe²⁺/Fe⁰	107
4.6.6.2 Construcción del Diagrama por zonas de predominio, por el método de Reacción Representativa.	108
4.6.6.4 Caso Fe²⁺/Fe⁰	116
4.7 Resolución resumida de Problema 2-C	122
4.7.1 Parte 1 “Condicionabilidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral”	122
4.7.3 Parte 2. “Condicionabilidad química en medio homogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral”	126
4.8 Ejercicio Propuesto:	132

4.8.1 Parte 1 “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral-precipitación colateral”	132
4.9 Problema 2-C. Parte 3.-Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral. Valoración volumétrica en medio de amortiguado.	135
4.9.1 Planteamiento del Problema:	135
4.9.3 Caso Fe^{3+}	136
4.9.4 Caso Fe^{2+}	143
4.9.6 Caso mezcla de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	150
4.9.7 Caso 1 $\text{pH}_{\text{impuesto}}: 1.5$	154
4.9.7.1 <i>Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales</i>	154
4.9.7.2 <i>Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales</i>	155
4.9.7.3 <i>Diagrama acoplado y curva teórica de titulación parámetro operacional f</i>	155
4.9.7.4 Curva Teórica de titulación, polinomio sin segmentación $V_{\text{agregado}}=f(\text{pY}')$	157
4.9.8 Caso 2 $\text{pH}_{\text{impuesto}}: 4.5$	157
4.9.8.3 <i>Diagrama acoplado y curva teórica de titulación. parámetro operacional f</i>	159
4.9.8.4 Diagrama $V_{\text{agregado}}=f(\text{pY}')$ polinomio sin segmentación.....	160
4.9.9 Caso 3 $\text{pH}_{\text{impuesto}}=7.38$	160
4.9.9.1 <i>Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales</i>	161
4.9.9.2 <i>Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales</i>	161
4.9.9.3 <i>Diagrama acoplado y curva teórica de titulación. Parámetro operacional f</i>	162
4.9.9.4 Diagrama $V_{\text{agregado}}=f(\text{pY}')$ polinomio sin segmentación.....	163
4.9.10 Caso 4 $\text{pH}_{\text{impuesto}}: 9$	163
4.9.10.1 <i>Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales</i>	164
4.9.10.2 <i>Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales</i>	164
4.9.10.4 Diagrama $V_{\text{agregado}}=f(\text{pY}')$ polinomio sin segmentación.....	166
Capítulo 5.- Problema 3-A “Calcio con Fosfatos”	167
5.1 Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácidos – base – coordinación colateral.	171
4.1.1 Construcción del diagrama $\log s'=f(\text{pH})$	176
5.1.2 Deducción de las zonas de predominio.	177
4.1.3 Método de recorte del polinomio.	177
4.1.4 Método de reacción representativa.	179
5.2 Parte 2.- Diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ con transición de estados Homogéneo-Heterogéneo.....	183
5.2.1 Planteamiento del problema:	183
5.2.3 Solución:.....	183
5.2.4 Construcción del diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ parte homogénea.....	184

5.2.5 Construcción del diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ parte heterogénea.	187
5.3 Parte 2.- Elaboración de Curva Teórica de Titulación.....	191
5.3.1 Problema 1.- Curva Teórica de titulación en Medio Homogéneo (sin presencia del precipitado).....	191
5.3.2 <i>Deducción de reacción operativa:</i>	191
5.3.3 <i>Construcción de escala de reactividad.</i>	192
5.3.2 Problema 2.- Curva Teórica de titulación en Medio Heterogéneo (con presencia del precipitado).....	198
5.4 Resolución Resumida Problema 3-A, Calcio con Fosfatos.	202
5.5 Ejercicio Propuesto.	207
5.6 Respuestas al ejercicio propuesto.	208
Capítulo 6.- Problema 5-A “Extracción condicional de Oxina”	211
6.1 Parte 1.-Extracción Condicional.....	213
6.1.1 Problema 5-A:.....	213
6.1.2 Solución problema 5-A:	213
6.1.3 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$ por recorte del polinomio.....	217
6.2 Parte 2.- Construcción de los diagramas de $\log[i]= f(\text{pH})$ y $\phi= f(\text{pH})$	219
6.2.1 <i>Construcción de los diagramas de $\log[i]= f(\text{pH})$ y $\phi= f(\text{pH})$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$.</i>	219
6.2.2 Diagrama $\log[i]= f(\text{pH})$	220
6.2.3 Diagrama $\phi= f(\text{pH})$	222
6.3 Resolución resumida del Problema 5-A “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas Distribución-ácido base colateral”	225
Capítulo 7.- Problema 5-B “Extracción de Cationes Metálicos”	228
7.1 <i>Parte I.- Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.</i>	231
7.1.1 Problema:	231
7.2 Protocolo A $p(V_o/V_{ac})=-1$	232
7.2.1 Solución Protocolo A $p(V_o/V_{ac})=-1$:.....	232
7.2.2 Caso Cu^{2+}	232
7.2.3 Caso Fe^{3+}	237
7.2.4 Condiciones operativas Protocolo A	241
7.2.5 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$ por recorte del polinomio.....	245
7.2.6 Construcción del Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$	248
7.2.7 Caso Cu^{2+}	248
7.2.8 Caso Fe^{3+}	254

7.3 Protocolo B $p(V_o/V_{ac})=+1$	259
7.3.1 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ para un $p(V_o/V_{ac})=+1$ $Ox^- - H^+$	262
7.3.2 Construcción del Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ con un $p(V_o/V_{ac})=+1$	265
7.3.3 Caso Cu^{2+}	265
7.3.4 Caso Fe^{3+}	270
7.4 Resolución Resumida Problema 5-B “Extracción de Cationes Metálicos”	277
<i>7.4.1 Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral</i>	277
Conclusiones	288
ANEXOS	290
Anexo A Plan de Estudio QA-I FQ UNAM.....	290
Anexo B Plan de Estudio QA-II FQ UNAM.....	292
Anexo C Plan de Estudio QA-II FQ UNAM.....	294
Anexo D Plan de Estudio 1417 QA-I FES-C UNAM	296
Anexo E Plan de Estudio 1518 QA-II FES-C UNAM.....	298
Anexo F Plan de Estudio 1616 QA-III FES-C UNAM.....	299
Anexo G Plan de Estudio 1425 QA-I FES-C UNAM	300
Anexo H Plan de Estudio 1523 QA-II FES-C UNAM	302
HOJAS DE CALCULO	304
Anexo I Hoja de Cálculo Excel® Problema 1-A.....	306
Anexo J Hoja de Cálculo Excel® Problema 1-B.....	307
Anexo K Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Homogéneo	308
Anexo K Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Heterogéneo.....	309
Anexo L Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Redox Fe^{2+}/Fe^0	310
Anexo M Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Redox Fe^{3+}/Fe^{2+}	311
Anexo N Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Propuesto Fe^{2+}	312
Anexo Ñ Hoja de Cálculo Excel® Problema 2-C Propuesto Fe^{3+}	313
Anexo O Hojas de Cálculo Excel® Problema 2-C Titulaciones	314
Anexo P Hoja de Cálculo Excel® Problema 3-A Ca^{2+}/PO_4^{3-}	320
Anexo Q Hoja de Cálculo Excel® Problema 3-A titulación	321
Anexo R Hoja de Cálculo Excel® Problema 5-A Extracción Oxina	322
Anexo R Hoja de Cálculo Excel® Problema 5905-B Extracción Cu^{2+}/Fe^{3+}	324
Bibliografía Consultada	325

Lista de Figuras

TODAS LAS FIGURAS QUE SE PRESENTAN, SON DE AUTORÍA PROPIA

- Figura 1.-** Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $Y^4-/HY^3-/H_2Y^2-/H_3Y^-/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^{2+}$ considerando su respectiva función molar distributiva para cada especie..... **12**
- Figura 2.-** Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $Y^4-/HY^3-/H_2Y^2-/H_3Y^-/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^{2+}$, considerando que la concentración analítica $C_0=0.1 \text{ mol L}^{-1}$. **14**
- Figura 3.-** Función apuntador $\log|[H^+]_{T-C_{H+}}|=f(pH)$ considerando $C_{Na_4Y} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $F_{HCl} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ **17**
- Figura 4.-** Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $Y^4-/HY^3-/H_2Y^2-/H_3Y^-/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^{2+}$, representando el pH de equilibrio..... **18**
- Figura 5.-** Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ su respectiva función molar distributiva para cada especie..... **32**
- Figura 6.-** Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$, considerando un $C_0= 0.007 \text{ mol L}^{-1}$... **33**
- Figura 7.-** Función apuntador $\log|[NH_3]_{T-C_{NH_3}}|=f(pNH_3)$ en el intervalo $0 \leq pNH_3 \leq 10$ considerando $C_0=0.007 \text{ mol L}^{-1}$ y $[NH_3]_{T}=2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ **36**
- Figura 8.-** Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ considerando las propiedades ácido – base del ligante NH_3 **41**
- Figura 9.-** diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$, considerando la concentración analítica $C_0=0.007 \text{ mol L}^{-1}$ **43**
- Figura 10.-** función apuntador $\log|[NH_3]_{T-C_{NH_3}}|=f(pH)$ en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$ considerando $C_0=0.007 \text{ mol L}^{-1}$ y $[NH_3]_{T}=2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ **46**
- Figura 11.-** Diagrama de $\log \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 (Línea continua trazo por polinomio completo, línea discontinua trazo en papel por zonas de predominio)..... **74**
- Figura 12.-** Diagrama de $\log \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14. **94**
- Figura 13.-** Diagrama de $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$ y $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$ y $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14. **95**
- Figura 14.-** Diagrama de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido. **115**
- Figura 15.-** Diagrama de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el par redox Fe^{3+}/Fe^0 , considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido. **120**
- Figura 16.-** Diagramas de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido. **121**
- Figura 17.-** Diagrama de $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$ y $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$, y $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando la existencia de las especies insolubles, en un intervalo de pH de 0 a 14. **133**

Figura 18.- Diagramas de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$, incluyendo a las especies insolubles, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.	134
Figura 19.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	139
Figura 20.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	139
Figura 21.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	141
Figura 22.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	141
Figura 23.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	143
Figura 24.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	145
Figura 25.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	146
Figura 26.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	147
Figura 27.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	148
Figura 28.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	149
Figura 29.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, con un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	154
Figura 30.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	155
Figura 31.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	155
Figura 32.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	156
Figura 33.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	157
Figura 34.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, con un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	158
Figura 35.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	158
Figura 36.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	159
Figura 37.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	159
Figura 38.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	160
Figura 39.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	161
Figura 40.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, con un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	161
Figura 41.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, con un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.	162

Figura 42.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	162
Figura 43.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	163
Figura 44.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	164
Figura 45.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	164
Figura 46.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	165
Figura 47.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY)$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	165
Figura 48.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$, a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$	166
Figura 49.- diagrama de $\log s'$ en función del pH, para el polisistema $Ca^{2+} PO_4^{3-}$, considerando que su respectiva función molar distributiva	183
Figura 50.- Diagrama de función molar distributiva en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva.....	185
Figura 51.- diagrama de logaritmo de la molar distributiva en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva	186
Figura 52.- diagrama de logaritmo con transición de Estados Homogéneo-heterogéneo de la molar distributiva en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva.....	191
Figura 53.- Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, sin presencia del precipitado.	192
Figura 54.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $NaOH$ 0.1 mol L^{-1}	197
Figura 55.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $NaOH$ 0.1 mol L^{-1} a un $pCa'=0$, sin la presencia del complejo ternario.	201
Figura 56.- diagrama de $\log s'$ en función del pH, para el polisistema $Ca^{2+} PO_4^{3-}$, considerando que su respectiva función molar distributiva y la presencia del ternario y el $[Ca(OH)]$	208
Figura 57.- diagrama de logaritmo con transición de Estados Homogéneo-heterogéneo del $\log[i]$ en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando la presencia del ternario.....	209
Figura 58.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-} H^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $NaOH$ 0.1 mol L^{-1} a un $pCa'=0$, con la presencia del Ternario.....	210
Figura 59.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$	219
Figura 60.- Diagrama la fracción molar distributiva en medio heterogéneo $\phi^o = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$	223
Figura 61.- Diagrama logarítmico de la concentración molar efectiva en función del pH, $\log[i] = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$	224
Figura 62.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=-1$	247
Figura 63.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, para Cu^{2+} y Fe^{3+} , considerando un $p(V_o/V_a)=-1$	258
Figura 64.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=+1$	264

Figura 65.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, para Cu^{2+} y Fe^{3+} considerando un $p(V_o/V_a)=+1$ 276

Lista de Tablas

Tabla 1.- Resumen de ecuaciones Fracciones Molares Efectivas $\phi = f(pH)$	11
Tabla 2.- Resumen de Funciones Logarítmicas de concentraciones molares efectivas $\log [Y^{4-}] = f(pH)$	13
Tabla 3.- Equivalencias de Concentraciones molares Efectivas.....	16
Tabla 4.- Resumen de Fracciones Molares Efectivas.....	32
Tabla 5.- Resumen de funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas.	33
Tabla 6.- Resumen de Equivalencias de concentraciones molares efectivas	35
Tabla 7.- Resumen de Funciones Molares Efectivas.....	41
Tabla 8.- Resumen expresiones logarítmicas de concentraciones molares efectivas.	42
Tabla 9.- Equivalencias de las concentraciones molares efectivas.....	45
Tabla 10.- Resumen de $\log \beta'_1{}^{Fe^{2+} Y} = f(pH)$, considerando las Zonas de Predominio	73
Tabla 11.- Resumen de funciones $\log \beta'_1{}^{Fe^{3+} Y} = f(pH)$, considerando las Zonas de Predominio.	93
Tabla 12.- Resumen de Coeficientes α de especiación caso Fe^{3+}/Fe^{2+}	101
Tabla 13.- Resumen de Coeficientes α de especiación caso Fe^{2+}/Fe^0	103
Tabla 14.- Resumen de polinomios $pe = f(pH)$ casos Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe^0	104
Tabla 15.- Resumen de polinomios $\Delta E = f(pH)$ casos Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe^0	105
Tabla 16.- Resumen de funciones $pe = f(pH)$ y $\Delta E = f(pH)$, considerando sus respectivas zonas de predominio.....	115
Tabla 17.- Resumen de funciones $pe = f(pH)$ y $\Delta E = f(pH)$ caso Fe^{2+}/Fe^0	120
Tabla 18.- Resumen de Fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{3+}	138
Tabla 19.- Resumen de Fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{2+}	145
Tabla 20.- Resumen de fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{3+}/Fe^{2+}	151
Tabla 21.- Resumen de funciones $\log s' = f(pH)$ para las zonas de predominio indicadas, por método de recorte de polinomio.....	179
Tabla 22.- Resumen de funciones $\log s' = f(pH)$ para las zonas de predominio indicadas, por método de reacción representativa.	182
Tabla 23.- Resumen de funciones $\phi = f(pH)$ para cada especie del polisistema $PO_4^{3-} - H^+$	185
Tabla 24.- Resumen de funciones $\log [i] = f(pH)$ para cada especie del polisistema $PO_4^{3-} - H^+$	186
Tabla 25.- Resumen de fracciones molares distributivas, parte homogénea y heterogénea..	190
Tabla 26.- Resumen de funciones logaritmo de la concentración molar efectiva, parte heterogénea.	190
Tabla 27.- Resumen de coordenadas de intersección curvas logarítmicas de concentraciones molares efectivas.....	196
Tabla 28.- Tabla resumen de coordenadas de intersección parámetro operacional f	200
Tabla 29.- Resumen de funciones $\log \left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ polisistema $PO_4^{3-} - H^+$	218

Tabla 30.- Resumen de funciones $\phi = f(pH)$ y $\log[i] = f(pH)$ para cada anfolito del polisistema $Ox^- - H^+$	223
Tabla 31.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Cu^{2+} y Fe^{3+}	241
Tabla 32.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Cu^{2+}	253
Tabla 33.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Fe^{3+}	257
Tabla 34.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Cu^{2+} para un $p(V_o/V_{ac})=+1$	270
Tabla 35.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Fe^{3+}	275

Agradecimientos

A la Facultad de Química, por ser la casa de conocimiento que inculco en mí el conocimiento y las habilidades esenciales a fin de poder ejercer todo el conocimiento desde mi ingreso a mi educación superior.

A mis padres que siempre me apoyaron en todas mis decisiones, y gracias a ellos pude concluir satisfactoriamente mi Educación Superior.

A mis profesores que son crisoles de conocimiento, y una base fundamental de mi formación superior.

A mis amigos, los cuales hicieron que me sintiera más cómodo en esa megalópolis llamada Ciudad de México.

A mis compañeros de la facultad, quienes compartieron conmigo proyectos, experiencias y calificaciones al trabajar en equipo, pilares fundamentales de mi formación práctica y profesional en la rama de la química.

Al Dr. Arturo de Jesús quien fue quien me inspiro en llevar a cabo este trabajo, por compartirme su conocimiento a fin de contribuir en mi formación como un profesional de la química analítica.

Al programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE203522.

Resumen

El presente trabajo, presenta un compendio de problemas ordenados de manera sistemática de acuerdo con los programas de estudio estipulados por el Honorable Consejo Técnico de la Facultad de Química y de Estudios Superiores Cuautitlán, para la materia de Química Analítica de las licenciaturas en Química, Química en Alimentos, Química Farmacéutica Biológica e Ingeniería Química, siendo la Licenciatura en Química, en la cual se encuentra más apoyada dicho trabajo, debido a que el programa de estudio va ligado el estudio de 3 semestres de Química Analítica, donde se abordan diversas situaciones como el estudio teórico de condiciones de amortiguamiento simple, para el caso de la Química Analítica I; Condiciones de amortiguamiento de dos condiciones para el caso de la Química Analítica II y de amortiguamiento múltiple para el caso de la Química Analítica III. En este trabajo se presentan ejemplos donde se abordan los casos de amortiguamiento mencionados, con el fin de que el estudiante o docente pueda auxiliarse de una manera sistemática en la presentación, interpretación y resolución de problemas arquetipo, abordando metodologías de trazo rápido en papel y otras de trazo completo de polinomios con ayuda de hojas de cálculo y programas para realizar las gráficas.

La metodología que emplea el presente trabajo gira en torno a la reactividad química en disolución y al empleo de modelos que se basan en principios termodinámicos y cinéticos. Particularmente se recurre al Modelo de Especies y Equilibrios Químicos Generalizados, el cual fue propuesto por el Dr. Alberto Rojas y fue adaptado posteriormente con trabajos realizados por el Dr. Pérez Arévalo, el Dr. Alain Queré y el Dr. Alejandro Baeza, el cual ha sido presentado como una de las mejores alternativas para poder describir los sistemas multicomponentes al equilibrio o a lo largo de una operación analítica. Así, esta metodología se ha adaptado a una serie de 5 pasos:

- 1.- Definición del Esquema de Reacción
- 2.- Definición del Esquema generalizado de Reacción
- 3.- Definición de las Especies Generalizadas
- 4.- Definición de Coeficientes a de especiación
- 5.- Deducción del Polinomio.



Capítulo 1.- Introducción

La Química Analítica es una rama de la química que se encarga de estudiar, desarrollar y mejorar los métodos y las herramientas necesarios para comprender el comportamiento y la composición de una muestra. La Química Analítica se apoya de otras disciplinas, como las matemáticas, la física, la biología, la estadística, entre otras. Aplicando las metodologías pertinentes de acuerdo con las propiedades y características del analito en cuestión es posible describir el comportamiento que éste tiene dentro de un sistema específico. Además, con base en los resultados que se obtengan, es plausible realizar inferencias sobre el comportamiento de otras entidades químicas en el medio al cambiar de manera gradual o drástica las condiciones en las que se encuentra.

Dentro de la Química Analítica existe una clasificación fundamental que la divide en análisis químico cuantitativo y en análisis químico cualitativo. El análisis químico cualitativo es aquel que se encarga de la manera de descubrir o identificar los componentes que constituyen una muestra independientemente del nivel de complejidad de la matriz que la contenga. Por otro lado, el análisis químico cuantitativo es aquel que se encarga de determinar la cantidad en que se encuentran presentes los diferentes componentes de una muestra, es decir, se enfoca en determinar la proporción en que se hallan los constituyentes de una sustancia. Es este último el que preocupa al cuerpo docente porque existen pocos documentos de apoyo escritos por y para estudiantes.

Los ámbitos de aplicación del análisis químico son muy variados pues comprende la industria, en donde destaca el control de calidad de materias primas y productos terminados; en los laboratorios certificados de análisis, en donde se aseguran las especificaciones de calidad de las mercaderías; o en el campo de la medicina, en donde los análisis clínicos facilitan el diagnóstico de enfermedades (Skoog & West, 2000). En cualesquiera de los casos, es necesario contar con modelos de reactividad química que describan satisfactoriamente la composición de un medio de reacción en condiciones de amortiguamiento simple o múltiple, con el objetivo de resolver problemas de interés químico.



1.1 Objetivos Generales

Ejemplificar la resolución de una selección de problemas arquetipo empleados en la enseñanza de la química analítica en disolución acuosa, usando el modelo de Especies y Equilibrios Químicos Generalizados, para inculcar en el alumno la capacidad de decidir, entre un conjunto de metodologías, la mejor resolución posible ante una situación novedosa y no cubierta de manera explícita en los planes de estudio de la Química Analítica y la Electroquímica a nivel licenciatura.

1.2 Objetivos Particulares

- Enumerar una serie de casos característicos empleados de manera recurrente durante la enseñanza de la Química Analítica en disolución acuosa a nivel licenciatura, para establecer un camino crítico de contenidos mínimos asociado a la comprensión de esta disciplina.
- Identificar la parte sustancial de cada problema para relacionarla con los programas oficiales de estudios aprobados por los HCT de la Facultad de Química y la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM (en las carreras que aplique).
- Aplicar el Modelo de Especies y Equilibrios Químicos Generalizados en la resolución de estos problemas, para proponer una serie de pasos que ofrezcan una solución eficaz y razonablemente intuitiva a problemas químicos en disolución.
- Estructurar una guía básica de estudio para que el docente en Química Analítica y Electroquímica estime su capacidad de retención y asimilación de conceptos.

1.3 Hipótesis

La aplicación de un modelo de reactividad química, basado en principios generalizados, permitirá describir de manera sistemática, dirigida e intuitiva el comportamiento de un sistema en condiciones de amortiguamiento; con el objetivo de estructurar un Problemario que sirva como acompañamiento en el estudio de la Química Analítica y la Electroquímica a nivel licenciatura.



Capítulo 2.- Problema 1-A “EDTA con H⁺”

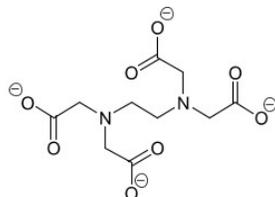
Problema 1-A. “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido – base.”

Esta resolución cubre los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química UNAM y de la Licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán resumidos en la siguiente tabla.

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales.
	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación. 2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.
Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM	1	Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.	1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal. 1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos 1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$.
Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Equilibrio en Acido Base.	1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de protones. 1.11 Zonas de predominio.
Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.	1.1 Especies y equilibrios generalizados. 1.2 Constantes condicionales a primer orden. 1.3 Equilibrios químicos representativos. 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales.

2.1 Definición Problema 1-A:

El ácido etilendiaminotetraacético tiene la siguiente estructura en su forma Y^{4-} . La forma abreviada para designar al polisistema ácido - base es $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y/H_5Y^{+}/H_6Y^{2+}$, con las siguientes constantes a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.



$$\log \beta_n^{Y|H} = (0)0; (1)10.4; (2)16.5; (3)19.2; (4)21.2; (5)22.7; (6)22.8$$

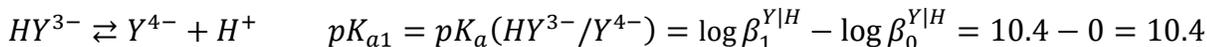
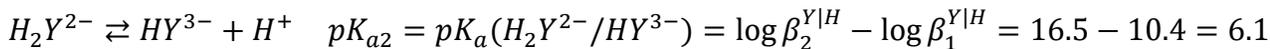
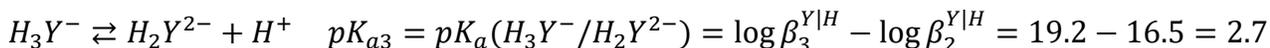
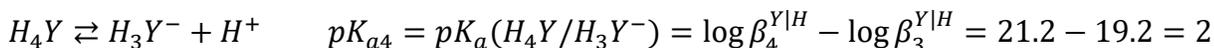
A una disolución con una $F_{Na_4Y} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega HCl concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{HCl} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de fosfato de sodio no sufrió una dilución apreciable.

2.2 Resolución de Problema 1-A. “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido – base.”

Con los datos proporcionados del $\log \beta_n^{Y|H}$ se puede trazar de manera rápida el DUZP¹ del EDTA² Correspondiente, utilizando la metodología siguiente:

Paso 1.- Presentación de Pares Conjugados y escalas de predominio de especies.

Con base a la información de $\log \beta_n^{Y|H}$ se procede a determinar los pK_a (donador/receptor) del polisistema ácido – base $Y^{4-} - H^+$ expresado de polirreceptor a polidonador como $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y/H_5Y^{+}/H_6Y^{2+}$.



Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas

¹ Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio por sus siglas (DUZP)

² Ácido Etil Diamino Tetracético por sus siglas en inglés (EDTA)



representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio, DUZP¹:

Para la especie H_6Y^{2+} se encuentra en el intervalo de $pH \leq 0.1$.

Para la especie H_5Y^+ se encuentra en el intervalo de $0.1 \leq pH \leq 1.5$

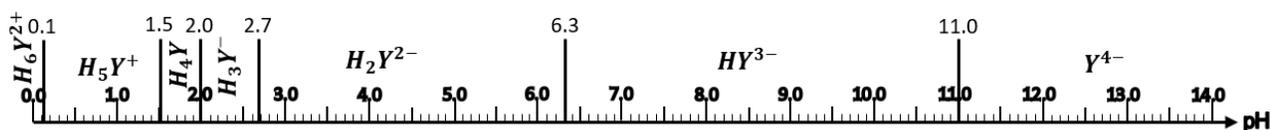
Para la especie H_4Y se encuentra en el intervalo de $1.5 \leq pH \leq 2.0$.

Para la especie H_3Y^- se encuentra en el intervalo de $2.0 \leq pH \leq 2.7$.

Para la especie H_2Y^{2-} se encuentra en el intervalo de $2.7 \leq pH \leq 6.1$.

Para la especie H_3Y^{3-} se encuentra en el intervalo de $6.1 \leq pH \leq 10.4$.

Para la especie Y^{4-} se encuentra en el intervalo de $pH \geq 10.4$.

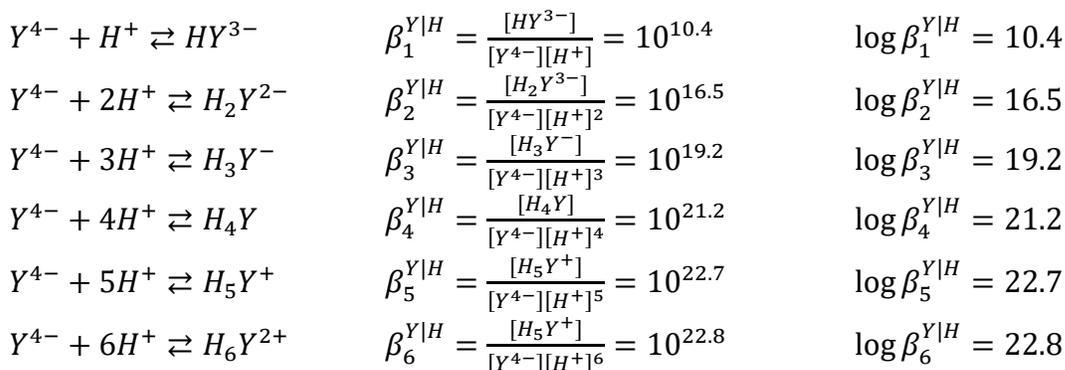


Haciendo el trazo del DUZP, y ubicando los cortes de especiación calculado para cada especie en el intervalo de 0 a 14, hablando del tipo de disolución que se tiene.

Enfoque de la reactividad ácido-base del polisistema $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^-/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^{2+}$ basado en fracciones molares distributivas.

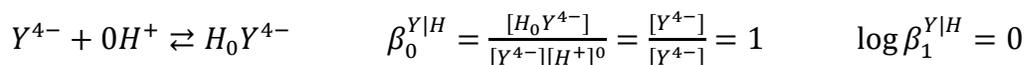
Para explicar la reactividad química de las disoluciones se emplean modelos basados en principios termodinámicos y cinéticos, en especial el Modelo de Especies y Equilibrios Químicos Generalizados ³ el cual es una de las mejores alternativas para describir sistemas multicomponentes al equilibrio o a lo largo de una operación analítica.

Para el sistema en cuestión es posible definir las constantes de formación globales β_i , y calcular sus valores (en caso de ser necesario) por medio de la ley de Hess, como se resume a continuación.

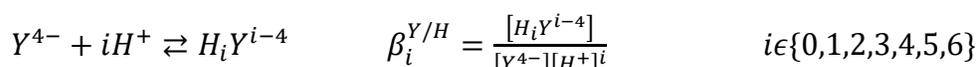


³ Propuesto por el Dr. Alberto Rojas y adaptado posteriormente con los trabajos del Dr. Pérez Arévalo, el Dr. Alain Queré y el Dr. Alejandro Baeza.

En extensión a la información, se puede plantear un equilibrio hipotético en el que se agreguen cero protones a la especie Y^{4-} . De esta forma se produce la entidad química H_0Y^{4-} , que es idéntica a Y^{4-} . A éste se le denomina equilibrio tautomérico.



Con base en la información que se presente, es posible establecer un esquema generalizado para poder explicar tanto las reacciones representativas, así como las betas globales de formación y el logaritmo de beta en función de una variable, la cual se define como la i -ésima reacción de formación global en donde i pertenece a los números naturales comprendidos entre 0 y 6.



2.3 Construcción del Diagrama de Fracciones Molares Efectivas.

La cantidad de materia total está delimitada, por una concentración analítica total, la cual esta expresada en mol, y delimita la cantidad total que existe en el medio, y obedece a la definición en términos del balance de masa.

$$C_0 = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]$$

Por medio del equilibrio tautomérico ya establecido anteriormente, se puede definir que la primera especie tiene otra manera de expresarse como $[Y^{4-}] = [H_0Y^{4-}]$ quedando de esta manera en la concentración analítica.

$$C_0 = [H_0Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]$$

Bajo esta representación, la concentración analítica se puede presentar de forma condensada, como la suma de todas las especies del receptor que comparten i veces la partícula intercambiada, como se muestra de la siguiente manera.

$$C_0 = \sum_{i=0}^6 [H_iY^{(i-4)}]$$

Esta expresión indica que la concentración analítica es la suma de las concentraciones molares efectivas de la especie en la forma $[H_iY^{(i-4)}]$ donde los valores de i están delimitados como $0 \leq i \leq 6$ cuando $i \in \mathbb{N}$.

Sobre la expresión general del proceso de formación global de la i -ésima especie, se despeja la concentración molar efectiva del donador en términos de la ley de acción de masas.

$$\beta_i^{Y|H} = \frac{[H_iY^{i-4}]}{[Y^{4-}][H^+]^i} \quad [H_iY^{i-4}] = \beta_i^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^i$$



Esta equivalencia encontrada se puede sustituir en la forma condensada del C_0 :

$$C_0 = \sum_{i=0}^6 (\beta_i^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^i)$$

Conociendo que los valores de i están delimitados entre $0 \leq i \leq 6$ cuando $i \in \mathbb{N}$, se puede expresar la forma expandida de la siguiente manera.

$$C_0 = \beta_0^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^6$$

Se puede notar que, cada uno de los sumandos que representa a cada una de las concentraciones molares efectivas de las especies que se toman en cuenta para realizar el cálculo de la concentración analítica, contiene 3 factores, de los cuales 2 varían con respecto al valor de i y uno de ellos permanece invariable, es decir, es igual en todos los sumandos. El factor constante, que corresponde a la concentración molar efectiva del polirreceptor $[Y^{4-}]$, puede ser factorizado de cada uno de los miembros.

$$C_0 = [Y^{4-}] [\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6]$$

A partir de esta expresión se presenta nuevamente la expresión condensada del C_0 .

$$C_0 = [Y^{4-}] \sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i$$

Una vez factorizado, se procede a despejar la suma, como se indica a continuación.

$$\frac{C_0}{[Y^{4-}]} = \sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i = \alpha_{Y(H)}$$

Esta expresión es también conocida como coeficiente de especiación de Ringbom, en función de la especie intercambiada, que en este caso es el protón. El término se acota con la letra griega alfa y se indica la especie química definida (en este caso polirreceptor Y^{4-}) y la partícula intercambiada (H^+) en los distintos equilibrios vinculables. Estos coeficientes, fueron definidos por A. Ringbom en 1979, para denotar la participación de una especie en equilibrios colaterales. De la misma manera, existe una relación del inverso de la expresión condensada obtenida, que es conocida como la fracción molar distributiva, denotada por la letra ϕ_i y que presenta valores entre 0 y 1. El subíndice i representa el número total de partículas asociables a la entidad química definida del polisistema. En este caso, i indica el número de protones asociadas al polirreceptor, para producir la i -ésima especie de $H_i Y^{i-4}$.

$$\frac{[Y^{4-}]}{C_0} = \left(\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i \right)^{-1} = \frac{1}{\alpha_{Y(H)}} = \varphi_Y = \varphi_0$$

La fracción molar distributiva representa la relación que existe entre una concentración particular y la concentración total, por lo que siempre es menor a la unidad. La fracción molar distributiva del polirreceptor es vital para poder presentar este método de estudio de la reactividad química, ya que el primer término que se debe definir siempre es φ_Y o φ_0 . Para el resto de las especies químicas del polisistema puede tomarse la expresión despejada de $[H_i Y^{i-4}]$ y dividirse entre la concentración analítica, C_0 .

$$[H_i Y^{(i-4)}] = \beta_i^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^i \quad \frac{[H_i Y^{(i-4)}]}{C_0} = \frac{\beta_i^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^i}{C_0}$$

Sabiendo que $\frac{[Y^{4-}]}{C_0} = \varphi_0$ se sustituye en la expresión anterior.

$$\frac{[H_i Y^{(i-4)}]}{C_0} = \varphi_0 (\beta_i^{Y|H} [H^+]^i)$$

Se identifica que una concentración molar efectiva dividida sobre una concentración analítica corresponde a una fracción molar distributiva, por lo que se puede expresar lo siguiente:

$$\varphi_{H_i Y} = \varphi_i = \varphi_0 (\beta_i^{Y|H} [H^+]^i) \quad \text{donde} \quad i \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

Al considerarse que $\varphi_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$ y al sustituir en la expresión que se obtuvo anteriormente, se consiguen las fracciones molares distributivas de cualquier especie dentro del polisistema en estudio.

$$\varphi_{H_i Y} = \varphi_i = \frac{\beta_i^{Y|H} [H^+]^i}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

La suma de todas las fracciones molares efectivas es igual a la unidad:⁴

$$\sum_{i=0}^6 \varphi_i = 1$$

Después, se procede a realizar la descripción de expresiones matemáticas de las fracciones molares distributivas de cada especie química del polisistema.

☞ Primeramente, el polirreceptor Y^{4-} :

$$\varphi_Y = \frac{1}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

$$\varphi_Y = \frac{1}{\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6}$$

⁴ Butler & Cogley, 1998



Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_Y = \frac{1}{1[H^+]^0 + 10^{10.4}[H^+]^1 + 10^{16.5}[H^+]^2 + 10^{19.2}[H^+]^3 + 10^{21.2}[H^+]^4 + 10^{22.7}[H^+]^5 + 10^{22.8}[H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_Y = \frac{1}{1 + 10^{10.4}(10^{-pH}) + 10^{16.5}(10^{-2pH}) + 10^{19.2}(10^{-3pH}) + 10^{21.2}(10^{-4pH}) + 10^{22.7}(10^{-5pH}) + 10^{22.8}(10^{-6pH})}$$

$$\varphi_Y = \frac{1}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☛ Para el primer anfolito HY^{3-} :

$$\varphi_{HY} = \frac{\beta_1^{Y|H}[H^+]^1}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H}[H^+]^i}$$

$$\varphi_{HY} = \frac{\beta_1^{Y|H}[H^+]^1}{\beta_0^{Y|H}[H^+]^0 + \beta_1^{Y|H}[H^+]^1 + \beta_2^{Y|H}[H^+]^2 + \beta_3^{Y|H}[H^+]^3 + \beta_4^{Y|H}[H^+]^4 + \beta_5^{Y|H}[H^+]^5 + \beta_6^{Y|H}[H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{HY} = \frac{10^{10.4}[H^+]^1}{1[H^+]^0 + 10^{10.4}[H^+]^1 + 10^{16.5}[H^+]^2 + 10^{19.2}[H^+]^3 + 10^{21.2}[H^+]^4 + 10^{22.7}[H^+]^5 + 10^{22.8}[H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_{HY} = \frac{10^{10.4}(10^{-pH})}{1 + 10^{10.4}(10^{-pH}) + 10^{16.5}(10^{-2pH}) + 10^{19.2}(10^{-3pH}) + 10^{21.2}(10^{-4pH}) + 10^{22.7}(10^{-5pH}) + 10^{22.8}(10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{HY} = \frac{10^{10.4-pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☛ Para el segundo anfolito H_2Y^{2-} :

$$\varphi_{H_2Y} = \frac{\beta_2^{Y|H}[H^+]^2}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H}[H^+]^i}$$

$$\varphi_{H_2Y} = \frac{\beta_2^{Y|H}[H^+]^2}{\beta_0^{Y|H}[H^+]^0 + \beta_1^{Y|H}[H^+]^1 + \beta_2^{Y|H}[H^+]^2 + \beta_3^{Y|H}[H^+]^3 + \beta_4^{Y|H}[H^+]^4 + \beta_5^{Y|H}[H^+]^5 + \beta_6^{Y|H}[H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{H_2Y} = \frac{10^{16.5}[H^+]^2}{1[H^+]^0 + 10^{10.4}[H^+]^1 + 10^{16.5}[H^+]^2 + 10^{19.2}[H^+]^3 + 10^{21.2}[H^+]^4 + 10^{22.7}[H^+]^5 + 10^{22.8}[H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_{H_2Y} = \frac{10^{16.5}(10^{-2pH})}{1 + 10^{10.4}(10^{-pH}) + 10^{16.5}(10^{-2pH}) + 10^{19.2}(10^{-3pH}) + 10^{21.2}(10^{-4pH}) + 10^{22.7}(10^{-5pH}) + 10^{22.8}(10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{H_2Y} = \frac{10^{16.5-2pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☞ Para el tercer anfolito H_3Y^- :

$$\varphi_{H_3Y} = \frac{\beta_3^{Y|H} [H^+]^3}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

$$\varphi_{H_3Y} = \frac{\beta_3^{Y|H} [H^+]^3}{\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{H_3Y} = \frac{10^{19.2} [H^+]^3}{1[H^+]^0 + 10^{10.4} [H^+]^1 + 10^{16.5} [H^+]^2 + 10^{19.2} [H^+]^3 + 10^{21.2} [H^+]^4 + 10^{22.7} [H^+]^5 + 10^{22.8} [H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_{H_3Y} = \frac{10^{19.2} (10^{-3pH})}{1 + 10^{10.4} (10^{-pH}) + 10^{16.5} (10^{-2pH}) + 10^{19.2} (10^{-3pH}) + 10^{21.2} (10^{-4pH}) + 10^{22.7} (10^{-5pH}) + 10^{22.8} (10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{H_3Y} = \frac{10^{19.2-3pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☞ Para el cuarto anfolito H_4Y :

$$\varphi_{H_4Y} = \frac{\beta_4^{Y|H} [H^+]^4}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

$$\varphi_{H_4Y} = \frac{\beta_4^{Y|H} [H^+]^4}{\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{H_4Y} = \frac{10^{21.2} [H^+]^4}{1[H^+]^0 + 10^{10.4} [H^+]^1 + 10^{16.5} [H^+]^2 + 10^{19.2} [H^+]^3 + 10^{21.2} [H^+]^4 + 10^{22.7} [H^+]^5 + 10^{22.8} [H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_{H_4Y} = \frac{10^{21.2} (10^{-4pH})}{1 + 10^{10.4} (10^{-pH}) + 10^{16.5} (10^{-2pH}) + 10^{19.2} (10^{-3pH}) + 10^{21.2} (10^{-4pH}) + 10^{22.7} (10^{-5pH}) + 10^{22.8} (10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{H_4Y} = \frac{10^{21.2-4pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☞ Para el quinto anfolito H_5Y^+ :

$$\varphi_{H_5Y} = \frac{\beta_5^{Y|H} [H^+]^5}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

$$\varphi_{H_5Y} = \frac{\beta_5^{Y|H} [H^+]^5}{\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{H_5Y} = \frac{10^{22.7} [H^+]^5}{1[H^+]^0 + 10^{10.4} [H^+]^1 + 10^{16.5} [H^+]^2 + 10^{19.2} [H^+]^3 + 10^{21.2} [H^+]^4 + 10^{22.7} [H^+]^5 + 10^{22.8} [H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$



$$\varphi_{H_5Y} = \frac{10^{22.7}(10^{-5pH})}{1 + 10^{10.4}(10^{-pH}) + 10^{16.5}(10^{-2pH}) + 10^{19.2}(10^{-3pH}) + 10^{21.2}(10^{-4pH}) + 10^{22.7}(10^{-5pH}) + 10^{22.8}(10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{H_5Y} = \frac{10^{22.7-5pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

☞ Para el Polidonador H_6Y^{2+} :

$$\varphi_{H_6Y} = \frac{\beta_6^{Y|H} [H^+]^6}{\sum_{i=0}^6 \beta_i^{Y|H} [H^+]^i}$$

$$\varphi_{H_6Y} = \frac{\beta_6^{Y|H} [H^+]^6}{\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 + \beta_5^{Y|H} [H^+]^5 + \beta_6^{Y|H} [H^+]^6}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Y|H}$.

$$\varphi_{H_6Y} = \frac{10^{22.8} [H^+]^6}{1[H^+]^0 + 10^{10.4}[H^+]^1 + 10^{16.5}[H^+]^2 + 10^{19.2}[H^+]^3 + 10^{21.2}[H^+]^4 + 10^{22.7}[H^+]^5 + 10^{22.8}[H^+]^6}$$

Conociendo que $[H^+]^i = 10^{-ipH}$

$$\varphi_{H_6Y} = \frac{10^{22.8}(10^{-6pH})}{1 + 10^{10.4}(10^{-pH}) + 10^{16.5}(10^{-2pH}) + 10^{19.2}(10^{-3pH}) + 10^{21.2}(10^{-4pH}) + 10^{22.7}(10^{-5pH}) + 10^{22.8}(10^{-6pH})}$$

$$\varphi_{H_6Y} = \frac{10^{22.8-6pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$$

Estos polinomios se grafican para poder obtener un diagrama en el que se indica la abundancia relativa de cada especie química del polisistema, incluyendo los anfóteros, a lo largo de una escala de pH comprendida entre 0 y 14, delimitada por el disolvente utilizado, en este caso el agua. En la siguiente tabla se presenta, a manera de resumen, las ecuaciones en función del pH para poder obtener el diagrama de especiación.

Tabla 1.- Resumen de ecuaciones Fracciones Molares Efectivas $\phi = f(pH)$

Especie	$\phi=f(pH)$
Y^{4-}	$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
HY^{3-}	$\phi_1 = \frac{10^{10.4-pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
H_2Y^{2-}	$\phi_2 = \frac{10^{16.5-2pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
H_3Y^-	$\phi_3 = \frac{10^{19.2-3pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
H_4Y	$\phi_4 = \frac{10^{21.2-4pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
H_5Y^+	$\phi_5 = \frac{10^{22.7-5pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$
H_6Y^{2+}	$\phi_6 = \frac{10^{22.8-6pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$

Estas expresiones fueron introducidas en una hoja de cálculo de Excel® para presentar el diagrama ϕ_i en el intervalo $0.0 \leq pH \leq 14.0$.

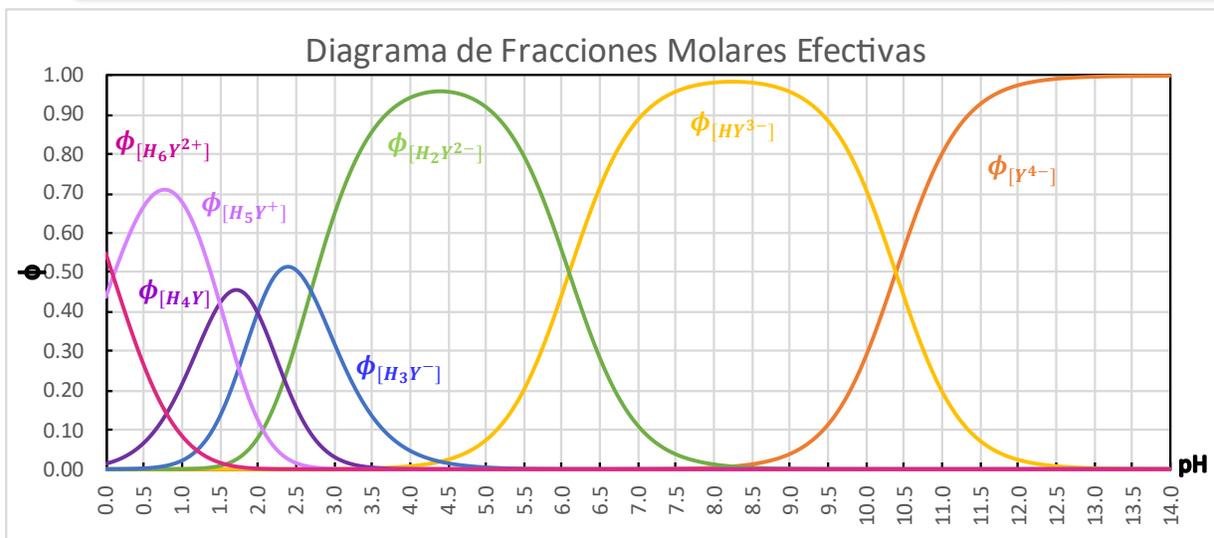


Figura 1.- Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y/H_5Y^{+}/H_6Y^{2+}$ considerando su respectiva función molar distributiva para cada especie.

2.4 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos, de las concentraciones molares efectivas

El diagrama $\phi_i = f(pH)$ es una primera aproximación para realizar el estudio de lo que acontece en el polisistema de interés; sin embargo, existe otra representación más útil, para llevar a cabo esta descripción de manera exitosa. Se sugiere presentar la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas de las especies químicas del polisistema en estudio. El diagrama logarítmico de concentraciones, $\log[i] = f(pH)$, es una representación de la reactividad química en el cuarto cuadrante cartesiano, y que se encuentra limitado por la concentración analítica inicial que acota el balance de masa, indicando la máxima cantidad de mol sobre litro del polisistema. Se recuerda la expresión de ϕ_i .

$$\frac{[H_iY^{(i-4)}]}{C_0} = \phi_i$$

Reacomodando términos se tiene.

$$[H_iY^{(i-4)}] = C_0\phi_i$$

Aplicando logaritmos.

$$\log[H_iY^{(i-4)}] = \log(C_0\phi_i)$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos en la que $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$, se tendrá la siguiente expresión, común en la literatura especializada.

$$\log[H_iY^{(i-4)}] = \log C_0 + \log \phi_i$$



Así, se tendrán tantas expresiones logarítmicas como valores de i existen en el polisistema. Recordando que $i \in \{0,1,2,3,4,5,6\}$, entonces el polisistema contará con las siguientes expresiones matemáticas que pueden ser introducidas a una hoja de cálculo de Excel®.

Tabla 2.- Resumen de Funciones Logarítmicas de concentraciones molares efectivas

$$\log [Y^{4-}] = f(pH).$$

Especie Química	Expresión logarítmica en función del parámetro adimensional pH.
Y^{4-}	$\log[Y^{4-}] = \log C_0 + \log \varphi_0$
HY^{3-}	$\log[HY^{3-}] = \log C_0 + \log \varphi_1$
H_2Y^{2-}	$\log[H_2Y^{2-}] = \log C_0 + \log \varphi_2$
H_3Y^{-}	$\log[H_3Y^{-}] = \log C_0 + \log \varphi_3$
H_4Y	$\log[H_4Y] = \log C_0 + \log \varphi_4$
H_5Y^{+}	$\log[H_5Y^{+}] = \log C_0 + \log \varphi_5$
H_6Y^{2+}	$\log[H_6Y^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_6$

Para el trazo del diagrama logarítmico se debe considerar el valor de C_0 , que en el problema planteado corresponde a la formalidad del soluto con el que se preparó la disolución, $F_{Na_4Y}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Se deben considerar las líneas base de $\log[H^+]$ y $\log[OH^-]$, las cuales se pueden deducir fácilmente del equilibrio de autodisociación del agua.



A partir de la definición de la constante de equilibrio o K_w se puede aplicar matemáticamente logaritmo a ambos lados de la expresión para poder obtener el $\log K_w$

$$\log[H^+][OH^-] = \log 10^{-14}$$

Aplicando leyes de los exponentes, se tiene.

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = -14$$

Considerando que el operador p está definido como.

$$p = -\log[i]$$

Donde i se trata de la especie intercambiada a la cual se está estudiando, se obtendrá.

$$-pH - pOH = -14$$

Multiplicando por -1 ambos lados de la expresión, para definir que:

$$pH + pOH = 14$$

Esta expresión ayuda a relacionar, la suma de pH y pOH , la cual tiene un límite máximo matemáticamente como 14, aunque tradicionalmente se utiliza estos límites, se sabe que la escala puede ser inclusive negativa, debido a la existencia ácidos fuertes con concentraciones molares efectivas mayores que 1 mol L^{-1} , pero con fines prácticos, se aceptara esta acotación dadas las condiciones de trabajo, y de que no se cuenta con ácidos fuertes concentrados, por lo que al trabajar la escala de pH , se tiene que, la molar efectiva del protón es equivalente a.

$$[H^+] = [H^+]$$

Aplicando logaritmo a cada lado de la expresión.

$$\log[H^+] = \log[H^+]$$

Considerando que.

$$p = -\log[i]$$

Obtener la equivalencia del $\log[H^+]$.

$$\log[H^+] = -pH$$

Para el caso del $\log[OH^-]$, es suficiente utilizar nuestra expresión que relaciona tanto el pH como el pOH considerando que $pOH = -\log[OH^-]$, sustituyendo y despejando.

$$pH - \log[OH^-] = 14$$

$$-\log[OH^-] = 14 - pH$$

Se multiplica ambos lados de la expresión por -1, para obtener $\log[OH^-]$.

$$\log[OH^-] = -14 + pH$$

Con lo que finalmente se obtiene las líneas guías para $\log[H^+]$ y $\log[OH^-]$ así se procede a trazar el diagrama de $\log[i] = f(pH)$, introduciendo estas funciones a una hoja de cálculo de Excel®, tomando como valores de pH de 0 a 14, como es comúnmente ocupada la escala del pH, se obtiene la figura 2, la cual se presenta a continuación, con la debida identificación de cada una de las funciones de las molares efectivas del polisistema $Y^{4-} - H^+$.

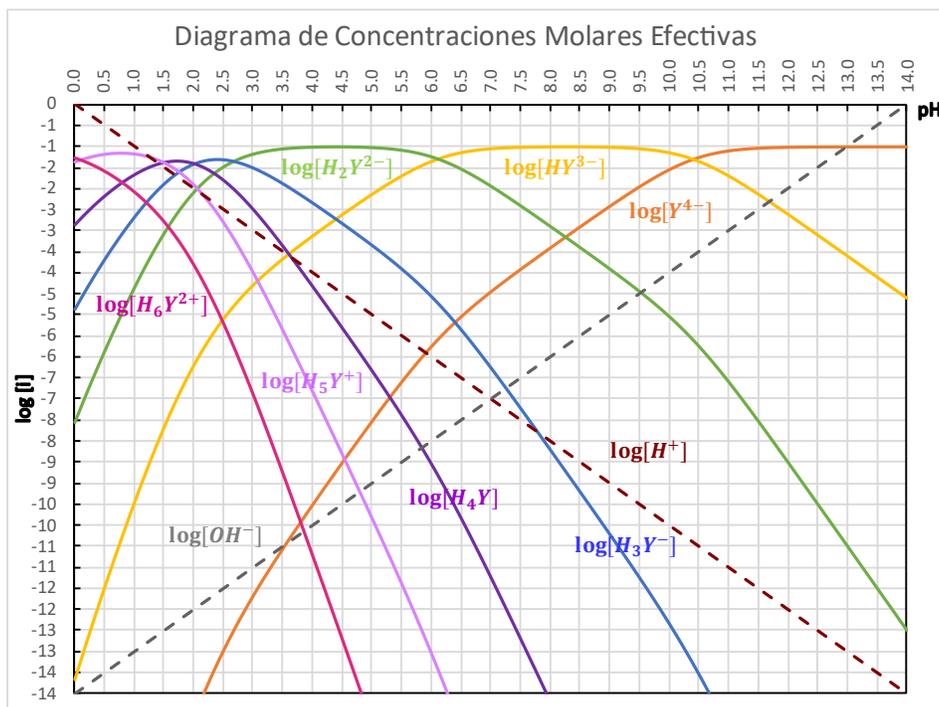


Figura 2.- Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^{2+}$, considerando que la concentración analítica $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$



2.5 Método algebraico para determinar el valor exacto de pH. Función apuntador.

Para el cálculo exacto del valor de pH se pueden plantear los balances de materia completos asociados al polisistema $Y^{4-}-H^+$, para después obtener un polinomio cuya resolución, en término de su raíz real positiva, será el valor de la $[H^+]$ al equilibrio. Para el sistema, este valor corresponde al pH al equilibrio.

En un primer momento, se obtiene el balance de materia sobre el EDTA, el cual es el polirreceptor del sistema. Se utiliza el término $[Y^{4-}]_T = C_0$ para enfatizar su correspondencia a la suma de todas las concentraciones molares efectivas en las que el EDTA se puede presentar.

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]$$

Este balance se puede simplificar utilizando el coeficiente de especiación $\alpha_{Y(H)}$ definido anteriormente.

Este coeficiente es dependiente de los valores de $\beta_i^{Y|H}$ y del pH de la disolución, además, corresponde al inverso de ϕ_0 .

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] \alpha_{Y(H)} = \frac{[Y^{4-}]}{\phi_0}$$

Por otro lado, se presenta el balance de materia sobre el $[H^+]$.

$$[H^+]_T = [H^+] + [HY^{3-}] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[H_3Y^{-}] + 4[H_4Y] + 5[H_5Y^+] + 6[H_6Y^{2+}]$$

Del cual se conoce por el problema que la concentración que se tiene, desde un principio depende de la concentración total del ácido clorhídrico el cual, al ser un ácido fuerte, este tiene una disociación completa en solución acuosa, siendo esta especie la que nos impone la concentración total del protón, en este caso en el problema se nos expresa que $F_{HCl} = [H^+]_T = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$.

Por otro lado, la concentración analítica de H^+ (C_{H^+}), la cual es una concentración que se espera en el polisistema, definiéndose de la siguiente manera, de acuerdo con el balance ya planteado:

$$C_{H^+} = [H^+] + [HY^{3-}] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[H_3Y^{-}] + 4[H_4Y] + 5[H_5Y^+] + 6[H_6Y^{2+}]$$

Se recuerda la definición de concentración molar efectiva en términos de ϕ_i .

$$[H_iY^{(i-4)}] = C_0 \phi_i$$

Con base a esta ecuación, se sustituye cada término $[i]$ en la ecuación de balance del protón total, $[H^+]_T$.

$$C_{H^+} = [H^+] + C_0 \phi_1 + 2[C_0 \phi_2] + 3[C_0 \phi_3] + 4[C_0 \phi_4] + 5[C_0 \phi_5] + 6[C_0 \phi_6]$$

Sustituyendo los valores de φ_i se tiene.

$$C_{H^+} = [H^+] + C_0 \left(\frac{10^{10.4-pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right) + 2C_0 \left(\frac{10^{16.5-2pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right) + 3C_0 \left(\frac{10^{19.2-3pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right) + 4C_0 \left(\frac{10^{21.2-4pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right) + 5C_0 \left(\frac{10^{22.7-5pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right) + 6C_0 \left(\frac{10^{22.8-6pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \right)$$

Se recuerda la función $\alpha_{Y(H)}$.

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}$$

De esta manera, se puede simplificar C_{H^+} , representando de manera condensada:

$$C_{H^+} = [H^+] + C_0 \left(\frac{10^{10.4-pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right) + 2C_0 \left(\frac{10^{16.5-2pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right) + 3C_0 \left(\frac{10^{19.2-3pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right) + 4C_0 \left(\frac{10^{21.2-4pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right) + 5C_0 \left(\frac{10^{22.7-5pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right) + 6C_0 \left(\frac{10^{22.8-6pH}}{\alpha_{Y(H)}} \right)$$

De manera general se obtiene cada término [i] a una forma equivalente que depende únicamente del $\alpha_Y(H)$, del pH y de su constante de formación global representativa.

Tabla 3.- Equivalencias de Concentraciones molares Efectivas

Resumen de Equivalencias de Concentraciones Molares Efectivas

$[H^+] = 10^{-pH}$	$[H_4Y] = 10^{21.2-4pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$
$[HY^{3-}] = 10^{10.4-pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$	$[H_5Y^+] = 10^{22.7-5pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$
$[H_2Y^{2-}] = 10^{16.5-2pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$	$[H_6Y^{2+}] = 10^{22.8-6pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$
$[H_3Y^-] = 10^{19.2-3pH} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Y(H)}} \right)$	

Con los valores $C_0 = 0.1 \frac{mol}{L}$ como concentraciones analíticas de partida, se procede a encontrar la solución del polinomio planteando la siguiente igualdad.

$$[H^+]_T - C_{H^+} = 0$$

Existe sólo una concentración que tendrá que cumplir esta igualdad. Una manera de visualizarla rápidamente consiste en presentar el logaritmo de su valor absoluto, pues al coincidir el valor



de $[H^+]$ con un raíz real del polinomio, su logaritmo de indetermina y se tiene una asíntota en el gráfico.

$$\log |[H^+]_T - C_{H^+}| = f(pH)$$

Cuando la función tiende a una asíntota vertical se cumple una definición propuesta como función apuntador.

$$\lim_{pH \rightarrow pH_{equilibrio}} (\log |[H^+]_T - C_{H^+}|) = -\infty$$

A continuación, se presenta función en una hoja de cálculo de Excel®.

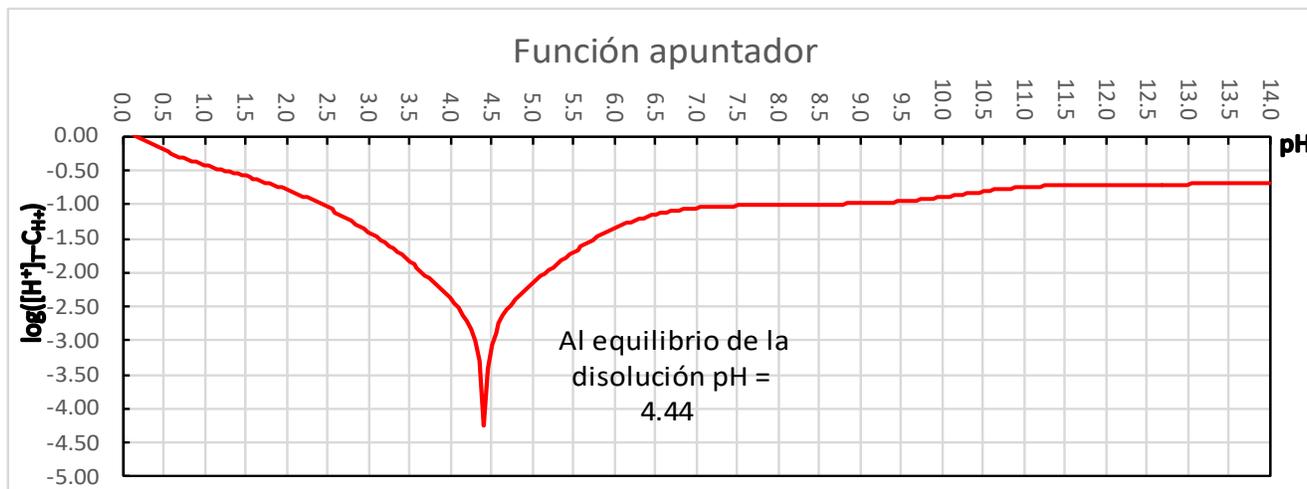
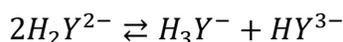


Figura 3.-Función apuntador $\log|[H^+]_T - C_{H^+}| = f(pH)$ considerando $C_{Na_4Y} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $F_{HCl} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$.

2.6 Determinación del pH de equilibrio por método de equilibrio representativo

Otra manera de obtener el pH de la disolución consiste en trabajar con un equilibrio representativo del sistema. En este caso se propone la dismutación de la especie H_2Y^{2-} para formar los anfolitos inmediato superior e inferior del polisistema.



Se plantea la tabla de variación de especies del anfolito H_2Y^{2-} .

	$2 H_2Y^{2-}$	\rightleftharpoons	H_3Y^-	HY^{3-}
Inicio	C_0			
Eq.	$C_0(1 - \gamma_2)$		$\frac{\gamma_2}{2} C_0$	$\frac{\gamma_2}{2} C_0$

Se presenta la siguiente igualdad que es evidente por las situaciones al equilibrio de la disolución.

$$[H_3Y^-] = \frac{\gamma_2}{2} C_0 = [HY^{3-}]$$

Se aplica logaritmos al primer y último término de la igualdad.

$$\log[H_3Y^-] = \log[HY^{3-}]$$

Por medio del diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ se observa que la intersección de estas dos funciones logarítmicas corresponde al valor del pH al equilibrio en 4,4.

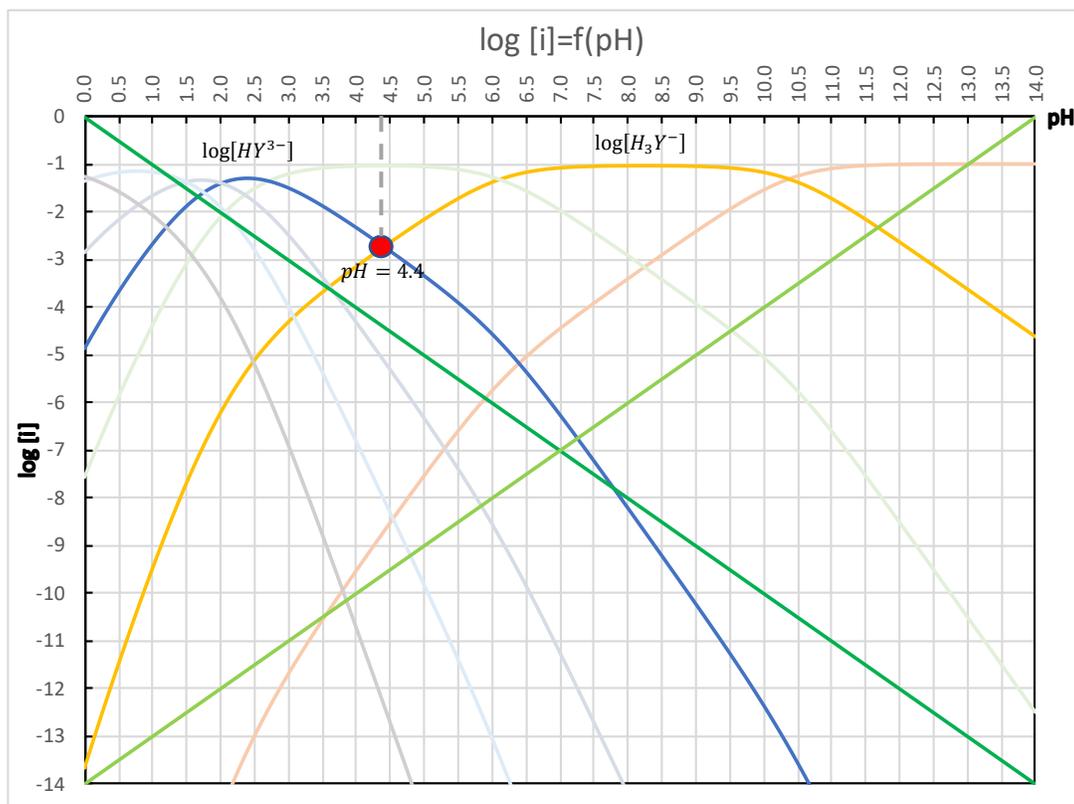


Figura 4.- Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $Y^4-/HY^3-/H_2Y^2-/H_3Y^-/H_4Y/H_5Y^+/H_6Y^2$, representando el pH de equilibrio.

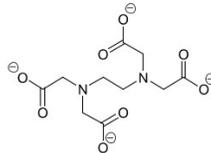
Obteniendo un resultado muy similar de ambas maneras, pero observando que la función apuntador es más exacta, ya que como se puede observar, la función apuntador nos ayuda a relacionar a diferentes pH el balance de materia entre la concentración que se tiene ($[H^+]_T$) y la concentración esperada (C_{H^+}) la cual existe una condición de equilibrio, en la cual $[H^+]_T=C_{H^+}$, por lo cual su respectiva resta será un 0, y conociendo que el logaritmo base 10 de 0, es una asíntota vertical, se obtiene un valor para la cual esta condición de limite se cumple, por lo que se obtiene de manera gráfica y más precisa el valor de pH al equilibrio bajo estas condiciones, es importante resaltar que al utilizar el diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ se obtiene una buena aproximación, pero no es tan exacta como la lectura del apuntador, ya que en el diagrama de $\log[i]$ se debe de confiar con la agudeza visual de cada analista, por lo que se puede tener una gama de valores alrededor del valor real de equilibrio, el cual matemáticamente está representado en la función apuntador.



En resumen, se puede tener lo que se muestra a continuación.

2.7 Resolución resumida de Problema 1-A. “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido – base.”

El ácido etilendiaminotetraacético tiene la siguiente estructura en su forma Y^{4-} . La forma abreviada para designar al polisistema ácido - base es: $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y/H_5Y^{+}/H_6Y^{2+}$ con las siguientes constantes a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.



$$\log \beta_n^{Y|H} = (0)0; (1)10.4; (2)16.5; (3)19.2; (4)21.2; (5)22.7; (6)22.8$$

A una disolución con una $F_{Na_4Y} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega HCl concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{HCl} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de fosfato de sodio no sufrió una dilución apreciable.

Paso 1.- Definición de $\alpha_{Y(H)}$:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}$$

Paso 2.- Balance de masa sobre el EDTA libre ($C_{Y^{4-}}$) en el sistema una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado:

$$C_{Y^{4-}} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]$$

Paso 3.- Balance de masa sobre el protón (C_{H^+}) en el sistema una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado:

$$C_{H^+} = [H^+] + [HY^{3-}] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[H_3Y^{-}] + 4[H_4Y] + 5[H_5Y^{+}] + 6[H_6Y^{2+}]$$

Construcción de los diagramas de $\log[i]=f(pH)$ y $\phi_i=f(pH)$ en medio homogéneo y la función apuntador.

Funciones necesarias para el diagrama $\phi_i=f(pH)$

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \frac{1}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_1 &= \frac{10^{10.4-pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_2 &= \frac{10^{16.5-2pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_3 &= \frac{10^{19.2-3pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_4 &= \frac{10^{21.2-4pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_5 &= \frac{10^{22.7-5pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \\ \phi_6 &= \frac{10^{22.8-6pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}} \end{aligned}$$

Funciones necesarias para el diagrama log[i]=f(pH)

$\log[Y^{4-}] = \log(\phi_0 C_0)$	$\log[HY^{3-}] = \log(\phi_1 C_0)$	$\log[H_2Y^{2-}] = \log(\phi_2 C_0)$
$\log[H_3Y^-] = \log(\phi_3 C_0)$	$\log[H_4Y] = \log(\phi_4 C_0)$	$\log[H_5Y^+] = \log(\phi_5 C_0)$
$\log[H_6Y^{2+}] = \log(\phi_6 C_0)$		

Funciones necesarias para el diagrama de la función apuntador

$\log|[H^+]_T - C_{H^+}| = f(pH)$; con $[H^+]_T = 0.2 \frac{mol}{L}$ y $C_{Na_4Y} = 0.1 \frac{mol}{L}$ como concentraciones analíticas.

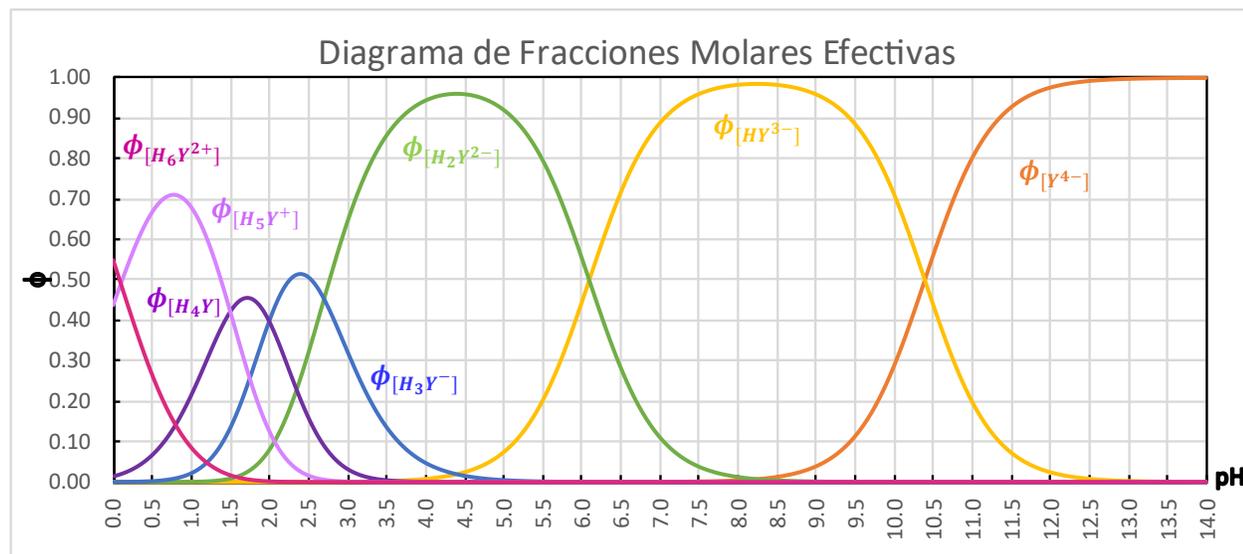
Donde: $C_{H^+} = [H^+] + [HY^{3-}] + 2[H_2Y^{2-}] + 3[H_3Y^-] + 4[H_4Y] + 5[H_5Y^+] + 6[H_6Y^{2+}]$

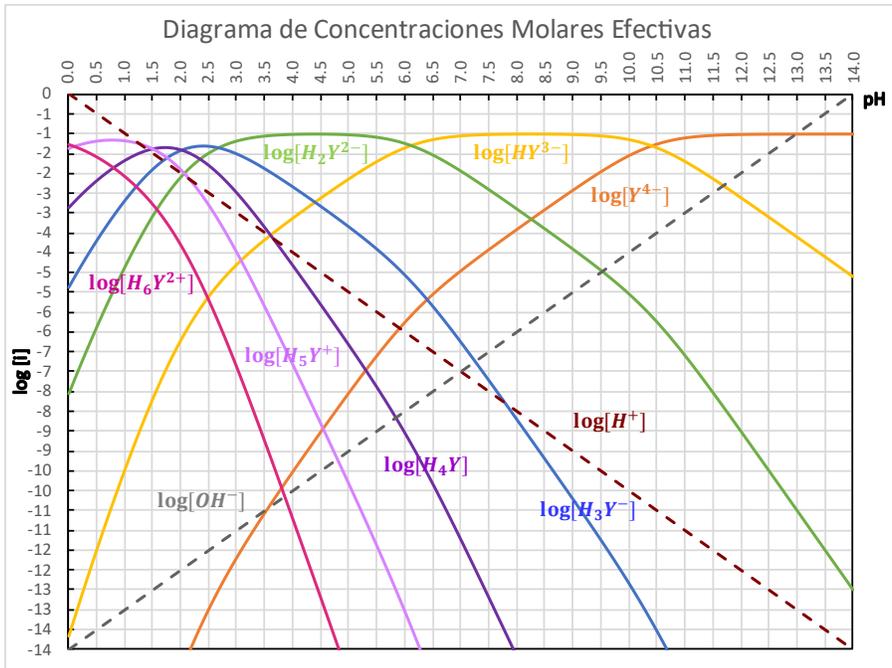
$$[H^+] = 10^{-pH} \quad [HY^{3-}] = 10^{10.4-pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right) \quad [H_2Y^{2-}] = 10^{16.5-2pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right)$$

$$[H_3Y^-] = 10^{19.2-3pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right)$$

$$[H_4Y] = 10^{21.2-4pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right) \quad [H_5Y^+] = 10^{22.7-5pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right) \quad [H_6Y^{2+}] = 10^{22.8-6pH} \left(\frac{C_{Na_4Y}}{\alpha_{Y(H)}} \right)$$

Gráficas realizadas con el programa Excel®.

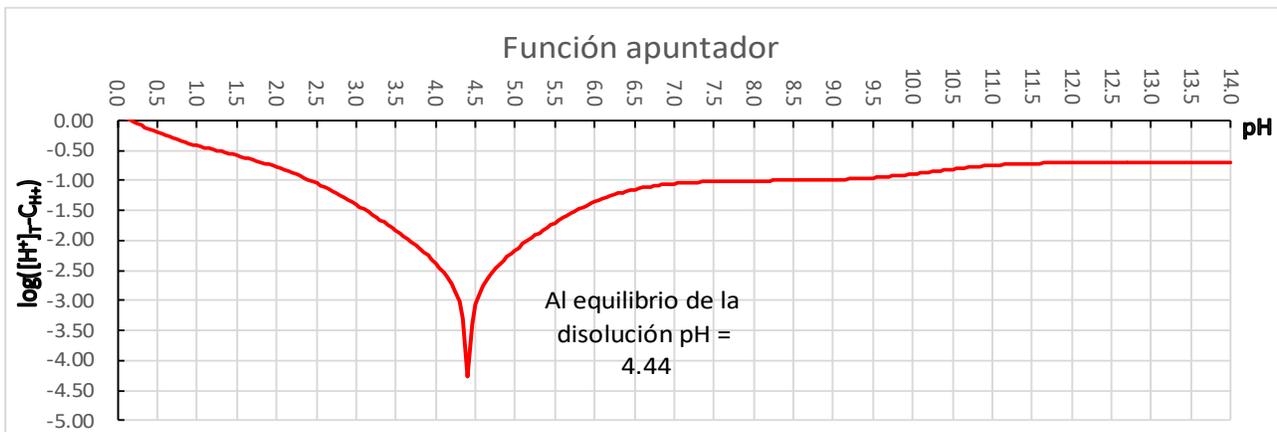




Paso 4.- Equilibrio representativo.

	H_2Y^{2-}	\rightleftharpoons	H_3Y^-	HY^{3-}
Inicio	C_0			
Eq.	$C_0(1 - \gamma_2)$		$\frac{\gamma_2}{2} C_0$	$\frac{\gamma_2}{2} C_0$

$[H_3Y^-] = \frac{\gamma_2}{2} C_0 = [HY^{3-}]$
 $\log[H_3Y^-] = \log[HY^{3-}]$
 $pH = 4.5$



Capítulo 3.- Problema 1-B “Cu con NH₃”

Resolución de Problema 1-B “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, omitiendo la influencia de los niveles de acidez.”

Esta resolución cubre los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química y de la Licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, ambas de la UNAM, resumidos en la siguiente tabla.

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales. 2.4. Constantes de equilibrio termodinámicas y aparentes (actividad y concentración). Estimación cuantitativa de coeficientes de actividad por la ley de Debye-Hückel.
	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios. 4.4. Cálculo de las constantes de equilibrio. Relación con la cuantitatividad.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación. 2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.
	5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies. 5.3. Reacciones de intercambio de ligantes o de núcleo metálico. 5.4. Equilibrios de formación y de disociación de complejos. Formación de complejos sucesivos. Constantes parciales y globales. Cálculo de estas constantes. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción.



<p>Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.</p>	<p>5.5. Variación de p (partícula) en reacciones con ligantes polidentados. 1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal. 1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos 1.5. Equilibrios parásitos controlados como medio para modificar la cuantitatividad de las reacciones por ajuste de las condiciones del medio reaccional - Enmascaramiento.</p>
<p>Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Equilibrio en Acido Base.</p>	<p>1.3 Escala de pH, Predicción de reacciones. 1.11 Zonas de predominio.</p>
<p>Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>2</p>	<p>Equilibrio Químico en Complejos.</p>	<p>2.3 Escala de pX, predicción de reacciones. 2.4 Estabilidad de donadores y receptores. 2.5 Cálculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación. 2.6. Cálculo de pX, y concentraciones al equilibrio, en donadores, receptores y mezclas. 2.8 Polidonadores, polirreceptores y anfolitos. 2.8.1 Calculo de la constante de dismutación de un anfolito. (KD) 2.9 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de partículas. 2.10 Zonas de predominio.</p>
<p>Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.</p>	<p>1.1 Especies y equilibrios generalizados. 1.2 Constantes condicionales a primer orden. 1.3 Equilibrios químicos representativos. 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales. 1.5 Escalas de predicción de reacciones. 1.6 Estabilidad de especies generalizadas a primer orden. 1.10 Enmascaramiento. 1.11 Aplicación de los Diagramas de Zonas de Predominio Bajo Múltiple Amortiguamiento en Valoraciones Complejométricas.</p>
<p>Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1425, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Reacciones Ácido- Base</p>	<p>1.1. Reacciones ácido-base, en solución acuosa, que pertenecen al esquema monoprótico. 1.1.1. El agua desde la perspectiva de la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry 1.1.6.1. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{HA}^{OH})$ y hojas de cálculo 1.3.1. Generalización de la resolución de estos sistemas por el método de inducción.</p>



3	Reacciones de Formación de Complejos Entre Iones Metálicos y Ligandos	3.2. Formación de complejos del tipo ML 3.2.1.1. Diagramas de distribución de especies en función de pL 3.2.2.2. Reacciones simultáneas 3.3. Diagramas de distribución y formación de complejos del tipo MLn
1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL. 1.2.1. Definición del sistema 1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier 1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas 1.2.4. Método general de cálculo 1.3. Efecto del amortiguamiento del componente M y la formación del complejo ML sobre el esquema monoprótico HL/L 1.3.1. Simplificación del método general de cálculo 1.3.2. Especie química generalizada (LI)

Química Analítica II
Plan de estudios 2004,
clave 1523, Ingeniería
Química, Facultad de
Estudios Superiores
Cuautitlán, UNAM



3.1 Planteamiento del Problema 1-B:

3.2 Parte I.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, omitiendo la influencia de los niveles de acidez.”

El cobre(II) es un ácido de Lewis que puede interactuar con el amoníaco para formar hasta cuatro compuestos coordinados del tipo $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$, con $n \in \{1, 2, 3, 4\}$. La forma abreviada para designar al polisistema es $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ con las siguientes constantes a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\log \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} = (1)4.1; (2)7.6; (3)10.5; (4) 12.6$$

A una disolución con una $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega amoníaco concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{NH_3} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de cobre (II) inicial no sufrió alguna dilución significativa.

3.2.1 Resolución problema 1-B:

Con los datos proporcionados del $\log \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3}$ se puede trazar de manera rápida el DUZP⁵ del cobre correspondiente, utilizando la metodología que se ha empleado para el caso del sistema $Y^{4-} - H^+$.

Paso 1.- Presentación de Pares Conjugados y escalas de predominio de especies

Con base a la información de $\log \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3}$ se procede a determinar los pK_d (donador/receptor) del polisistema $Cu^{2+}-NH_3$, acotado en este ejercicio como $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$.



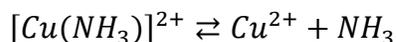
$$pK_{d4} = pK_d([Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}) = \log \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} - \log \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} = 12.6 - 10.5 = 2.1$$



$$pK_{d3} = pK_d([Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}) = \log \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} - \log \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} = 10.5 - 7.6 = 2.9$$



$$pK_{d2} = pK_d([Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}) = \log \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} - \log \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} = 7.6 - 4.1 = 3.5$$



$$pK_{d1} = pK_d([Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}) = \log \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} - \log \beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} = 4.1 - 0 = 4.1$$

Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de p de partícula (en este caso pNH_3) en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir, que su concentración

⁵ Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio por sus siglas (DUZP)

es mayor (más no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas representaciones se les conoce como Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, por su acrónimo, DUZP. De acuerdo con esta información es posible establecer la predominancia de cada uno de los complejos del polisistema al utilizar los valores de pK_d .

La especie $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es predominante dentro del intervalo de $pNH_3 \leq 2.1$

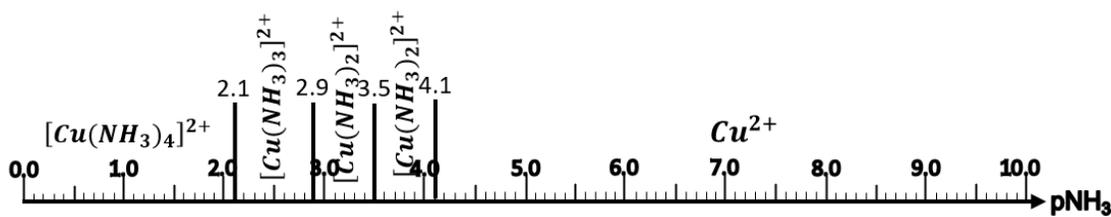
La especie $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ es predominante dentro del intervalo de $2.1 \leq pNH_3 \leq 2.9$

La especie $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ es predominante dentro del intervalo de $2.9 \leq pNH_3 \leq 3.5$

La especie $[Cu(NH_3)]^{2+}$ es predominante dentro del intervalo de $3.5 \leq pNH_3 \leq 4.1$

La especie Cu^{2+} se encuentra en el intervalo de $pNH_3 \geq 4.1$

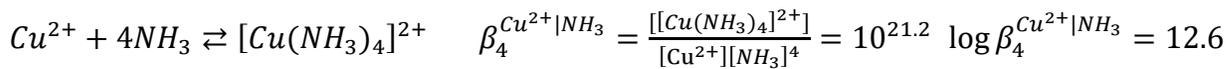
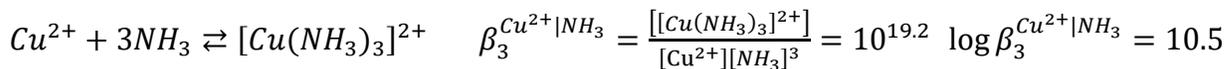
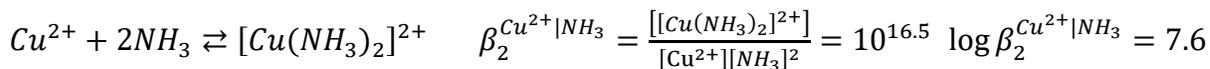
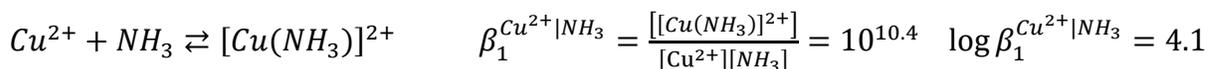
Al realizar el trazo del DUZP, se ubica cada especie en el intervalo de pNH_3 que se ha determinado, considerando una escala de 0 a 10, ya que los intervalos de predominancia de cada especie son pequeños. Gráficamente se obtiene:



Enfoque de la reactividad del polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$, basado en fracciones molares distributivas.

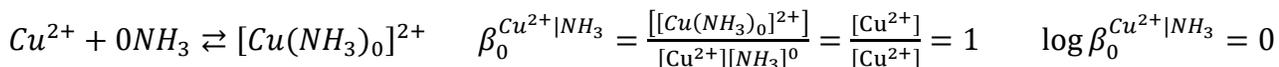
Para explicar la reactividad química de las disoluciones se emplean modelos basados en principios termodinámicos y cinéticos, particularmente el Modelo de Especies y Equilibrios Químicos Generalizados el cual es una de las mejores alternativas para describir sistemas multicomponentes al equilibrio o a lo largo de una operación analítica.

En el sistema en estudio es posible definir las constantes de formación globales, β_i , y calcular sus valores (en caso de ser necesario) por medio de la ley de Hess, como se resume a continuación:

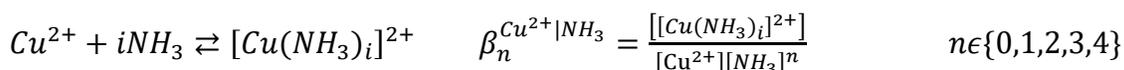




En extensión a la información, se puede plantear un equilibrio hipotético en el que se agreguen cero ligantes NH₃ a la especie Cu²⁺. De esta forma se produce la entidad química [Cu(NH₃)₀]²⁺, que es idéntica a Cu²⁺. A este planteamiento se le denomina equilibrio tautomérico.



Con base en la información presente, es posible establecer un esquema generalizado para explicar, tanto las reacciones representativas, como las constantes de formación globales y el logaritmo de éstas en función de una variable. Así, se define la n-ésima reacción de formación global en donde n pertenece a los números naturales comprendidos entre 0 y 4.



La cantidad de materia total está delimitada, por una concentración analítica total, expresada en mol sobre el volumen de la disolución. Esta descripción obedece a la definición en términos del balance de masa.

$$C_0 = [Cu^{2+}] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Considerando el equilibrio tautomérico que se estableció anteriormente, se puede definir que la primera especie puede ser expresada como [Cu²⁺] = [[Cu(NH₃)₀]²⁺]. Así, la concentración analítica es:

$$C_0 = [[Cu(NH_3)_0]^{2+}] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Bajo esta representación, la concentración analítica se puede expresar de manera condensada, como la suma del n-ésimo complejo del polisistema Cu²⁺-NH₃ como se muestra a continuación.

$$C_0 = \sum_{n=0}^4 [[Cu(NH_3)_n]^{2+}]$$

Esta expresión indica que la concentración analítica es la suma de las concentraciones molares efectivas de la especie en la forma [[Cu(NH₃)_n]²⁺] donde los valores de n están delimitados como 0 ≤ n ≤ 4 cuando n ∈ ℕ.

Sobre la expresión general del proceso de formación global de la n-ésima especie, se despeja la concentración molar efectiva del donador en términos de la ley de acción de masas.

$$\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} = \frac{[Cu(NH_3)_n]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^n} \quad [[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}][NH_3]^n$$

Esta equivalencia encontrada se puede sustituir en la forma condensada del C₀.

$$C_0 = \sum_{n=0}^4 \left(\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}][NH_3]^n \right)$$

Conociendo que los valores de n están delimitados de acuerdo con el número de complejos que se pueden formar con la información proporcionada, se puede expresar la forma expandida o completa de esta expresión (en donde originalmente aparecía la suma de las molares efectivas de cada uno de los reactivos) como el producto de la concentración molar efectiva del polidonador, multiplicada por su constante de formación global específica para cada equilibrio y por $[NH_3]^n$.

$$C_0 = \beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^4$$

En esta suma, cada sumando tiene tres factores. Se puede notar dos de los factores de cada sumando varían con respecto al valor de n y uno de ellos permanece constante. De esta forma, el término puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se obtiene el factorizado del polirreceptor, $[Cu^{2+}]$.

$$C_0 = [Cu^{2+}] \left[\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4 \right]$$

A partir de esta expresión se construye otra expresión condensada del C_0 .

$$C_0 = [Cu^{2+}] \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n$$

Una vez factorizado, se procede a despejar la suma condensada, por medio de la división de la molar efectiva del polirreceptor en cada lado de la expresión.

$$\frac{C_0}{[Cu^{2+}]} = \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n = \alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)$$

Esta expresión es también conocida como coeficiente de especiación de Ringbom. Se denomina coeficiente alfa del polirreceptor (Cu^{2+}) en función de la partícula intercambiada (NH_3). Estos coeficientes, fueron definidos por A. Ringbom en 1979, para denotar la participación de una especie en equilibrios colaterales.

Existe una relación con el inverso de la expresión condensada obtenida, la cual es conocida como la fracción molar distributiva y es denotada como ϕ_i . Sus valores oscilan entre 0 y 1.

$$\frac{[Cu^{2+}]}{C_0} = \left(\sum_{i=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n \right)^{-1} = \frac{1}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} = \varphi_{Cu^{2+}} = \varphi_0$$

La fracción molar distributiva representa la relación que existe de una concentración particular sobre la concentración total del sistema, por lo que siempre es menor a la unidad. La fracción



molar distributiva del polirreceptor es crucial para realizar este método de estudio de la reactividad química pues el primer término que se debe definir siempre es $\varphi_{Cu^{2+}}$ ó φ_0 . Para el resto de las especies puede tomarse la expresión despejada de $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ y dividirse entre la concentración analítica, C_0 , de esta forma se tendrá lo siguiente.

$$[[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = \beta_i^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^i \qquad \frac{[[Cu(NH_3)_i]^{2+}]}{C_0} = \frac{\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [Cu^{2+}] [NH_3]^n}{C_0}$$

Sabiendo que $\frac{[Cu^{2+}]}{C_0} = \varphi_0$, se sustituye en la expresión anterior.

$$\frac{[[Cu(NH_3)_i]^{2+}]}{C_0} = \varphi_0 \left(\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n \right)$$

Una concentración molar efectiva dividida sobre una concentración analítica corresponde a una fracción molar distributiva, por lo que se puede expresar lo siguiente.

$$\varphi_{[Cu(NH_3)_n]^{2+}} = \varphi_n = \varphi_0 \left(\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n \right) \quad \text{donde} \quad n \in \{0,1,2,3,4\}$$

De tal manera que se utiliza $\varphi_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$ para obtener la fracción molar distributiva de cualquier especie dentro del polisistema en estudio.

$$\varphi_{Cu(NH_3)_i} = \varphi_i = \frac{\beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$

La suma de todas las fracciones molares efectivas es igual a la unidad.⁶

$$\sum_{i=0}^4 \varphi_i = 1$$

Posteriormente se procede a realizar la descripción del polisistema con base en la definición de las fracciones molares distributivas de sus distintos componentes.

☞ Primeramente, el polirreceptor Cu^{2+} :

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1[NH_3]^0 + 10^{4.1}[NH_3]^1 + 10^{7.6}[NH_3]^2 + 10^{10.5}[NH_3]^3 + 10^{12.6}[NH_3]^4}$$

⁶ Butler & Cogley, 1998

Conociendo que $[NH_3]^i = 10^{-ipNH_3}$

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{4.1}(10^{-pNH_3}) + 10^{7.6}(10^{-2pNH_3}) + 10^{10.5}(10^{-3pNH_3}) + 10^{12.6}(10^{-4pNH_3})}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

☹ El primer anfolito $[Cu(NH_3)]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{\beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{\beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{10^{4.1} [NH_3]^1}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Conociendo que $[NH_3]^i = 10^{-ipNH_3}$

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{10^{4.1}(10^{-pNH_3})}{1 + 10^{4.1}(10^{-pNH_3}) + 10^{7.6}(10^{-2pNH_3}) + 10^{10.5}(10^{-3pNH_3}) + 10^{12.6}(10^{-4pNH_3})}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{10^{4.1-pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

☹ El segundo anfolito $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{\beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{\beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{10^{7.6} [NH_3]^2}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Conociendo que $[NH_3]^i = 10^{-ipNH_3}$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{10^{7.6}(10^{-2pNH_3})}{1 + 10^{4.1}(10^{-pNH_3}) + 10^{7.6}(10^{-2pNH_3}) + 10^{10.5}(10^{-3pNH_3}) + 10^{12.6}(10^{-4pNH_3})}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{10^{7.6-2pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

☹ El tercer anfolito $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{\beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$



$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{\beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{10^{10.5} [NH_3]^3}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Conociendo que $[NH_3]^i = 10^{-ipNH_3}$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{10^{10.5} (10^{-3pNH_3})}{1 + 10^{4.1} (10^{-pNH_3}) + 10^{7.6} (10^{-2pNH_3}) + 10^{10.5} (10^{-3pNH_3}) + 10^{12.6} (10^{-4pNH_3})}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{10^{10.5-3pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

El cuarto anfolito $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{\beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{\beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global, $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{10^{12.6} [NH_3]^4}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Conociendo que $[NH_3]^i = 10^{-ipNH_3}$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{10^{12.6} (10^{-4pNH_3})}{1 + 10^{4.1} (10^{-pNH_3}) + 10^{7.6} (10^{-2pNH_3}) + 10^{10.5} (10^{-3pNH_3}) + 10^{12.6} (10^{-4pNH_3})}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{10^{12.6-4pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

Estos polinomios se grafican para poder obtener un diagrama en donde se muestra la abundancia relativa de cada especie en el sistema en términos del valor de pNH₃, en una escala de 0 a 10, delimitado con ayuda del DUZP trazado anteriormente.

En resumen, se obtuvieron las siguientes ecuaciones en función del pNH₃:

Tabla 4.- Resumen de Fracciones Molares Efectivas.

Especie	$\phi=f(pNH_3)$
Cu^{2+}	$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$\phi_1 = \frac{10^{4.1-pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$\phi_2 = \frac{10^{7.6-2pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$\phi_3 = \frac{10^{10.5-3pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$\phi_4 = \frac{10^{12.6-4pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$

Estas expresiones fueron introducidas en una hoja de cálculo de Excel® para presentar el diagrama ϕ_i en el intervalo $0.0 \leq pNH_3 \leq 10.0$.

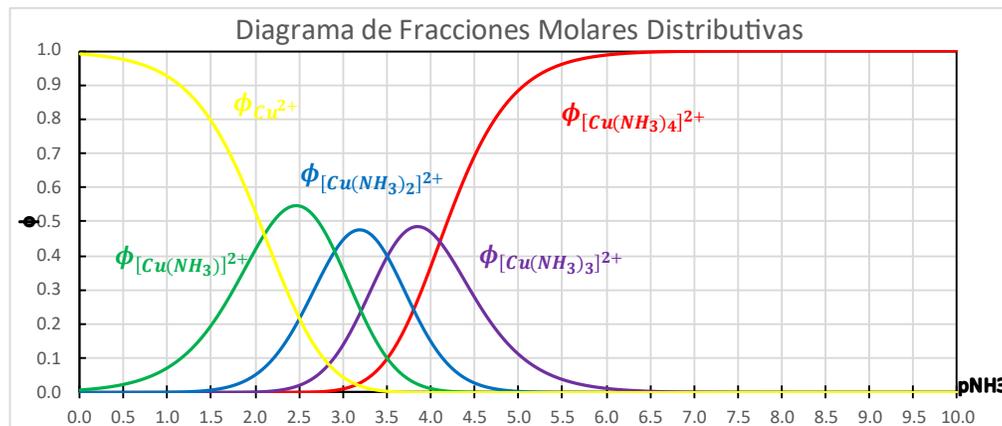


Figura 5.- Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ su respectiva función molar distributiva para cada especie.

3.2.2 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas

El diagrama de $\phi=f(pNH_3)$ es una primera aproximación para realizar el estudio de lo que acontece en el polisistema de interés; sin embargo, existe otra representación más útil, para llevar a cabo esta descripción de manera exitosa. Se sugiere presentar la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas de las especies químicas del sistema $Cu^{2+} - NH_3$ en estudio. El diagrama logarítmico de concentraciones, $\log[i]= f(pNH_3)$, es una representación de la reactividad química en el cuarto cuadrante cartesiano, y que se encuentra limitado por la concentración analítica inicial que acota el balance de masa, indicando la máxima cantidad de mol sobre litro del polisistema. Se recuerda la expresión de ϕ_i .

$$\frac{[[Cu(NH_3)_n]^{2+}]}{C_0} = \phi_n$$



Reacomodando términos se tiene.

$$[[Cu(NH_3)_n]^{2+}] = C_0 \varphi_n$$

Aplicando logaritmos.

$$\log[[Cu(NH_3)_n]^{2+}] = \log C_0 \varphi_n$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos en la que $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$, se tendrá la siguiente expresión, común en la literatura especializada.

$$\log[[Cu(NH_3)_n]^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_n$$

Se tendrán tantas expresiones logarítmicas como valores de n existen en el polisistema. Considerando que $n \in \{0,1,2,3,4\}$, entonces el polisistema contará, con las siguientes expresiones matemáticas que pueden ser introducidas a una hoja de cálculo de Excel®.

Tabla 5.- Resumen de funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas.

Especie Química	Expresión logarítmica en función del parámetro adimensional pNH ₃ .
Cu^{2+}	$\log[Cu^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_0$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_1$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_2$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_3$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi_4$

Para el trazo del diagrama logarítmico se debe considerar el valor de C₀, que corresponde a la formalidad del soluto con el que se preparó la disolución $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$.

A continuación, se presenta el diagrama de $\log[i] = f(pNH_3)$ obteniendo con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®.

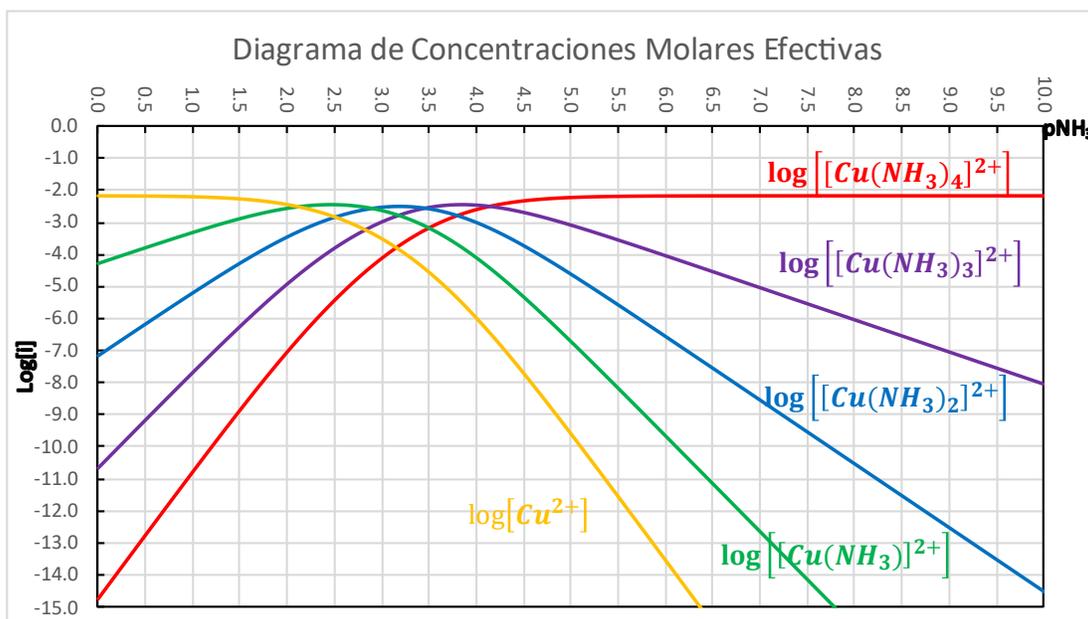


Figura 6.- Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$, considerando un $C_0 = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$

3.2.3 Método algebraico para determinar el valor exacto de pNH_3 . Función apuntador.

Para el cálculo exacto del valor de pNH_3 se pueden plantear los balances de materia completos asociados al polisistema Cu^{2+} - NH_3 , para después obtener un polinomio cuya resolución, en término de su raíz real positiva, será el valor de la $[NH_3]$ al equilibrio. Para el sistema, este valor corresponde al pNH_3 al equilibrio.

En un primer momento, se obtiene el balance de materia sobre el Cu^{2+} , el cual es el polirreceptor del sistema. Se utiliza el termino $[Cu^{2+}]_T = C_0$ para enfatizar su correspondencia a la suma de todas las concentraciones molares efectivas en las que el Cu^{2+} se puede presentar.

$$[Cu^{2+}]_T = [Cu^{2+}] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Este balance se puede simplificar utilizando el coeficiente de especiación $\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)$ definido con anterioridad. Este coeficiente es dependiente de los valores de $\beta_i^{Cu|NH_3}$ y del pNH_3 de la disolución, además, corresponde al inverso de ϕ_0 .

$$[Cu^{2+}]_T = [Cu^{2+}] \alpha_{Cu^{2+}}(NH_3) = \frac{[Cu^{2+}]}{\phi_0}$$

Por otro lado, se presenta el balance de materia sobre el $[NH_3]_T$.

$$[NH_3]_T = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Se considera que $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Este valor representa la concentración total que se tiene de la partícula intercambiada libre durante los procesos de formación de disolución.

Por otro lado, la concentración analítica de NH_3 (C_{NH_3}) es la concentración de la partícula intercambiada al equilibrio que se espera en el polisistema. Bajo esta consideración, se desea encontrar el valor de pNH_3 al cual $[NH_3]_T = C_{NH_3}$. El balance de masa asociado se presenta a continuación.

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Se recuerda la definición de concentración molar efectiva en términos de ϕ_i .

$$[[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = C_0 \phi_i$$

Con base a esta ecuación, se sustituye cada término $[i]$ en la ecuación de balance del NH_3 total, C_{NH_3} :

$$C_{NH_3} = [NH_3] + C_0 \phi_1 + 2[C_0 \phi_2] + 3[C_0 \phi_3] + 4[C_0 \phi_4]$$



Sustituyendo los valores de φ_i , se tiene.

$$C_{NH_3} = [NH_3] + C_0 \left(\frac{10^{4.1-pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \right) + 2C_0 \left(\frac{10^{7.6-2pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \right) + 3C_0 \left(\frac{10^{10.5-3pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \right) + 4C_0 \left(\frac{10^{12.6-4pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \right)$$

Se recuerda la función $\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)$.

$$\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3) = 1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}$$

De esta manera, se puede simplificar C_{NH_3} , representando de manera condensada:

$$C_{NH_3} = [NH_3] + C_0 \left(\frac{10^{4.1-pNH_3}}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right) + 2C_0 \left(\frac{10^{7.6-2pNH_3}}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right) + 3C_0 \left(\frac{10^{10.5-3pNH_3}}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right) + 4C_0 \left(\frac{10^{12.6-4pNH_3}}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right)$$

De manera general se obtiene cada término [i] a una forma que depende del C_0 y del $\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)$.

Éste último expresable en términos del pNH_3 .

Tabla 6.- Resumen de Equivalencias de concentraciones molares efectivas

Especie Química	Equivalencia obtenida
$[NH_3]$	$[NH_3] = 10^{-pNH_3}$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)]^{2+}] = 10^{4.1-pNH_3} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right)$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = 10^{7.6-2pNH_3} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right)$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = 10^{10.5-3pNH_3} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right)$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 10^{12.6-4pNH_3} \left(\frac{C_0}{\alpha_{Cu^{2+}}(NH_3)} \right)$

Con los valores originales para $C_0 = C_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$ y $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como concentraciones analíticas de partida, se procede a encontrar la solución del polinomio por medio de la siguiente igualdad.

$$[NH_3]_T - C_{NH_3} = 0$$

Existe sólo una concentración que tendrá que cumplir esta condición. Una manera de visualizarla rápidamente consiste en presentar el logaritmo de su valor absoluto, pues al coincidir el valor de $[NH_3]$ con una raíz real del polinomio, su logaritmo de indetermina y se tiene una asíntota en el gráfico.

$$\log |[NH_3]_T - C_{NH_3}| = f(pNH_3)$$

Cuando la función tiende a una asíntota vertical se cumple una definición propuesta como función apuntador.

$$\lim_{pNH_3 \rightarrow pNH_{3equilibrio}} (\log |[NH_3]_T - C_{NH_3}|) = -\infty$$

A continuación, se presenta función en una hoja de cálculo de Excel®.

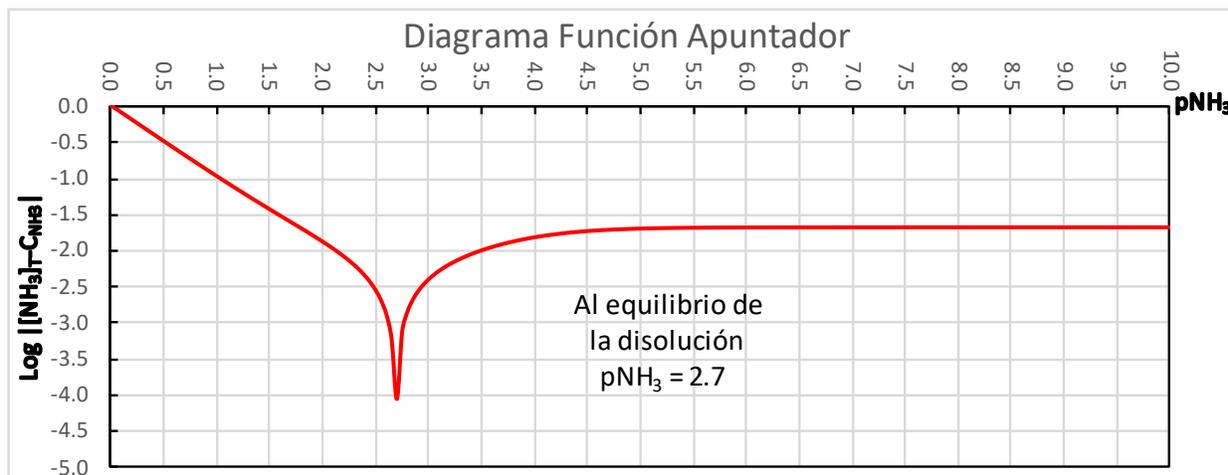


Figura 7.- Función apuntador $\log|[NH_3]_T - C_{NH_3}| = f(pNH_3)$ en el intervalo $0 \leq pNH_3 \leq 10$ considerando $C_0 = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$ y $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Así, el valor del pNH_3 al equilibrio, cuando se tiene una disolución preparada a partir de una $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$ en presencia de una $F_{NH_3} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ será de $pNH_3 = 2.7$.



3.3 Parte 2.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, ácido – base colateral.”

3.3.1 Planteamiento del problema 1-B Parte 2:

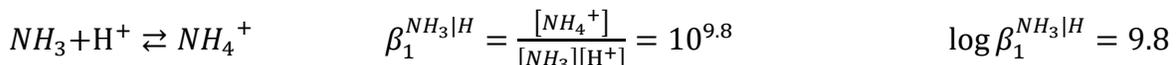
Es importante recordar que el amoníaco es también una base de Brönsted y puede protonarse en una ocasión. La forma abreviada para designar al polisistema ácido – base es NH_4^+/NH_3 , con la siguiente constante de formación, a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\log \beta_1^{NH_3|H} = 9.8$$

A una disolución con una $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega amoníaco concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{NH_3} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de cobre(II) inicial no sufrió alguna dilución significativa.

3.3.2 Resolución problema 1-B parte 2:

En la primera parte del problema no se había considerado que el NH_3 es una base de Brönsted ni que éste puede protonarse bajo la reacción de formación global siguiente.



Con base en la información de $\log \beta_n^{NH_3|H}$ se puede determinar el pK_a (donador/receptor) del polisistema NH_3-H^+ .

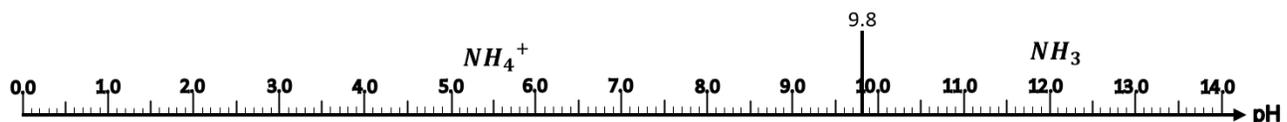
$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad pK_{a1} = pK_a(NH_4^+/NH_3) = \log \beta_1^{NH_3|H} - \log \beta_0^{NH_3|H} = 9.8 - 0 = 9.8$$

Esta reacción es útil para poder representar un gráfico unidimensional que describe la especiación del sistema NH_3-H^+ , en una escala de pH debido a la naturaleza de la partícula intercambiada (H^+). Así, es posible encontrar un intervalo de valores de pH en los que una especie química es predominante (más no exclusiva) a las demás especies en las que se pueda presentar el polisistema.

La especie NH_4^+ es predominante en el intervalo de $pH \leq 9.8$

La especie NH_3 es predominante en el intervalo de $pH \geq 9.8$

A continuación, se presenta el DUZP para este polisistema.



Se considera que la concentración total de amoníaco está delimitada y descrita por el balance de materia ácido - base se establece a continuación.

$$C_0 = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Así, la concentración analítica se puede concentrar de la siguiente manera:

$$C_0 = \sum_{i=0}^1 [\text{NH}_{3+i}]$$

Se indica que la concentración analítica es la suma de las concentraciones molares efectivas de la especie en la forma $[\text{NH}_{3+i}]$, donde los valores de i están delimitados en el intervalo $0 \leq i \leq 1$ cuando $i \in \mathbb{N}$.

Sobre la expresión general del proceso de formación global de la i -ésima especie, se despeja la concentración molar efectiva del donador en términos de la ley de acción de masas.

$$\beta_i^{\text{NH}_3|\text{H}} = \frac{[\text{NH}_{3+i}]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]^i} \quad [[\text{NH}_{3+i}]] = \beta_i^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{NH}_3][\text{H}^+]^i$$

Este término se puede sustituir en la forma condensada del C_0 .

$$C_0 = \sum_{i=0}^1 (\beta_i^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{NH}_3][\text{H}^+]^i)$$

Como los valores de i están delimitados entre $0 \leq i \leq 1$ cuando $i \in \mathbb{N}$, es posible expresar la forma expandida de la siguiente manera.

$$C_0 = \beta_0^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{NH}_3][\text{H}^+]^0 + \beta_1^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{NH}_3][\text{H}^+]^1$$

Cada una de las concentraciones molares efectivas está representada por tres factores, de los cuales dos varían con respecto al valor de i y uno de ellos permanece constante. Éste último se procede a factorizar y corresponde íntegramente a la concentración molar efectiva del polirreceptor $[\text{NH}_3]$:

$$C_0 = [\text{NH}_3][\beta_0^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{H}^+]^0 + \beta_1^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{H}^+]^1]$$

A partir de esta expresión se procede a mostrar la forma condensada de C_0 .

$$C_0 = [\text{NH}_3] \sum_{i=0}^1 \beta_i^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{H}^+]^i$$

Después, se despeja la suma condensada para evidenciar la presencia del coeficiente de especiación de Ringbom, $\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}$.

$$\frac{C_0}{[\text{NH}_3]} = \sum_{i=0}^1 \beta_i^{\text{NH}_3|\text{H}} [\text{H}^+]^i = \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}$$

Despejando nuevamente la $[\text{NH}_3]$ de la ecuación anterior se obtiene.

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_0}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}} = \frac{C_{\text{NH}_3}}{\alpha_{\text{NH}_3(\text{H})}} = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + 10^{9.8-\text{pH}}}$$



Con este término se procede a realizar el trazo de los tres diagramas presentados en la primera parte de este ejercicio (Figura 1, 2 y 3) pero ahora considerando la influencia que tiene el pH en el polisistema original. Bastará con sustituir el término $[NH_3]$ con la expresión anterior que ahora es función del pH del medio en cada una de las fracciones molares distributivas para el sistema $Cu^{2+} - NH_3$.

☞ Primeramente, el polirreceptor Cu^{2+} :

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1[NH_3]^0 + 10^{4.1}[NH_3]^1 + 10^{7.6}[NH_3]^2 + 10^{10.5}[NH_3]^3 + 10^{12.6}[NH_3]^4}$$

Considerando la influencia del pH con el término $[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}}$ se tiene:

$$\varphi_{Cu^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4}$$

☞ Para el primer anfolito $[Cu(NH_3)]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{\beta_1^{Cu|NH_3} [NH_3]^1}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu|NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{\beta_1^{Cu/NH_3} [NH_3]^1}{\beta_0^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global $\beta_i^{Cu^{2+}|NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{10^{4.1}[NH_3]^1}{1[NH_3]^0 + 10^{4.1}[NH_3]^1 + 10^{7.6}[NH_3]^2 + 10^{10.5}[NH_3]^3 + 10^{12.6}[NH_3]^4}$$

Considerando la influencia del pH con el término $[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}}$ se tiene:

$$\varphi_{Cu(NH_3)} = \frac{10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4}$$

☞ Para el segundo anfolito $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{\beta_2^{Cu|NH_3} [NH_3]^2}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu|NH_3} [NH_3]^n}$$



$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{\beta_2^{Cu/NH_3} [NH_3]^2}{\beta_0^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global $\beta_i^{Cu^{2+}/NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{10^{7.6} [NH_3]^2}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Considerando la influencia del pH con el término $[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}}$ se tiene:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_2} = \frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^2}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^4}$$

☹ Para el tercer anfolito $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{\beta_3^{Cu/NH_3} [NH_3]^3}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu/NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{\beta_3^{Cu/NH_3} [NH_3]^3}{\beta_0^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global $\beta_i^{Cu^{2+}/NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{10^{10.5} [NH_3]^3}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Considerando la influencia del pH con el término $[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}}$ se tiene:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_3} = \frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^3}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^4}$$

☹ Para el cuarto anfolito $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{\beta_4^{Cu/NH_3} [NH_3]^4}{\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Cu/NH_3} [NH_3]^n}$$

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{\beta_4^{Cu/NH_3} [NH_3]^4}{\beta_0^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^0 + \beta_1^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^1 + \beta_2^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^2 + \beta_3^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^3 + \beta_4^{Cu^{2+}/NH_3} [NH_3]^4}$$

Sustituyendo los valores de las constantes de formación global $\beta_i^{Cu^{2+}/NH_3}$:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{10^{12.6} [NH_3]^4}{1 [NH_3]^0 + 10^{4.1} [NH_3]^1 + 10^{7.6} [NH_3]^2 + 10^{10.5} [NH_3]^3 + 10^{12.6} [NH_3]^4}$$

Considerando la influencia del pH con el término $[NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}}$ se tiene:

$$\varphi_{Cu(NH_3)_4} = \frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1+10^{9.8-pH}} \right)^4}$$



A continuación, se presentan las ecuaciones obtenidas en función del pH, tras efectuar el cambio de variable.

Tabla 7.- Resumen de Funciones Molares Efectivas

Especie	$\phi = f(pNH_3)$
Cu^{2+}	$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$\phi_1 = \frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$\phi_2 = \frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$\phi_3 = \frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$\phi_4 = \frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{1 + 10^{9.8-pH}}\right)^4}$

La representación de estos polinomios se muestra en el diagrama $\phi=f(pH)$, donde se indica la abundancia relativa en términos del valor del pH, en una escala típicamente comprendida entre 0 y 14, debido a la limitación por el disolvente utilizado.

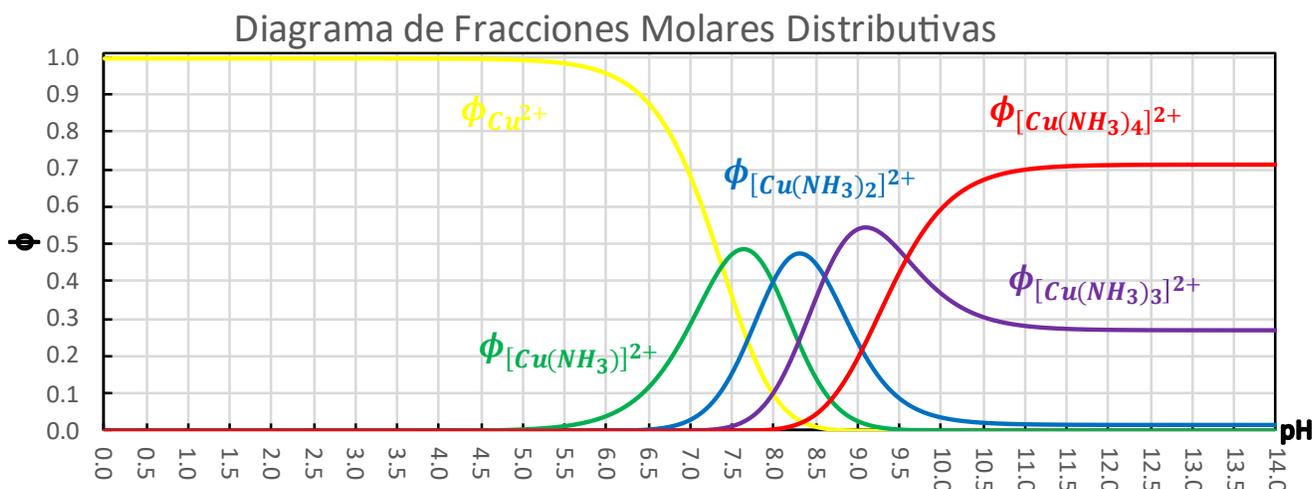


Figura 8.- Diagrama de función molar distributiva, para el polisistema $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/Cu^{2+}$ considerando las propiedades ácido – base del ligante NH_3 .

3.3.3 Representación gráfica de la reactividad, en diagramas logarítmicos, de las concentraciones molares efectivas

El diagrama $\phi_i=f(\text{pH})$ es una buena primera aproximación para realizar el estudio del polisistema en estudio; sin embargo, existe otra representación más adecuada para llevar a cabo una descripción suscita de la especiación química. El diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ es una representación que se encuentra en el cuarto cuadrante cartesiano y que está delimitado por la concentración analítica inicial del sistema y que está sujeta al balance de masa. De esta forma, se cumple la siguiente relación para cada especie química participe del polisistema.

$$\frac{[[Cu(NH_3)_i]^{2+}]}{C_0} = \phi_i$$

Reacomodando términos se tiene la siguiente expresión.

$$[[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = C_0\phi_i$$

Aplicando logaritmos.

$$\log[[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = \log(C_0\phi_i)$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos en la que $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$ se obtiene:

$$\log[[Cu(NH_3)_i]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_i$$

Habrán tantas expresiones logarítmicas como valores de n existan para el polisistema. En este caso, $n \in \{0,1,2,3,4\}$, por lo que existirán cinco expresiones que describan la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas. Se procede a realizar la representación gráfica de las funciones ϕ_i presentadas anteriormente y que ahora incluyen el carácter ácido-base del ligante.

Tabla 8.- Resumen expresiones logarítmicas de concentraciones molares efectivas.

Especie Química	Expresión logarítmica en función del parámetro adimensional pH.
Cu^{2+}	$\log[Cu^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_0$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_1$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_2$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_3$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$\log[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_4$

Para el diagrama se considera que C_0 corresponde a $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$. Obsérvese que el diagrama obtenido presenta valores constantes para las concentraciones molares efectivas de cada especie partícipe del polisistema para valores de $\text{pH} > \text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ debido a la deprotonación del ligante que fija las concentraciones en función de las relaciones molares;



sin embargo, para valores de $\text{pH} < \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ todas las concentraciones caen por efecto de la protonación del ligante y la destrucción paulatina de cada uno de los coordinados en el polisistema. Así, la única especie en predominar es el polirreceptor.

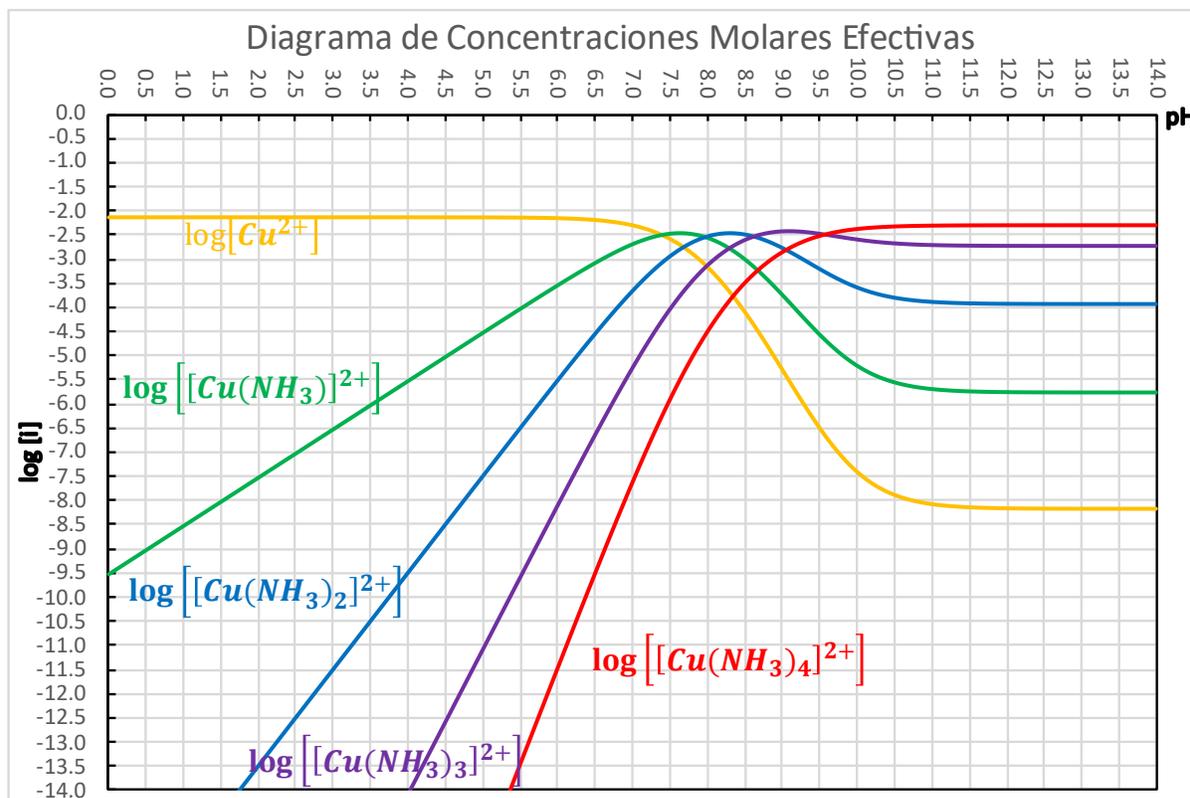


Figura 9.- diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, para el polisistema $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, considerando la concentración analítica $C_0=0.007 \text{ mol L}^{-1}$

3.3.4 Método algebraico para determinar el valor exacto de pH. Función apuntador.

Para determinar el valor del pH de una forma exacta se recurre al planteamiento de los balances de materia completos asociados al polisistema $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3$, para después obtener un polinomio cuya resolución será el valor de la $[\text{NH}_3]$ al equilibrio, para el sistema, es decir, el pH al equilibrio. Primero, se obtiene el balance de materia sobre el Cu^{2+} , el polirreceptor del sistema. Se emplea el término $[\text{Cu}^{2+}]_T = C_0$ que se asocia a la concentración analítica o, en otras palabras, a la suma de todas las molares efectivas en las que el Cu^{2+} puede presentarse.

$$[\text{Cu}^{2+}]_T = [\text{Cu}^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]$$

Este balance se puede simplificar utilizando el coeficiente de especiación $\alpha_{\text{Cu(II)}(\text{NH}_3)}$ definido anteriormente. Éste depende de los valores de $\beta_i^{\text{Cu}|\text{NH}_3}$ y del pH de la disolución y corresponde al inverso de ϕ_0 .

$$[\text{Cu}^{2+}]_T = [\text{Cu}^{2+}] \alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{\phi_0}$$

Por otro lado, se presenta el balance de materia sobre el $[NH_3]$. Se advierte la relación estequiométrica de cada término.

$$[NH_3]_T = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Se recuerda que $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

La concentración analítica de NH_3 ($C_{NH_3(eq)}$) es la concentración esperada en el sistema y se puede expresar como en el balance anterior.

$$C_{NH_3(eq)} = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Recordando que la concentración molar efectiva de la n-ésima especie corresponde al producto de C_0 y el coeficiente ϕ_i de cada especie.

$$[[Cu(NH_3)_n]^{2+}] = C_0 \phi_n$$

Y sustituyendo se tiene la siguiente expresión simplificada.

$$C_{NH_3(eq)} = [NH_3] + C_0 \phi_1 + 2[C_0 \phi_2] + 3[C_0 \phi_3] + 4[C_0 \phi_4]$$

Sustituyendo los valores de ϕ_i y el término con cambio de variable del $[NH_3]$, se obtendrá el siguiente polinomio.

$$\begin{aligned}
 & C_{NH_3(eq)} \\
 &= \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right) \\
 &+ C_0 \left(\frac{10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4} \right) \\
 &+ 2C_0 \left(\frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4} \right) \\
 &+ 3C_0 \left(\frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4} \right) \\
 &+ 4C_0 \left(\frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4} \right)
 \end{aligned}$$



Considerando que:

$$\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)} = \phi_0^{-1} = 1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(in)}}{1 + 10^{9.8-pH}} \right)^4$$

Y $\alpha_{NH_3(H)} = 1 + 10^{9.8-pH}$

Se simplifica el balance de $C_{NH_3(eq)}$ de la siguiente manera.

$$C_{NH_3(eq)} = \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + C_0 \left(\frac{10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right) + 2C_0 \left(\frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right) + 3C_0 \left(\frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right) + 4C_0 \left(\frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

A continuación, se presentan los términos obtenidos.

Tabla 9.- Equivalencias de las concentraciones molares efectivas.

Especie Química	Equivalencia obtenida
$[NH_3]$	$[NH_3] = \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)$
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)]^{2+}] = 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3(In)}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$

Considerando los valores de concentración que originalmente proporcionan el problema se tiene $C_0 = C_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \frac{mol}{L}$ y $[NH_3]_T = C_{NH_3(Inicial)} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Después se buscará aquel valor de pH que cumpla con la igualdad siguiente.

$$[NH_3]_T - C_{NH_3(eq)} = 0$$

Una forma de encontrar este valor de pH en el que se cumple esta igualdad consiste en replantear la ecuación en términos logarítmicos. En la siguiente expresión, el valor del logaritmo se indetermina y se produce una asíntota vertical cuando se evalúa el pH al equilibrio del sistema.

$$\log |[NH_3]_T - C_{NH_3(eq)}| = f(pH)$$

El límite de la función anterior, cuando el pH tiende al pH de equilibrio ofrece una serie de valores con tendencia hacia menos infinito. A esta expresión se le conoce como función apuntador.

$$\lim_{pH \rightarrow pH_{equilibrio}} \left(\log |[NH_3]_T - C_{NH_3(eq)}| \right) = -\infty$$

Así, con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® se procede a realizar la gráfica del procedimiento planteado.

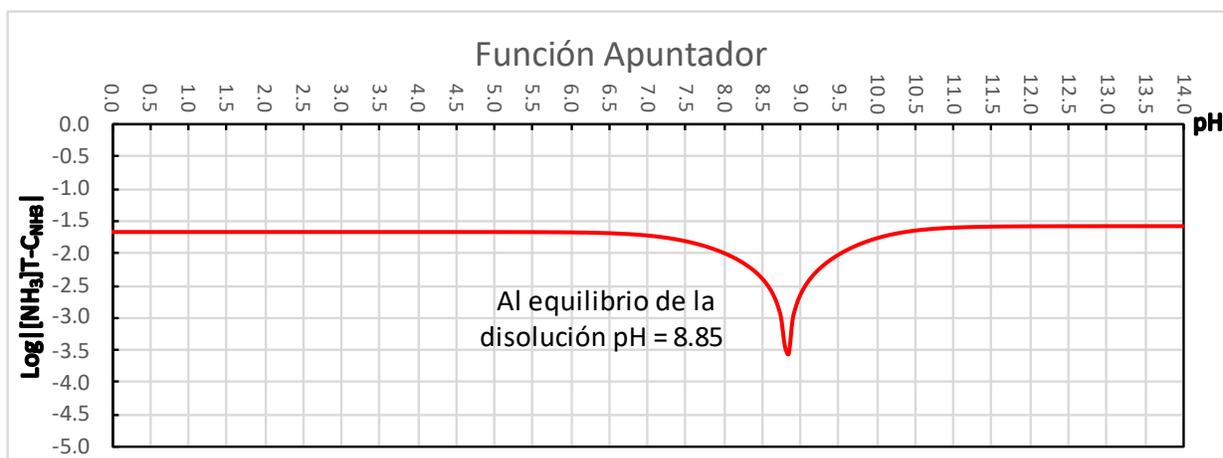


Figura 10.- función apuntador $\log|[NH_3]_T - C_{NH_3}| = f(pH)$ en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$ considerando $C_0 = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$ y $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



Finalmente, se presenta la resolución breve de este problema.

3.4 Resolución resumida Problema 1-B

3.4.1 Parte 1.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, omitiendo la influencia de los niveles de acidez.”

El cobre(II) es un ácido de Lewis que puede interaccionar con el amoníaco para formar hasta cuatro compuestos coordinados del tipo $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$, con $n \in \{1, 2, 3, 4\}$. La forma abreviada para designar al Polisistema es: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3]^{2+}/[Cu(NH_3)_2]^{2+}/[Cu(NH_3)]^{2+}/ Cu^{2+}$ con las siguientes constantes a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\log \beta_n^{Cu^{2+}|NH_3} = (1)4.1; (2)7.6; (3)10.5; (4) 12.6$$

A una disolución con una $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega amoníaco concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{NH_3} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de cobre (II) inicial no sufrió alguna dilución significativa.

Paso 1.- Definición de $\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}$:

$$\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)} = 1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}$$

Paso 2.- balance de masa sobre el Cu(II) libre ($C_{Cu^{2+}}$) en el sistema una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado:

$$C_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + [[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Paso 3.- balance de masa sobre el amoníaco (C_{NH_3}) en el sistema una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

Construcción de los diagramas de $\log[i] = f(pNH_3)$ y $\phi = f(pNH_3)$ en medio homogéneo y la función apuntador

Funciones necesarias para el diagrama $\phi = f(pNH_3)$.

$$\begin{aligned} \phi_0 &= \frac{1}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \\ \phi_1 &= \frac{10^{4.1-pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \\ \phi_2 &= \frac{10^{7.6-2pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \\ \phi_3 &= \frac{10^{10.5-3pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \\ \phi_4 &= \frac{10^{12.6-4pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}} \end{aligned}$$

Funciones necesarias para el diagrama $\log[i] = f(pNH_3)$

$$\log[Cu^{2+}] = \log(\phi_0 C_0)$$

$$\log[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \log(\phi_2 C_0)$$

$$\log[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = \log(\phi_3 C_0)$$

$$\log[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \log(\phi_4 C_0)$$

$$\log[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \log(\phi_1 C_0)$$

Funciones necesarias para el diagrama de la función apuntador

$$\log |[NH_3]_T - C_{NH_3}| = f(NH_3)$$

Donde:

$$[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}$$

y

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

$$[NH_3] = 10^{-pNH_3}$$

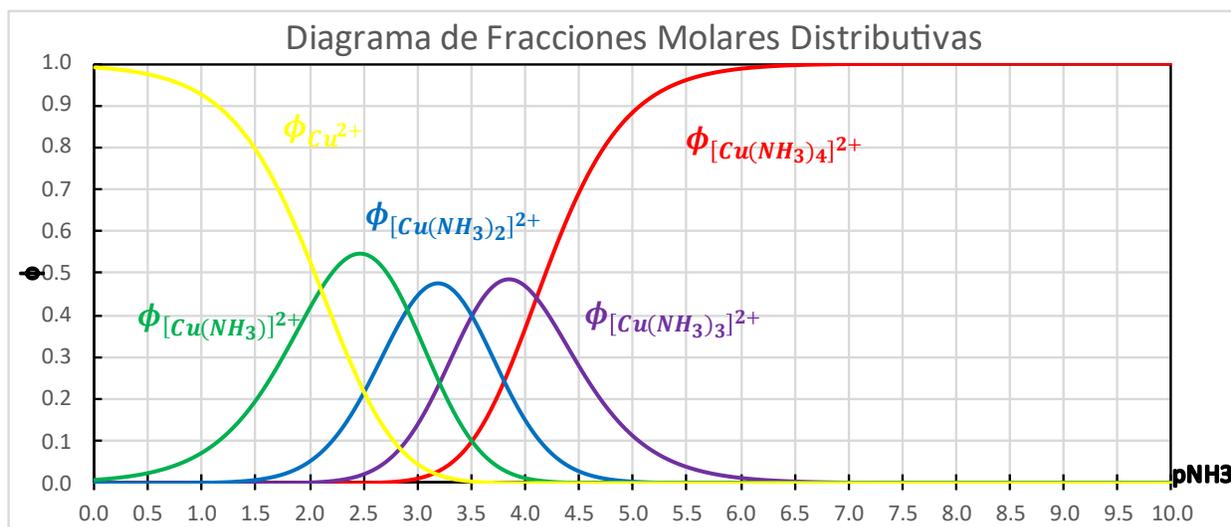
$$[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = 10^{10.5-3pNH_3} \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

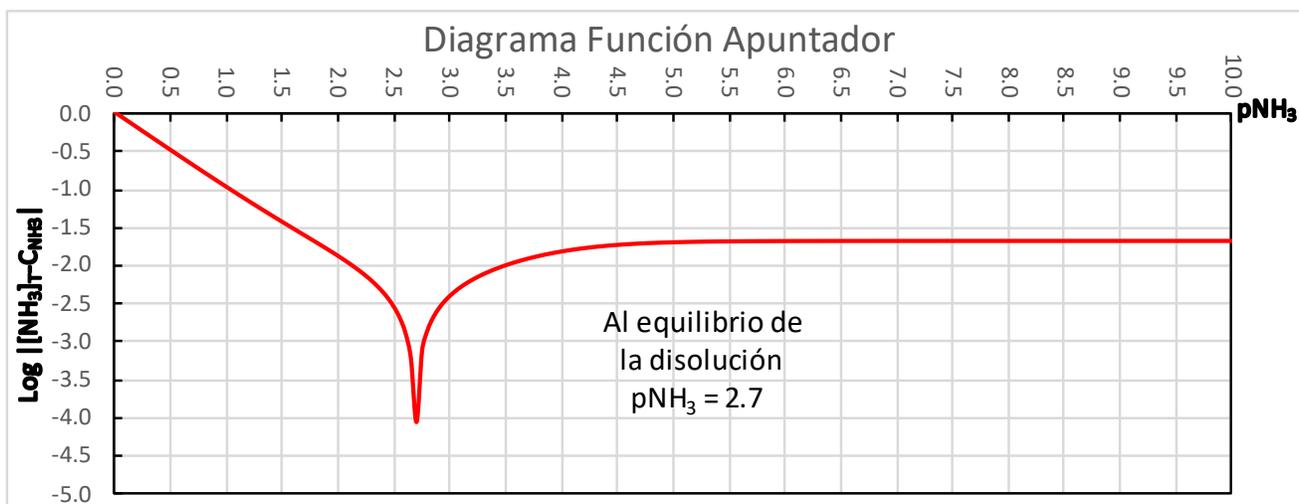
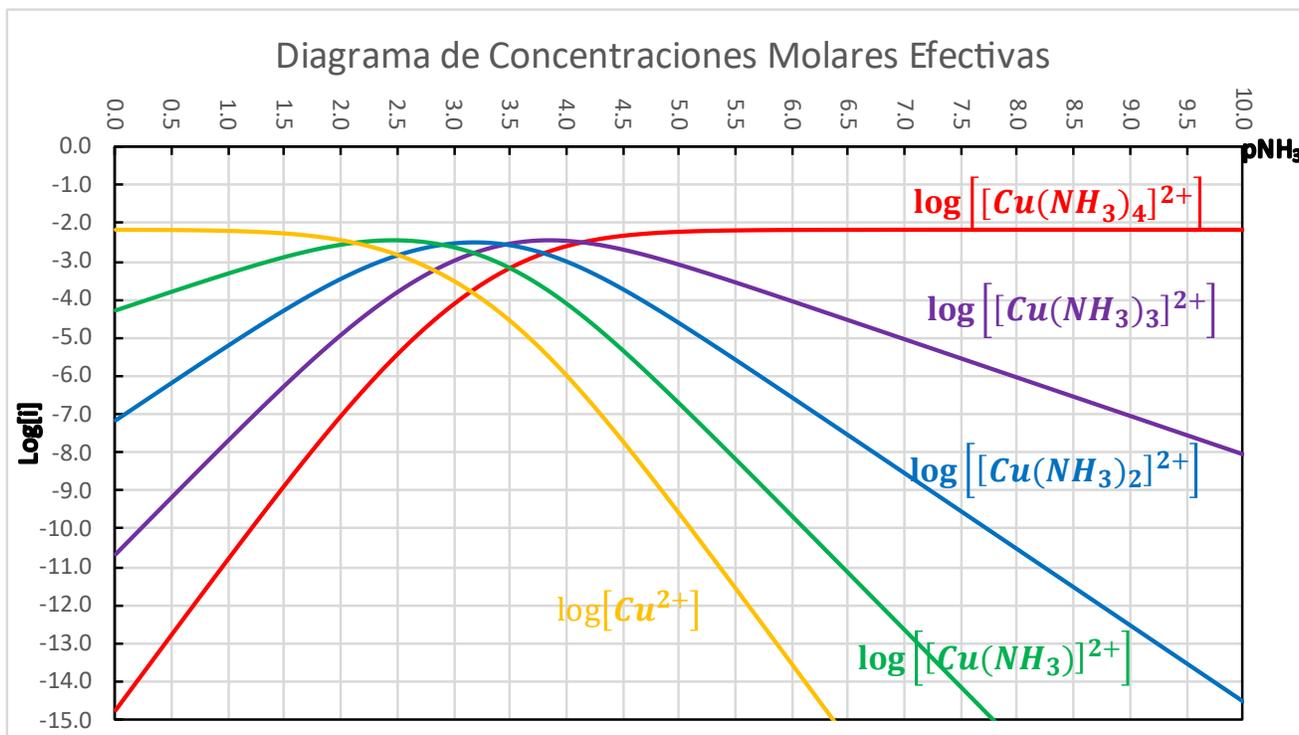
$$[[Cu(NH_3)]^{2+}] = 10^{4.1-pNH_3} \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

$$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 10^{12.6-4pNH_3} \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

$$[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = 10^{7.6-2pNH_3} \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

Gráficas realizadas con el programa Excel® en medio homogéneo a pNH_3 impuesto





3.4.3 Parte 2.- “Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema coordinación, ácido – base colateral.”

Es importante recordar que el amoníaco es también una base de Brönsted y puede protonarse en una ocasión. La forma abreviada para designar al polisistema es: NH_4^+/NH_3 con la siguiente constante de formación, a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\log \beta_1^{NH_3|H} = 9.8$$

A una disolución con una $F_{Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O} = 0.007 \text{ mol L}^{-1}$, se le agrega amoníaco concentrado, c.b.p. ajustar la formalidad de éste a un valor de $F_{NH_3} = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Durante este proceso se puede considerar que la disolución de cobre (II) inicial no sufrió alguna dilución significativa.

Paso 1.- Definición de $\alpha_{NH_3(H)}$:

$$\alpha_{NH_3(H)} = 1 + 10^{9.8-pH}$$

Paso 2.- balance de masa sobre el amoniaco ($[NH_3]_T$) en el sistema una vez que el equilibrio químico se ha alcanzado

$$[NH_3]_T = C_{NH_3} = [NH_3] + \beta_1^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3][Cu^{2+}] + 2\beta_2^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^2 [Cu^{2+}] + 3\beta_3^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^3 [Cu^{2+}] + 4\beta_4^{Cu^{2+}|NH_3} [NH_3]^4 [Cu^{2+}]$$

$$[Cu^{2+}] = \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right) \quad [NH_3] = \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)$$

Construcción de los diagramas de $\log[i] = f(pNH_3)$ y $\phi = f(pNH_3)$ en medio homogéneo y la función apuntador

Funciones necesarias para el diagrama $\phi = f(pNH_3)$.

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}$$

$$\phi_1 = \frac{10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}$$

$$\phi_2 = \frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}$$

$$\phi_3 = \frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}$$

$$\phi_4 = \frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 + 10^{10.5} \frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4}$$

Funciones necesarias para el diagrama $\log[i] = f(pNH_3)$

$$\log[Cu^{2+}] = \log(\phi_0 C_0) \quad \log[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \log(\phi_1 C_0) \quad \log[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \log(\phi_2 C_0)$$

$$\log[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = \log(\phi_3 C_0) \quad \log[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \log(\phi_4 C_0)$$

Funciones necesarias para el diagrama de la función apuntador

$$\log |[H^+]_T - C_{H^+}| = f(pH)$$

Donde: $[NH_3]_T = 2.1 \times 10^{-2} \frac{mol}{L}$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [[Cu(NH_3)]^{2+}] + 2[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] + 3[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] + 4[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$$

$$[NH_3] = \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) \quad [[Cu(NH_3)]^{2+}] = 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right) \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

$$[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^2 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right) \quad [[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^3 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$

$$[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}} \right)^4 \left(\frac{C_{Cu^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}(NH_3)}} \right)$$



Gráficas realizadas con el programa Excel® en medio homogéneo a pH impuesto

Diagrama de Fracciones Molares Distributivas

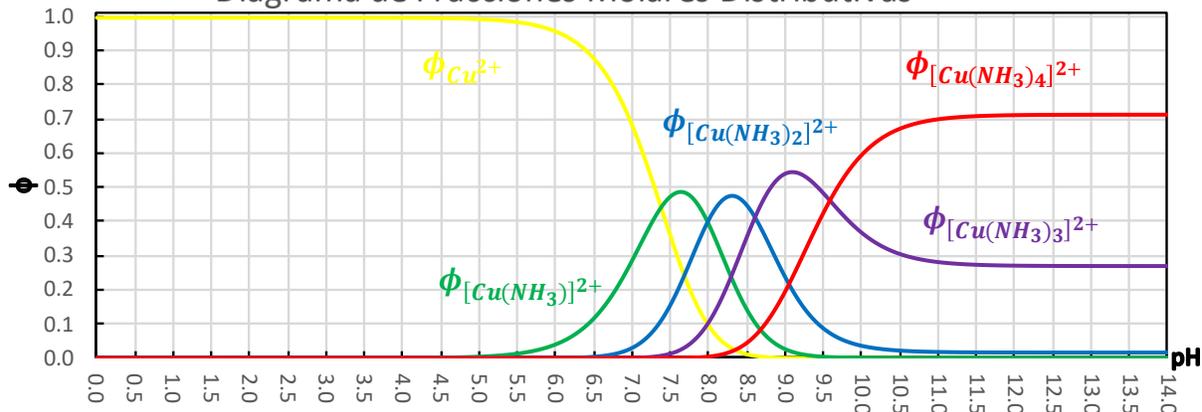
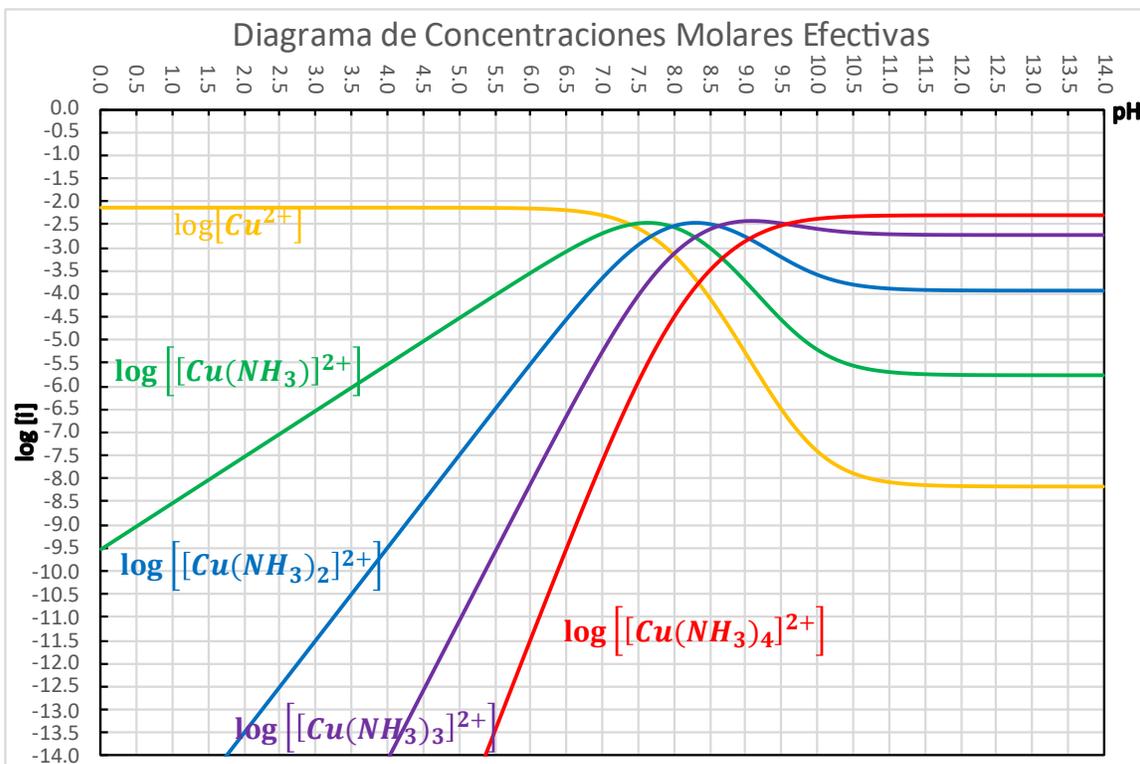
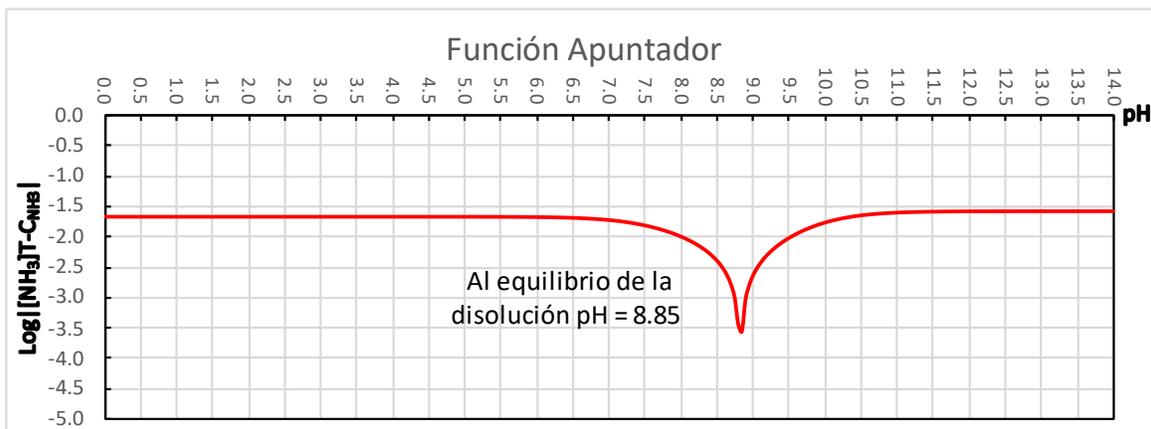


Diagrama de Concentraciones Molares Efectivas



Función Apuntador





Capítulo 4.- Problema 2-C “Fe con Hidróxidos-EDTA”

Resolución de Problema 2-C. “Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral”

Esta resolución cubre los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química y de la Licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, ambas de la UNAM, resumidos en la siguiente tabla.

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales.
	3	Equilibrios de Oxido Reducción	3.3. Potencial de Electrodo. Ecuación de Nernst. Potencial estándar. Escala de potencial, zonas de predominio de especies. 3.4. Predicción cualitativa de las reacciones redox. Cálculo de la constante de equilibrio. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción. 3.5. Cálculo de potenciales de equilibrio de oxidantes, reductores, anfolitos y mezclas. Reacciones de anfolización y de dismutación. 3.6. Evolución del potencial en el transcurso de una reacción redox y su representación gráfica.
	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.
	5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies. 5.3. Reacciones de intercambio de ligantes o de núcleo metálico. 5.4. Equilibrios de formación y de disociación de complejos. Formación de complejos sucesivos. Constantes parciales y globales. Cálculo de estas constantes. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción. 5.5. Variación de p (partícula) en reacciones con ligantes polidentados.



			5.6. Evolución del pP en el transcurso de una reacción de complejación. 5.7. Importancia analítica de los complejos en la selectividad: Enmascaramiento.
	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación. 2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	3	Óxido-Reducción y Ácido-Base.	3.1. Variación de la fuerza de oxidantes y reductores con el pH cuando en el equilibrio redox intervienen protones o iones hidroxilo. Potencial normal aparente. 3.2. Variación de las propiedades redox con el pH cuando el oxidante y/o el reductor son ácidos o bases débiles. Equilibrio redox aparente y potencial normal aparente. 3.3. Diagramas potencial-pH y su importancia en la predicción de reacciones redox. 3.5. Efecto del pH en la estabilidad de los anfolitos redox. Diagramas de Pourbaix y zonas de predominio de las especies.
	4	Óxido-Reducción y Complejos	4.1. Variación de las propiedades redox en presencia de especies complejantes. Equilibrio redox aparente. Potencial normal aparente. 4.2. Diagramas potencial-pX y su uso en la predicción de reacciones redox. 4.4. Estabilidad de anfolitos redox en presencia de complejantes. Diagramas potencial-pX de los sistemas redox involucrados y zonas de predominio de las especies.
Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM	1	Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.	1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal. 1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos



			<p>1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$.</p> <p>1.8. Equilibrios de oxidorreducción y reacciones parásitas: Potencial redox condicional – Dismutación - Aplicaciones</p>
	1	Equilibrio en Acido Base.	<p>1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de protones.</p> <p>1.11 Zonas de predominio.</p>
	2	Equilibrio Químico en Complejos.	<p>2.3 Escala de pX, predicción de reacciones.</p> <p>2.4 Estabilidad de donadores y receptores.</p> <p>2.5 Cálculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación.</p> <p>2.6. Cálculo de pX, y concentraciones al equilibrio, en donadores, receptores y mezclas.</p> <p>2.7. Soluciones amortiguadoras</p> <p>2.8 Polidonadores, polirreceptores y anfolitos.</p> <p>2.8.1 Calculo de la constante de dismutación de un anfolito. (KD)</p> <p>2.9 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de partículas.</p> <p>2.10 Zonas de predominio.</p>
Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	4	Equilibrio Químico En Oxido Reducción	<p>4.1 Definiciones: Donador, receptor y partícula.</p> <p>4.2 Equilibrio electroquímico (planteamiento y balanceo).</p> <p>4.3 Papel del disolvente (agua).</p> <p>4.4 Escala de potenciales normales (E°) Predicción de reacciones y zonas de predominio.</p> <p>4.5 Fuerza de oxidantes y reductores.</p> <p>4.6 Ley de Nernst.</p> <p>4.7 Cálculo de la constante de equilibrio partiendo de la expresión de la ley de Nernst para los pares redox involucrados.</p> <p>4.8 Cálculo de potencial y concentraciones al equilibrio en las mezclas.</p> <p>4.10 Polidonadores, polirreceptores y anfolitos.</p> <p>4.10.1 Calculo de la Constante de dismutación de un anfolito (KD)</p>
Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1518, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	2	Técnicas Instrumentales.	<p>2.1.4 Ecuación de Nerst.</p>
Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616,	1	Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo	<p>1.1 Especies y equilibrios generalizados.</p>



<p>Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>Amortiguamiento.</p>	<p>1.2 Constantes condicionales a primer orden. 1.3 Equilibrios químicos representativos. 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales.</p>
<p>3</p>	<p>Equilibrio Redox Bajo Amortiguamiento.</p>	<p>3.1 Especies y equilibrio redox generalizados. 3.2 Potenciales estándar condicionales y potenciales condicionales. 3.3 Diagramas Tipo Pourbaix. 3.4 Estabilidad de diferentes estados de oxidación generalizados. 3.5 Diagramas Tipo Pourbaix bajo múltiple amortiguamiento. 3.6 Aplicación de los Diagramas Tipo Pourbaix a la construcción de electrodos indicadores y al ataque de muestras.</p>
<p>3</p>	<p>Reacciones de Formación de Complejos Entre Iones Metálicos y Ligandos</p>	<p>3.2. Formación de complejos del tipo ML 3.2.1. Formación de complejos con el EDTA a un valor fijo de pH. 3.2.1.1. Diagramas de distribución de especies en función de pL 3.2.1.2. Técnicas para seguir las valoraciones químicas: espectrofotometría y potenciometría 3.2.2. Formación de complejos del tipo ML₂ 3.2.2.1. Reacciones sucesivas 3.2.2.2. Reacciones simultáneas 3.3. Diagramas de distribución y formación de complejos del tipo ML_n</p>
<p>Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1425, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>Reacciones de Óxido-Reducción</p>	<p>4.2. Semi-reacciones de óxido-reducción y equilibrios electroquímicos. 4.3. Ecuaciones químicas de óxido-reducción simples 4.3.1. Ley de Nernst 4.3.2. Escala de predicción de reacciones 4.3.3. Balanceo de ecuaciones 4.3.4. Estado de equilibrio 4.3.5. Parámetro relacionado con el grado de conversión de la reacción 4.4. Valoraciones 4.4.1. Curvas de valoración seguidas espectrofotométricamente 4.4.2. Curvas de valoración seguidas potenciométricamente 4.5. Reacciones de sistemas poli-oxidantes y poli-reductores 4.5.1. Estabilidad de anfolitos y dismutación 4.5.2. Reacciones sucesivas 4.5.3. Reacciones simultáneas</p>



4.6. Efecto del pH

Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1523, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	<p>1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL.</p> <p>1.2.1. Definición del sistema</p> <p>1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier</p> <p>1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas</p> <p>1.2.4. Método general de cálculo</p> <p>1.3.1. Simplificación del método general de cálculo</p> <p>1.3.2. Especie química generalizada (LI)</p> <p>1.3.3. Constante de acidez condicional</p>
3	Reacciones Simultáneas de Óxido-Reducción, Ácido-Base, Precipitación Y Formación De Complejos	<p>3.2. Reacciones de óxido-reducción bajo condiciones de un solo amortiguamiento (pH).</p> <p>3.2.1. Efecto del pH sin que ocurran reacciones simultáneas ácido-base</p> <p>3.2.2. Reacciones simultáneas de óxido-reducción y ácido-base.</p> <p>3.2.2.1. Especies generalizadas</p> <p>3.2.2.2. Potencial condicional</p> <p>3.2.2.3. Escalas de potencial condicional</p> <p>3.2.2.4. Ecuación química generalizada</p> <p>3.2.2.5. Diagramas de Pourbaix</p> <p>3.2.2.6. Valoraciones químicas y hojas de cálculo</p> <p>3.3. Reacciones de óxido-reducción bajo condiciones de un doble amortiguamiento (pH y pL)</p> <p>3.3.1.1. Especies generalizadas</p> <p>3.3.1.2. Potencial condicional</p> <p>3.3.1.3. Escalas de potencial condicional</p> <p>3.3.1.4. Ecuación química generalizada</p> <p>3.3.1.5. Diagramas de Pourbaix</p> <p>3.4. Disolución de metales</p>

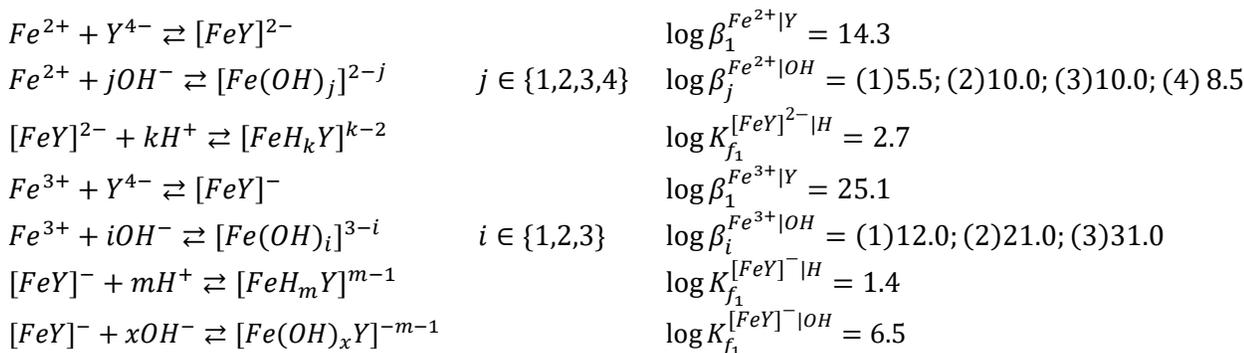


4.1 Planteamiento del problema 2-C:

4.1.1 Parte I.-“Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral”

Se desea estudiar el efecto de la acidez del ácido etilendiaminotetraacético (llamado en lo sucesivo como EDTA y simbolizado como Y^{4-} en su forma totalmente desprotonada) sobre la formación de sus complejos con hierro (III) y con hierro (II). La forma abreviada para designar al Polisistema ácido – base del ligantes es $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y$, con $\log \beta_n^{Y|H} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$ como sus constantes de formación globales; a una $I = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

Se tiene la siguiente información (incluyendo complejos ternarios con H^+ , OH^- y Y^{4-} con los cationes antes mencionados):



4.2 Resolución:

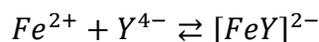
El sistema en estudio está constituido tanto por Fe^{3+} como por Fe^{2+} y para cada uno de ellos se presentan equilibrios colaterales debido a la influencia del pH y la concentración del EDTA⁷. A continuación, se repite la metodología basada en cinco pasos para llegar a la deducción del polinomio que describe la especiación química del polisistema $Fe^{2+}/OH^-/Y^{4-}$.

4.3 Caso del Fe^{2+}

Para el caso del Fe^{2+} se tiene lo siguiente.

Paso 1.- Esquema generalizado de Reacción.

Por facilidad, se toma como equilibrio principal la coordinación del Fe^{2+} con Y^{4-} . Sobre esta reacción se plantean los equilibrios colaterales convenientes. que se describen en el enunciado.



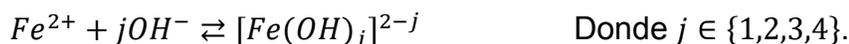
Este equilibrio tiene una constante de formación global (β) conocida.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3$$

⁷ Ácido Etilendiaminotetraacético por sus siglas (EDTA)



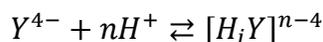
Además, el Fe^{2+} presenta una serie de equilibrios con influencia del pH. Para su j-ésima formación global se tiene lo siguiente.



Los valores de las constantes vinculadas se presentan a continuación.

$$\log \beta_j^{Fe^{2+}|OH} = (1)5.5; (2)10.0; (3)10.0; (4) 8.5$$

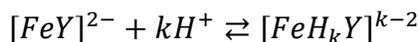
Por otro lado, se analiza el ligante Y^{4-} . Éste tiene una serie de equilibrios que depende del pH.



Donde $n \in \{1,2,3,4\}$. Los valores de las constantes vinculantes se expresan a continuación.

$$\log \beta_n^{Y|H} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$$

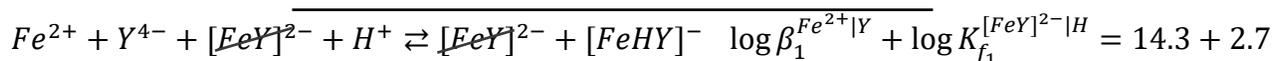
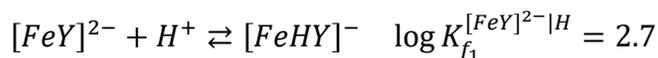
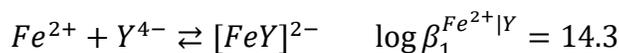
Por último, el coordinado $[FeY]^{2-}$ es susceptible a un equilibrio de protonación que depende del pH del medio.



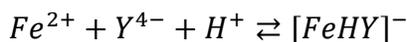
Donde $k \in \{1\}$. Para este equilibrio se asignan un valor de constante de formación que no corresponde a constante de formación global, pues no se parte de especies químicas en solitario (es decir, especies libres); sino de una especie química ya formada.

$$\log K_{f_1}^{[FeY]^{2-}|H} = 2.7$$

Para obtener la constante de formación global, β , se tendrá que aplicar la ley de Hess, haciendo uso de los equilibrios químicos necesarios.



Así, el nuevo equilibrio de interés será el siguiente.



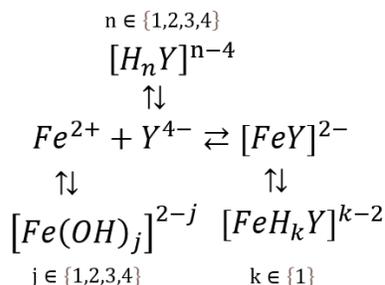
Y la constante de formación global se expresa en términos de las especies químicas participantes. Obsérvese el uso del superíndice con las especies químicas involucradas y en el subíndice el uso del coeficiente estequiométrico correspondiente a ellas, de acuerdo con la reacción de formación global.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log K_{f_1}^{[FeY]^{2-}|H} = 14.3 + 2.7 = 17 = \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+}|Y|H}$$

En sentido estricto, esta constante de formación global está expresada en función de tres partículas intercambiadas (Fe^{2+}, Y^{4-}, H^+) y sus respectivos coeficientes estequiométricos.



Considerando estos puntos, se procede a realizar el esquema de reacción.

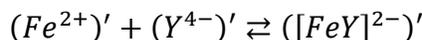


Esquema 1.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio.

En este esquema se observan los equilibrios colaterales escritos en columnas con respecto a las especies químicas del equilibrio principal, escrito en forma horizontal.

Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción.

Se procede a reescribir el equilibrio principal, de la siguiente manera, realizando la generalización de cada entidad química con una comilla. Esta denotación indica que la especie está sujeta a un equilibrio colateral.



Paso 3.- Definición de especies generalizadas.

Cada especie con comilla corresponde a una especie generalizada que se definirá en términos del balance de masa condicional de esa especie en función de los equilibrios colaterales en los que participa.

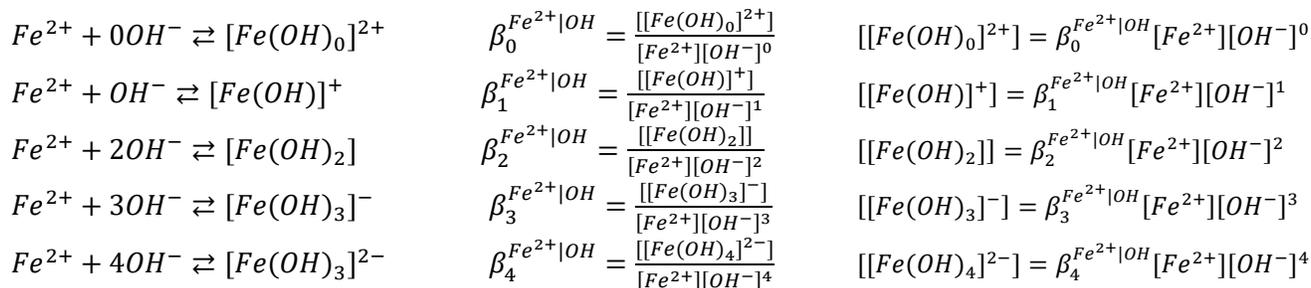
Para la especie $(Fe^{2+})'$ se considera el balance de materia sobre todas las formas en las que se pueden encontrar al Fe^{2+} antes de coordinarse con el EDTA.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] + [[Fe(OH)]^+] + [[Fe(OH)_2]] + [[Fe(OH)_3]^-] + [[Fe(OH)_4]^{2-}]$$

Lo cual es equivalente a la siguiente expresión.

$$[Fe^{2+'}] = [[Fe(OH)_0]^{2+}] + [[Fe(OH)]^+] + [[Fe(OH)_2]] + [[Fe(OH)_3]^-] + [[Fe(OH)_4]^{2-}]$$

Se puede definir cada una de las constantes globales de formación, bajo la forma general de la especie $[Fe(OH)_j]^{2-j}$.



Al sustituir las concentraciones molares efectivas de cada uno de los donadores de los equilibrios anteriores en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Fe^{2+'}] = \beta_0^{Fe^{2+}|OH} [Fe^{2+}][OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|OH} [Fe^{2+}][OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{2+}|OH} [Fe^{2+}][OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{2+}|OH} [Fe^{2+}][OH^-]^3 + \beta_4^{Fe^{2+}|OH} [Fe^{2+}][OH^-]^4$$

Se puede notar que cada una de las concentraciones molares efectivas de las especies partícipes está expresada por tres factores. de los cuales, dos de ellos varían con respecto al valor de j de acuerdo con la expresión general para la j -ésima formación global.

$$\beta_j^{Fe^{2+}|OH} = \frac{[Fe(OH)_j]^{2-j}}{[Fe^{2+}][OH^-]^j} \quad \text{con } j \in \{1,2,3,4\}$$

Uno de los factores permanece constante, $[Fe^{2+}]$. Este término puede ser factorizado de cada uno de los sumandos para obtener una expresión en la que se puede ubicar el polirreceptor $[Fe^{2+}]$:

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] [\beta_0^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^3 + \beta_4^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^4]$$

A partir de esta expresión se puede presentar una suma condensada.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] \sum_{j=0}^4 \beta_j^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^j$$

El término $\sum_{j=0}^4 \beta_j^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^j$ es equivalente al coeficiente alfa de especiación del Fe^{2+} en función del OH^- .

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] \alpha_{Fe^{2+}(OH)}$$

Aunque la expresión anterior es correcta, se prefiere expresar en términos de H^+ y no del OH^- debido a que la escala de pH es ampliamente usada por sensores potenciométricos. Al realizar un cambio de variable, el cual se presenta como $\alpha_{Fe^{2+}(H)}$, se tiene.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] \alpha_{Fe^{2+}(H)}$$

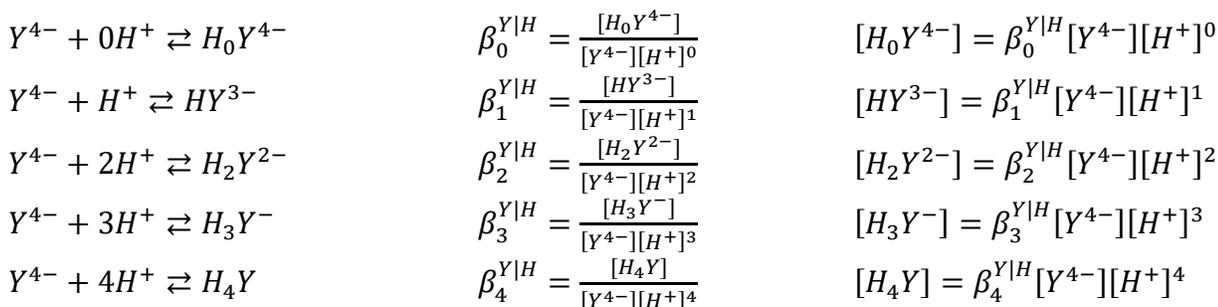
Ahora, para el caso del $[Y^{4-'}]$ se tiene lo siguiente.

$$[Y^{4-'}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Que también puede ser escrito en términos de la n -ésima especie $[H_nY]^{n-4}$.

$$[Y^{4-'}] = [H_0Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Se puede definir cada una de las constantes globales de formación vinculables.





Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Y^{4-}] = \beta_0^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [Y^{4-}] [H^+]^4$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales dos varían con respecto al valor de n de acuerdo con la expresión general de la n -ésima formación global.

$$\beta_n^{Y|H} = \frac{[[H_n Y]^{n-4}]}{[Y^{4-}][H^+]^n} \quad \text{con } n \in \{1,2,3,4\}$$

El otro factor permanece constante (el término $[Y^{4-}]$) por lo que puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor $[Y^{4-}]$.

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] [\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4]$$

A partir de esta expresión se puede presentar una suma condensada .

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$$

El término $\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$ es equivalente al alfa de especiación del Y^{4-} en función del H^+ .

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Finalmente, para el caso del $[[FeY]^{2-}]$ se tiene lo siguiente.

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeY]^{2-}] + [[FeHY]^{2-}]$$

Que puede ser escrito en términos de la k -ésima especie $[FeH_k Y]^{k-2}$.

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeH_0 Y]^{2-}] + [[FeHY]^{-}]$$

Se puede definir cada una de las constantes globales de formación vinculables.

$$[FeY]^{2-} + 0H^+ \rightleftharpoons FeH_0 Y^{2-} \quad K_{f,0}^{[FeY]^{2-}|H} = \frac{[FeH_0 Y^{2-}]}{[[FeY]^{2-}][H^+]^0} \quad [FeH_0 Y^{2-}] = K_{f,0}^{[FeY]^{2-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^0$$

$$[FeY]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons FeHY^{-} \quad K_{f,1}^{[FeY]^{2-}|H} = \frac{[FeHY^{-}]}{[Y^{4-}][H^+]^1} \quad [FeHY^{-}] = K_{f,1}^{[FeY]^{2-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^1$$

Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[[FeY]^{2-}] = K_{f,0}^{[FeY]^{2-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^0 + K_{f,1}^{[FeY]^{2-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^1$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales dos varían con respecto al valor de k de acuerdo con la expresión general de la k -ésima formación global.

$$K_{f,1,n}^{[FeY]^{2-}|H} = \frac{[[FeH_n Y^{2-n}]]}{[FeY^{2-}][H^+]^n} \quad \text{con } n \in \{0,1\}$$

El otro factor permanece constante (el término $[FeY^{2-}]$) por lo que puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor, $[FeY^{2-}]$.

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeY]^{2-}] \left[K_{f1,0}^{[FeY]^{2-}|H} [H^+]^0 + K_{f1,1}^{[FeY]^{2-}|H} [H^+]^1 \right]$$

A partir de este balance, se presenta una suma condensada.

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeY]^{2-}] \sum_{k=0}^1 K_{f1,k}^{FeY|H} [H^+]^k$$

Se observa que el término $\sum_{k=0}^1 K_{f1,k}^{FeY|H} [H^+]^k$ corresponde al coeficiente de especiación de la especie $[FeY^{2-}]$ con respecto al H^+ .

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeY]^{2-}] \alpha_{[FeY]^{2-}(H)}$$

Así, se resumen las equivalencias de las especies generalizadas.

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}] \alpha_{Fe^{2+}(H)}$$

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeY]^{2-}] \alpha_{[FeY]^{2-}(H)}$$

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Paso 4.- Definición de los coeficientes de especiación ($\alpha_{M(L)}$).

Se procede a expresar los coeficientes de especiación, siguiendo su propia definición que se mencionó en el paso 3.

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH)} = \sum_{j=0}^4 \beta_j^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^j$$

Se recuerda la información sobre el sistema $Fe^{2+} - OH^-$, en términos de los valores de sus constantes globales de formación, $\beta_j^{Fe^{2+}|OH}$.

$$\log \beta_j^{Fe^{2+}|OH} = (0)0; (1)5.5; (2)10.0; (3)10.0; (4) 8.5$$

Éstas se pueden expresar con potencias base 10.

$$\beta_j^{Fe^{2+}|OH} = 10^{\log \beta_j^{Fe^{2+}|OH}}$$

Considerando que $j \in \{0,1,2,3,4\}$, los valores arriba expresados y con $[OH^-] = 10^{-pOH}$, se procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación.

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH)} = \left(\beta_0^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^3 + \beta_4^{Fe^{2+}|OH} [OH^-]^4 \right)$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH)} = (10^0 10^{-0pOH} + 10^{5.5} 10^{-pOH} + 10^{10} 10^{-2pOH} + 10^{10} 10^{-3pOH} + 10^{8.5} 10^{-4pOH})$$



Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH)} = 1 + 10^{5.5-pOH} + 10^{10-2pOH} + 10^{10-3pOH} + 10^{8.5-4pOH}$$

Se observa que este coeficiente de especiación queda en función de OH^- ; sin embargo, la escala de pOH suele ser muy poco usada, por lo que se propone un cambio de variable para dejar este coeficiente de especiación en términos del pH . Esta escala de acidez es común. El cambio de variable se realizó con base en la siguiente reacción.



Se aplica $-\log = p$, en donde p es un operador matemático.

$$-\log 10^{-14} = -\log([H^+][OH^-])$$

Aplicando una propiedad de los logaritmos en la que $\log 10^n = n$ y $\log[a][b] = \log[a] + \log[b]$, se puede presentar lo siguiente.

$$\begin{aligned} -(-14) &= -(\log[H^+] + \log[OH^-]) \\ 14 &= -\log[H^+] - \log[OH^-] \end{aligned}$$

Como $pH = -\log [H^+]$ y $pOH = -\log [OH^-]$, se tiene que.

$$pH + pOH = 14$$

Por lo que despejando pOH se tiene.

$$pOH = 14 - pH$$

Con ello, se sustituye el término pOH en el coeficiente de especiación $\alpha_{Fe^{2+}(OH)}$ para que ahora quede en función de pH .

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{5.5-(14-pH)} + 10^{10-2(14-pH)} + 10^{10-3(14-pH)} + 10^{8.5-4(14-pH)}$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{5.5-14+pH} + 10^{10-28+2pH} + 10^{10-42+3pH} + 10^{8.5-56+4pH}$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

Después, se procede a la definición de $\alpha_{Y^{4-}(H)}$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$$

Se recuerda la información sobre el sistema $Y^{4-} - H^+$, en términos de los valores de sus constantes globales de formación $\beta_n^{Y|H}$.

$$\log \beta_n^{Y|H} = (0)0; (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$$

Éstas se pueden expresar con potencias base 10.

$$\beta_n^{Y|H} = 10^{\log \beta_n^{Y|H}}$$

Considerando que $n \in \{0,1,2,3,4\}$, los valores arriba expresados y con $[H^+] = 10^{-pH}$, procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación.

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = (\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4)$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = (10^0 10^{-0pH} + 10^{11} 10^{-pH} + 10^{17.3} 10^{-2pH} + 10^{20} 10^{-3pH} + 10^{22} 10^{-4pH})$$

Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

Por último, se define $\alpha_{[FeY]^{2-}(H)}$.

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = \sum_{k=0}^1 K_{f1,k}^{[FeY]^{2-}|H} [H^+]^k$$

Se recuerda la información sobre el sistema $[FeY]^{2-} - H^+$, en términos del valor de su constante de formación, $K_{f1}^{[FeY]^{2-}|H}$.

$$\log K_{f1}^{[FeY]^{2-}|H} = 2.7$$

Ésta se puede expresar con potencias base 10.

$$K_{f1,k}^{[FeY]^{2-}|H} = 10^{\log K_{f1,k}^{[FeY]^{2-}|H}}$$

Considerando que $k \in \{0,1\}$, los valores arriba expresados y con $[H^+] = 10^{-pH}$, se procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación.

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = (K_{f1,0}^{[FeY]^{2-}|H} [H^+]^0 + K_{f1,1}^{[FeY]^{2-}|H} [H^+]^1)$$

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = (10^0 10^{-0pH} + 10^{2.7} 10^{-pH})$$

Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

Finalmente, se presentan los tres coeficientes de especiación a manera de resumen.

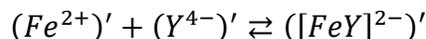
$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

Paso 5.- Deducción del polinomio

Se recuerda el equilibrio principal, en términos de la condicionalidad química antes mencionada.



Se observa que este equilibrio generalizado, cuenta con términos que se encuentran condicionados, es decir que presentan equilibrios colaterales. A esta reacción generalizada le



corresponderá una constante de formación global condicional que queda expresada de la forma siguiente.

$$\beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]}$$

Al sustituir las especies generalizadas del Paso 2 y reacomodando términos se obtiene.

$$\beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \frac{[[FeY]^{2-}]\alpha_{[FeY]^{2-(H)}}}{[Fe^{2+}]\alpha_{Fe^{2+(H)}}[Y^{4-}]\alpha_{Y^{4-(H)}}} = \frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]} \times \frac{\alpha_{[FeY]^{2-(H)}}}{\alpha_{Fe^{2+(H)}}\alpha_{Y^{4-(H)}}}$$

Se puede ver que $\frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]} = \beta_1^{Fe^{2+}|Y}$, por lo que al sustituir se tiene.

$$\beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \beta_1^{Fe^{2+}|Y} \frac{\alpha_{[FeY]^{2-(H)}}}{\alpha_{Fe^{2+(H)}}\alpha_{Y^{4-(H)}}}$$

Aplicando logaritmos a ambos lados de la igualdad.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \left(\frac{\alpha_{[FeY]^{2-(H)}}}{\alpha_{Fe^{2+(H)}}\alpha_{Y^{4-(H)}}} \right)$$

Aplicando una propiedad de los logaritmos en la que $\log \frac{a}{b} = \log(a) - \log(b)$ y otra en la que $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$ se tiene.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \alpha_{[FeY]^{2-(H)}} - \log \alpha_{Fe^{2+(H)}} - \log \alpha_{Y^{4-(H)}}$$

Sustituyendo los valores conocidos se tiene.

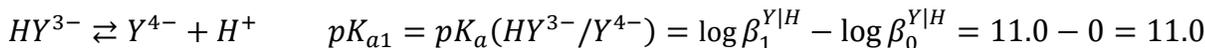
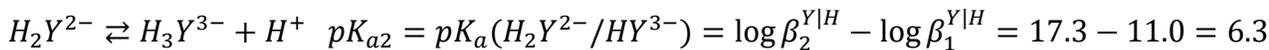
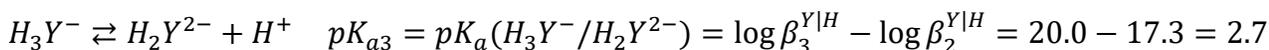
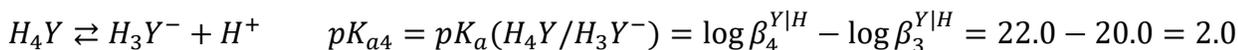
$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

Este polinomio describe al sistema y todas las especies químicas partícipes en él. Se procede a realizar la gráfica por zonas de predominio, mediante la técnica de recorte de polinomio. A continuación, se indican los pasos para esto.

4.3.1 Construcción del Diagrama $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ por recorte del polinomio caso Fe^{2+}

Paso 1. Presentación de pares conjugados y escalas de predominio de especies.

Con base en la información de $\log \beta_n^{Y^{4-}|H}$ se procede a determinar los pK_a (donador/receptor) del polisistema ácido – base $Y^{4-} - H^+$ denotado como $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^-/H_4Y$.



Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio, DUZP.

La especie H_4Y es predominante en el intervalo de $0 \leq pH \leq 2.0$

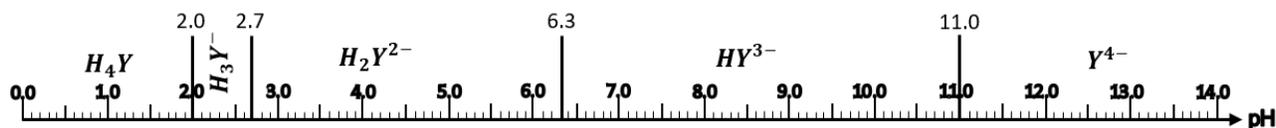
La especie H_3Y^- es predominante en el intervalo de $2.0 \leq pH \leq 2.7$

La especie H_2Y^{2-} es predominante en el intervalo de $2.7 \leq pH \leq 6.3$

La especie H_3Y^{3-} es predominante en el intervalo de $6.3 \leq pH \leq 11$

La especie Y^{4-} es predominante en el intervalo de $pH \geq 11$

Al presentar el DUZP, y ubicar cada especie en el intervalo correspondiente se obtiene lo siguiente.



Ahora, para el polisistema $Fe^{2+} - OH^-$ se trabaja con base en la información de $\log \beta_j^{Fe^{2+}|OH^-}$. Primeramente, se procede a determinar los pK_b (donador/receptor) del polisistema ácido – base en cuestión, que puede ser presentado como $[Fe(OH)_4]^{2-}/[Fe(OH)_3]^-/[Fe(OH)_2]/[Fe(OH)]^+/Fe^{2+}$.



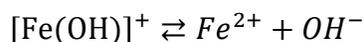
$$pK_{b4} = pK_b([Fe(OH)_4]^{2-}/[Fe(OH)_3]^-) = \log \beta_4^{Fe^{2+}|OH^-} - \log \beta_3^{Fe^{2+}|OH^-} = 8.5 - 10.0 = -1.5$$



$$pK_{b3} = pK_b([Fe(OH)_3]^-/[Fe(OH)_2]) = \log \beta_3^{Fe^{2+}|OH^-} - \log \beta_2^{Fe^{2+}|OH^-} = 10.0 - 10.0 = 0.0$$



$$pK_{b2} = pK_b([Fe(OH)_2]/[Fe(OH)]^+) = \log \beta_2^{Fe^{2+}|OH^-} - \log \beta_1^{Fe^{2+}|OH^-} = 10.0 - 5.5 = 4.5$$



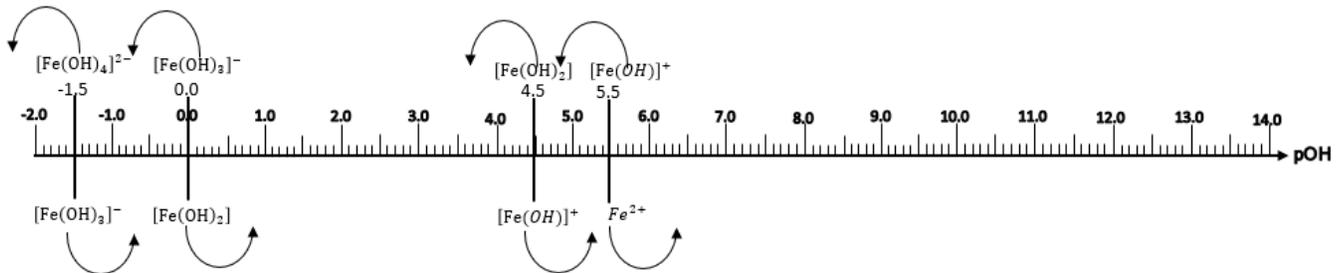
$$pK_{b1} = pK_b([Fe(OH)]^+/Fe^{2+}) = \log \beta_1^{Fe^{2+}|OH^-} - \log \beta_0^{Fe^{2+}|OH^-} = 5.5 - 0 = 5.5$$

Estas reacciones son útiles para representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pOH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas



representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio, DUZP.

Se observa que algunas de los pares conjugados, al ser presentados en una escala de reactividad de pOH, se encuentran en valores negativos de la escala, por debajo de cero. La escala de pOH se encuentra limitada a valores que van de 0 a 14.

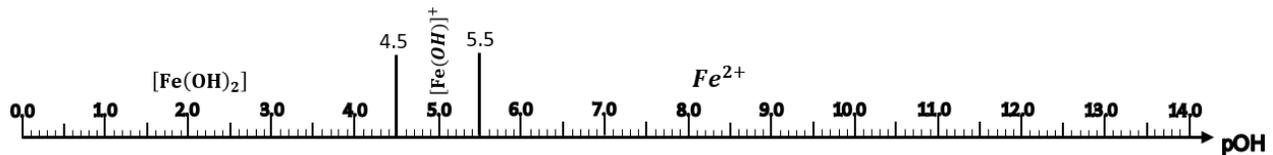


Con esto, sólo se consideran los complejos que predominan en la escala de pOH en dicho intervalo.

La especie $[Fe(OH)_2]$ es predominante en el intervalo de $0 \leq pOH \leq 4.5$

La especie $[Fe(OH)]^+$ es predominante en el intervalo de $4.5 \leq pOH \leq 5.5$

La especie Fe^{2+} es predominante en el intervalo de $pOH \geq 5.5$



Como se ha expuesto anteriormente, la escala de pOH es muy poco utilizada, por lo que se presentará una conversión a la escala de pH, mediante la ecuación siguiente.

$$pH + pOH = 14$$

De esta manera es posible calcular el valor de los cortes de especiación en la escala de pH.

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4.5 = 9.5$$

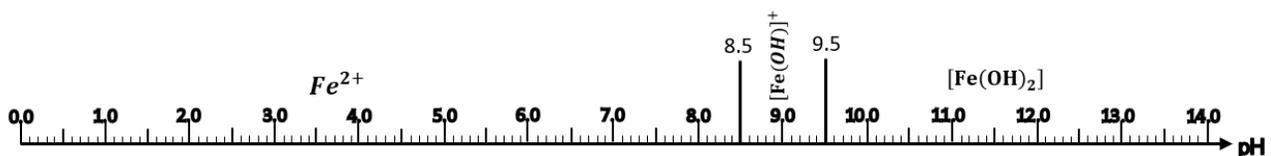
$$pH = 14 - pOH = 14 - 5.5 = 8.5$$

Así, el DUZP en función del pH es el siguiente.

La especie $[Fe(OH)_2]$ es predominante en el intervalo de $pH \geq 9.5$

La especie $[Fe(OH)]^+$ es predominante en el intervalo de $8.5 \leq pH \leq 9.5$

La especie Fe^{2+} es predominante en el intervalo de $pH \leq 7.5$



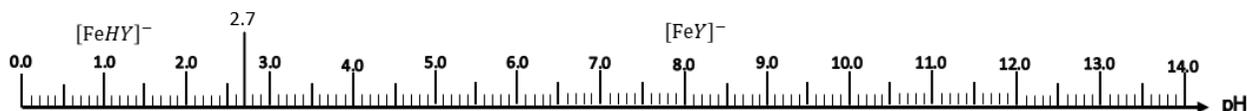
Finalmente, se presenta la especiación y el DUZP del polisistema $[FeY]^{2-} - H^+$.

Con base en la información de $\log K_{f,k}^{[FeY]^{2-}|H}$ se procede a determinar los pK_a (donador/receptor) del polisistema ácido – base $[FeY]^{2-} - H^+$, que puede ser presentado como $[FeY]^{2-}/[FeHY]^-$.



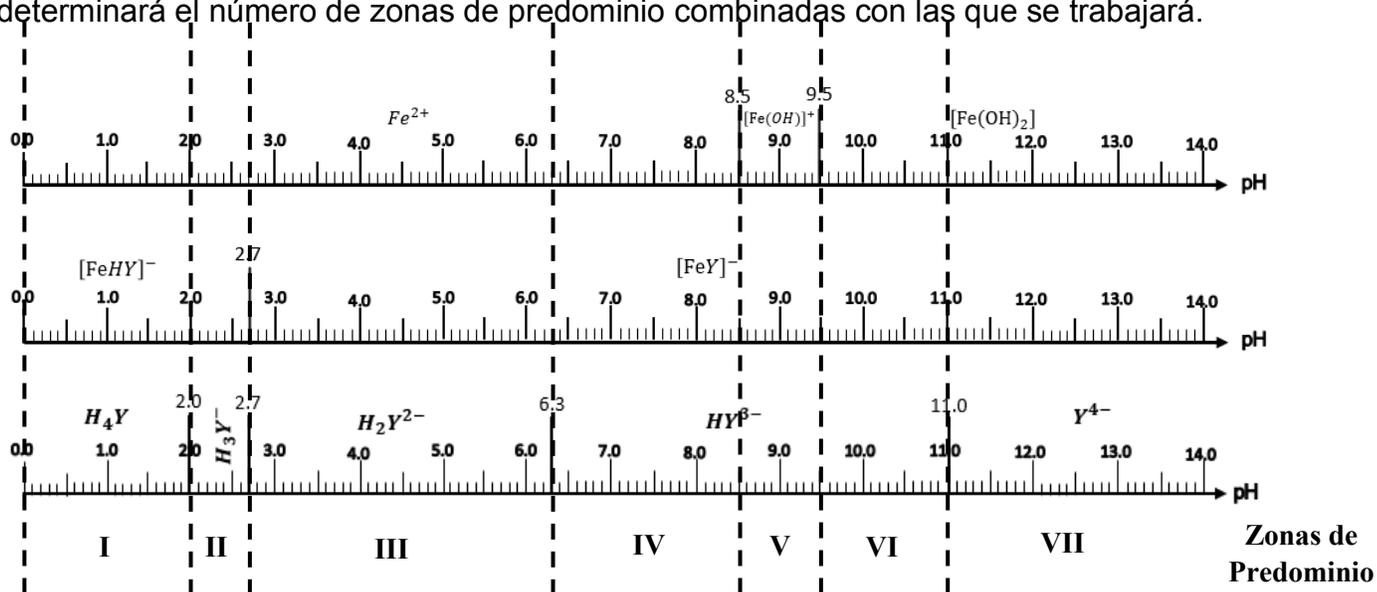
$$pK_{a1} = pK_a([FeHY]^-/[FeY]^{2-}) = \log K_{f,1}^{[FeY]^{2-}|H} - \log K_{f,0}^{[FeY]^{2-}|H} = 2.7 - 0 = 2.7$$

Al trazar el DUZP⁶, se obtiene lo siguiente.



Paso 2.- Determinación del número de zonas de predominio.

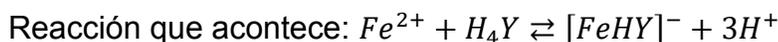
En base a los DUZP obtenidos anteriormente para las especies sujetas a estudio, se determinará el número de zonas de predominio combinadas con las que se trabajará.



4.3.2 Método de Recorte del Polinomio caso Fe^{2+}

Se observa que se tienen un total de siete zonas de predominio. En éstas, se tienen diferentes combinaciones de las especies partícipes en la reacción y con ellas se procederá seleccionar los sumandos representativos en el polinomio general, de tal suerte que se tengan polinomios representativos de estas zonas. Se habla de un recorte al polinomio $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ porque básicamente se trabaja con ecuaciones simples que proceden de éste.

Zona 1 Para valores $0 \leq pH \leq 2.0$ las especies predominantes son $[Fe^{2+}]$, $[H_4Y]$ y $[FeHY]^-$



Polinomio. $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$



En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

↑
 Fe^{2+}

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

↓ $[FeHY]^-$ ↑ H_4Y

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(10^{2.7-pH}) - \log(1) - \log(10^{22-4pH}) = 14.3 + 2.7 - pH - 22 + 4pH$$

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = -5 + 3pH$$

Zona 2 Para valores $2.0 \leq pH \leq 2.7$ las especies predominantes son $[Fe^{2+}]$, $[H_3Y^-]$ y $[FeHY]^-$

Reacción que acontece: $Fe^{2+} + H_3Y^- \rightleftharpoons [FeHY]^- + 2H^+$

Polinomio.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

↑
 Fe^{2+}

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

↓ $[FeHY]^-$ ↑ H_3Y^-

$$\alpha_{FeY(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos

con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(10^{2.7-pH}) - \log(1) - \log(10^{20-3pH}) = 14.3 + 2.7 - pH - 20 + 3pH$$

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = -3 + 2pH$$

Zona 3 Para valores $2.7 \leq pH \leq 6.3$ las especies predominantes son $[Fe^{2+}]$, $[H_2Y^{2-}]$ y $[FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $Fe^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 2H^+$

Polinomio.

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

↑
 Fe^{2+}

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

↑
 H_2Y^{2-}

$$\alpha_{FeY(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

↑
 $[FeY]^{2-}$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(1) - \log(10^{17.3-2pH}) = 14.3 - 17.3 + 2pH$$

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = -3 + 2pH$$

Zona 4 Para valores $6.3 \leq pH \leq 8.5$ las especies predominantes son $[Fe^{2+}]$, $[HY^{3-}]$ y $[FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $Fe^{2+} + HY^{3-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H^+$

Polinomio.

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$



En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

$$\alpha_{FeY(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

\uparrow $[Fe(OH)_2]$
 \uparrow Y^{4-} $[FeY]^{2-}$ \downarrow

Al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(10^{2pH-18}) - \log(1) = 14.3 - 2pH + 18$$

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 32.3 - 2pH$$

En resumen, se tienen las siguientes ecuaciones simplificadas.

Tabla 10.- Resumen de $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, considerando las Zonas de Predominio

Zona de predominio	Intervalo de pH	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = f(pH)$
Zona I	$0.0 \leq pH \leq 2.0$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -5 + 3pH$
Zona II	$2.0 \leq pH \leq 2.7$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -3 + 2pH$
Zona III	$2.7 \leq pH \leq 6.3$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -3 + 2pH$
Zona IV	$6.3 \leq pH \leq 8.5$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = 3.3 + pH$
Zona V	$8.5 \leq pH \leq 9.5$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = 11.8$
Zona VI	$9.5 \leq pH \leq 11$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = 21.3 - pH$
Zona VII	$pH \geq 11$	$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = 32.3 - 2pH$

Las ecuaciones anteriores sirven para trazar un diagrama simplificado con rectas tangentes al polinomio completo. A continuación, se presenta la grafica $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, dentro del intervalo de pH de 0 a 14.

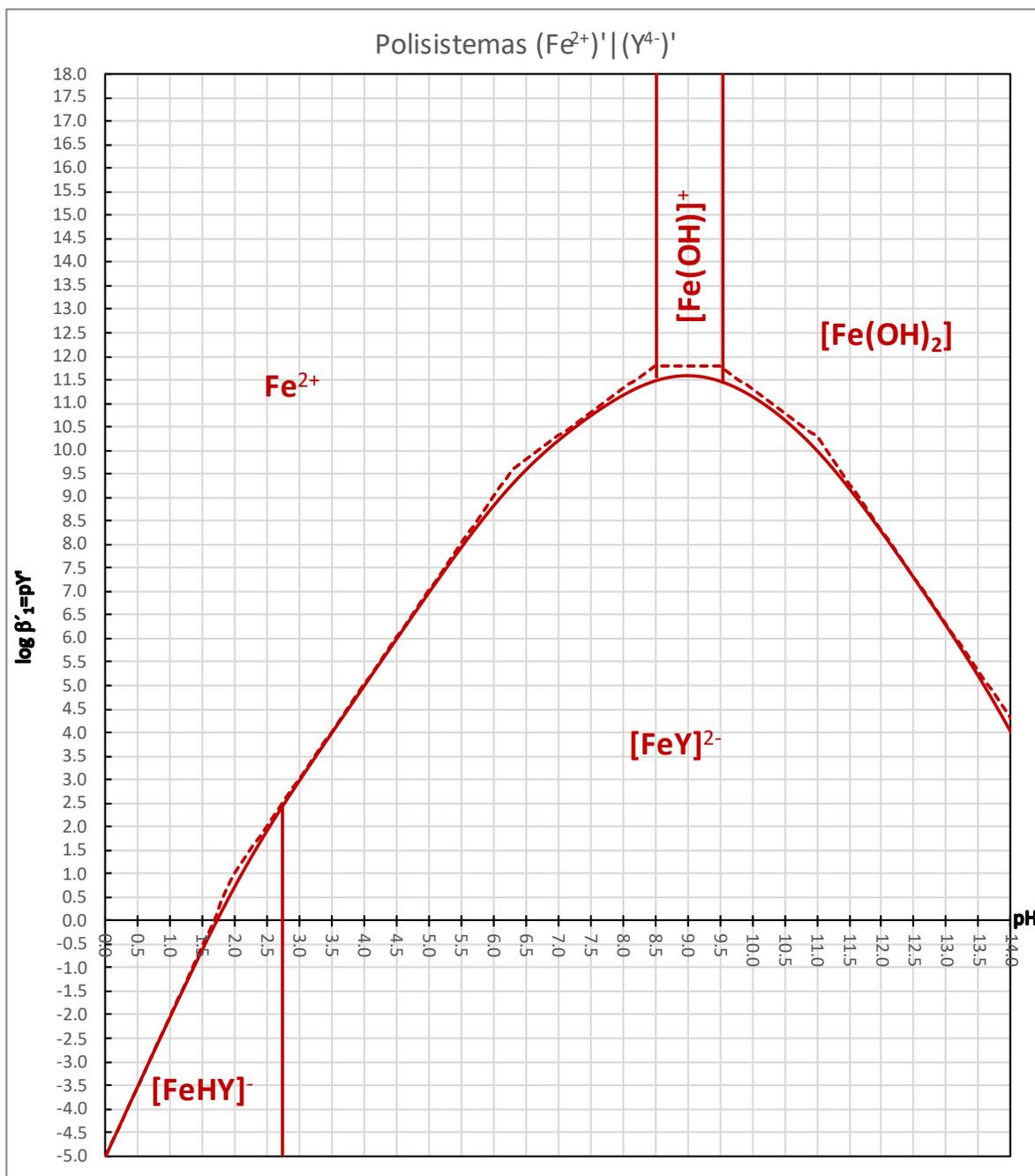


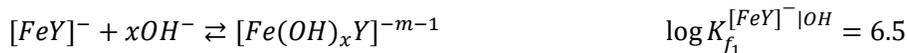
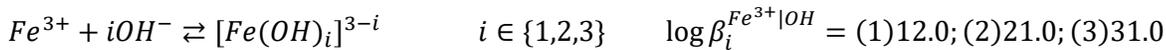
Figura 11.- Diagrama de $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^{-}$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 (Línea continua trazo por polinomio completo, línea discontinua trazo en papel por zonas de predominio).



4.4 Caso Fe³⁺

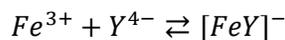
4.4.1 Construcción polinomio log β₁^Y=f(pH)

Para el caso del Fe³⁺ se tiene un estado de oxidación distinto para el hierro, por lo que la reactividad química cambia. Se procede a un análisis sistemático con las siguientes constantes de equilibrio químico.



Paso 1.- Esquema generalizado de Reacción:

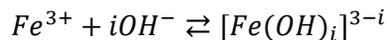
Por facilidad, se toma como equilibrio principal la coordinación del Fe³⁺ con Y⁴⁻. Sobre esta reacción se plantean los equilibrios colaterales convenientes. que se describen en el enunciado.



Este equilibrio tiene una constante de formación global (β) conocida.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1$$

Además, el Fe³⁺ presenta una serie de equilibrios con influencia del pH. Para su i-ésima formación global se tiene lo siguiente.

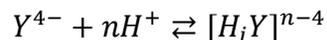


Donde $i \in \{1,2,3\}$.

Los valores de las constantes vinculadas se presentan a continuación

$$\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH} = (1)12.0; (2)21.0; (3)31.0$$

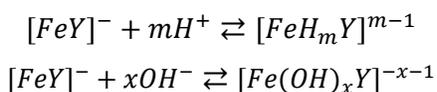
Por otro lado, se analiza el ligante Y⁴⁻. Éste tiene una serie de equilibrios que depende del pH.



Donde $n \in \{1,2,3,4\}$. Los valores de las constantes vinculantes se expresan a continuación.

$$\log \beta_n^{Y|H} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$$

Por último, el coordinado [FeY]²⁻ es susceptible a dos equilibrios de protonación e hidroxilación que depende del pH del medio.



Donde $m \in \{1\}$ y $x \in \{1\}$.

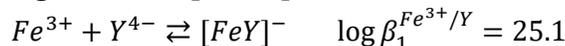


Para estos equilibrios se asignan un valor de constante de formación que no corresponde a constante de formación global, pues no se parte de especies químicas en solitario (es decir, especies libres); sino de una especie química ya formada.

$$\log K_{f_1}^{[FeY]^-|H} = 1.4 \qquad \log K_{f_1}^{[FeY]^-|OH} = 6.5$$

Para obtener la constante de formación global, β , se tendrá que aplicar la ley de Hess, haciendo uso de los equilibrios químicos necesarios.

4.4.2 Caso de la formación global del [FeHY].



$$Fe^{3+} + Y^{4-} + [FeY]^- + H^+ \rightleftharpoons [FeY]^- + [FeHY] \quad \log \beta_1^{Fe^{3+}/Y} + \log K_{f_1}^{[FeY]^-|H} = 25.1 + 1.4$$

Así, el nuevo equilibrio de interés será el siguiente.

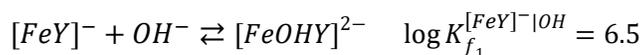
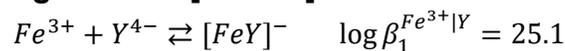


La constante de formación global se expresa en términos de las especies químicas participantes. Obsérvese el uso del superíndice con las especies químicas involucradas y en el subíndice el uso del coeficiente estequiométrico correspondiente a ellas, de acuerdo con la reacción de formación global.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}/Y} + \log K_{f_1}^{[FeY]^-|H} = 25.1 + 1.4 = 26.5 = \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}/Y|H}$$

En sentido estricto, esta constante de formación global está expresada en función de tres partículas intercambiadas (Fe^{3+}, Y^{4-}, H^+) y sus respectivos coeficientes estequiométricos.

4.4.3 Caso de la formación global del [FeOHY]²⁻.



$$Fe^{3+} + Y^{4-} + [FeY]^- + OH^- \rightleftharpoons [FeY]^- + [FeOHY]^{2-} \quad \log \beta_1^{Fe^{3+}/Y} + \log K_{f_1}^{[FeY]^-|OH} = 25.1 + 6.5$$

Así, el nuevo equilibrio de interés será el siguiente



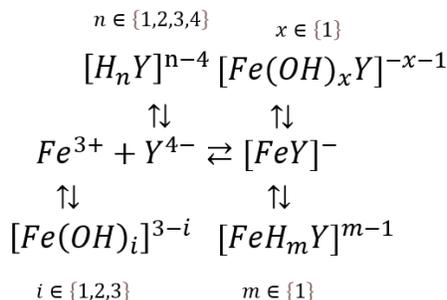
La constante de formación global se expresa en términos de las especies químicas participantes. Obsérvese el uso del superíndice con las especies químicas involucradas y en el subíndice el uso del coeficiente estequiométrico correspondiente a ellas, de acuerdo con la reacción de formación global

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}/Y} + \log K_{f_1}^{[FeY]^-|OH} = 25.1 + 6.5 = 31.6 = \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}/Y|OH}$$



En sentido estricto, esta constante de formación global está expresada en función de tres partículas intercambiadas (Fe^{3+}, Y^{4-}, OH^{-}) y sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Considerando estos puntos, se procede a realizar el esquema de reacción.

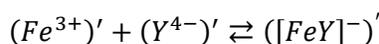


Esquema 2.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en la reacción.

En este esquema se observan los equilibrios colaterales escritos en columnas con respecto a las especies químicas del equilibrio principal, escrito en forma horizontal.

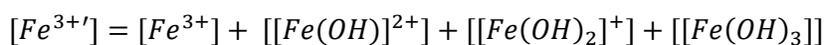
Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción

Se procede a reescribir el equilibrio principal, de la siguiente manera, realizando la generalización de cada entidad química con una comilla. Esta denotación indica que la especie está sujeta a un equilibrio colateral

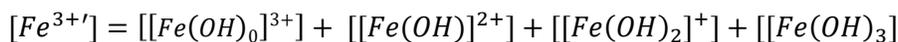


Paso 3.- Definición de especies generalizadas.

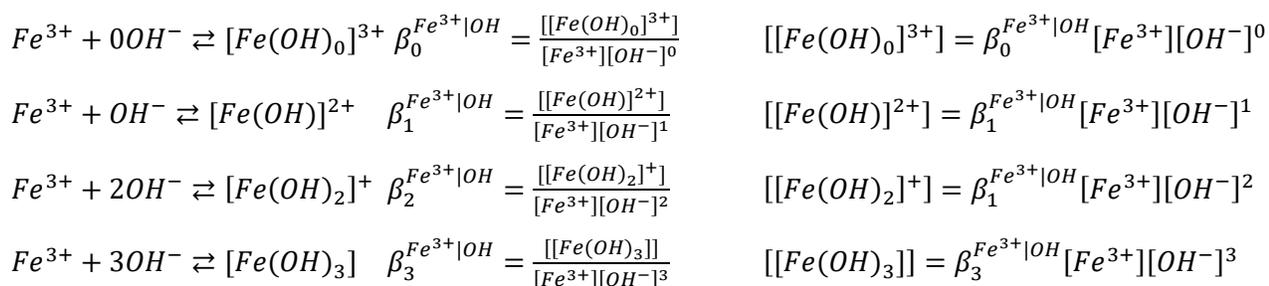
Cada especie con comilla corresponde a una especie generalizada que se definirá en términos del balance de masa condicional de esa especie en función de los equilibrios colaterales en los que participa. Para la especie $(Fe^{3+})'$ se considera el balance de materia sobre todas las formas en las que se pueden encontrar al Fe^{2+} antes de coordinarse con el EDTA.



Lo cual es equivalente a la siguiente expresión.



Se puede definir cada una de las constantes globales de formación, bajo la forma general de la especie $[Fe(OH)_i]^{2-i}$.



Al sustituir las concentraciones molares efectivas de cada uno de los donadores de los equilibrios anteriores en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Fe^{3+'}] = \beta_0^{Fe^{3+}|OH} [Fe^{3+}][OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|OH} [Fe^{3+}][OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{3+}|OH} [Fe^{3+}][OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{3+}|OH} [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

Se puede notar que cada una de las concentraciones molares efectivas de las especies partícipes está expresada por tres factores. de los cuales, dos de ellos varían con respecto al valor de i de acuerdo con la expresión general para la i -ésima formación global.

$$\beta_i^{Fe^{3+}|OH} = \frac{[Fe(OH)_j]^{3-i}}{[Fe^{3+}][OH^-]^i} \quad \text{con } i \in \{1,2,3\}$$

Uno de los factores permanece constante, $[Fe^{2+}]$. Este término puede ser factorizado de cada uno de los sumandos para obtener una expresión en la que se puede ubicar el el polirreceptor $[Fe^{3+}]$.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] [\beta_0^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^3]$$

A partir de esta expresión se puede presentar una suma condensada.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \sum_{i=0}^3 \beta_i^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^i$$

El término $\sum_{i=0}^3 \beta_i^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^i$ es equivalente al coeficiente alfa de especiación del Fe^{3+} en función del OH^- .

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+}(OH)}$$

Aunque la expresión anterior es correcta, se prefiere expresar en términos de H^+ y no del OH^- debido a que la escala de pH es ampliamente usada por sensores potenciométricos. Al realizar un cambio de variable, el cual se presenta como $\alpha_{Fe^{3+}(H)}$, se tiene.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+}(H)}$$

Ahora, para el caso del $[Y^{4-'}]$ se tiene lo siguiente.

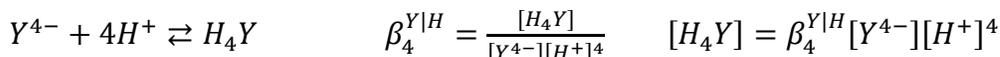
$$[Y^{4-'}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Que también puede ser escrito en términos de la n -ésima especie $[H_nY]^{n-4}$.

$$[Y^{4-'}] = [H_0Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Se puede definir cada una de las constantes globales de formación vinculables.

$$\begin{array}{lll} Y^{4-} + 0H^+ \rightleftharpoons H_0Y^{4-} & \beta_0^{Y|H} = \frac{[H_0Y^{4-}]}{[Y^{4-}][H^+]^0} & [H_0Y^{4-}] = \beta_0^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^0 \\ Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} & \beta_1^{Y|H} = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^+]^1} & [HY^{3-}] = \beta_1^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^1 \\ Y^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} & \beta_2^{Y|H} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}][H^+]^2} & [H_2Y^{2-}] = \beta_2^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^2 \\ Y^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3Y^{-} & \beta_3^{Y|H} = \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}][H^+]^3} & [H_3Y^{-}] = \beta_3^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^3 \end{array}$$



Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Y^{4-}] = \beta_0^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [Y^{4-}][H^+]^4$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales dos varían con respecto al valor de n de acuerdo con la expresión general de la n -ésima formación global

$$\beta_n^{Y|H} = \frac{[[H_nY]^{n-4}]}{[Y^{4-}][H^+]^n} \quad \text{con } n \in \{1,2,3,4\}$$

El otro factor permanece constante (el término $[Y^{4-}]$) por lo que puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor $[Y^{4-}]$.

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}][\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4]$$

A partir de esta expresión se puede presentar una suma condensada

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$$

El término $\sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$ es equivalente al coeficiente alfa de especiación del Y^{4-} en función del H^+ .

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

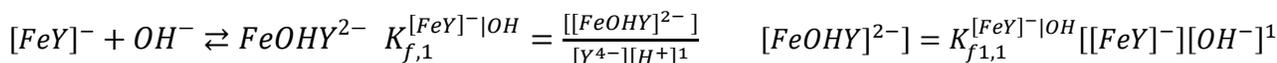
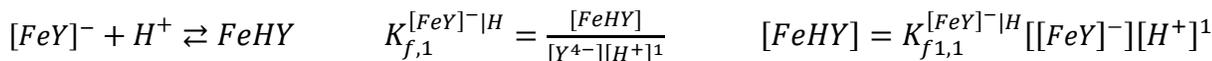
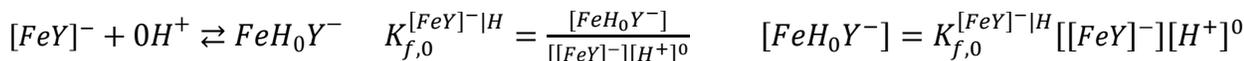
Finalmente, para el caso del $[[FeY]^{-}]$ se tiene lo siguiente.

$$[[FeY]^{-}] = [[FeY]^{-}] + [[FeHY]^{-}] + [[FeOHY]^{2-}]$$

Que resulta equivalente a la siguiente expresión.

$$[[FeY]^{2-}] = [[FeH_0Y]^{2-}] + [[FeHY]^{2-}] + [[FeOHY]^{2-}]$$

Se puede definir cada una de las constantes globales de formación vinculables.



Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[[FeY]^{2-}] = K_{f,0}^{[FeY]^{-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^0 + K_{f,1}^{[FeY]^{-}|H} [[FeY]^{2-}][H^+]^1 + K_{f,1}^{[FeY]^{-}|OH} [[FeY]^{-}][OH^{-}]^1$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales dos varían con respecto al valor de m y de x de acuerdo con la expresión general de la m -ésima y x -ésima formación sucesiva.

$$K_{f1,m}^{[FeY]^{-}|H} = \frac{[[FeH_m Y^{m-1}]]}{[FeY^{2-}][H^+]^m} \quad \text{con } m \in \{0,1\}$$

$$K_{f1,x}^{[FeY]^{-}|OH} = \frac{[[Fe(OH)_x Y^{-x-1}]]}{[FeY^{2-}][OH^-]^x} \quad \text{con } x \in \{0,1\}$$

El otro factor permanece constante (el término $[FeY^-]$) por lo que puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor, $[FeY^-]$:

$$[[FeY]^{-'}] = [[FeY]^{-}] \left[K_{f1,0}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^0 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^1 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|OH} [OH^-]^1 \right]$$

Considerando que $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$, se procede a hacer el cambio de variable correspondiente.

$$[[FeY]^{-'}] = [[FeY]^{-}] \left[K_{f1,0}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^0 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^1 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|OH} \left[\frac{10^{-14}}{[H^+]} \right]^1 \right]$$

A partir de este balance, se presenta una suma condensada.

$$[[FeY]^{2-'}] = [[FeY]^{2-}] \sum_{m=0}^1 \sum_{x=0}^1 K_{f1,m}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^m + K_{f1,x}^{[FeY]^{-}|OH} [OH^-]^x$$

Se observa que el término $\sum_{m=0}^1 \sum_{x=0}^1 K_{f1,m}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^m + K_{f1,x}^{[FeY]^{-}|OH} [OH^-]^x$ corresponde al coeficiente de especiación de la especie $[FeY^-]$ con respecto al H^+ y al OH^- .

$$[[FeY]^{-'}] = [[FeY]^{-}] \alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)}$$

Así, se resumen las equivalencias de las especies generalizadas.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+}(H)}$$

$$[[FeY]^{-'}] = [[FeY]^{-}] \alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)}$$

$$[Y^{4-'}] = [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Paso 4.- Definición de los coeficientes de especiación ($\alpha_{M(L)}$).

Se procede a expresar los coeficientes de especiación, siguiendo su propia definición.

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = \sum_{i=0}^3 \beta_i^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^i$$

Se recuerda la información sobre el sistema $Fe^{3+} - OH^-$, en términos de los valores de sus constantes globales de formación, $\beta_i^{Fe^{3+}|OH}$.

$$\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH} = (1)12.0; (2)21.0; (3)31.0$$



Éstas se pueden expresar con potencias base 10.

$$\beta_i^{Fe^{3+}|OH} = 10^{\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH}}$$

Considerando que $i \in \{0,1,2,3\}$, los valores arriba expresados y con $[OH^-] = 10^{-pOH}$, se procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = \left(\beta_0^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^1 + \beta_2^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{Fe^{3+}|OH} [OH^-]^3 \right)$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = (10^0 10^{-0pOH} + 10^{12} 10^{-pOH} + 10^{21} 10^{-2pOH} + 10^{31} 10^{-3pOH})$$

Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 1 + 10^{12-pOH} + 10^{21-2pOH} + 10^{31-3pOH}$$

El coeficiente de especiación está en función de OH^- . Como se ha comentado, la escala de pOH no es práctica, por lo que se procede a hacer un cambio de variable usando el equilibrio químico ubicuo del agua como disolvente. La metodología empleada para justificar este cambio de variable fue expresada para el caso del $Fe^{2+} - OH^-$.

$$pOH = 14 - pH$$

Con ello, se sustituye el término pOH en el coeficiente de especiación $\alpha_{Fe^{3+}(OH)}$ para que ahora quede en función de pH.

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{12-(14-pH)} + 10^{21-2(14-pH)} + 10^{31-3(14-pH)}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{12-14+pH} + 10^{21-28+2pH} + 10^{31-42+3pH}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

Después, se procede a la definición de $\alpha_{Y^{4-}(H)}$.

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = \sum_{n=0}^4 \beta_n^{Y|H} [H^+]^n$$

Se recuerda la información sobre el sistema $Y^{4-} - H^+$, en términos de los valores de sus constantes globales de formación $\beta_n^{Y|H}$.

$$\log \beta_n^{Y|H} = (0)0; (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$$

Éstas se pueden expresar con potencias base 10.

$$\beta_n^{Y|H} = 10^{\log \beta_n^{Y|H}}$$

Considerando que $n \in \{0,1,2,3,4\}$, los valores arriba expresados y con $[H^+] = 10^{-pH}$, procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación.

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = \left(\beta_0^{Y|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Y|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Y|H} [H^+]^2 + \beta_3^{Y|H} [H^+]^3 + \beta_4^{Y|H} [H^+]^4 \right)$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = (10^0 10^{-0pH} + 10^{11} 10^{-pH} + 10^{17.3} 10^{-2pH} + 10^{20} 10^{-3pH} + 10^{22} 10^{-4pH})$$

Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

Por último, se define $\alpha_{FeY(H)}$:

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = \sum_{m=0}^1 \sum_{x=0}^1 K_{f1,k}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^k + K_{f1,k}^{[FeY]^{-}|OH} [OH^-]^x$$

Se recuerda la información sobre el sistema $[FeY]^{2-} - H^+$, en términos de los valores de sus constantes de formación sucesivas.

$$\log K_{f1}^{[FeY]^{-}|H} = 1.4$$

$$\log K_{f1}^{[FeY]^{-}|OH} = 6.5$$

Ésta se puede expresar con potencias base 10.

$$K_{f1,i}^{[FeY]^{-}|H} = 10^{\log K_{f1,i}^{[FeY]^{-}|H}}$$

Considerando que $i \in \{0,1\}$, los valores arriba expresados, con $[H^+] = 10^{-pH}$ y con $[OH^-] = 10^{-pOH}$.

Se procede a sustituir en la ecuación original del coeficiente de especiación.

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = \left(1 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|H} [H^+]^1 + K_{f1,1}^{[FeY]^{-}|OH} [OH^-]^1 \right)$$

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)} = 1 + (10^{1.4} 10^{-pH} + 10^{6.5} 10^{-pOH})$$

Reacomodando términos se tiene.

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{6.5-pOH}$$

Es evidente que el coeficiente depende tanto de H^+ como OH^- y resultaría un tanto complicado trabajar con ambas partículas intercambiadas; sin embargo, no se debe olvidar que están vinculadas vía el equilibrio químico de autoprotólisis del agua, aplicando el cambio de variable siguiente.

$$pOH = 14 - pH$$

De esta forma, se obtiene.

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{6.5-(14-pH)}$$

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{6.5-14+pH}$$

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}$$

Finalmente, se presentan los tres coeficientes de especiación a manera de resumen.

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}$$

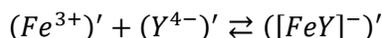
$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$



Paso 5.- Deducción del polinomio

Se recuerda el equilibrio principal, en términos de la condicionalidad química antes mencionada.



Se observa que este equilibrio generalizado, cuenta con términos que se encuentran condicionados, es decir que presentan equilibrios colaterales. A esta reacción generalizada le corresponderá una constante de formación global condicional expresada como siguiente.

$$\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]}$$

Al sustituir las especies generalizadas del Paso 2 y acomodando términos se obtiene.

$$\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY]^{-}]\alpha_{FeY(H)}}{[Fe^{3+}]\alpha_{Fe^{2+}(H)}[Y^{4-}]\alpha_{Y(H)}} = \frac{[[FeY]^{-}]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} \times \frac{\alpha_{[FeY]^{-}(H)}}{\alpha_{Fe^{3+}(H)}\alpha_{Y^{4-}(H)}}$$

Se puede ver que $\frac{[[FeY]^{-}]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} = \beta_1^{Fe^{3+}|Y}$, por lo que al sustituir se tiene

$$\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \beta_1^{Fe^{3+}|Y} \frac{\alpha_{FeY(H)}}{\alpha_{Fe^{2+}(H)}\alpha_{Y(H)}}$$

Aplicando logaritmos a ambos lados de la igualdad.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} + \log \left(\frac{\alpha_{[FeY]^{-}(H)}}{\alpha_{Fe^{3+}(H)}\alpha_{Y^{4-}(H)}} \right)$$

Aplicando una propiedad de los logaritmos en la que $\log \frac{a}{b} = \log(a) - \log(b)$ y otra en la que $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$ se tiene.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} + \log \alpha_{[FeY]^{-}(H)} - \log \alpha_{Fe^{3+}(H)} - \log \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Sustituyendo los valores conocidos se tiene.

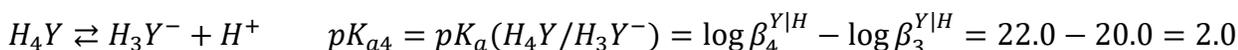
$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

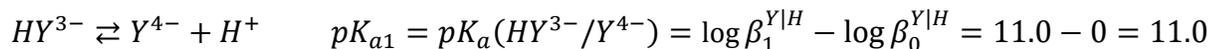
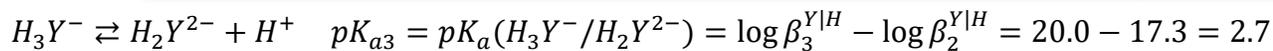
Este polinomio describe al sistema y todas las especies químicas participantes en él. Se procede a realizar la gráfica por zonas de predominio, mediante la técnica de recorte de polinomio. A continuación, se indican los pasos para esto.

4.4.5 Construcción del Diagrama $\log \beta_1=f(pH)$ por método de recorte del polinomio

Paso 1. Presentación de pares conjugados y escalas de predominio de especies.

Con base en la información de $\log \beta_n^{Y^{4-}|H}$ se procede a determinar los pK_a (donador/receptor) del polisistema ácido – base $Y^{4-} - H^+$ denotado como $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y$.





Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio, DUZP.

La especie H_4Y es predominante en el intervalo de $0 \leq pH \leq 2.0$

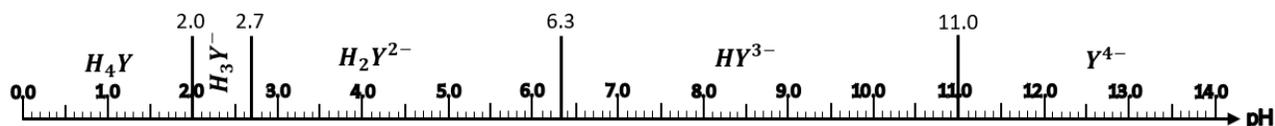
La especie H_3Y^- es predominante en el intervalo de $2.0 \leq pH \leq 2.7$

La especie H_2Y^{2-} es predominante en el intervalo de $2.7 \leq pH \leq 6.3$

La especie H_3Y^{3-} es predominante en el intervalo de $6.3 \leq pH \leq 11$

La especie Y^{4-} es predominante en el intervalo de $pH \geq 11$

Al presentar el DUZP, y ubicar cada especie en el intervalo correspondiente se obtiene lo siguiente.



Ahora, para el polisistema $Fe^{3+} - OH^-$ se trabaja con base en la información de $\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH^-}$.

Primeramente, se procede a determinar los pK_b (donador/receptor) del polisistema ácido – base en cuestión, que puede ser presentado como $[Fe(OH)_3]/[Fe(OH)_2]^+/[Fe(OH)]^{2+}/Fe^{3+}$:

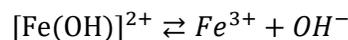
$$\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH^-} = (1)12.0; (2)21.0; (3)31.0$$



$$pK_{b3} = pK_b([Fe(OH)_3]/[Fe(OH)_2]^+) = \log \beta_3^{Fe^{3+}|OH^-} - \log \beta_2^{Fe^{3+}|OH^-} = 31.0 - 21.0 = 10.0$$



$$pK_{b2} = pK_b([Fe(OH)_2]^+/[Fe(OH)]^{2+}) = \log \beta_2^{Fe^{3+}|OH^-} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|OH^-} = 21.0 - 12.0 = 9.0$$



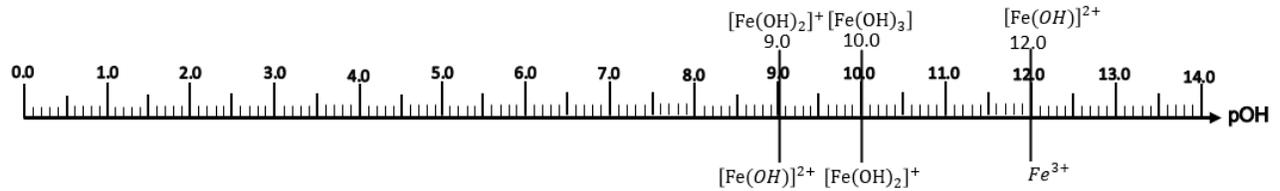
$$pK_{b1} = pK_b([Fe(OH)]^{2+}/Fe^{3+}) = \log \beta_1^{Fe^{3+}|OH^-} - \log \beta_0^{Fe^{3+}|OH^-} = 12.0 - 0 = 12.0$$

Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pOH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no

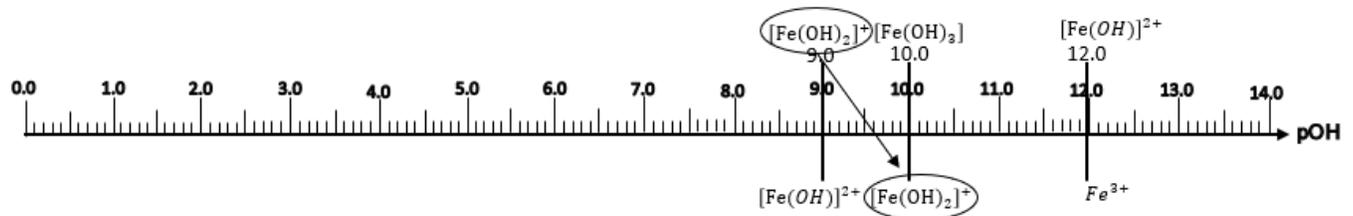


exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio.

En un primer momento, se presenta una escala de reactividad en función del pOH.

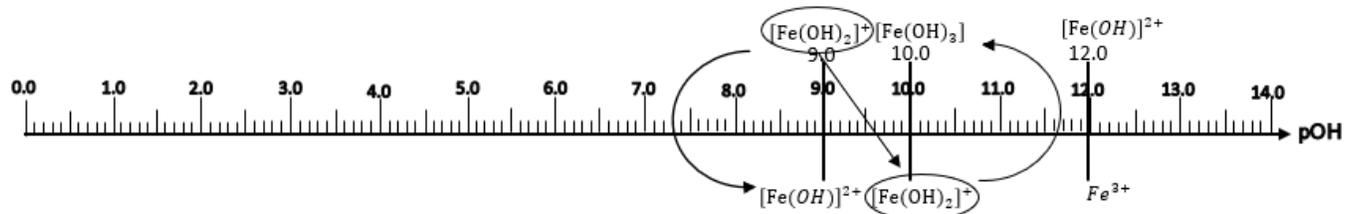


Se observa que en valores de 9 y 10 existen pares conjugados que tienen a una especie química que actúa como donador en un caso y como receptor de la partícula intercambiada (OH^-), en el otro. Se trata de un anfólito inestable.

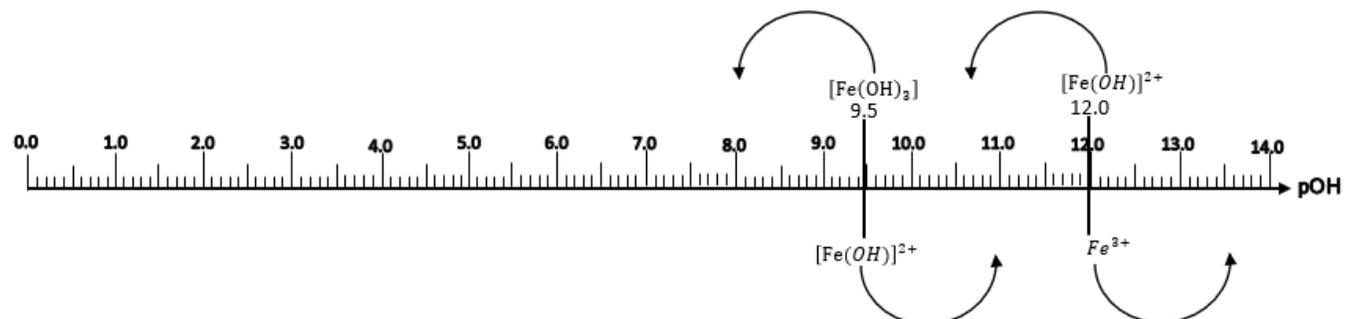


La especie química $[Fe(OH)_2]^+$ dismuta cuantitativamente para producir el par conjugado inmediato superior e inferior sobre un nuevo valor de pK_b , conocido como $pK_{b\text{dis}}$. Este valor se calcula como se indica a continuación.

$$pK_{b\text{dismutación}} = \frac{pK_{b3} + pK_{b2}}{2} = \frac{10 + 9}{2} = 9.5$$



La especie química $[Fe(OH)_2]^+$ no es predominante bajo ningún valor concreto de pOH, dicho en otras palabras, no existen condiciones de acidez tales que la especie $[Fe(OH)_2]^+$ tenga algún valor de concentración superior a la suma de todas sus demás compañeras de las que se compone el polisistema. Obsérvese la escala corregida a continuación.

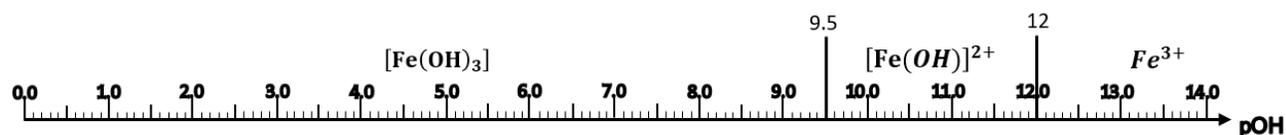


Así, se obtienen las zonas de predominio para elaborar el DUZP.

La especie $[Fe(OH)_3]$ es predominante en el intervalo de $0 \leq pOH \leq 9.5$

La especie $[Fe(OH)]^{2+}$ es predominante en el intervalo de $9.5 \leq pOH \leq 12$

La especie Fe^{3+} es predominante encuentra en el intervalo de $pOH \geq 12$



Como se ha expuesto anteriormente, la escala de pOH es muy poco utilizada, por lo que se presentará una conversión a la escala de pH, mediante la ecuación siguiente.

$$pH + pOH = 14$$

De esta manera es posible calcular el valor de los cortes de especiación en la escala de pH.

$$pH = 14 - pOH = 14 - 9.5 = 4.5$$

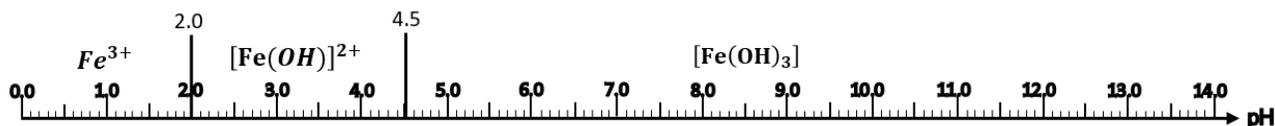
$$pH = 14 - pOH = 14 - 12 = 2$$

Así, el DUZP en función del pH es el siguiente.

La especie $[Fe(OH)_3]$ es predominante en el intervalo de $pH \geq 4.5$

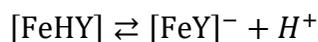
La especie $[Fe(OH)]^{2+}$ es predominante en el intervalo de $2 \leq pH \leq 4.5$

La especie Fe^{3+} es predominante en el intervalo de $pH \leq 2$

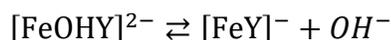


Finalmente se realiza la especiación y el DUZP del $[FeY]^-$:

Con base en la información de $\log K_{f,k}^{FeY|H}$ se procede a determinar los pK_a (donador/receptor) y pK_b (donador/receptor) del polisistema ácido – base $[FeY]^{2-} - H^+ - OH^-$ que puede ser presentado como $[FeY]^{2-} / [FeHY]^- / [FeOHY]^-$.



$$pK_{a1} = pK_a([FeHY]^- / [FeY]^{2-}) = \log K_{f,1}^{FeY|H} - \log K_{f,0}^{FeY|H} = 1.4 - 0.0 = 1.4$$



$$pK_{b1} = pK_b([FeOHY]^{2-} / [FeY]^-) = \log K_{f,1}^{FeY|OH} - \log K_{f,0}^{FeY|OH} = 6.5 - 0.0 = 6.5$$

Así, el DUZP en función del pH es el siguiente.

La especie $[FeHY]$ es predominante en el intervalo de $0 \leq pH \leq 1.4$

La especie $[FeY]^-$ es predominante en el intervalo de $1.4 \leq pH \leq 7.5$



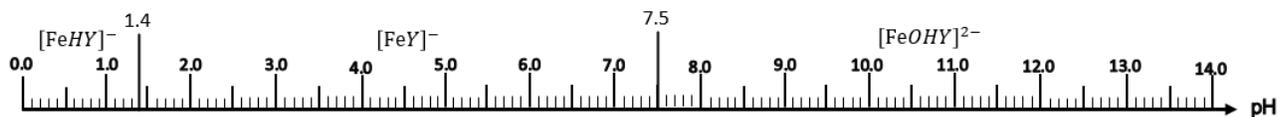
La especie $[\text{FeOHY}]^{2-}$ es predominante en el intervalo de $pOH \geq 6.5$

Se propone hacer el cambio de variable para obtener un corte de especiación del par conjugado conjugado $[\text{FeOHY}]^{2-}/[\text{FeY}]^{-}$ sobre una escala de pH.

$$pH = 14 - 6.5 = 7.5$$

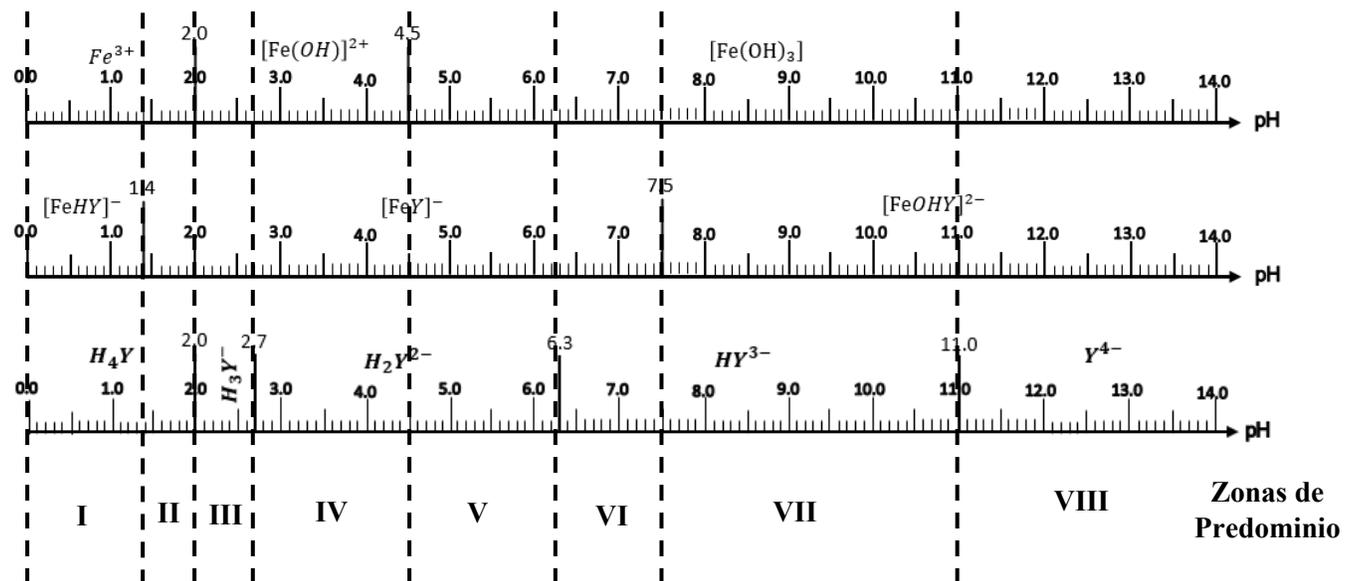
La $[\text{FeOHY}]^{2-}$ será predominante para valores de $pH \geq 6.5$. Se recuerda que una constante K_b hace referencia a un equilibrio de disociación de partículas OH^{-} , por lo que será habitual ubicar el valor de pK_b sobre una escala de pOH; sin embargo, se ha expuesto es que común trabajar con valores de pH, por lo que se debe realizar el cambio de variable cuando sea necesario.

Al trazar el DUZP⁶, se obtiene lo siguiente.



Paso 2.- Determinación del número de zonas de predominio.

En base a los DUZP obtenidos anteriormente para las especies sujetas a estudio, se determinará el número de zonas de predominio combinadas con las que se trabajará.



4.4.6 Método Recorte del Polinomio caso Fe^{3+} .

Se observa que se tienen un total de ocho zonas de predominio. En éstas, se tienen diferentes combinaciones de las especies partícipes en la reacción generalizada y con ellas se procederá seleccionar los sumandos representativos en el polinomio general de la reacción, de tal suerte que se tengan polinomios representativos de estas zonas. Se habla de un recorte al polinomio $\log \beta_1^{\text{Fe}^{3+}|\text{Y}} = f(pH)$ porque básicamente se trabaja con ecuaciones simples que proceden de éste.

Zona 1 Para valores $0 \leq pH \leq 1.4$ las especies predominantes son Fe^{3+} , H_4Y y $[FeHY]$

Reacción que acontece: $Fe^{3+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeHY] + 3H^+$

Polinomio.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\begin{aligned} \alpha_{Fe^{3+}(H)} &= 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad Fe^{3+} \\ \alpha_{Y^{4-}(H)} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH} \\ &\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ &\quad [FeHY] \qquad \qquad \qquad H_4Y \\ \alpha_{[FeY]^{-}(H)} &= 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5} \end{aligned}$$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} &= 25.1 + \log(10^{1.4-pH}) - \log(1) - \log(10^{22-4pH}) = 25.1 + 1.4 - pH - 22 + 4pH \\ \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} &= 4.5 + 3pH \end{aligned}$$

Zona 2 Para valores $1.4 \leq pH \leq 2.0$ las especies predominantes son Fe^{3+} , H_4Y y $[FeY]^{-}$

Reacción que acontece: $Fe^{3+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeY]^{-} + 4H^+$

Polinomio.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente

$$\begin{aligned} \alpha_{Fe^{3+}(H)} &= 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ &\quad Fe^{3+} \qquad \qquad \qquad H_4Y \\ \alpha_{Y^{4-}(H)} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH} \end{aligned}$$

Zona 4 Para valores $2.7 \leq pH \leq 4.5$ las especies predominantes son $[Fe(OH)]^{2+}$, H_2Y^{2-} y $[FeY]^-$.

Reacción que acontece: $[Fe(OH)]^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [FeY]^- + H^+ + H_2O$

Polinomio.

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente

$$\begin{aligned} \alpha_{Fe^{3+}(H)} &= 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad [Fe(OH)]^{2+} \\ \alpha_{Y^{4-}(H)} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad H_2Y^{2-} \\ \alpha_{[FeY]^{-}(H)} &= 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad [FeY]^{-} \end{aligned}$$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\begin{aligned} \log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} &= 25.1 + \log(1) - \log(10^{pH-2}) - \log(10^{17.3-2pH}) = 25.1 - pH + 2 - 17.3 + 2pH \\ \log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} &= 9.8 + pH \end{aligned}$$

Zona 5 Para valores $4.5 \leq pH \leq 6.3$ las especies predominantes son $[Fe(OH)_3]$, H_2Y^{2-} y $[FeY]^-$.

Reacción que acontece: $H^+ + [Fe(OH)_3] + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [FeY]^- + 3H_2O$

Polinomio.

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente



$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}$$

\uparrow $[Fe(OH)_3]$
 \uparrow $[FeY]^{-}$
 \downarrow $[H_2Y]^{2-}$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{17.3-2pH}) = 25.1 - 3pH + 11 - 17.3 + 2pH$$

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 18.8 - pH$$

Zona 6 Para valores $6.3 \leq pH \leq 7.5$ las especies predominantes son $[Fe(OH)_3]$, HY^{3-} y $[FeY]^{-}$.



Polinomio.

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}$$

\uparrow $[Fe(OH)_3]$
 \uparrow $[FeY]^{-}$
 \downarrow $[HY]^{3-}$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{11-pH}) = 25.1 - 3pH + 11 - 11 + pH$$

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 - 2pH$$

Zona 7 Para valores $7.5 \leq pH \leq 11.0$ las especies predominantes son $[Fe(OH)_3]$, HY^{3-} y $[Fe(OH)Y]^{2-}$.

Reacción que acontece: $H^+ + [Fe(OH)_3] + HY^{3-} \rightleftharpoons [Fe(OH)Y]^{2-} + 2H_2O$

Polinomio.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = (1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11})$$

\uparrow
 $[Fe(OH)_3]$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

\uparrow
 HY^{3-}

$$\alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}$$

\uparrow
 $[Fe(OH)Y]^{2-}$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(10^{pH-7.5}) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{11-pH}) = 25.1 + pH - 7.5 - 3pH + 11 - 11 + pH$$

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 17.6 - pH$$

Zona 8 Para valores $pH \geq 11$ las especies predominantes son $[Fe(OH)_3]$, Y^{4-} y $[Fe(OH)Y]^{2-}$.

Reacción que acontece: $2H^+ + [Fe(OH)_3] + Y^{4-} \rightleftharpoons [Fe(OH)Y]^{2-} + 2H_2O$

Polinomio.

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$$

En los coeficientes de especiación, $\alpha_{M(L)}$, cada uno los sumandos que los conforman corresponden a una especie química dentro del sistema en estudio. Así, se señalan los sumandos que corresponden a las especies predominantes dentro de dicho coeficiente.



$$\begin{aligned}
 \alpha_{Fe^{3+}(H)} &= 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \\
 \alpha_{Y^{4-}(H)} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH} \\
 \alpha_{[FeY]^{-}(H)} &= 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}
 \end{aligned}$$

\uparrow $[Fe(OH)_3]$
 \downarrow $[Fe(OH)Y]^{2-}$

Por lo que, al realizar el recorte del polinomio, sólo prevalecerán los términos marcados en cada uno de los coeficientes $\alpha_{M(L)}$ debido a que corresponden a especies predominantes. Obsérvese que matemáticamente los términos marcados presentan un mayor peso numérico al evaluarlos con cualquier valor de pH que esté dentro del intervalo cubierto por esta zona de predominio. Así, polinomio recortado quedaría de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}
 \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} &= 25.1 + \log(10^{pH-7.5}) - \log(10^{3pH-11}) - \log(1) = 25.1 + pH - 7.5 - 3pH + 11 \\
 \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} &= 28.6 - 2pH
 \end{aligned}$$

En resumen, se tienen las siguientes ecuaciones simplificadas.

Tabla 11.- Resumen de funciones $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$, considerando las Zonas de Predominio.

Zona de Predominio	Intervalo de pH	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = f(pH)$
Zona I	$0.0 \leq pH \leq 1.4$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 4.5 + 3pH$
Zona II	$1.4 \leq pH \leq 2.0$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 3.1 + 4pH$
Zona III	$2.0 \leq pH \leq 2.7$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 7.1 + 2pH$
Zona IV	$2.7 \leq pH \leq 4.5$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 9.8 + pH$
Zona V	$4.5 \leq pH \leq 6.3$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 18.8 - pH$
Zona VI	$6.3 \leq pH \leq 7.5$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 25.1 - 2pH$
Zona VII	$7.5 \leq pH \leq 11.0$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 17.6 - pH$
Zona VIII	$pH \geq 11.0$	$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = 28.6 - 2pH$

Las ecuaciones anteriores sirven para trazar un diagrama simplificado con rectas tangentes al polinomio completo. A continuación, se presenta la grafica $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$ con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, dentro del intervalo de pH de 0 a 14.

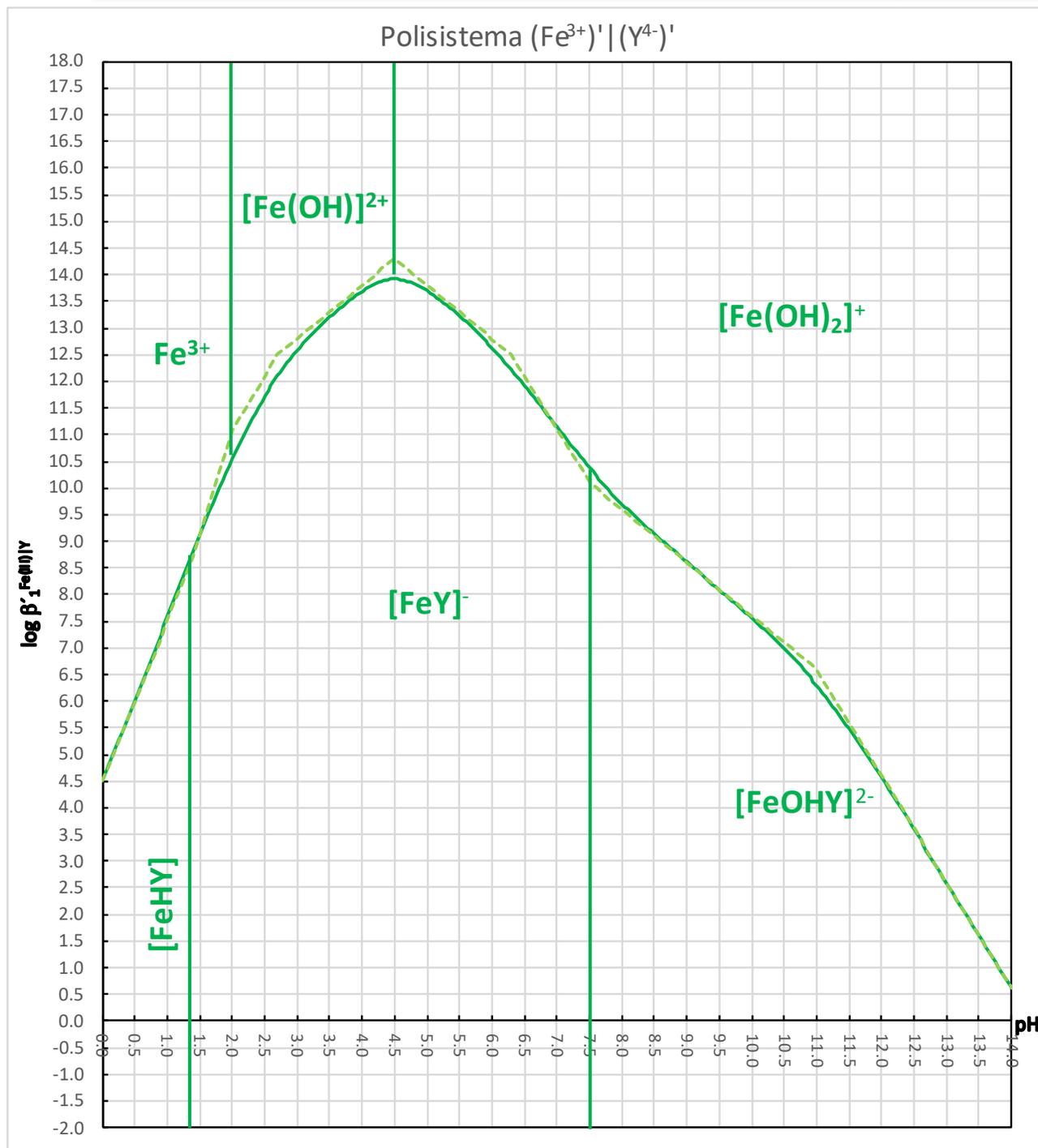


Figura 12.- Diagrama de $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14.

4.5 Diagrama Combinado $\log \beta_1 = f(pH)$ caso Fe^{3+} y Fe^{2+} .

Así, si se trazan justos los polinomios para los dos polisistemas se puede observar los cambios de especiación que sufre el catión hierro (en sus diferentes estados de oxidación) frente al EDTA, ambos, bajo la influencia del pH.

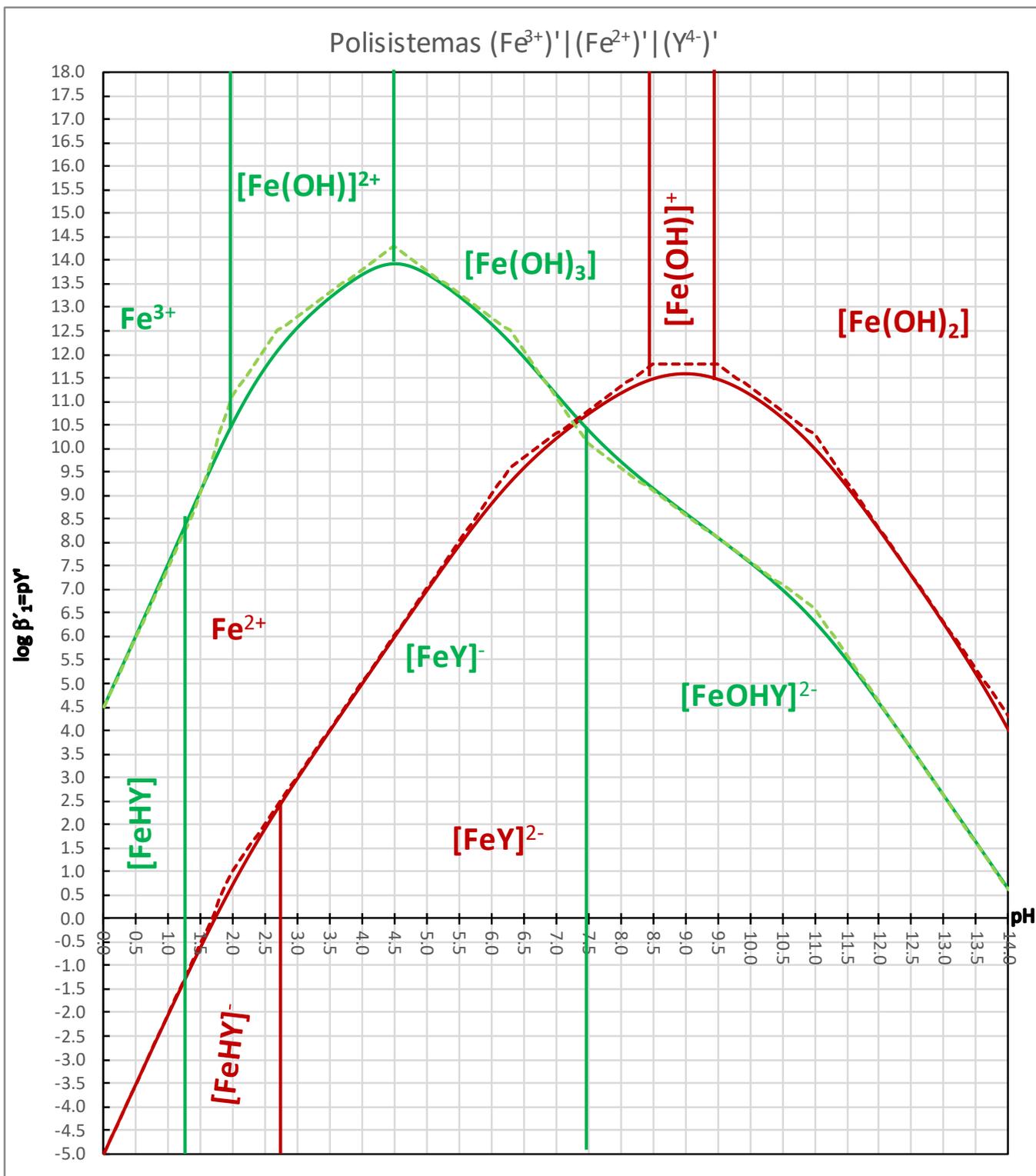


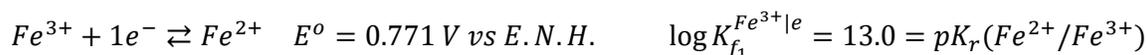
Figura 13.- Diagrama de $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$ y $pY' = \log \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$ y $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14.

4.6 Parte 2. "Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral"

4.6.1 Planteamiento del problema:

En esta sección se evaluará el cambio de especiación del par redox Fe(II)/Fe(III) cuando se controlan las condiciones de amortiguamiento del pH y del pY ($Y^4 =$ ácido etilendiaminotetraacético totalmente desprotonado) en medio homogéneo.

Se tiene información adicional sobre el polisistema $Fe^{3+} - e^-$:



Se presentarán juntos los diagramas de Pourbaix, $E = f(pH)$ o $pe = f(pH)$, para el sistema $Fe^{3+} - e^-$ presentado por los pares redox Fe(0)/Fe(II) y Fe(II)/Fe(III) considerando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Sobre los diagramas se indicarán las especies representativas a cada zona de predominio.

4.6.2 Resolución Problema 2-C Parte 2:

El estudio de este sistema puede dividirse en dos casos. El primero está destinado al estudio de la reducción del Fe^{3+} para dar lugar al Fe^{2+} con la transferencia de $1e^-$; mientras que en el segundo se estudiará la reducción del Fe^{2+} para dar el Fe^0 con la transferencia de $2e^-$. En todo momento se consideran los equilibrios colaterales que sufre el hierro en sus diferentes estados de oxidación y los parámetros de amortiguamiento seleccionados: $pY' = 3$ y $pM' = 4$.

Se propone realizar la descripción del sistema a través de una serie de 5 pasos sistematizados que conducen a la deducción del polinomio que describe la operación analítica de cambio de especiación redox, ya sea en situaciones de equilibrio químico o asistida electroquímicamente.

4.6.3 Caso 1.- Sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} :

Paso 1.- Esquema de reacción:

Se toma como primer equilibrio principal a la reducción del Fe^{3+} para producir Fe^{2+} .



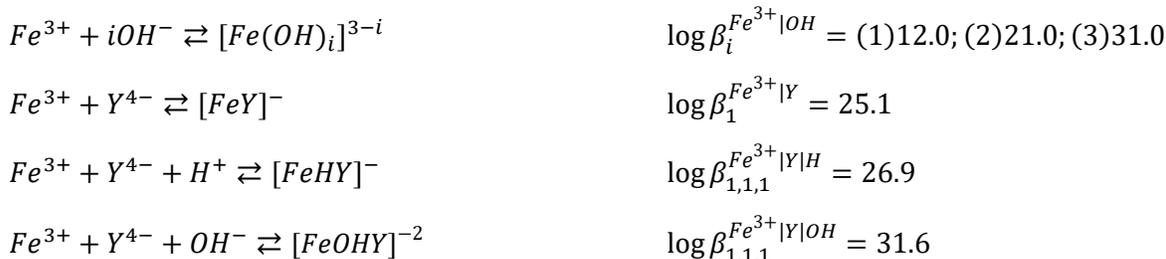
Este equilibrio puede ser escrito en términos la ley de acción de masas para su constante aparente, es decir, el cociente de la concentración molar efectiva de los productos entre la concentración molar efectiva de los reactivos.

$$K_{f_1}^{Fe^{3+}|e} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e^-]}$$

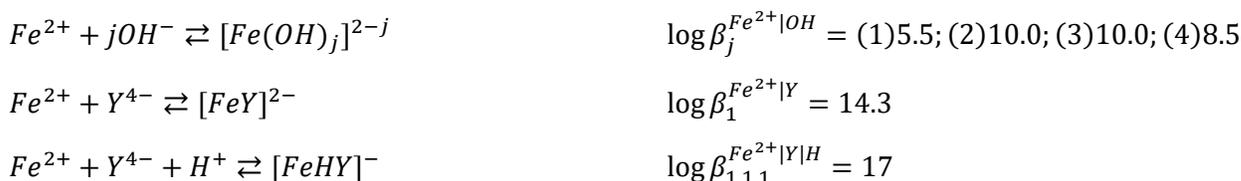


Tanto el Fe^{3+} como el Fe^{2+} tienen equilibrios colaterales debido a la influencia de la acidez y del ligante Y^{4-} .

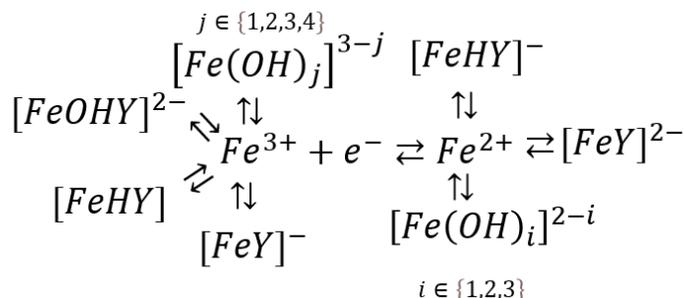
Para el Fe^{3+} se tiene.



Para el Fe^{2+} se tiene.



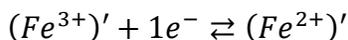
Considerando estos puntos, se procede a realizar el esquema de reacción.



Esquema 3.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio. Caso Fe^{3+}/Fe^{2+}

Paso 2.- Esquema generalizado de Reacción

Se procede a reescribir el equilibrio principal, de la siguiente manera, realizando la generalización de cada entidad química con una comilla. Esta denotación indica que la especie está sujeta a un equilibrio colateral.



Paso 3.- Definición de especies generalizadas.

Cada especie con comilla corresponde a una especie generalizada que se definirá en términos del balance de masa condicional de esa especie en función de los equilibrios colaterales en los que participa. Así, cada especie generalizada dependerá de los coeficientes de especiación de Ringbom, $\alpha_{M(L)}$, en donde M representa el catión polirreceptor de los equilibrios colaterales (y que está escrito en el equilibrio principal) y L representa todo aquel ligante que se haya intercambiado producto de los equilibrios colaterales.

Para el Fe^{3+} se tiene.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}](\alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+,Y(H)}} + \alpha_{Fe^{3+,Y(OH)}})$$

Para el Fe^{2+} se tiene.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}](\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}})$$

Paso 4.- Definición de los coeficientes de especiación ($\alpha_{M(L)}$).

Para el Fe^{3+} se tienen los coeficientes siguientes.

El Fe^{3+} corresponde al polirreceptor absoluto y es, además, al receptor local del primer equilibrio principal, por lo que tiene un coeficiente de especiación que puede ser definido de manera inmediata.

$$\alpha_{Fe^{3+(H)}} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

Para definir el coeficiente $\alpha_{Fe^{3+(Y)}}$ se procede a recordar la reacción entre el Fe^{3+} y el Y^{4-} .



Se sabe que: $\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY]^{-}]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}$

El balance de materia condicional sobre el Fe^{3+} es el siguiente.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] + [[FeY]^{-}]$$

Al aplicar la definición del equilibrio tautomérico el balance de materia también puede ser escrito como sigue.

$$[Fe^{3+'}] = [[FeY_0]^{3+}] + [[FeY]^{-}]$$

Así, es posible llamar a los términos del balance de masa en función de sus respectivas constantes globales de formación.

$$\beta_0^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY_0]^{3+}]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]^0} \quad [[FeY_0]^{3+}] = \beta_0^{Fe^{3+}|Y} [Fe^{3+}][Y^{4-}]^0$$

$$\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY]^{-}]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]^1} \quad [[FeY]^{-}] = \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Fe^{3+}][Y^{4-}]^1$$

Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Fe^{3+'}] = \beta_0^{Fe^{3+}|Y} [Fe^{3+}][Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Fe^{3+}][Y^{4-}]^1$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales uno permanece constante. Éste puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor de este conjunto de equilibrios colaterales, el $[Fe^{3+}]$.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \left[\beta_0^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^1 \right]$$



De forma condensada se tiene.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \sum_{t=0}^1 \beta_t^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^t$$

El término $\sum_{t=0}^1 \beta_t^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^t$ es equivalente al coeficiente alfa de especiación del Fe^{3+} en función del Y^{4-} .

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+}(Y)}$$

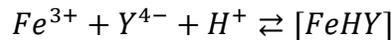
En dónde.

$$\alpha_{Fe^{3+}(Y)} = \sum_{t=0}^1 \beta_t^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^t = \beta_0^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^1$$

Al considerar que $[Y^{4-}] = 10^{-pY}$ se tiene.

$$\alpha_{Fe^{3+}(Y)} = 1 + 10^{25.1-pY}$$

Para definir el coeficiente $\alpha_{Fe^{3+},Y(H)}$ se tiene que considerar la formación de la especie $[FeHY]$ a partir de 3 partículas que se intercambian, a saber, el $[Fe^{3+}]$, el $[Y^{4-}]$ y el $[H^+]$. El equilibrio químico que describe esta situación es el siguiente.



Su constante de formación global, escrita en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente, se describe a continuación. Obsérvese que ésta corresponde a una formación global de un compuesto ternario.

$$\beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|H} = \frac{[[FeHY]]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}][H^+]} = 10^{26.5}$$

Al seguir un razonamiento sistemático para deducir el coeficiente de especiación en función de las partículas intercambiadas se llega a lo siguiente.

$$\alpha_{Fe^{3+},Y(H)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|H} [Y^{4-}][H^+]$$

Esta expresión es extensiva para el caso de $\alpha_{Fe^{3+},Y(OH)}$, por lo que el coeficiente expresado tiene la misma forma. Obsérvese el uso de la constante de formación global ternaria para $[FeOHY]^2$.

$$\alpha_{Fe^{3+},Y(OH)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} [Y^{4-}][OH^-]$$

Este coeficiente de especiación queda en función de OH^- , por lo que es imperativo hacer un cambio de variable con el fin de trabajar en términos del pH y no del pOH. Para ello se emplea la constante del K_w .

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

Despejando $[OH^-]$.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Al sustituir el coeficiente quedará en función de $[H^+]$ y no de $[OH^-]$.

$$\alpha_{Fe^{3+}, Y(H)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} [Y^{4-}] \frac{K_w}{[H^+]}$$

Para el Fe^{2+} se tienen los coeficientes siguientes.

El Fe^{2+} corresponde al anfólito en el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$ y es, además, al donador local del primer equilibrio principal, por lo que tiene un coeficiente de especiación que puede ser definido de manera inmediata.

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

Para definir el coeficiente $\alpha_{Fe^{2+}(Y)}$ se procede a recordar la reacción entre el Fe^{2+} y el Y^{4-} .



Se sabe que $\beta_1^{Fe^{2+}|Y} = \frac{[FeY]^{2-}}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]}$

El balance de materia condicional sobre el Fe^{2+} es el siguiente.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] + [[FeY]^{2-}]$$

Al aplicar la definición del equilibrio tautomérico el balance de materia también puede ser escrito como sigue

$$[Fe^{2+'}] = [[FeY_0]^{2+}] + [[FeY]^{2-}]$$

Así, es posible llamar a los términos del balance de masa en función de sus respectivas constantes globales de formación.

$$\begin{aligned} \beta_0^{Fe^{2+}|Y} &= \frac{[[FeY_0]^{2+}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]^0} & [[FeY_0]^{2+}] &= \beta_0^{Fe^{2+}|Y} [Fe^{2+}][Y^{4-}]^0 \\ \beta_1^{Fe^{2+}|Y} &= \frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]^1} & [[FeY]^{2-}] &= \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Fe^{2+}][Y^{4-}]^1 \end{aligned}$$

Al sustituir las concentraciones molares efectivas de los donadores de cada equilibrio en el balance de materia condicional se tiene.

$$[Fe^{2+'}] = \beta_0^{Fe^{2+}|Y} [Fe^{2+}][Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Fe^{2+}][Y^{4-}]^1$$

Cada sumando, que corresponde a una especie química, está conformado por tres factores, de los cuales uno permanece constante. Éste puede ser factorizado de cada uno de los sumandos. Se observa que la expresión queda multiplicada por el polirreceptor de este conjunto de equilibrios colaterales, el $[Fe^{2+}]$.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}] \left[\beta_0^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^1 \right]$$



De forma condensada se tiene.

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}] \sum_{r=0}^1 \beta_r^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^r$$

El término $\sum_{r=0}^1 \beta_r^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^r$ es equivalente al coeficiente alfa de especiación del Fe^{2+} en función del Y^{4-} .

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{2+}] \alpha_{Fe^{2+}(Y)}$$

En dónde.

$$\alpha_{Fe^{2+}(Y)} = \sum_{r=0}^1 \beta_r^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^r = \beta_0^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^0 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]^1$$

Al considerar que $[Y^{4-}] = 10^{-pY}$ se tiene.

$$\alpha_{Fe^{2+}(Y)} = 1 + 10^{14.3-pY}$$

Para definir el coeficiente $\alpha_{Fe^{2+},Y(H)}$ se tiene que considerar la formación de la especie $[FeHY]^-$ a partir de 3 partículas que se intercambian, a saber, el $[Fe^{2+}]$, el $[Y^{4-}]$ y el $[H^+]$. El equilibrio químico que describe esta situación es el siguiente



Su constante de formación global, escrita en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente, se describe a continuación. Obsérvese que ésta corresponde a una formación global de un compuesto ternario.

$$\beta_{1,1,1}^{Fe^{2+}|Y|H} = \frac{[[FeHY]^-]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}][H^+]} = 10^{17}$$

Al seguir un razonamiento sistemático para deducir el coeficiente de especiación en función de las partículas intercambiadas se llega a lo siguiente.

$$\alpha_{Fe^{2+},Y(H)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+}|Y|H} [Y^{4-}][H^+]$$

En resumen, se tienen los siguientes coeficientes de especiación.

Tabla 12.- Resumen de Coeficientes α de especiación caso Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Especie química	$\alpha_{M(L)}$
Fe^{3+}	$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$
	$\alpha_{Fe^{3+}(Y)} = 1 + 10^{25.1-pY}$
	$\alpha_{Fe^{3+},Y(H)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+} Y H} [Y^{4-}][H^+]$
Fe^{2+}	$\alpha_{Fe^{2+},Y(OH)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} Y OH} [Y^{4-}] \frac{K_w}{[H^+]}$
	$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$
	$\alpha_{Fe^{2+}(Y)} = 1 + 10^{14.3-pY}$
	$\alpha_{Fe^{2+},Y(H)} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} Y H} [Y^{4-}][H^+]$

Paso 5.- Deducción del Polinomio.

Para un par redox Red/Ox que intercambie n número de electrones, se define la siguiente expresión, en total analogía a la ecuación de Henderson-Hasselbach.

$$npe = pK_r + \log\left(\frac{[Ox']}{[Red']}\right) + \log\left(\frac{\alpha_{[Red]}}{\alpha_{[Ox]}}\right)$$

Con $pK_r = \frac{n\Delta E^\circ}{0.06V}$. $pK_r(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = \frac{n\Delta E^\circ}{0.06V} = \frac{(1e^-)(0.771V)}{0.06V} \cong 13$

Sustituyendo las especies generalizadas y los coeficientes de especiación globales definidos a continuación, $(\alpha_M)_T$.

$$(\alpha_{Fe^{3+}})_T = \alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+,Y(H)}} + \alpha_{Fe^{3+,Y(OH)}}$$

$$(\alpha_{Fe^{2+}})_T = \alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}$$

Se observa que en el equilibrio principal $n = 1$, lo que indica que sólo se intercambia un electrón. Se recuerda que las concentraciones condicionales, $[M']$, corresponden a la suma de todas las concentraciones molares efectivas en las que el analito pueda especiarse y en un sistema homogéneo corresponden a las concentraciones iniciales, C_0 , de los cationes colocados en la disolución y son necesarios para que el proceso se lleve a cabo sin complicaciones ni limitaciones de transferencia de masa.

$$[Ox'] = [Fe^{3+'}]$$

$$[Red'] = [Fe^{2+'}]$$

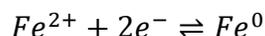
Así, la variación del pe , en otras palabras, del potencial de celda (ΔE) adimensional en función de los niveles de acidez y de la concentración total de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ estará dada por la siguiente ecuación.

$$pe = pK_r + \log\left(\frac{[Fe^{3+'}]}{[Fe^{2+'}]}\right) + \log\left(\frac{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}{\alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+,Y(H)}} + \alpha_{Fe^{3+,Y(OH)}}}\right)$$

4.6.4 Caso 2.- Sistema Fe^{2+}/Fe^0 :

Paso 1.- Esquema de reacción:

Se toma como segundo equilibrio principal a la reducción del Fe^{3+} para producir Fe^{2+} .



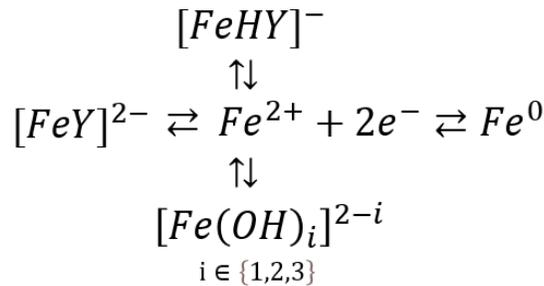
Con $\log K_{f_2}^{Fe^{2+}|e} = -15.0 = pK_r(Fe^0/Fe^{2+})$

Este equilibrio puede ser escrito en términos la ley de acción de masas para su constante aparente, es decir, el cociente de la concentración molar efectiva de los productos entre la concentración molar efectiva de los reactivos

$$K_{f_2}^{Fe^{2+}|e} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e^-]^2}$$



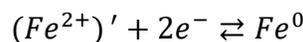
En este caso, sólo el Fe^{2+} tiene equilibrios colaterales debido a la influencia de la acidez y del ligante Y^{4-} . Así, el esquema de reacción que aplica es el siguiente.



Esquema 4.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en la reacción. Caso Fe^{2+}/Fe^0 .

Paso 2.- Esquema generalizado de reacción

Se procede a reescribir el equilibrio principal, de la siguiente manera, realizando la generalización de cada entidad química con una comilla. Esta denotación indica que la especie está sujeta a un equilibrio colateral.



Paso 3.- Definición de especies generalizadas

Se procede igual que en Paso 3 del Caso 1 y se recupera la expresión de la especie generalizada $[Fe^{2+'}]$.

$$[Fe^{2+'}] = [Fe^{2+}](\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}})$$

Paso 4.- Definición de coeficientes de especiación

En el Caso 1 se presentaron los coeficientes de especiación para el Fe^{2+} . Se recupera la información en la siguiente tabla.

Tabla 13.- Resumen de Coeficientes α de especiación caso Fe^{2+}/Fe^0 .

Caso	$\alpha_{M(L)}$
Fe^{2+}	$\alpha_{Fe^{2+(H)}} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$ $\alpha_{Fe^{2+(Y)}} = 1 + 10^{14.3-pY}$ $\alpha_{Fe^{2+,Y(H)}} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+}/Y/H} [Y^{4-}][H^+]$

Paso 5.- Deducción del Polinomio.

Para un par redox Red/Ox que intercambie n número de electrones, se define la siguiente expresión, en total analogía a la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$npe = pK_r + \log\left(\frac{[Ox']}{[Red']}\right) + \log\left(\frac{\alpha_{[Red]}}{\alpha_{[Ox]}}\right)$$

Con $pK_r = \frac{n\Delta E^\circ}{0.06V}$.

$$pK_r(Fe^0/Fe^{2+}) = \frac{n\Delta E^\circ}{0.06} = \frac{(2e^-)(-0.440V)}{0.06} \cong -15$$

Sustituyendo las especies generalizadas y los coeficientes de especiación globales definidos a continuación, $(\alpha_M)_T$.

$$(\alpha_{Fe^{2+}})_T = \alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}$$

Se observa que en el equilibrio principal $n = 2$, lo que indica que se intercambian dos electrones. Se recuerda que las concentraciones condicionales, $[M]'$, corresponden a la suma de todas las concentraciones molares efectivas en las que el analito pueda especiarse y en un sistema homogéneo corresponden a las concentraciones iniciales, C_0 , de los cationes colocados en la disolución y son necesarios para que el proceso se lleve a cabo sin complicaciones ni limitaciones de transferencia de masa.

$$[Ox'] = [Fe^{2+'}]$$

$$[Red'] = 1$$

Así, la variación del pe , o, en otras palabras, del potencial de celda (ΔE) adimensional en función de los niveles de acidez y de la concentración total de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ estará dada por la siguiente ecuación.

$$2pe = pK_r + \log\left(\frac{[Fe^{2+'}]}{1}\right) + \log\left(\frac{1}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}\right)$$

Se observa que el agente reductor, Fe^0 , se encuentra en una fase distinta a la que se encuentra Fe^{2+} por lo que su concentración molar efectiva y su $(\alpha_{Fe^0})_T$ serán igual a la unidad. Para el Fe^0 no se reportan reacciones similares a los equilibrios colaterales que presentan sus otros estados de oxidación solubles.

El sistema que se desea presentar corresponde a la variación de $pe = f(pH)$, por lo que se debe despejar el pe del último polinomio.

$$pe = \frac{1}{2}pK_r + \frac{1}{2}\log([Fe^{2+'}]) + \frac{1}{2}\log\left(\frac{1}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}\right)$$

O bien, de forma condensada como:

$$pe = \frac{1}{2}pK_r + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[Fe^{2+'}]}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}\right)$$

En resumen, se tiene lo siguiente.

Tabla 14.- Resumen de polinomios $pe = f(pH)$ casos Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe^0 .

Caso	$pe = f(pH)$
Fe^{2+}/Fe^{3+}	$pe = pK_r + \log\left(\frac{[Fe^{3+'}]}{[Fe^{2+'}]}\right) + \log\left(\frac{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}{\alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+,Y(H)}} + \alpha_{Fe^{3+,Y(OH)}}}\right)$
Fe^0/Fe^{2+}	$pe = \frac{1}{2}pK_r + \frac{1}{2}\log([Fe^{2+'}]) + \frac{1}{2}\log\left(\frac{1}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+,Y(H)}}}\right)$



Las expresiones anteriores pueden ser expresadas en términos del potencial de celda cuando se multiplican en su totalidad por 0.06 V, ya que $\Delta E = 0.06V \times pe$. Las expresiones resultantes son formas de la ecuación de Nernst que reflejan la condicionalidad del potencial de celda a lo largo de escala completa de pH, tanto para el caso Fe(II)/Fe(III), como para el caso Fe(0)/Fe(II).

Tabla 15.- Resumen de polinomios $\Delta E = f(pH)$ casos Fe^{3+}/Fe^{2+} y Fe^{2+}/Fe^0 .

Caso	$\Delta E = f(pH)$
Fe^{2+}/Fe^{3+}	$\Delta E = \Delta E^\circ + 0.06V \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) + 0.06V \log \left(\frac{\alpha_{Fe^{2+}(H)} + \alpha_{Fe^{2+}(Y)} - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y(H)}}{\alpha_{Fe^{3+}(H)} + \alpha_{Fe^{3+}(Y)} - 1 + \alpha_{Fe^{3+},Y(H)} + \alpha_{Fe^{3+},Y(OH)}} \right)$
Fe^0/Fe^{2+}	$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0.06V}{2} \log([Fe^{2+}]) + \frac{0.06V}{2} \log \left(\frac{1}{\alpha_{Fe^{2+}(H)} + \alpha_{Fe^{2+}(Y)} - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y(H)}} \right)$

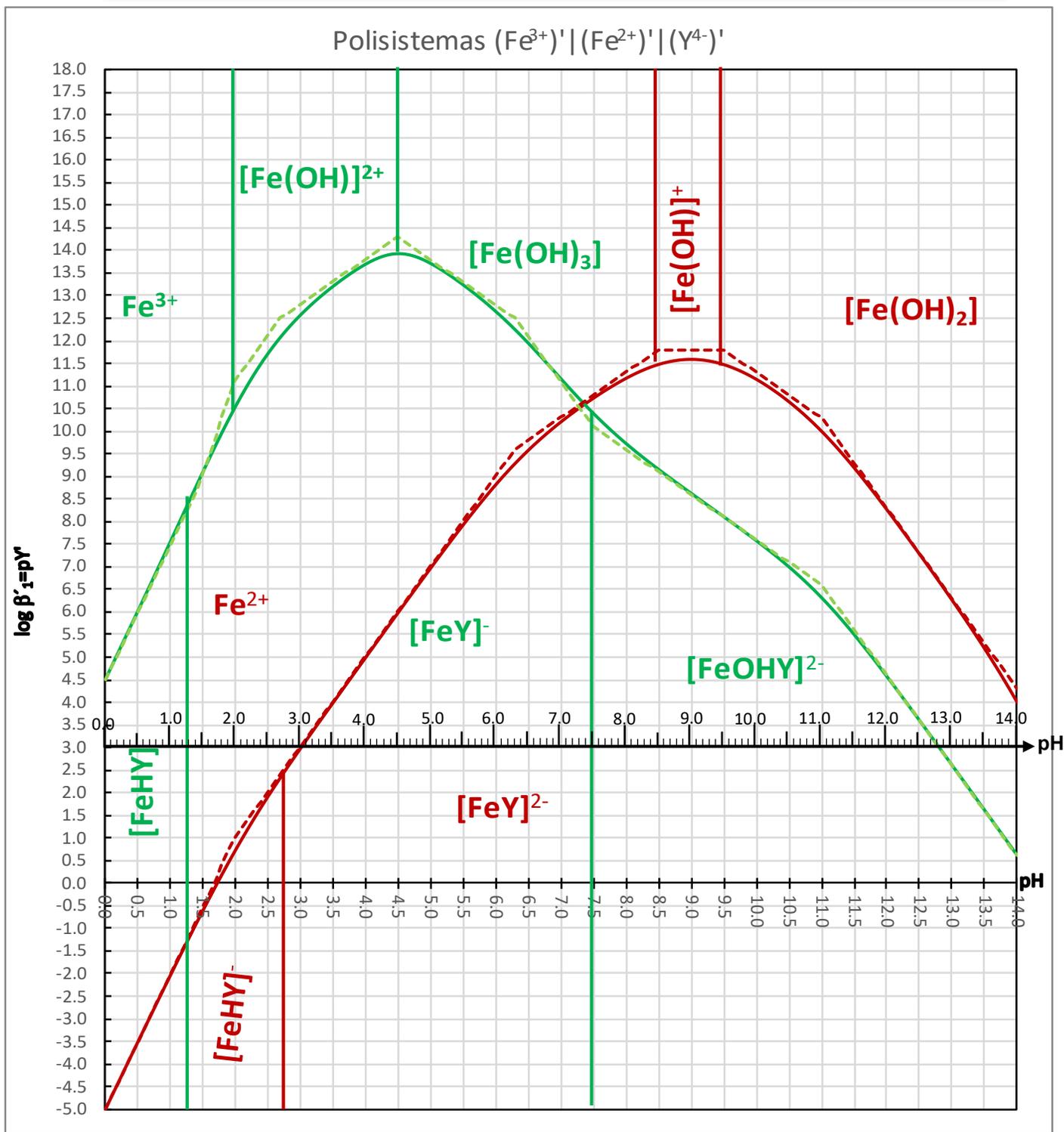
4.6.6 Construcción del Diagrama de Pourbaix, $pe = f(pH)$ o $\Delta E = f(pH)$, por zonas de predominio.

Paso 1.- Presentación de los Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP) o Diagramas Unidimensionales de Predominio de Estados (DUPE).

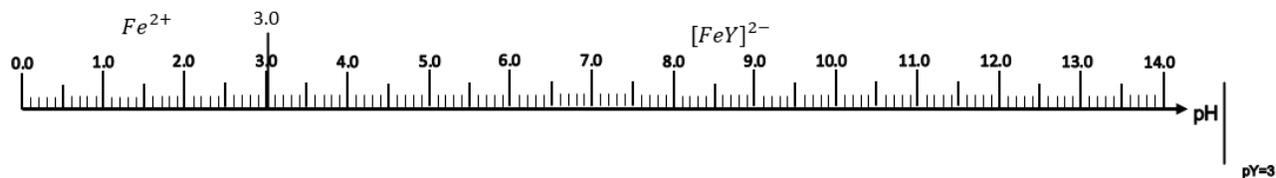
Una alternativa ante a la complejidad que presentan los polinomios anteriores es la deducción de cada una de las ecuaciones individuales que describen los equilibrios representativos que resultan del análisis de la combinación de las diferentes zonas de predominio (mediante DUZP o DUPE) de las especies químicas partícipes en las reacciones generalizadas del polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$.

4.6.6.1 Caso de Fe^{3+}/Fe^{2+}

Las condiciones en las que se planteó el problema fijan un $pY^3 = 3$ y un $pM^4 = 4$ por lo que, de manera gráfica, se toma la Figura 3 y se traza una escala unidimensional de pH cuando el $pY^3 = 3$. De esta forma podrán observarse los cambios de especiación tanto del Fe^{2+} como del Fe^{3+} para todo valor de pH cuando la $[Y^{4-}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

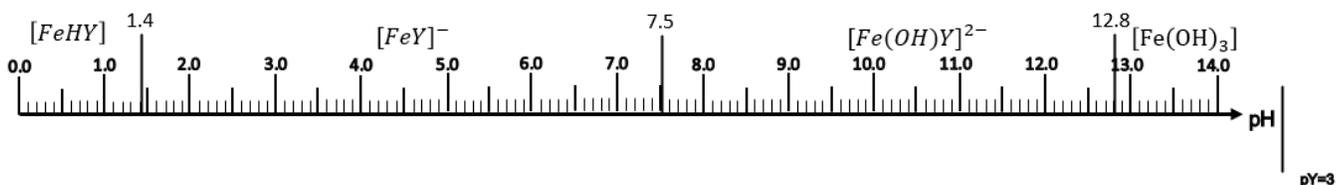


Para Fe^{2+} se tiene el siguiente DUZP a $pY'=3.0$.

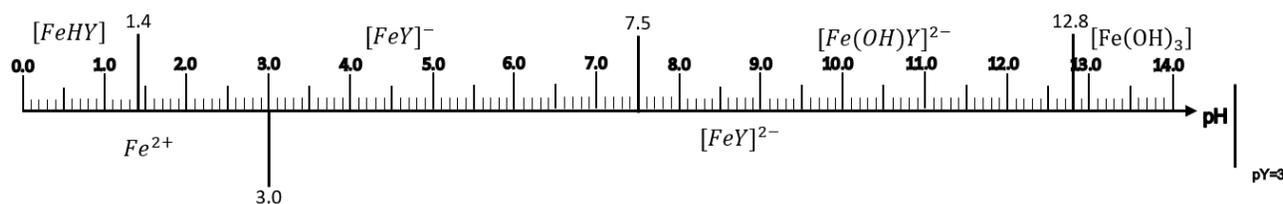




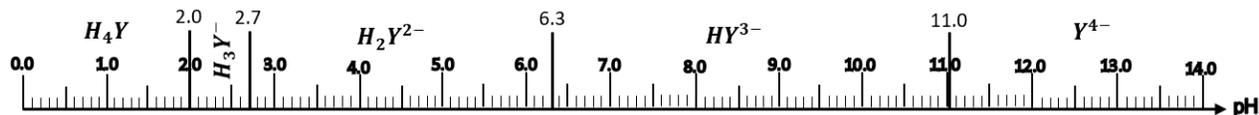
Mientras que para el Fe^{3+} se tiene el siguiente DUZP a $pY'=3.0$.



Al combinarlos se obtiene un Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados, DUPE. En la parte superior de la escala se coloca al polirreceptor de la partícula intercambiada (en este caso el electrón) y en la parte de abajo se encontrará el donador de la partícula intercambiada.

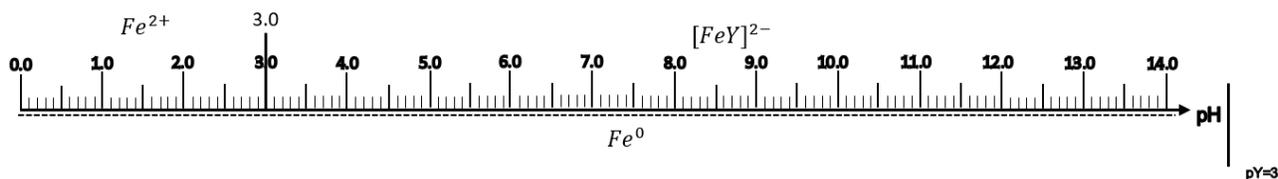


Se recuerda que el EDTA presenta influencia del pH dada por el siguiente DUZP.

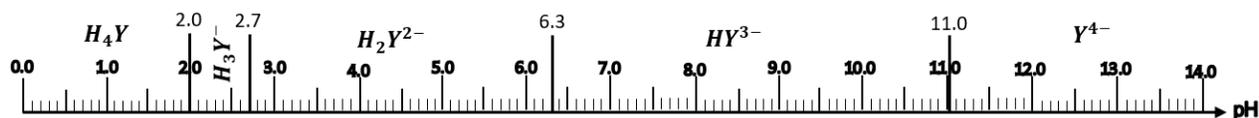


Caso de Fe^{2+}/Fe^0

Para este caso, se combina el DUZP del Fe^{2+} con el DUZP del Fe^0 . Sin embargo, como el Fe^0 no presenta equilibrios colaterales con alguna especie en el sistema, su especiación química será la misma a lo largo de toda la escala de acidez para todo valor de pY' . Así, el DUPE resultante será el siguiente.



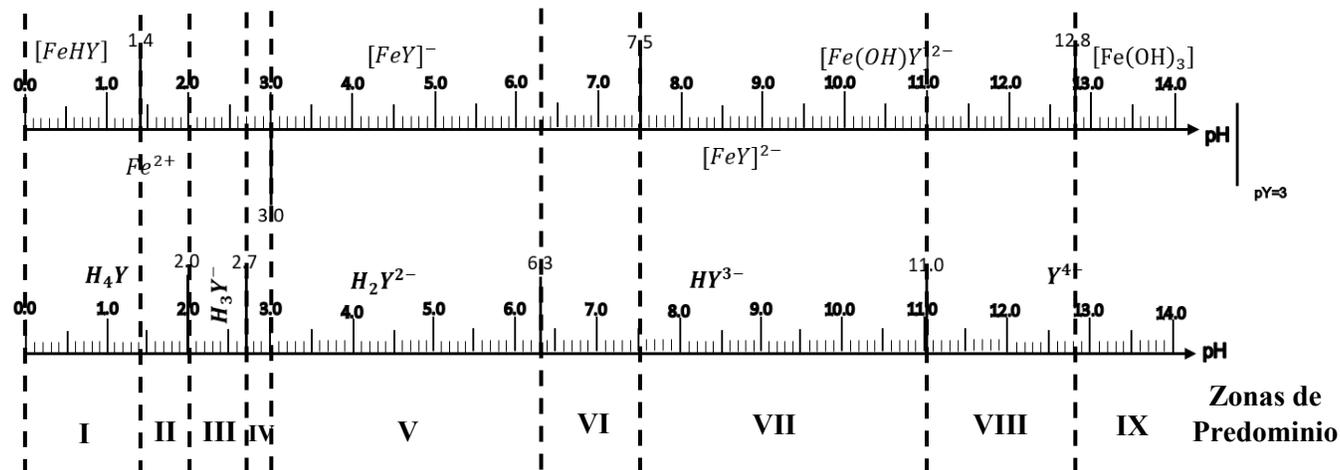
No debe olvidarse que el EDTA presenta influencia del pH dada por el siguiente DUZP:



Paso 2.-Determinación del número de zonas de predominio por combinación de los DUPE.

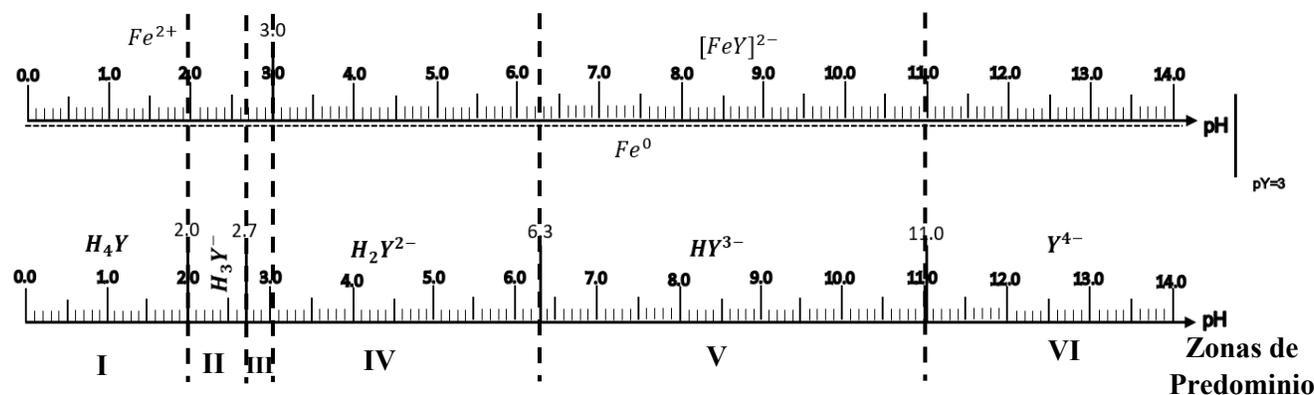
En este paso se analizan los cortes de especiación de los pares conjugados de los equilibrios principales del sistema en estudio mediante la comparación de los dos DUPE generados anteriormente y el DUZP del EDTA. El número de zonas de predominio corresponde a la suma de cortes de especiación observados.

Caso par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} se tiene lo siguiente.



Se observan un total de 9 zonas de predominio.

Mientras que para el par redox $Fe(II)/Fe(0)$ se tiene.



Con un total de 6 zonas de predominio.

4.6.6.2 Construcción del Diagrama por zonas de predominio, por el método de Reacción Representativa.

Paso 3.- Construcción del Diagrama por zonas de predominio, utilizando el método de Reacción Representativa.

4.6.6.3 Caso Fe^{3+}/Fe^{2+}

El método de reacción representativa es conveniente independientemente de la complejidad del polinomio que describa la variación de una propiedad pe en función del pH y algún otro pL. El método de recorte de polinomio no es recomendable, aunque un poco agotador debido al elevado número de términos que habría que discriminar en los coeficientes de especiación globales.

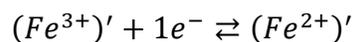


Se recuerda que la reacción representativa y la ecuación de la recta (que describe la variación $pe=f(pH)$) que se produzcan serán válidos únicamente en el intervalo de valores de pH en cuestión.

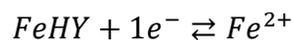
Zona 1. Para valores de $0.0 \leq pH \leq 1.4$.

Con el DUPE del par Fe^{3+}/Fe^{2+} se sabe que las especies predominantes son $[FeHY]$ y Fe^{2+} ; mientras que con el DUZP del EDTA, la forma predominante es H_4Y .

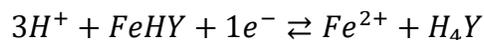
Se establece la reacción generalizada que acontece y que tiene la forma del primer equilibrio principal.



Al sustituir las especies químicas efectivamente presentes de forma predominante se obtiene la siguiente reacción.



Sin embargo, es necesario balancearla con la forma del EDTA que existe en el intervalo de valores de pH analizado. En caso de ser necesario se agregan moléculas de agua y partículas intercambiadas.



Con la ecuación representativa balanceada se procede calcular el $\log K_{rxn}$. Éste se define como la suma de los logaritmos de las constantes globales de formación del i-ésimo componente de reacción multiplicado por su respectivo coeficiente estequiométrico. Se recuerda que las partículas en solitario, como el protón y el electrón, tienen valores de $\log\beta_0=0$. Este cálculo puede ser verificado con la usando la ley de Hess.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_4^{Y|H} - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|H} = 13 + 22 - 26.5 = 8.5$$

Después, se procede a expresar la K_{rxn} en términos de potencias base 10 y de la ley de acción de masas para la constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{8.5} = \frac{[Fe^{2+}][H_4Y]}{[H^+]^3[FeHY][e^-]}$$

Como se está perfilando una recta que describa un cambio de especiación entre especies generalizadas, se consideran condiciones estándar para las concentraciones molares efectivas del $[Fe^{2+}]$ y del $[FeHY]$ (que corresponden a la forma representativa del donador y del receptor del primer equilibrio principal).

$$K_{rxn} = 10^{8.5} = \frac{[Fe^{2+}]^{1M}[H_4Y]}{[H^+]^3[FeHY]^{1M}[e^-]} = \frac{[H_4Y]}{[H^+]^3[e^-]}$$



Se procede a aplicar logaritmo en cada lado de la ecuación.

$$8.5 = \log[H_4Y] - 3 \log[H^+] - \log[e^-]$$

Se despeja el término $-\log[e^-]$ para obtener lo siguiente.

$$-\log[e^-] = 8.5 - \log[H_4Y] + 3 \log[H^+]$$

Se recuerda que $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = 8.5 + pY' - 3pH = 8.5 + 3 - 3pH$$

Se considera un $pY' = 3$ asociado a las condiciones iniciales.

$$pe = 8.5 + 3 - 3pH$$

$$pe = 11.5 - 3pH$$

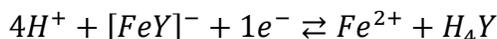
Para expresar la ecuación anterior en términos de potencial de celda, basta con multiplicarla por 0.06 V. Se obtiene una ecuación del tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.69 V - 0.18pH$$

Siguiendo este razonamiento se procede a deducir las ocho zonas de predominio restantes.

Zona 2. Para valores de $1.4 \leq pH \leq 2$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^-$, Fe^{2+} y H_4Y .

Reacción que acontece.



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_4^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 22 - 25.1 = 9.9$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{9.9} = \frac{[Fe^{2+}]^{1M}[H_4Y]}{[H^+]^4 \frac{[FeY]^{1M}}{1M}[e^-]} = \frac{[H_4Y]}{[H^+]^4[e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$9.9 = \log[H_4Y] - 4 \log[H^+] - \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 9.9 - \log[H_4Y] + 4 \log[H^+] = 9.9 + pY' - 4pH = 9.9 + 3 - 3pH$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = 12.9 - 4pH$$

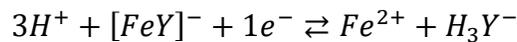
Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.774 V - 0.24pH$$



Zona 3. Para valores de $2.0 \leq pH \leq 2.7$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^-$, Fe^{2+} y H_3Y^- .

Reacción que acontece.



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_3^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 20 - 25.1 = 7.9$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{7.9} = \frac{[Fe^{2+}][H_3Y^-]}{[H^+]^3[FeY][e^-]} = \frac{[H_3Y^-]}{[H^+]^3[e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$7.9 = \log[H_3Y^-] - 3 \log[H^+] - \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 7.9 - \log[H_3Y^-] + 3 \log[H^+] = 7.9 + pY' - 3pH = 7.9 + 3 - 3pH$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

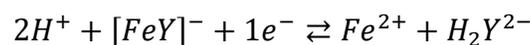
$$pe = 10.9 - 3pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.654 V - 0.18pH$$

Zona 4. Para valores de $2.7 \leq pH \leq 3$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^-$, Fe^{2+} y H_2Y^{2-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_2^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 17.3 - 25.1 = 5.2$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{5.2} = \frac{[Fe^{2+}][H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2[FeY][e^-]} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2[e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$5.2 = \log[H_2Y^{2-}] - 2 \log[H^+] - \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 5.2 - \log[H_2Y^{2-}] + 2 \log[H^+] = 5.2 + pY' - 2pH = 5.2 + 3 - 2pH$$



Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

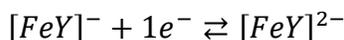
$$pe = 8.2 - 2pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.492 V - 0.12pH$$

Zona 5. Para valores de $.03 \leq pH \leq 6.3$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^-$, $[FeY]^{2-}$ y H_2Y^{2-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 14.3 + -25.1 = 2.2$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{2.2} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[[FeY]^-][e^-]} = \frac{1}{[e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos

$$2.2 = -\log[e^-]$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

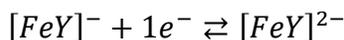
$$pe = 2.2$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.132 V$$

Zona 6. Para valores de $6.3 \leq pH \leq 7.5$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^-$, $[FeY]^{2-}$ y HY^{3-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 14.3 + -25.1 = 2.2$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{2.2} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[[FeY]^-][e^-]} = \frac{1}{[e^-]}$$



Escritura en términos logarítmicos

$$2.2 = -\log[e^-]$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

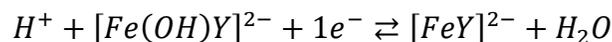
$$pe = 2.2$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.132 V$$

Zona 7. Para valores de $7.5 \leq pH \leq 11.0$ las especies químicas predominantes son $[Fe(OH)Y]^{2-}$, $[FeY]^{2-}$ y HY^{3-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \beta_w - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} = 13 + 14.3 + 14 - 31.6 = 9.7$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{9.7} = \frac{[[FeY]^{2-}]^{1M}}{[H^+][[Fe(OH)Y]^{2-}][e^-]^{1M}} = \frac{1}{[H^+][e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$9.7 = -\log[H^+] - \log[e]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 9.7 + \log[H^+] = 9.7 - pH$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

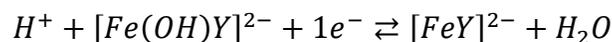
$$pe = 9.7 - pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.582 V - 0.06pH$$

Zona 8. Para valores de $11.0 \leq pH \leq 12.8$ las especies químicas predominantes son $[Fe(OH)Y]^{2-}$, $[FeY]^{2-}$ y Y^{4-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \beta_w - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} = 13 + 14.3 + 14 - 31.6 = 9.7$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{9.7} = \frac{[[FeY]^{2-}]^{1M}}{[H^+][[Fe(OH)Y]^{2-}][e^-]} = \frac{1}{[H^+][e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$9.7 = -\log[H^+] - \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 9.7 + \log[H^+] = 9.7 - pH$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

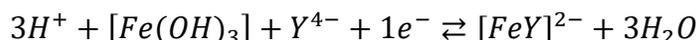
$$pe = 9.7 - pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 0.582 V - 0.06pH$$

Zona 9. Para valores de $pH \geq 12.8$ las especies químicas predominantes son $[Fe(OH)_3]$, $[FeY]^{2-}$ y Y^{4-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + 3 \log \beta_w - \log \beta_3^{Fe^{3+}|OH} = 13 + 14.3 + 3(14) - 31 = 38.3$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente y aplicación de condiciones estándar.

$$K_{rxn} = 10^{38.3} = \frac{[[FeY]^{2-}]^{1M}}{[H^+]^3[Y^{4-}][Fe(OH)_3][e^-]} = \frac{1}{[H^+]^3[Y^{4-}][e^-]}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$38.3 = -\log[e^-] - 3 \log[H^+] - \log[Y^{4-}]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$.

$$-\log[e^-] = 38.3 + \log[Y^{4-}] + 3 \log[H^+] = 38.3 - pY' - 3pH = 38.3 - 3 - 3pH$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = 35.3 - 3pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = 2.118 V - 0.18pH$$



En resumen, se tienen las siguientes ecuaciones simplificadas.

Tabla 16.- Resumen de funciones $pe = f(pH)$ y $\Delta E = f(pH)$, considerando sus respectivas zonas de predominio.

Zona de Predominio	$pe = f(pH)$	$\Delta E = f(pH)$
I	$0.0 \leq pH \leq 1.4$ $pe = 11.5 - 3pH$	$\Delta E = 0.69 V - 0.18pH$
II	$1.4 \leq pH \leq 2$ $pe = 12.9 - 4pH$	$\Delta E = 0.774 V - 0.24pH$
III	$2.0 \leq pH \leq 2.7$ $pe = 10.9 - 3pH$	$\Delta E = 0.654 V - 0.18pH$
IV	$2.7 \leq pH \leq 3.0$ $pe = 8.2 - 2pH$	$\Delta E = 0.492 V - 0.12pH$
V	$3.0 \leq pH \leq 6.3$ $pe = 2.2$	$\Delta E = 0.132 V$
VI	$6.3 \leq pH \leq 7.5$ $pe = 2.2$	$\Delta E = 0.132 V$
VII	$7.5 \leq pH \leq 11.0$ $pe = 9.7 - pH$	$\Delta E = 0.582 V - 0.06pH$
VIII	$11.0 \leq pH \leq 12.8$ $pe = 9.7 - pH$	$\Delta E = 0.582 V - 0.06pH$
IX	$pH \geq 12.8$ $pe = 35.3 - 3pH$	$\Delta E = 2.118 V - 0.18pH$

Las ecuaciones anteriores sirven para trazar un diagrama simplificado con rectas tangentes al polinomio completo. A continuación, se presenta la gráfica $pe = f(pH)$ realizada con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, dentro del intervalo $0.0 \leq pH \leq 14.0$. En el eje secundario de la derecha se presentan los valores de potencial para un diagrama de clásico Pourbaix.

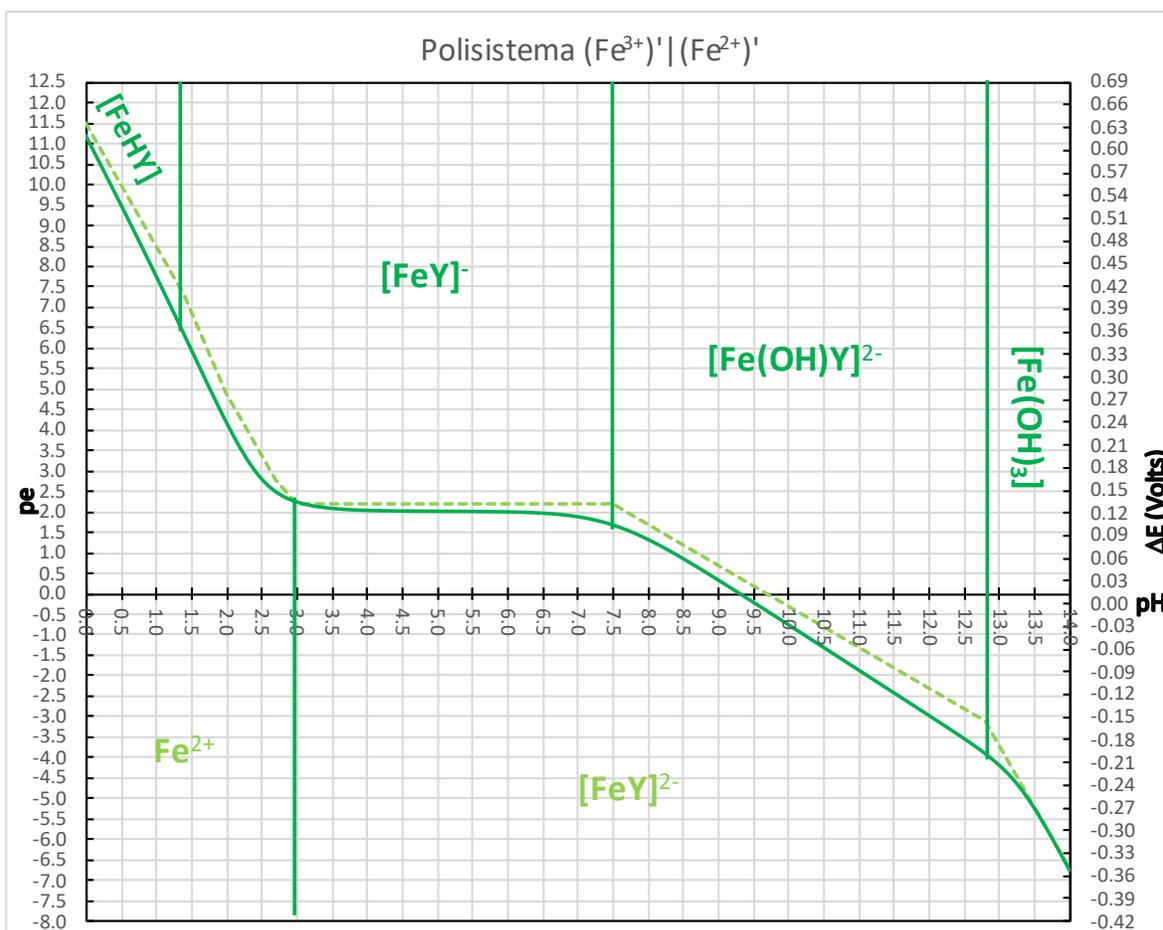


Figura 14.- Diagrama de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido.

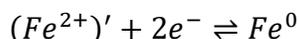
**4.6.6.4 Caso Fe^{2+}/Fe^0**

Para este caso se tienen zonas simplificadas pues el Fe^0 no presenta equilibrios colaterales. Se recuerda que la reacción representativa y la ecuación de la recta (que describe la variación $pe=f(pH)$) que se produzcan serán válidos únicamente en el intervalo de valores de pH en cuestión.

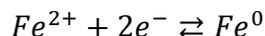
Zona 1. Para valores de $0.0 \leq pH \leq 2.0$.

Con el DUPE del par $Fe(II)/Fe(0)$ se sabe que las especies predominantes son Fe^{2+} y Fe^0 ; mientras que con el DUZP del EDTA, la forma predominante es H_4Y .

Se establece la reacción generalizada que acontece y que tiene la forma del primer equilibrio principal.



Al sustituir las especies químicas efectivamente presentes de forma predominante se obtiene.



Con la ecuación representativa balanceada se procede calcular el $\log K_{rxn}$. Éste se define como la suma de los logaritmos de las constantes globales de formación del i-ésimo componente de reacción multiplicado por su respectivo coeficiente estequiométrico. Se recuerda que las partículas en solitario, como el protón y el electrón, tienen valores de $\log\beta_0=0$. Este cálculo puede ser verificado con la ley de Hess.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} = -15$$

Después, se procede a expresar la K_{rxn} en términos de potencias base 10 y de la ley de acción de masas para la constante aparente .

$$K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e^-]^2}$$

Se procede a aplicar logaritmo en cada lado de la ecuación.

$$-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2\log[e^-]$$

Se despeja el término $-\log[e^-]$ para obtener lo siguiente.

$$-\log[e^-] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2}$$

Se recuerda que $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2} = -9.5$$

Se considera un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$ asociado a las condiciones iniciales.

$$pe = -9.5$$



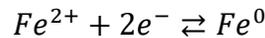
Para expresar la ecuación anterior en términos de potencial de celda, basta con multiplicarla por 0.06 V. Se obtiene una ecuación del tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.57 V$$

Siguiendo este razonamiento se procede a deducir las ocho zonas de predominio restantes.

Zona 2. Para valores de $2.0 \leq pH \leq 2.7$ las especies químicas predominantes son Fe^{2+} , Fe^0 y H_4Y .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} = -15$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e^-]^2}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2 \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.

$$-\log[e^-] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2}$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2} = -9.5$$

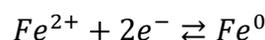
$$pe = -9.5$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.57 V$$

Zona 3. Para valores de $2.7 \leq pH \leq 3.0$ las especies químicas predominantes son Fe^{2+} , Fe^0 y H_3Y^- .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} = -15$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e^-]^2}$$



Escritura en términos logarítmicos.

$$-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2\log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.

$$-\log[e^-] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2}$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2} = -9.5$$

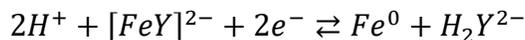
$$pe = -9.5$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.57 V$$

Zona 4. Para valores de $3 \leq pH \leq 6.3$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^{2-}$, Fe^0 y H_2Y^{2-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} + \log \beta_2^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = -12$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{-12} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2 [FeY]^{2-} [e^-]^2}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$-12 = \log[H_2Y^{2-}] - \log[[FeY]^{2-}] - 2\log[e^-] - 2\log[H^+]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.

$$-\log[e^-] = \frac{-12 - \log[H_2Y^{2-}] + \log[[FeY]^{2-}] + 2\log[H^+]}{2}$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-12 + pY' - pM' - 2pH}{2} = \frac{-12 + 3 - 4 - 2pH}{2}$$

$$pe = -6.5 - pH$$

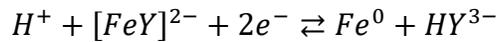
Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.39 V - 0.06pH$$



Zona 5. Para valores de $6.3 \leq pH \leq 11$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^{2-}$, Fe^0 y HY^{3-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} + \log \beta_1^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = -18.3$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{-18.3} = \frac{[HY^{3-}]}{[H^+][[FeY]^{2-}][e^-]^2}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$-18.3 = \log[HY^{3-}] - \log[[FeY]^{2-}] - 2 \log[e^-] - \log[H^+]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.

$$-\log[e^-] = \frac{-18.3 - \log[HY^{3-}] + \log[[FeY]^{2-}] + \log[H^+]}{2}$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-18.3 + pY' - pM' - pH}{2} = \frac{-18.3 + 3 - 4 - pH}{2}$$

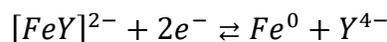
$$pe = -9.65 - \frac{1}{2}pH$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.579 V - 0.03pH$$

Zona 6. Para valores de $pH \geq 11$ las especies químicas predominantes son $[FeY]^{2-}$, Fe^0 y Y^{4-} .

Reacción que acontece:



Cálculo del $\log K_{rxn}$.

$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} - \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = -29.3$$

Presentación de K_{rxn} en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente.

$$K_{rxn} = 10^{-29.3} = \frac{[Y^{4-}]}{[[FeY]^{2-}][e^-]^2}$$

Escritura en términos logarítmicos.

$$-29.3 = \log[Y^{4-}] - \log[[FeY]^{2-}] - 2 \log[e^-]$$

Despeje de $-\log[e^-]$ y aplicando un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.

$$-\log[e^-] = \frac{-29.3 - \log[Y^{4-}] + \log[[FeY]^{2-}]}{2}$$

Sustituyendo $-\log[e^-] = pe$.

$$pe = \frac{-29.3 + pY' - pM'}{2} = \frac{-29.3 + 3 - 4}{2}$$

$$pe = -15.15$$

Recordando que $\Delta E = 0.06V \times pe$ se tiene una expresión final de tipo Nernst.

$$\Delta E = -0.909V$$

En resumen, se obtienen las siguientes ecuaciones simplificadas.

Tabla 17.- Resumen de funciones $pe = f(pH)$ y $\Delta E = f(pH)$ caso Fe^{2+}/Fe^0

Zona de Predominio	$pe = f(pH)$	$\Delta E = f(pH)$
I	$0 \leq pH \leq 2$	$pe = -9.5$ $\Delta E = -0.57 V$
II	$2 \leq pH \leq 2.7$	$pe = -9.5$ $\Delta E = -0.57 V$
III	$2.7 \leq pH \leq 3$	$pe = -9.5$ $\Delta E = -0.57 V$
IV	$3 \leq pH \leq 6.3$	$pe = -6.5 - pH$ $\Delta E = -0.39 V - 0.06pH$
V	$6.3 \leq pH \leq 11$	$pe = -9.65 - \frac{1}{2}pH$ $\Delta E = -0.579 V - 0.03pH$
VI	$pH \geq 11$	$pe = -15.15$ $\Delta E = -0.909 V$

A continuación, se presenta la gráfica $pe = f(pH)$ con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, dentro del intervalo $0.0 \leq pH \leq 14.0$. En el eje secundario de la derecha se presentan los valores de potencial para un diagrama de clásico Pourbaix.

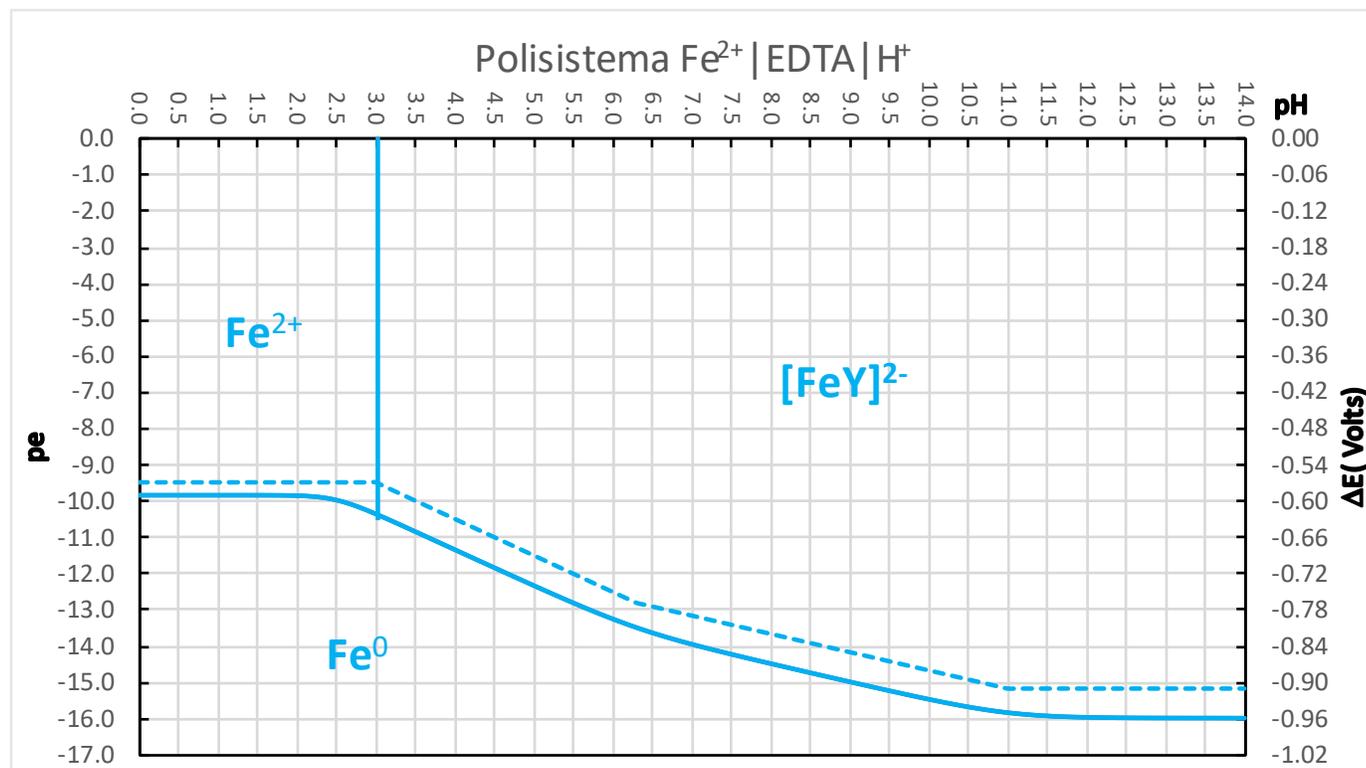


Figura 15.- Diagrama de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el par redox Fe^{2+}/Fe^0 , considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido.



Finalmente se presentan el diagrama completo del sistema en estudio. Obsérvese que la reducción del polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$ está fuertemente influenciada por las condiciones de trabajo de $pY' = 3$ y de concentración límite de materia con un $pM' = 4$.

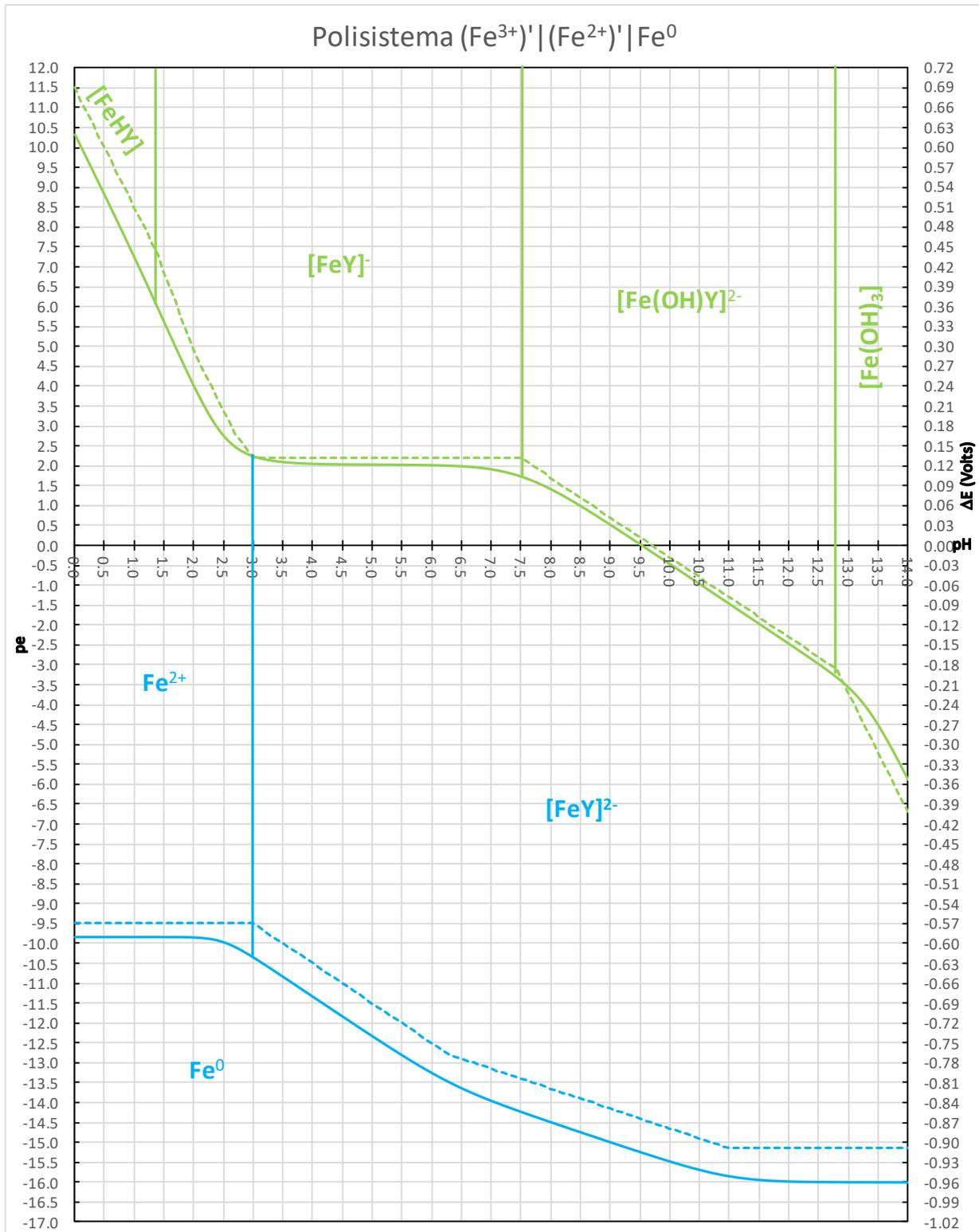


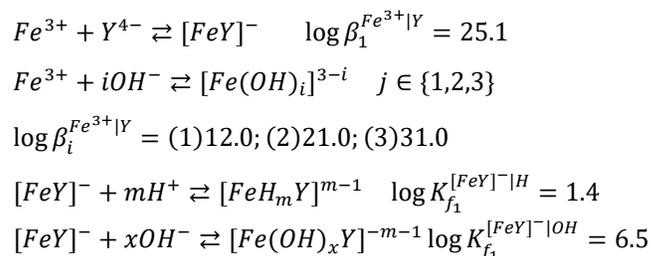
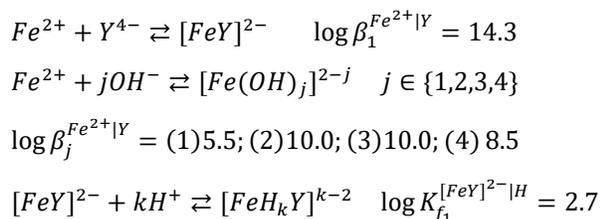
Figura 16.- Diagramas de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$, considerando su respectiva especiación, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Considerando el esbozo del método de recorte del polinomio por trazo rápido.

4.7 Resolución resumida de Problema 2-C

4.7.1 Parte 1 “Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral”

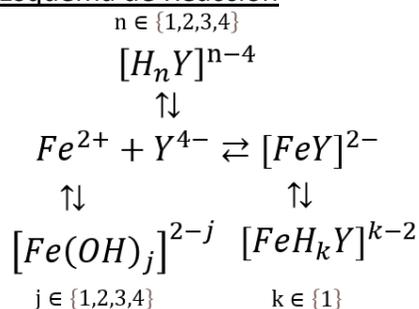
Se desea estudiar el efecto de la acidez del ácido etilendiaminotetraacético (llamado en lo sucesivo como EDTA y simbolizado como Y^{4-} en su forma totalmente desprotonada) sobre la formación de sus complejos con hierro (III) y con hierro (II). La forma abreviada para designar al Polisistema ácido – base del ligantes es $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y/H_4Y$, con $\log \beta_n^{Y/H} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$ como sus constantes de formación globales; a una $I = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

Se tiene la siguiente información (incluyendo complejos ternarios con H^+ , OH^- y Y^{4-} con los cationes antes mencionados:

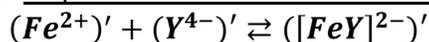


Caso 1 Sistema Fe^{2+}

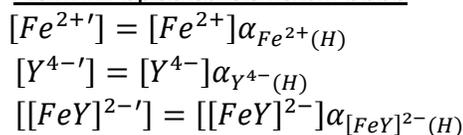
Paso 1.- Esquema de Reacción



Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción



Paso 3.- Definir Especies Generalizadas

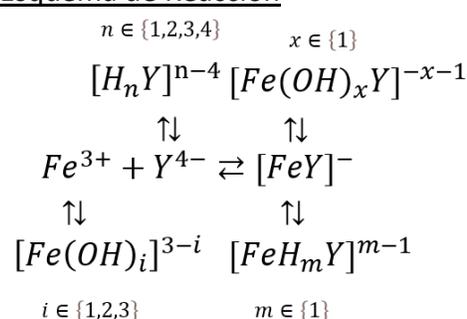


Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación (α)

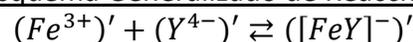
$$\begin{aligned}
 \alpha_{Fe^{2+(H)}} &= 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} \\
 &\quad + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5} \\
 \alpha_{Y^{4-(H)}} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} \\
 &\quad + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH} \\
 \alpha_{[FeY]^{2-(H)}} &= 1 + 10^{2.7-pH}
 \end{aligned}$$

Caso 2 Sistema Fe^{3+}

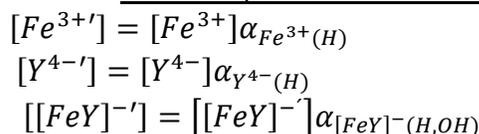
Paso 1.- Esquema de Reacción



Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción



Paso 3.- Definir Especies Generalizadas



Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación (α)

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Fe^{3+(H)}} &= 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \\
 \alpha_{Y^{4-(H)}} &= 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} \\
 &\quad + 10^{22-4pH} \\
 \alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)} &= 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}
 \end{aligned}$$



Paso 5.- Deducción del Polinomio

$$\beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = \frac{[[FeY]^{2-}]'}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$= \frac{[[FeY]^{2-}] \alpha_{[FeY]^{2-}(H)}}{[Fe^{2+}] \alpha_{Fe^{2+}(H)} [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}}$$

$$\beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = \beta_1^{Fe^{2+}|Y} \frac{\alpha_{[FeY]^{2-}(H)}}{\alpha_{Fe^{2+}(H)} \alpha_{Y^{4-}(H)}}$$

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \alpha_{[FeY]^{2-}(H)} - \log \alpha_{Fe^{2+}(H)} - \log \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Paso 5.- Deducción del Polinomio

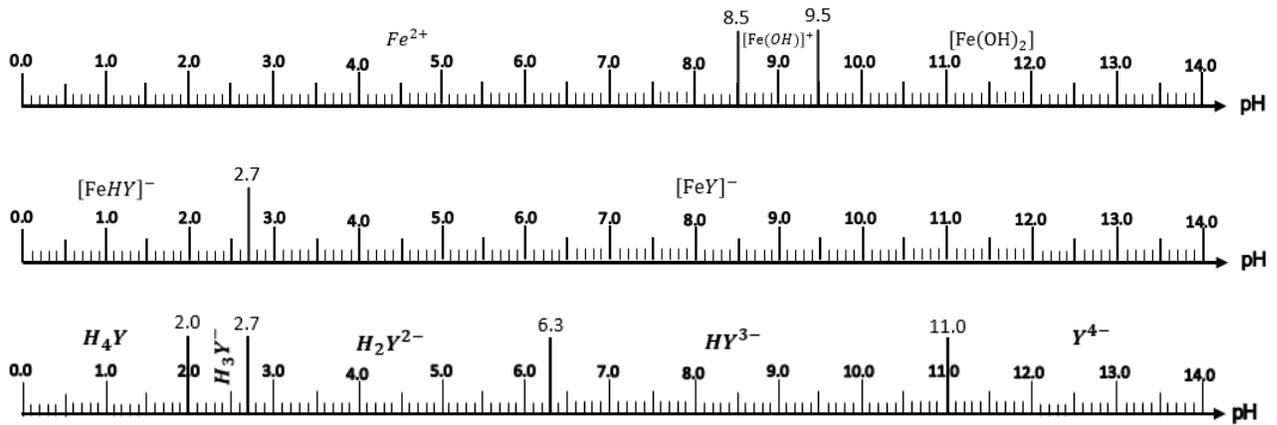
$$\beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[[FeY]^{-}]'}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}$$

$$= \frac{[[FeY]^{-}] \alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)}}{[Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+}(H)} [Y^{4-}] \alpha_{Y^{4-}(H)}}$$

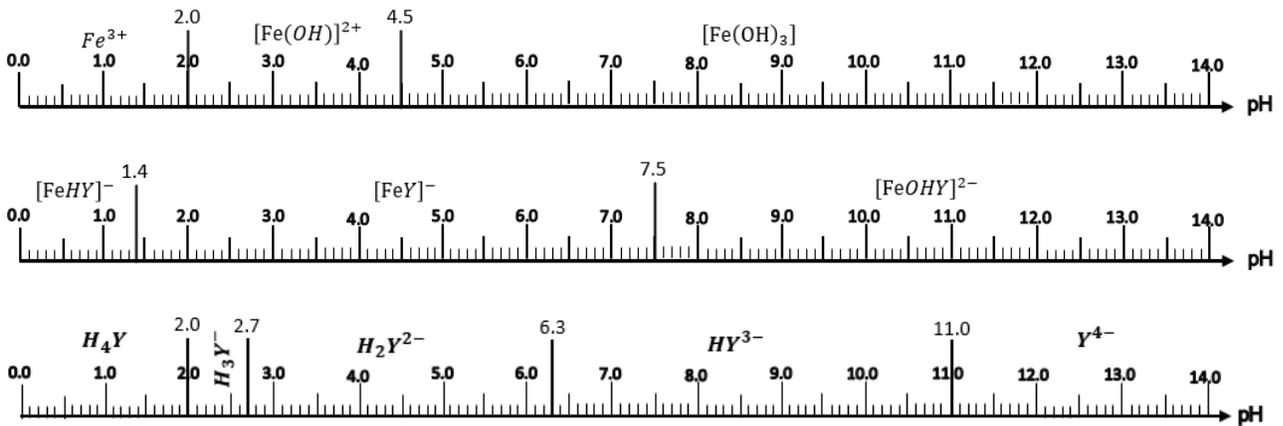
$$\beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = \beta_1^{Fe^{3+}|Y} \frac{\alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)}}{\alpha_{Fe^{3+}(H)} \alpha_{Y^{4-}(H)}}$$

$$\log \beta_1'^{Fe^{3+}|Y} = \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} + \log \alpha_{[FeY]^{-}(H,OH)} - \log \alpha_{Fe^{3+}(H)} - \log \alpha_{Y^{4-}(H)}$$

Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP) Caso del Fe²⁺



Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP) Caso del Fe³⁺



Construcción del diagrama $\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ por recorte del polinomio Fe²⁺

Zona 1 $0 \leq pH \leq 2.0$ especies predominantes $[Fe^{2+}][H_4Y][FeHY]^{-}$

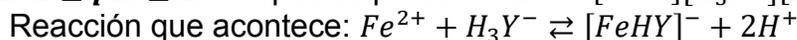
Reacción que acontece: $Fe^{2+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeHY]^{-} + 3H^{+}$

Polinomio: $\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(10^{2.7-pH}) - \log(1) - \log(10^{22-4pH}) = 14.3 + 2.7 - pH - 22 + 4pH$

$$\log \beta_1'^{Fe^{2+}|Y} = -5 + 3pH$$

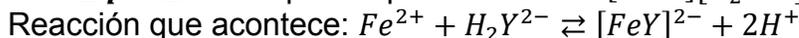
Zona 2 $2 \leq pH \leq 2.7$ especies predominantes $[Fe^{2+}][H_3Y^-][FeHY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(10^{2.7-pH}) - \log(1) - \log(10^{20-3pH}) = 14.3 + 2.7 - pH - 20 + 3pH = -3 + 2pH$

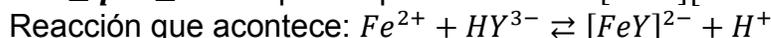
Zona 3 $2.7 \leq pH \leq 6.3$ especies predominantes $[Fe^{2+}][H_2Y^{2-}][FeY]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(1) - \log(10^{17.3-2pH}) = 14.3 - 17.3 + 2pH = -3 + 2pH$

Zona 4 $6.3 \leq pH \leq 8.5$ especies predominantes $[Fe^{2+}][HY^{3-}][FeY]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(1) - \log(10^{11-pH}) = 14.3 - 11 + pH = 3.3 + pH$

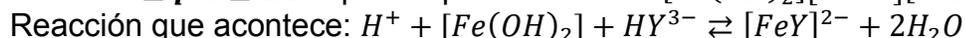
Zona 5 $8.5 \leq pH \leq 9.5$ especies predominantes $[Fe(OH)]^+ [HY^{3-}] [FeY]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(10^{pH-8.5}) - \log(10^{11-pH}) = 14.3 - pH + 8.5 - 11 + pH = 11.8$

Zona 6 $9.5 \leq pH \leq 11$ especies predominantes $[Fe(OH)_2][HY^{3-}][FeY]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(10^{2pH-18}) - \log(10^{11-pH}) = 14.3 - 2pH + 18 - 11 + pH = 21.3 - pH$

Zona 7 $pH \geq 11$ especies predominantes $[Fe(OH)_2][Y^{4-}][FeY]^{2-}$

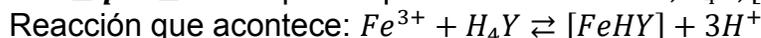


Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1 + 10^{2.7-pH}) - \log(1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = 14.3 + \log(1) - \log(10^{2pH-18}) - \log(1) = 14.3 - 2pH + 18 = 32.3 - 2pH$

Construcción del diagrama $\log \beta_1^{Fe^{3+}/Y} = f(pH)$ por recorte del polinomio Fe^{3+}

Zona 1 $0 \leq pH \leq 1.4$ especies predominantes $Fe^{3+}, H_4Y, [FeHY]$

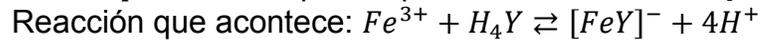


Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(10^{1.4-pH}) - \log(1) - \log(10^{22-4pH}) = 25.1 + 1.4 - pH - 22 + 4pH = 4.5 + 3pH$



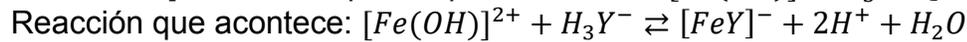
Zona 2 $1.4 \leq pH \leq 2.0$ especies predominantes $Fe^{3+}, H_4Y, [FeY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(1) - \log(10^{22-4pH}) = 25.1 - 22 + 4pH = 3.1 + 4pH$

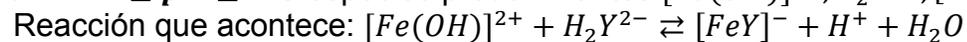
Zona 3 $2.0 \leq pH \leq 2.7$ especies predominantes $[Fe(OH)]^{2+}, H_3Y^-, [FeY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{pH-2}) - \log(10^{20-3pH}) = 25.1 - pH + 2 - 20 + 3pH = 7.1 + 2pH$

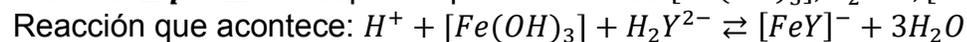
Zona 4 $2.7 \leq pH \leq 4.5$ especies predominantes $[Fe(OH)]^{2+}, H_2Y^{2-}, [FeY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{pH-2}) - \log(10^{17.3-2pH}) = 25.1 - pH + 2 - 17.3 + 2pH = 9.8 + pH$

Zona 5 $4.5 \leq pH \leq 6.3$ especies predominantes $[Fe(OH)_3], H_2Y^{2-}, [FeY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{17.3-2pH}) = 25.1 - 3pH + 11 - 17.3 + 2pH = 18.8 - pH$

Zona 6 $6.3 \leq pH \leq 7.5$ especies predominantes $[Fe(OH)_3], HY^{3-}, [FeY]^-$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{11-pH}) = 25.1 - 3pH + 11 - 11 + pH = 25.1 - 2pH$

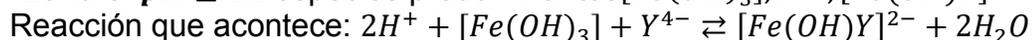
Zona 7 $7.5 \leq pH \leq 11.0$ especies predominantes $[Fe(OH)_3], HY^{3-}, [Fe(OH)Y]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(10^{pH-7.5}) - \log(10^{3pH-11}) - \log(10^{11-pH}) = 25.1 + pH - 7.5 - 3pH + 11 - 11 + pH = 17.6 - pH$

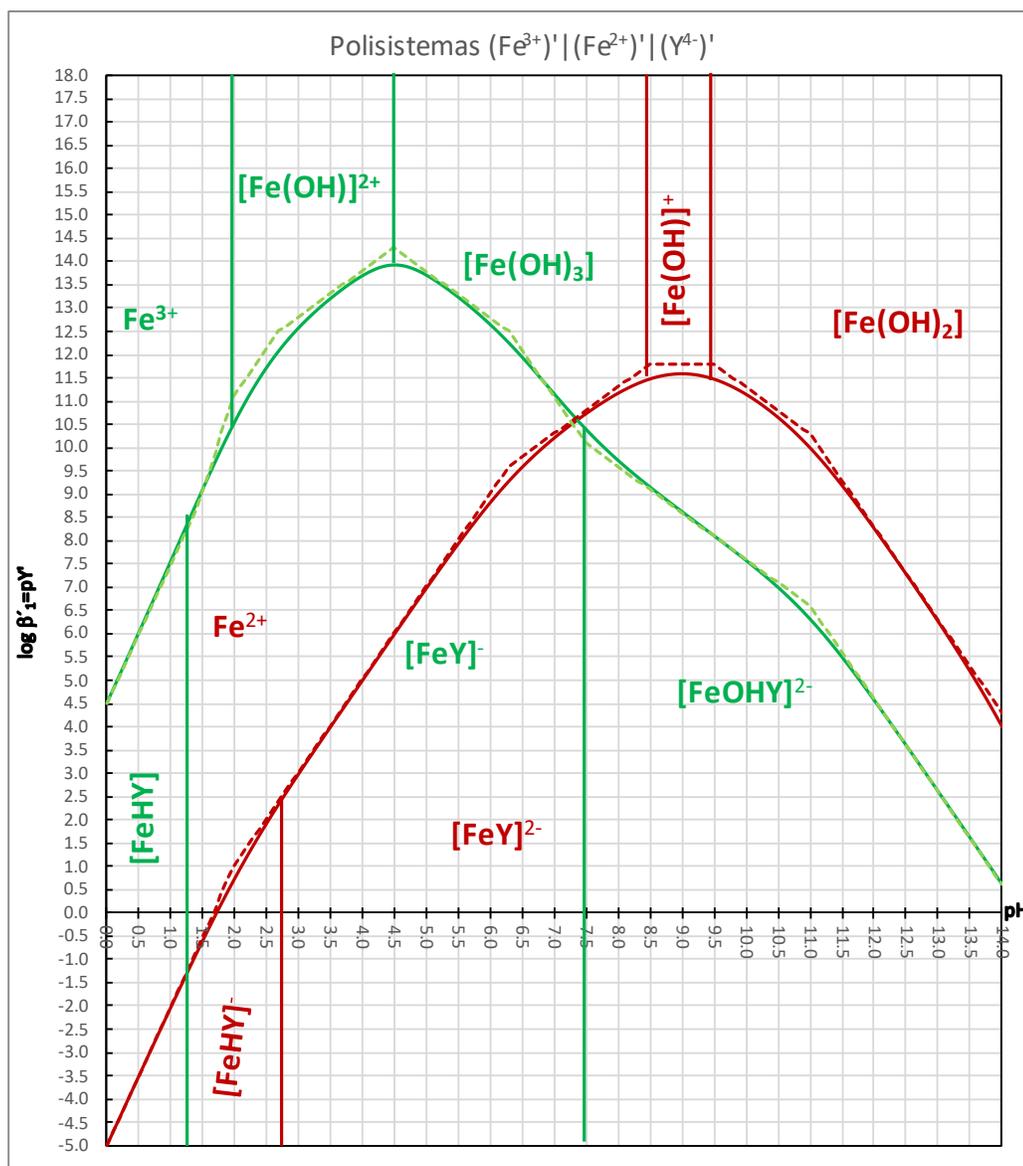
Zona 8 $pH \geq 11$ especies predominantes $[Fe(OH)_3], Y^{4-}, [Fe(OH)Y]^{2-}$



Polinomio: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}) - \log(1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}) - \log(1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH})$

Recorte: $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1 + \log(10^{pH-7.5}) - \log(10^{3pH-11}) - \log(1) = 25.1 + pH - 7.5 - 3pH + 11 = 28.6 - 2pH$

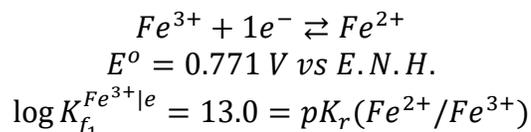
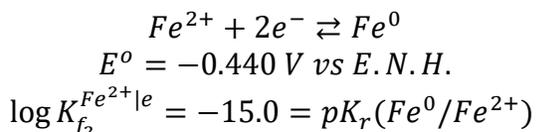
Gráfica realizada con el programa Excel® caso Fe²⁺ y Fe³⁺ considerando su respectiva especiación



4.7.3 Parte 2. “Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral”

Ahora, se evaluará el cambio de las propiedades redox de los cationes hierro(II) y hierro(III) cuando se controlan las condiciones de pH y pY (Y⁴⁻ = ácido etilendiaminotetraacético totalmente desprotonado) en medio homogéneo.

Se tiene información adicional:





Elaborare juntos los diagramas $E = f(pH)$ o $pe = f(pH)$ para los sistemas del Fe(II)/Fe(0) y del Fe(III)/Fe(II) con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio.

Caso 1 Sistema Fe(III)/Fe(II)	Caso 2 Sistema Fe(III)
<p>Paso 1.- Esquema de Reacción</p> $ \begin{array}{c} j \in \{1,2,3,4\} \\ [Fe(OH)_j]^{3-j} [FeHY]^- \\ \updownarrow \quad \updownarrow \\ [FeOHY]^{2-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} \\ \updownarrow \quad \updownarrow \\ [FeHY]^- \rightleftharpoons [FeY]^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_i]^{2-i} \\ i \in \{1,2,3\} \end{array} $ <p>Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción</p> $Fe^{3+i} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+i}$ <p>Paso 3.- Definir Especies Generalizadas</p> $[Fe^{3+i}] = [Fe^{3+}](\alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+(H)Y}} + \alpha_{Fe^{3+(OH)Y}})$ $[Fe^{2+i}] = [Fe^{2+}](\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+(H)Y}})$ <p>Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación (α)</p> $\alpha_{Fe^{3+(H)}} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$ $\alpha_{Fe^{3+(Y)}} = 1 + 10^{25.1-pY}$ $\alpha_{Fe^{3+(H)Y}} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+} HY} [H^+][Y^{4-}]$ $\alpha_{Fe^{3+(OH)Y}} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+} OH Y} [OH^-][Y^{4-}]$ $\alpha_{Fe^{2+(H)}} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$ $\alpha_{Fe^{2+(Y)}} = 1 + 10^{14.3-pY}$ $\alpha_{Fe^{2+(H)Y}} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} HY} [H^+][Y^{4-}]$ <p>Paso 5.- Deducción del Polinomio</p> $K_r(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+i}][e^-]}{[Fe^{2+i}]}$ $\log K_r(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = \log \frac{[Fe^{3+i}]}{[Fe^{2+i}]} + \log[e^-]$ $-\log[e^-] = -\log K_r(Fe^{2+}/Fe^{3+}) + \log \frac{[Fe^{3+i}]}{[Fe^{2+i}]}$ $\alpha_{globales} = \frac{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+(H)Y}}}{\alpha_{Fe^{3+(H)}} + \alpha_{Fe^{3+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{3+(H)Y}} + \alpha_{Fe^{3+(OH)Y}}}$ $pe = pK_r + \log \frac{[Fe^{3+i}]^{1M}}{[Fe^{2+i}]} + \log \alpha_{globales}$ $pe = pK_r^{1M} + \log \alpha_{globales}$	<p>Paso 1.- Esquema de Reacción</p> $ \begin{array}{c} [FeHY]^- \\ \updownarrow \\ [FeY]^{2-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0 \\ \updownarrow \\ [Fe(OH)_i]^{2-i} \\ i \in \{1,2,3\} \end{array} $ <p>Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción</p> $Fe^{2+i} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$ <p>Paso 3.- Definir Especies Generalizadas</p> $[Fe^{2+i}] = [Fe^{2+}](\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+(H)Y}})$ <p>Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación (α)</p> $\alpha_{Fe^{2+(H)}} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$ $\alpha_{Fe^{2+(Y)}} = 1 + 10^{14.3-pY}$ $\alpha_{Fe^{2+(H)Y}} = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} HY} [H^+][Y^{4-}]$ <p>Paso 5.- Deducción del Polinomio</p> $K_r(Fe^0/Fe^{2+}) = [Fe^{2+i}][e^-]^2$ $\log K_r(Fe^0/Fe^{2+}) = \log [Fe^{2+i}] + 2\log[e^-]$ $2(-\log[e^-]) = -\log K_r(Fe^0/Fe^{2+}) + \log [Fe^{2+i}]$ $2pe = pK_r + \log \left(\frac{[Fe^{2+i}]}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+(H)Y}}} \right)$ $pe = \frac{1}{2}pK_r + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+i}]}{\alpha_{Fe^{2+(H)}} + \alpha_{Fe^{2+(Y)}} - 1 + \alpha_{Fe^{2+(H)Y}}} \right)$

Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio(DUZP) y Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE) Caso del Fe²⁺

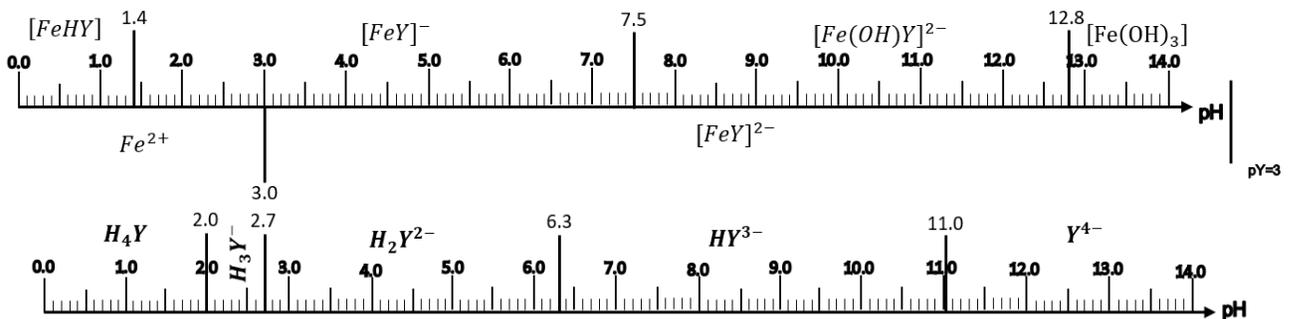
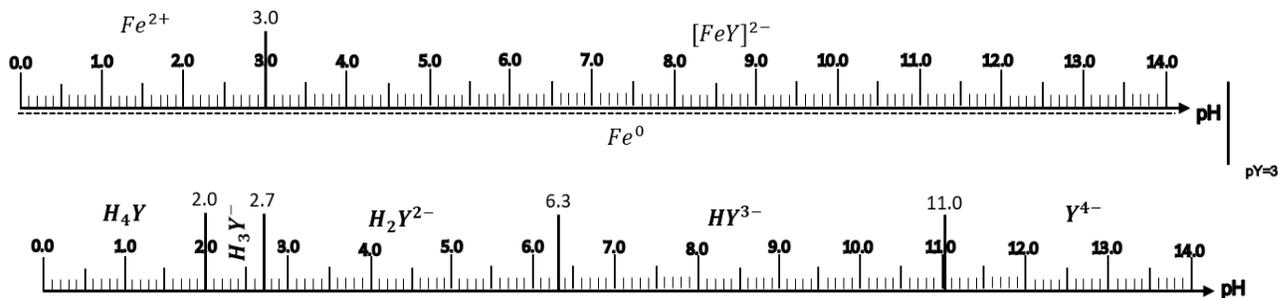




Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio(DUZP) y Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE) Caso del Fe³⁺



Construcción del diagrama $pe=f(pH)$ por reacción representativa, caso Fe³⁺/Fe²⁺

Zona 1 $0 \leq pH \leq 1.4$ especies que predominan $H_4Y, [FeHY], Fe^{2+}$

Reacción que acontece: $3H^+ + [FeHY] + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_4Y$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_4^{Y|H} - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|H} = 13 + 22 - 26.5 = 8.5$$

$$K_{rxn} = 10^{8.5} = \frac{[Fe^{2+}][H_4Y]}{[H^+]^3 [FeHY][e]} = \frac{[H_4Y]}{[H^+]^3 [e]}$$

$$8.5 = \log[H_4Y] - 3 \log[H^+] - \log[e]$$

$$-\log[e] = 8.5 - \log[H_4Y] + 3 \log[H^+] = 8.5 + pY' - 3pH = 8.5 + 3 - 3pH$$

$$pe = 11.5 - 3pH; \Delta E = 0.69 V - 0.18pH$$

Zona 2 $1.4 \leq pH \leq 2$ especies que predominan $H_4Y, [FeY]^{-}, Fe^{2+}$

Reacción que acontece: $4H^+ + [FeY]^{-} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_4Y$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_4^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 22 - 25.1 = 9.9$$

$$K_{rxn} = 10^{9.9} = \frac{[Fe^{2+}][H_4Y]}{[H^+]^4 [FeY][e]} = \frac{[H_4Y]}{[H^+]^4 [e]}$$

$$9.9 = \log[H_4Y] - 4 \log[H^+] - \log[e]$$

$$-\log[e] = 9.9 - \log[H_4Y] + 4 \log[H^+] = 9.9 + pY' - 4pH = 9.9 + 3 - 3pH$$

$$pe = 12.9 - 4pH; \Delta E = 0.774 V - 0.24pH$$

Zona 3 $2 \leq pH \leq 2.7$ especies que predominan $H_3Y^{-}, [FeY]^{-}, Fe^{2+}$

Reacción que acontece: $3H^+ + [FeY]^{-} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_3Y^{-}$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_3^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 20 - 25.1 = 7.9$$

$$K_{rxn} = 10^{7.9} = \frac{[Fe^{2+}][H_3Y^{-}]}{[H^+]^3 [FeY][e]} = \frac{[H_3Y^{-}]}{[H^+]^3 [e]}$$

$$7.9 = \log[H_3Y^{-}] - 3 \log[H^+] - \log[e]$$

$$-\log[e] = 7.9 - \log[H_3Y^{-}] + 3 \log[H^+] = 7.9 + pY' - 3pH = 7.9 + 3 - 3pH$$

$$pe = 10.9 - 3pH; \Delta E = 0.654 V - 0.18pH$$

Zona 4 $2.7 \leq pH \leq 3$ especies que predominan $H_2Y^{2-}, [FeY]^{-}, Fe^{2+}$

Reacción que acontece: $2H^+ + [FeY]^{-} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2Y^{2-}$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_2^{Y|H} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 17.3 - 25.1 = 5.2$$

$$K_{rxn} = 10^{5.2} = \frac{[Fe^{2+}][H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2 [FeY][e]} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[H^+]^2 [e]}$$

$$5.2 = \log[H_2Y^{2-}] - 2 \log[H^+] - \log[e]$$

$$-\log[e] = 5.2 - \log[H_2Y^{2-}] + 2 \log[H^+] = 5.2 + pY' - 2pH = 5.2 + 3 - 2pH$$

$$pe = 8.2 - 2pH; \Delta E = 0.492 V - 0.12pH$$



Zona 5 $3 \leq pH \leq 6.3$ especies que predominan $H_2Y^{2-}, [FeY]^{-}, [FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $2H^{+} + [FeY]^{-} + 1e^{-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 2H^{+}$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 14.3 + -25.1 = 2.2$$

$$K_{rxn} = 10^{2.2} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[FeY]^{-}[e]_{1M}} = \frac{1}{[e]}$$

$$2.2 = -\log[e]; pe = 2.2; \Delta E = 0.132 V$$

Zona 6 $6.3 \leq pH \leq 7.5$ especies que predominan $HY^{3-}, [FeY]^{-}, [FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $H^{+} + [FeY]^{-} + 1e^{-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H^{+}$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} - \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 13 + 14.3 - 25.1 = 2.2$$

$$K_{rxn} = 10^{2.2} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[FeY]^{-}[e]_{1M}} = \frac{1}{[e]}$$

$$2.2 = -\log[e]; pe = 2.2; \Delta E = 0.132 V$$

Zona 7 $7.5 \leq pH \leq 11$ especies que predominan $HY^{3-}, [Fe(OH)Y]^{2-}, [FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $H^{+} + [Fe(OH)Y]^{2-} + 1e^{-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H_2O$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \beta_w - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} = 13 + 14.3 + 14 - 31.6 = 9.7$$

$$K_{rxn} = 10^{9.7} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[H^{+}][[Fe(OH)Y]^{2-}][e]_{1M}} = \frac{1}{[H^{+}][e]}$$

$$9.7 = -\log[H^{+}] - \log[e]; pe = 9.7 - pH; \Delta E = 0.582 V - 0.06pH$$

Zona 8 $11 \leq pH \leq 12.8$ especies que predominan $Y^{4-}, [Fe(OH)Y]^{2-}, FeY^{2-}$

Reacción que acontece: $H^{+} + [Fe(OH)Y]^{2-} + 1e^{-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H_2O$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + \log \beta_w - \log \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|Y|OH} = 13 + 14.3 + 14 - 31.6 = 9.7$$

$$K_{rxn} = 10^{9.7} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[H^{+}][[Fe(OH)Y]^{2-}][e]_{1M}} = \frac{1}{[H^{+}][e]}$$

$$9.7 = -\log[H^{+}] - \log[e]; pe = 9.7 - pH; \Delta E = 0.582 V - 0.06pH$$

Zona 9 $pH \geq 12.8$ especies que predominan $Y^{4-}, [Fe(OH)_3], [FeY]^{2-}$

Reacción que acontece: $3H^{+} + [Fe(OH)_3] + Y^{4-} + 1e^{-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 3H_2O$

$$\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{3+}|e} + \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} + 3\log \beta_w - \log \beta_3^{Fe^{3+}|OH} = 13 + 14.3 + 3(14) - 31 = 38.3$$

$$K_{rxn} = 10^{38.3} = \frac{[[FeY]^{2-}]_{1M}}{[H^{+}]^3[Y^{4-}][[Fe(OH)_3][e]_{1M}]} = \frac{1}{[H^{+}]^3[Y^{4-}][e]}$$

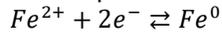
$$-\log[e] = 38.3 - \log[Y^{4-}] + 3\log[H^{+}] = 38.3 - pY' - 3pH = 38.3 - 3 - 3pH$$

$$pe = 35.3 - 3pH; \Delta E = 2.118 V - 0.18pH$$

Construcción del diagrama $pe=f(pH)$ por reacción representativa, caso Fe^{2+}/Fe^0

Zona 1 $0 \leq pH \leq 2$ H_4Y, Fe^{2+}, Fe^0

Reacción que acontece:



$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} = -15$$

$$K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e]^2}$$

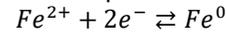
$$-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2\log[e]$$

$$-\log[e] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2} = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2}$$

$$pe = -9.5; \Delta E = -0.57 V$$

Zona 2 $2 \leq pH \leq 2.7$ H_3Y^{-}, Fe^{2+}, Fe^0

Reacción que acontece:



$$\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+}|e} = -15$$

$$K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e]^2}$$

$$-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2\log[e]$$

$$-\log[e] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2} = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2}$$

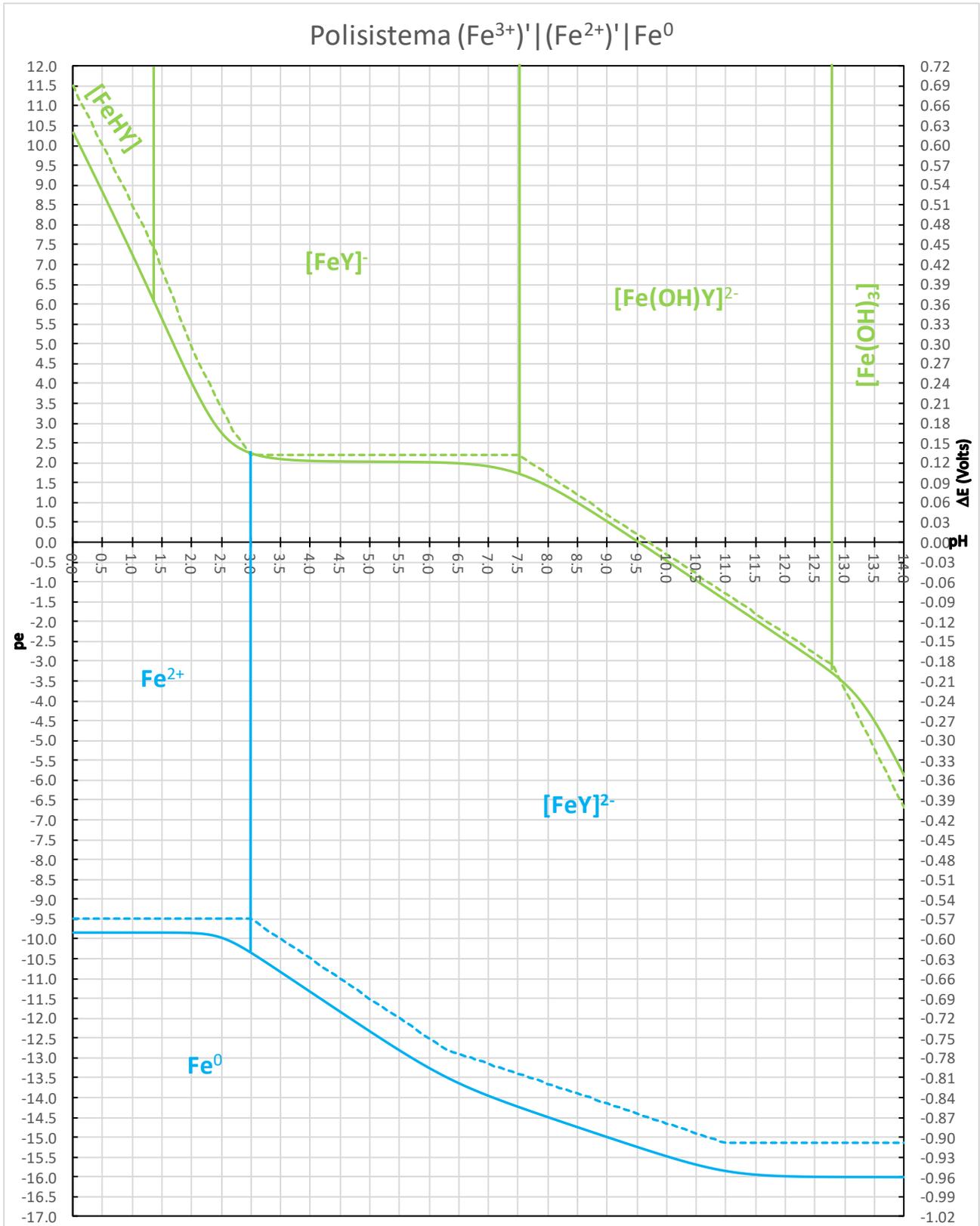
$$pe = -9.5; \Delta E = -0.57 V$$



<p>Zona 3 $2.7 \leq pH \leq 3$ H_2Y^{2-}, Fe^{2+}, Fe^0 Reacción que acontece: $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$ $\log K_{rxn} = \log K_{f2}^{Fe^{2+} e} = -15$ $K_{rxn} = 10^{-15} = \frac{1}{[Fe^{2+}][e]^2}$ $-15 = -\log[Fe^{2+}] - 2\log[e]$ $\log[e] = \frac{-15 + \log[Fe^{2+}]}{2} = \frac{-15 - pM'}{2} = \frac{-15 - 4}{2}$ $pe = -9.5; \Delta E = -0.57 V$</p>	<p>Zona 4 $3 \leq pH \leq 6.3$ $H_2Y^{2-}, [FeY]^{2-}, Fe^0$ Reacción que acontece: $2H^+ + [FeY]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0 + H_2Y^{2-}$ $\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{2+} e} + \log \beta_2^{Y H} - \log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -12$ $K_{rxn} = 10^{-12} = \frac{[H_2Y]^{2-}}{[H^+]^2[[FeY]^{2-}][e]^2}$ $-12 = \log[H_2Y]^{2-} - \log[[FeY]^{2-}] - 2\log[e] - 2\log[H^+]$ $-\log[e] = \frac{-12 - \log[H_2Y]^{2-} + \log[[FeY]^{2-}] + 2\log[H^+]}{2}$ $pe = \frac{-12 + pY' - pM' - 2pH}{2} = \frac{-12 + 3 - 4 - 2pH}{2}$ $pe = -6.5 - pH; \Delta E = -0.39 V - 0.06pH$</p>
<p>Zona 5 $6.3 \leq pH \leq 11$ $HY^{3-}, [FeY]^{2-}, Fe^0$ Reacción que acontece: $H^+ + [FeY]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0 + HY^{3-}$ $\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{2+} e} + \log \beta_1^{Y H} - \log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -18.3$ $K_{rxn} = 10^{-18.3} = \frac{[HY]^{3-}}{[H^+][[FeY]^{2-}][e]^2}$ $-18.3 = \log[H_2Y]^{2-} - \log[[FeY]^{2-}] - 2\log[e] - \log[H^+]$ $-\log[e] = \frac{-18.3 - \log[H_2Y]^{2-} + \log[[FeY]^{2-}] + \log[H^+]}{2}$ $pe = \frac{-18.3 + pY' - pM' - pH}{2} = \frac{-18.3 + 3 - 4 - pH}{2}$ $pe = -9.65 - \frac{1}{2}pH; \Delta E = -0.579 V - 0.03pH$</p>	<p>Zona 6 $pH \geq 11$ $Y^{4-}, [FeY]^{2-}, Fe^0$ Reacción que acontece: $[FeY]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0 + Y^{4-}$ $\log K_{rxn} = \log K_{f1}^{Fe^{2+} e} - \log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = -29.3$ $K_{rxn} = 10^{-29.3} = \frac{[Y]^{4-}}{[[FeY]^{2-}][e]^2}$ $-29.3 = \log[H_2Y]^{2-} - \log[[FeY]^{2-}] - 2\log[e]$ $-\log[e] = \frac{-29.3 - \log[H_2Y]^{2-} + \log[[FeY]^{2-}]}{2}$ $pe = \frac{-29.3 + pY' - pM'}{2} = \frac{-29.3 + 3 - 4}{2}$ $pe = -15.15; \Delta E = -0.909 V$</p>



Gráfica $pe=f(pH)$ y $\Delta E=f(pH)$ realizada con el programa Excel® Sistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$ a $pY'=3$ y $pM'=4$

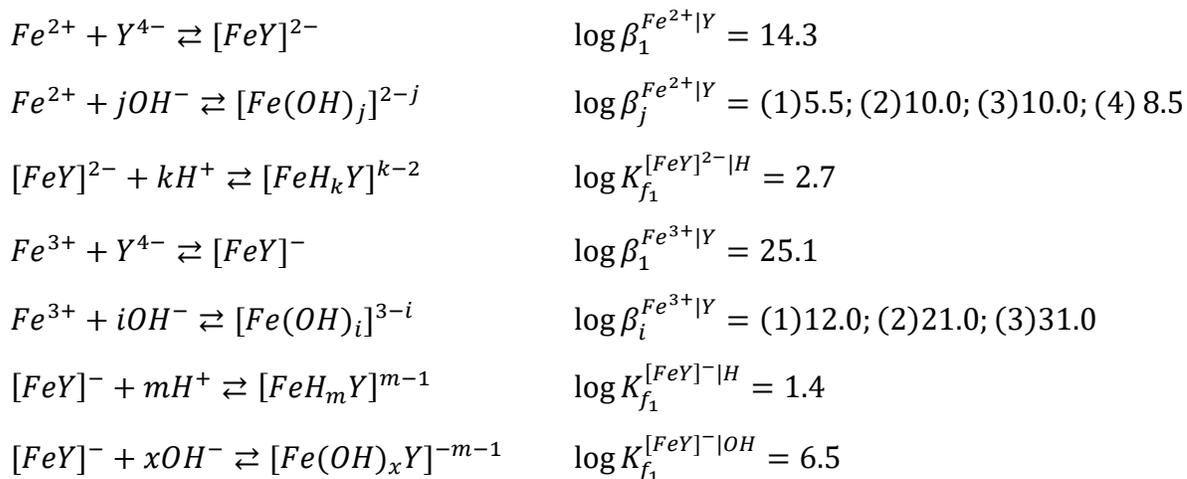


4.8 Ejercicio Propuesto:

4.8.1 Parte 1 “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral-precipitación colateral”

Se desea estudiar el efecto de la acidez del ácido etilendiaminotetraacético (llamado en lo sucesivo como EDTA y simbolizado como Y^{4-} en su forma totalmente desprotonada) sobre la formación de sus complejos con hierro (III) y con hierro (II). La forma abreviada para designar al Polisistema ácido – base del ligantes es $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y$, con $\log \beta_n^{Y/H} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4) 22.0$ como sus constantes de formación globales; a una $I = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$.

Se tiene la siguiente información (incluyendo complejos ternarios con H^+ , OH^- y Y^{4-} con los cationes antes mencionados:



Información adicional:



Construir sobre un mismo diagrama para ambos casos Fe(III) y Fe(II) el diagrama $\log \beta' = f(\text{pH})$, Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio.

4.8.2 Parte 2. “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral – precipitación colateral”

Ahora, se evaluará el cambio de las propiedades redox de los cationes hierro(II) y hierro(III) cuando se controlan las condiciones de pH y pY (Y^{4-} = ácido etilendiaminotetraacético totalmente desprotonado) en medio homogéneo.

Se tiene información adicional:



Elaborare juntos los diagramas $E = f(pH)$ o $pe = f(pH)$ para los sistemas del Fe(II)/Fe(0) y del Fe(III)/Fe(II) con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$. Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio.

4.8.3 Respuestas:

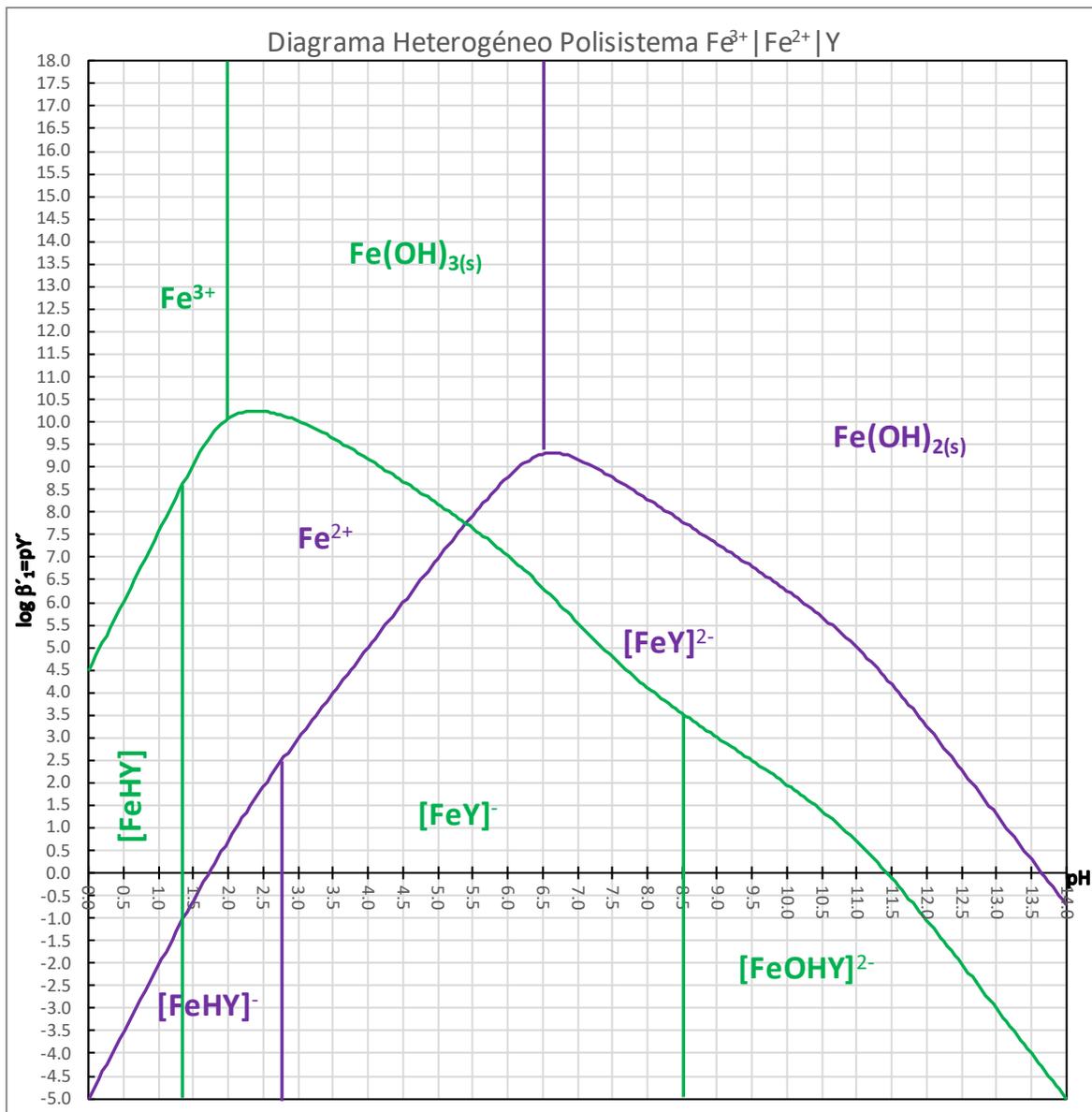


Figura 17.- Diagrama de $pY' = \log \beta'_1^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$ y $pY' = \log \beta'_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Y^{4-}/OH^-$ y $Fe^{2+}/Y^{4-}/OH^-$, considerando la existencia de las especies insolubles, en un intervalo de pH de 0 a 14.

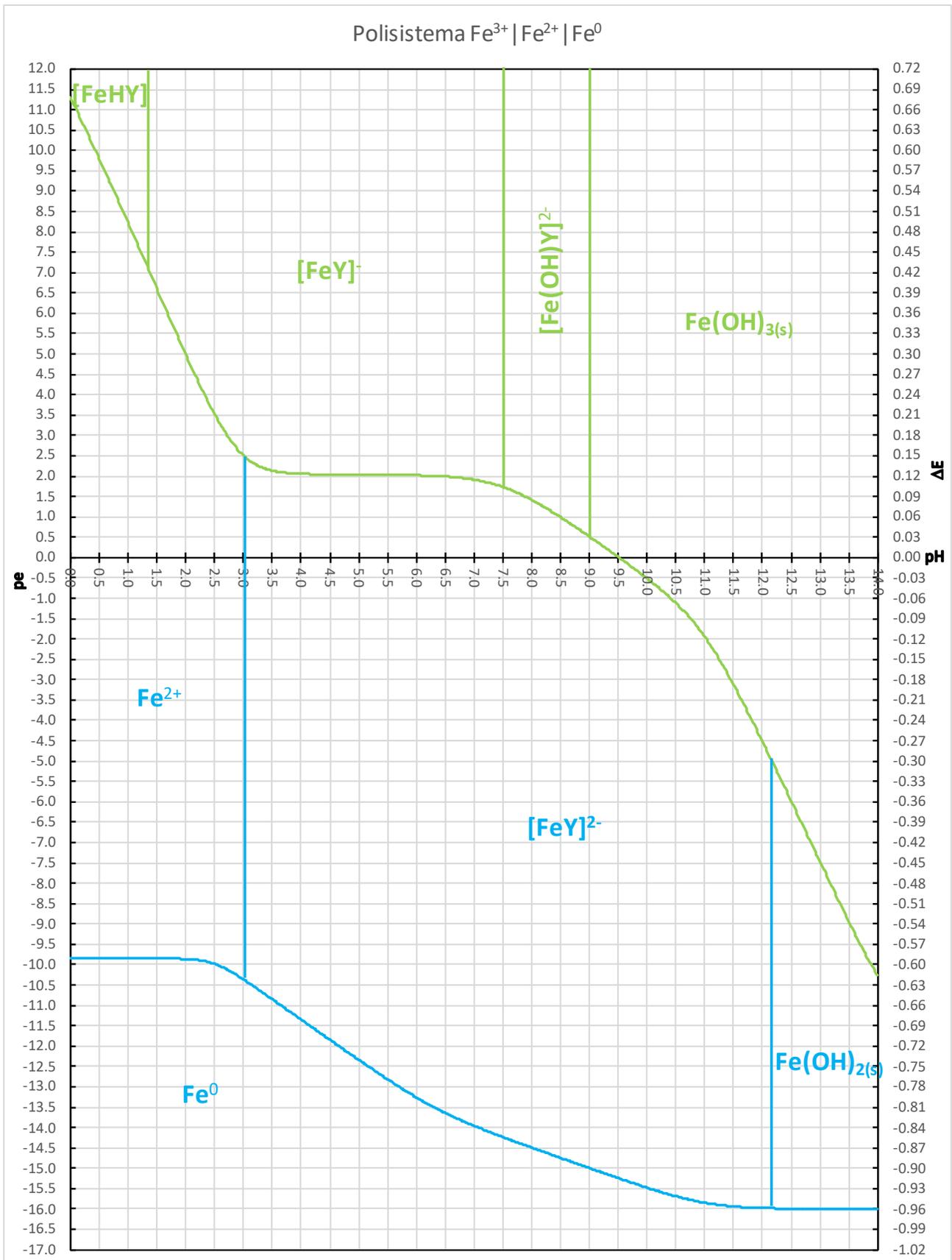


Figura 18.- Diagramas de $\Delta E = pe = f(pH)$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Fe^0$, incluyendo a las especies insolubles, en un intervalo de pH de 0 a 14 con un $pY' = 3$ y un $pM' = 4$.



4.9 Problema 2-C. Parte 3.-Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral. Valoración volumétrica en medio de amortiguado.

4.9.1 Planteamiento del Problema:

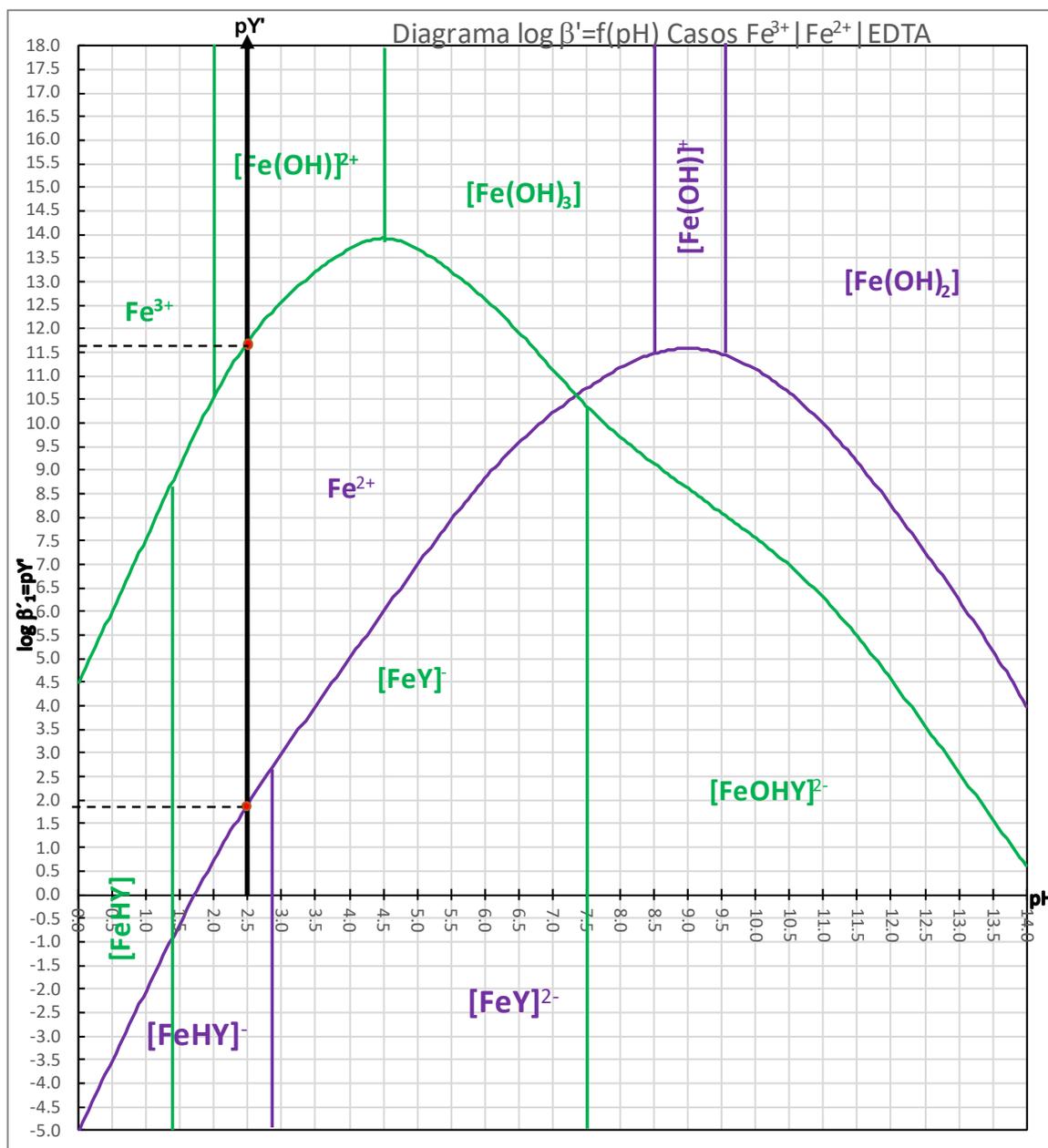
Es posible realizar un análisis volumétrico para especiar químicamente tanto al Fe^{3+} como al Fe^{2+} presentes en una muestra, usando un electrodo de platino para seguir el comportamiento potenciométrico de los cationes en disolución en medio amortiguado.

Para el análisis se colocaron $V_3 = 4.0 \text{ mL}$ de una disolución preparada a partir de nitrato férrico nonahidratado, con una $F_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} = C_3$. A esta se le agregaron $V_2 = 3.0 \text{ mL}$ de una disolución preparada a partir de sal de Mohr (llamada sulfato de hierro amoniacal, $\bar{m} = 392.13 \text{ g mol}^{-1}$), con una $F_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} = C_2$ y un $V_{\text{buffer}} = 5.0 \text{ mL}$. Se aseguro que al inicio el $\text{pH} = 2.5$ mediante la adición de un amortiguador conveniente. Posteriormente se realizaron adiciones de una disolución de EDTA, con una $F_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.0095 \text{ mol L}^{-1} = C_1$. Durante este proceso se determinó el potencial de celda usando un electrodo de platino.

4.9.2 Resolución:

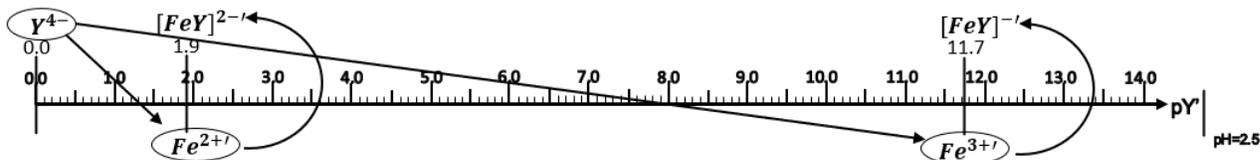
4.9.3 Caso Fe³⁺

Como primera consideración, se observa que se proporciona como información del problema un pH de amortiguamiento, es decir, que con ayuda de los diagramas de $\log \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ y $\log \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$, se deberá de ubicar y trazar una vertical, para poder conocer el valor del $\log \beta'_i$ para cada uno de los cationes sujetos a estudio Fe^{2+} y Fe^{3+} para poder trazar la escala de reactividad correspondiente a dicho pH de amortiguamiento en función del pY', a partir de la figura 13, se tiene lo siguiente.

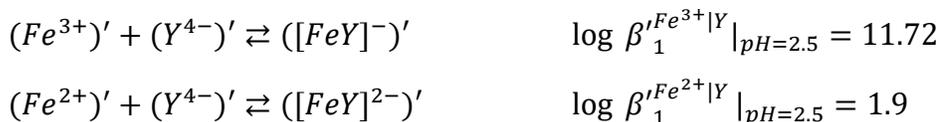




Ubicando las intersecciones entre $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ y $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = f(pH)$, se encuentra el valor correspondiente al pH de amortiguamiento bajo el cual se está trabajando, es decir, el valor de log b' con lo que se procede a realizar la escala de reactividad, la cual se presenta a continuación.



Donde la reacción que ocurre primero es aquella más cuantitativa, es decir, tiene un valor de K_d más grande, considerando la escala de reactividad primero se tendría una reacción de $(Fe^{3+})'$ con el Y^{4-} con una $K_d = 10^{11.7}$ y posteriormente se realiza la reacción con el Fe^{2+} con el Y^{4-} con una $K_d = 10^{1.9}$ con las reacciones operativas correspondientes a la operación analítica.



Presentación de fracciones molares distributivas condicionales

Para poder presentar este punto, se debe de considerar la definición de los coeficientes α de especiación correspondiente a cada una de las especies que intervienen en el equilibrio representativo.

Para el caso del Fe^{3+} , la definición del alfa, según la definición que se ha visto con anterioridad, se expresaría de la siguiente manera.

$$\alpha_{Fe^{3+(Y)}} = \sum_{t=0}^1 \beta_t^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]^t$$

Se realiza la suma del α , considerando los valores de "t".

$$\alpha'_{Fe^{3+(Y)}} = 1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]$$

Considerando entre el coeficiente α de especiación y la equivalencia de la fracción molar distributiva $\varphi'^0 = \varphi'_0 = \varphi'_{Fe^{3+}}$ la cual queda expresada como se muestra a continuación.

$$\varphi'^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{3+(Y)}}^{-1} = \frac{1}{\alpha'_{Fe^{3+(Y)}}^{-1}} = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]}$$

Se observa que el coeficiente α' de especiación es condicional, por lo que la fracción molar distributiva también será condicional, debido a que se encuentra comprometida a la forma en la que se encuentre el catión Fe^{3+} en función de la cantidad de Y^{4-} , por lo que si se

considera la equivalencia $\log[Fe^{3+}] = \log C_0 + \log \varphi^0$ se tiene por extensión la equivalencia de la concentración molar efectiva condicional.

$$\log[Fe^{3+'}] = \log C_0 + \log \varphi'^0$$

En el caso de la fracción molar distributiva del polidonador, $\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-}$ se considera la equivalencia:

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-} = \varphi'^0 \times [[FeY]^-]$$

Definiendo $[FeY]^-$ a partir de su constante de formación global $\beta_1^{Fe^{3+}|Y}$ se obtiene:

$$\beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \frac{[FeY]^-}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}$$

Despejar al cociente $\frac{[FeY]^-}{[Fe^{3+}]}$ el cual hace referencia a la relación que existe entre todas las formas en las que se puede encontrar al Fe^{3+} tanto libre como coordinado.

$$\frac{[FeY]^-}{[Fe^{3+}]} = \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]$$

Dicha equivalencia se sustituye en las fracciones molares distributivas condicionales:

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-} = \varphi'^0 \times \beta_1^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}]' = \frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}]'}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]'}$$

A manera de extensión se puede deducir la definición del $\log[[FeY]^-]$:

$$\log[[FeY]^-] = \log C_0 + \log \varphi'^1$$

Recopilando las funciones, se puede presentar de manera resumida, lo que se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 18.- Resumen de Fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{3+} .

Especie	φ'	$\log[i']$
$[Fe^{3+'}]$	$\varphi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-}]'}$	$\log[Fe^{3+'}] = \log C_0 + \log \varphi'^0$
$[[FeY]^-]$	$\varphi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-}]'}{1 + \beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-}]'}$	$\log[[FeY]^-] = \log C_0 + \log \varphi'^1$

Con estos datos y con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, se realiza el diagrama $\log[i'] = f(pY)$ a fin de observar como una primera aproximación a la curva teórica de titulación, bajo estas condiciones.

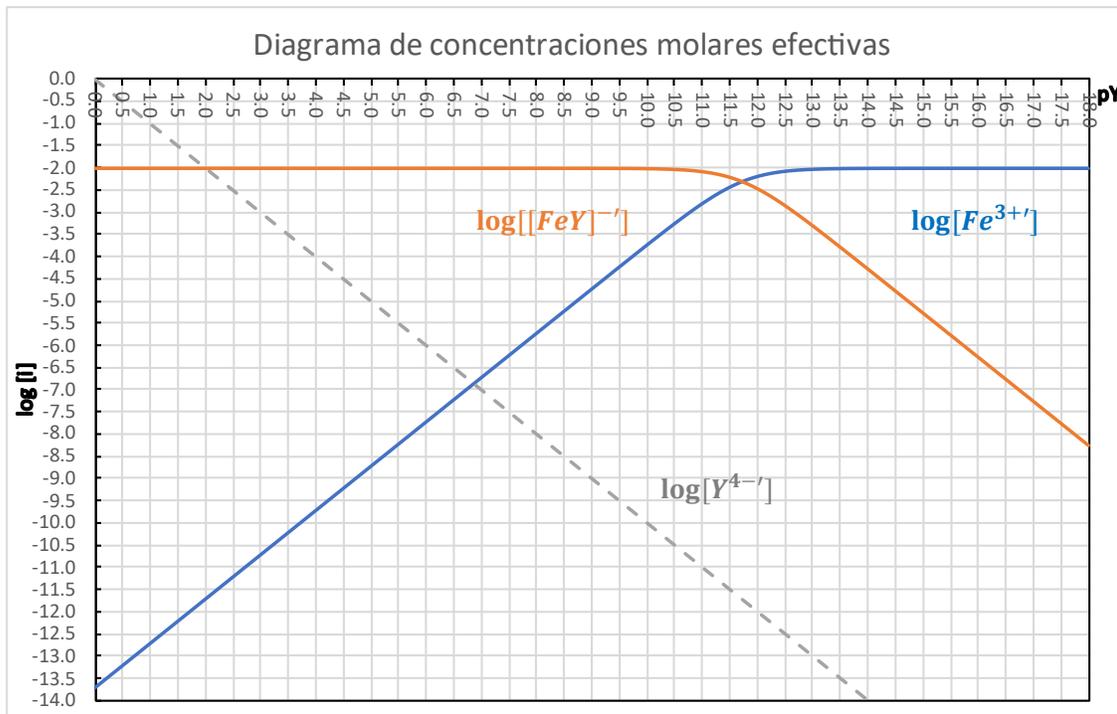


Figura 19.- Diagrama de $\log [i] = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este sentido, con las funciones ya definidas se realiza el diagrama de fracciones molares distributivas condicionales, en función del pY' , por lo que nuevamente con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® se procede a realizar el diagrama $\varphi' = f(pY)$:

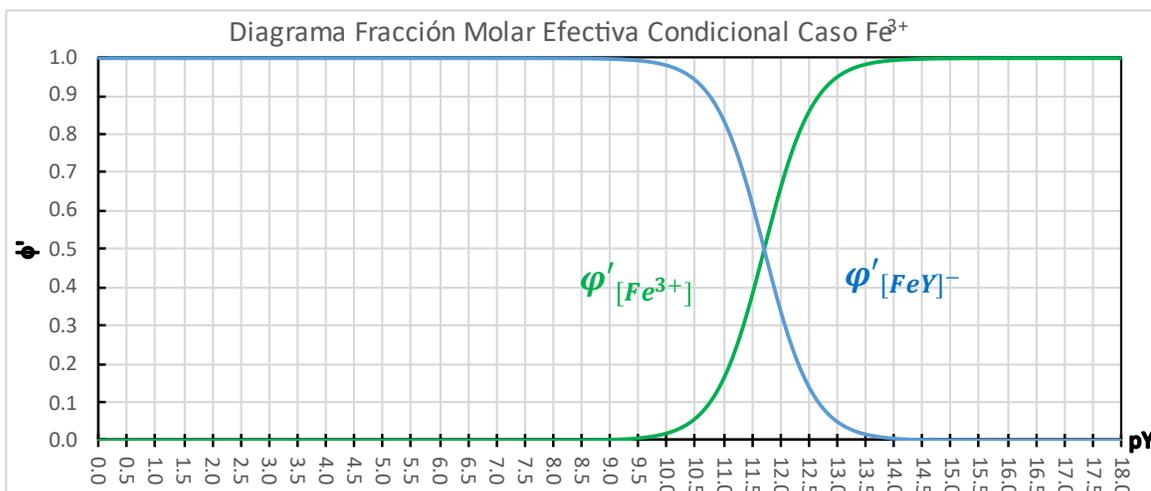


Figura 20.- Diagrama de $\varphi' = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Curva Teórica de Titulación Caso Fe^{3+} .

Posteriormente, se definirá un parámetro operacional, con el cual se pueda realizar el seguimiento de la operación analítica mediante el uso de un parámetro que puede monitorearse durante la misma, es decir el avance de la reacción en función de la fracción

de ligante agregada y la concentración inicial del metal, este parámetro operacional se definirá como f el cual es una magnitud adimensional que nos permite calcular la variación de la cantidad de especies químicas que intervienen en una reacción y fue introducido por el científico belga Théophile de Donder (1936) (García, 2021).

$$f = \frac{C_1 + C_0\varphi'_1}{C_0}$$

Donde:

C_1 = la concentración o fracción añadida del titulante, en este caso la especie $[Y^{4-}]$

C_0 = La concentración inicial del reactivo en este caso la concentración del Fe^{3+}

$C_0\varphi'_1$ = la fracción o concentración generada de la especie $[FeY]^-$, la cual establece una relación entre la concentración inicial y la concentración del reactivo coordinado.

Por lo que si se sustituye los términos que se conocen, la expresión queda reducida, como se muestra a continuación.

$$f = \frac{[Y^{4-}] + C_0\varphi'_1}{C_0}$$

Recordar la equivalencia $[Y^{4-}] = 10^{-pY'}$, al sustituir en la función del parámetro adimensional limita la función anterior en términos del pY' por lo que estas adecuaciones, se puede expresar a f en función del pY' :

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0\varphi'_1}{C_0}$$

Como siguiente paso, se sustituye a φ'_1 .

$$\varphi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]'}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}]'}$$

Finalmente, se realiza la sustitución en el parámetro adimensional f como se expresa a continuación.

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

Esta expresión del avance de reacción en función de la fracción de titulante agregada, es decir pY' . Con ayuda de una hoja de cálculo de Excel[®], se realiza la gráfica de $f = f(pY')$ con lo que se obtiene la primera aproximación de la curva teórica de titulación.

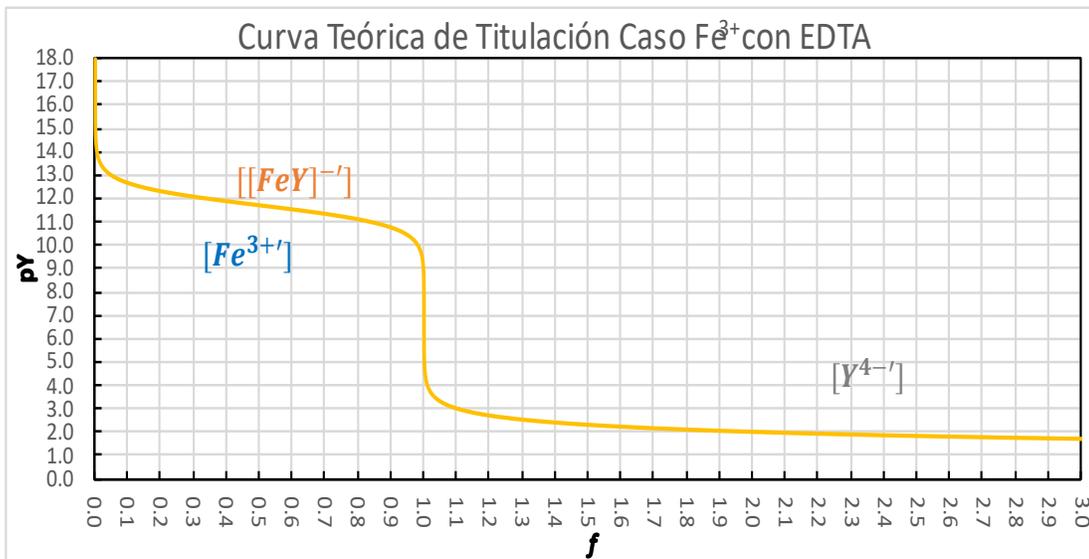


Figura 21.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En extensión de este punto, se puede realizar un acoplamiento para vislumbrar de manera más clara y gráfica como se comporta el diagrama $\log[i'] = f(pY')$ frente al diagrama $f = f(pY')$ como se muestra a continuación.

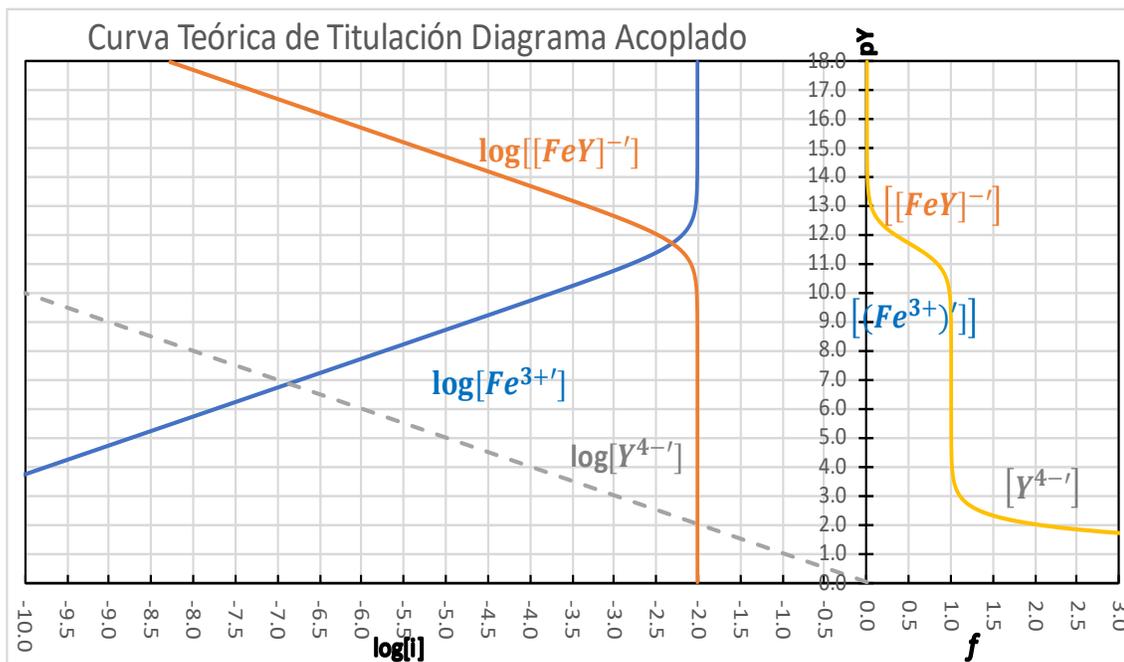


Figura 22.- Diagrama acoplado de $\log [i'] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Otra alternativa es mediante el uso del polinomio sin segmentación, en el cual se plantea un balance de materia, como primer paso, sobre la concentración molar efectiva del ligante total $[Y^{4-}]_T$.

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + [[FeY]^-]$$

Como segundo paso se definen nuevamente las fracciones molares distributivas, la cuales ya se dedujeron previamente.

$$\varphi'^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{3+}(Y)}^{-1} = \frac{1}{\alpha'_{Fe^{3+}(Y)}^{-1}} = \frac{1}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}]}$$

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-} = \varphi'^0 \times \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}] = \frac{\beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}]}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{3+}|Y} \times [Y^{4-}]}$$

Y se sustituyen en el polinomio sin segmentación para obtener:

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + C_1 \varphi'_{[FeY]^-}$$

Se puede observar que este polinomio está en términos de las concentraciones molares efectivas, por lo que si se divide entre los volúmenes que se agregan a cada elemento de nuestra igualdad:

$$\frac{vC_0}{v + v_0 + v_1} = 10^{-pY'} + \frac{v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-}}{v + v_0 + v_1}$$

Despejar el término vC_0 :

$$vC_0 = \frac{(v + v_0 + v_1)10^{-pY'}}{v + v_0 + v_1} + \frac{(v + v_0 + v_1)v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-}}{v + v_0 + v_1}$$

Reducir términos y aplicando algebra, se obtiene.

$$vC_0 = v10^{-pY'} + (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-}$$

Finalmente se despeja el término v :

$$\begin{aligned} vC_0 - v10^{-pY'} &= (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-} \\ v(C_0 - 10^{-pY'}) &= (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-} \\ v &= \frac{(v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^-}}{(C_0 - 10^{-pY'})} \end{aligned}$$

con lo cual se tiene el polinomio sin segmentación $v=f(pY')$, donde:

v = Volumen de titulante añadido

v_0 =Volumen inicial de la disolución

v_1 =Volumen de la disolución de Fe^{3+}

C_0 =Concentración del EDTA

C_1 =Concentración del Fe^{3+}

$pY' = -\log [Y^{4-}]$.

Con dichas consideraciones se realiza la gráfica de la función $v = f(pY')$ en un intervalo de $0 \leq pY' \leq 18$ el cual se considera que operativamente es un rango lógico de valores y donde



se espera obtener la curva teórica de titulación, sin embargo, dependiendo del comportamiento que tiene cada uno de los sistemas, este intervalo puede variar, pero el resultado finalmente será el mismo, por lo que con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® se obtiene:

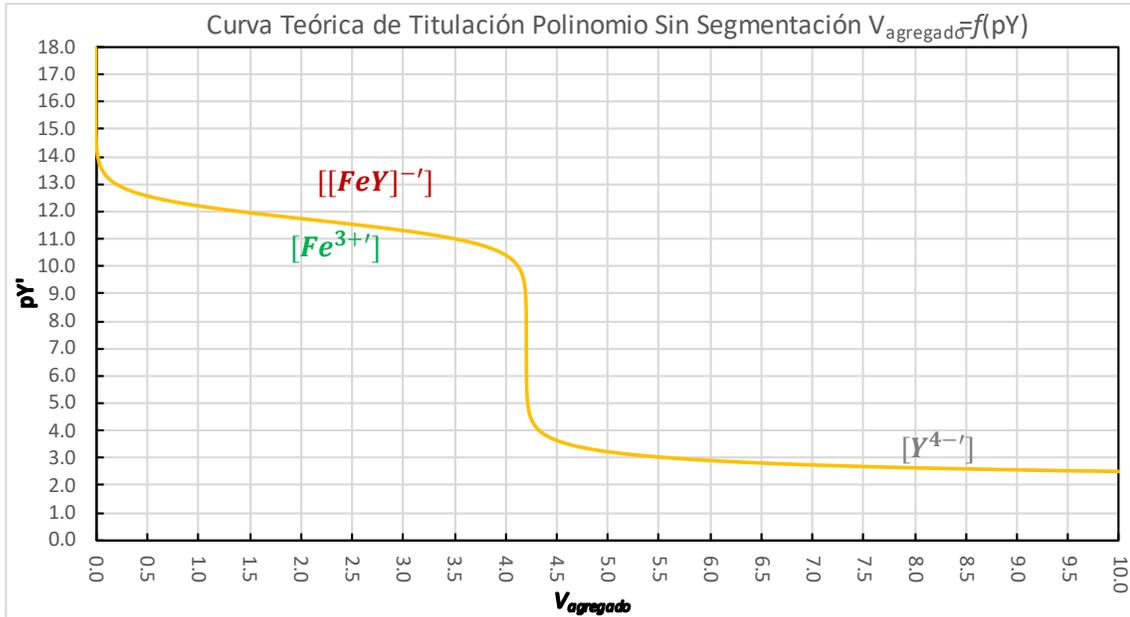
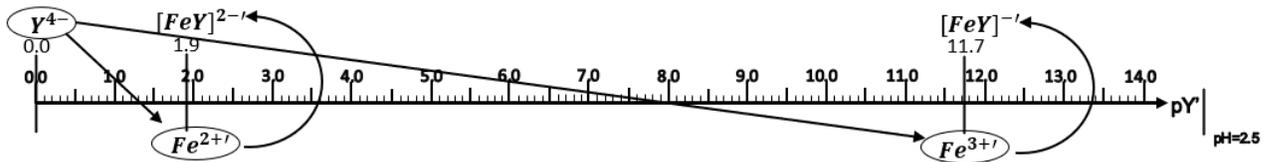


Figura 23.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema Fe^{3+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

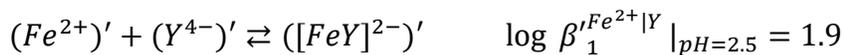
4.9.4 Caso Fe^{2+}

De igual manera que en el caso anterior, se obtiene el valor del $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}$ de la figura 3, con lo que se procede a construir la escala de reactividad al pH de amortiguamiento, la cual queda expresada de la siguiente manera.



Donde la reacción que ocurre primero es aquella más cuantitativa, es decir, que tiene un valor de K_d mas grande, es decir que primero se tendría una reacción cuantitativa de Fe^{3+}' con el Y^{4-} con una $K_d = 10^{11.7}$ y posteriormente se realiza la reacción con el Fe^{2+}' con el Y^{4-} con una $K_d = 10^{1.9}$ con las reacciones operativas que se tienen para este proceso:

Reacción operativa caso Fe^{2+} :



Presentación de fracciones molares distributivas condicionales

Para poder presentar este punto, se debe de recordar los datos antes proporcionados para la definición de los coeficientes α de especiación.

Para el Fe^{2+} :

$$\alpha'_{Fe^{2+(Y)}} = \sum_{r=0}^1 \beta'_r{}^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-r}]^r$$

Por lo que, desarrollando la suma, con los valores que puede tomar “r”, se obtiene la expresión siguiente.

$$\alpha'_{Fe^{2+(Y)}} = 1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-1}]$$

Se considera la equivalencia de la fracción molar distributiva $\varphi'^0 = \varphi'_0 = \varphi'_{Fe^{3+}}$ es equivalente a:

$$\varphi'^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{2+(Y)}}^{-1} = \alpha'_{Fe^{2+(Y)}}^{-1} = \frac{1}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-1}]}$$

Observar que al ser condicional el coeficiente α' de especiación, la fracción molar distributiva también será condicional, debido a que tanto el coeficiente de especiación como la fracción molar efectiva se refieren a la misma especie que se encuentra comprometida a la forma en la que se encuentre, para este caso en particular el Fe^{2+} en función de la cantidad de Y^{4-} , por lo que al considerar la equivalencia $\log[Fe^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi^0$ se obtiene por extensión la ecuación que se presenta a continuación.

$$\log[Fe^{2+}] = \log C_0 + \log \varphi'^0$$

De igual manera que en el caso de la fracción molar distributiva del polirreceptor, se debe considerar la diversas formas de presentarlo u equivalencias $\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^{2-}}$ las cuales se definen de la manera siguiente.

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^{2-}} = \varphi'^0 \times [[FeY]^{2-}]$$

Despejando el término $[FeY]^{2-}$ a partir de su constante de formación global $\beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y}$:

$$\beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} = \frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-1}]}$$

Despejando el cociente $\frac{[FeY]^{2-}}{[Fe^{2+}]}$ el cual indica a la relación que existe entre todas las formas en las que se puede encontrar al Fe^{2+} tanto coordinado como libre, por lo cual se llega a la equivalencia siguiente.

$$\frac{[[FeY]^{2-}]}{[Fe^{2+}]} = \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} \times [Y^{4-1}]$$



Sustituyendo esta equivalencia en la expresión anterior de la fracción molar distributiva, se llega finalmente a la expresión que define a dicha fracción del polidonador.

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-} = \varphi'^0 \times \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} [(Y^{4-})'] = \frac{\beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} \times [Y^{4-}']}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} \times [Y^{4-}']}$$

A manera de extensión se puede tener que la definición del $\log[(FeY)^{2-}]'$:

$$\log[(FeY)^{2-}]' = \log C_0 + \log \varphi'^1$$

Resumiendo, las funciones deducidas en la tabla siguiente, se puede observar tanto la fracción molar efectiva condicional como el logaritmo de la concentración molar efectiva de igual manera condicional tanto del polirreceptor como el polidonador respectivamente.

Tabla 19.- Resumen de Fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{2+} .

Especie	φ'	$\log[i']$
$[Fe^{2+}]'$	$\varphi'_0 = \frac{1}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+} Y} [(Y^{4-})']}$	$\log[Fe^{2+}]' = \log C_0 + \log \varphi'^0$
$[[FeY]^{2-}]'$	$\varphi'_1 = \frac{\beta'_1{}^{Fe^{2+} Y} [(Y^{4-})']}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+} Y} [(Y^{4-})']}$	$\log[[FeY]^{2-}]' = \log C_0 + \log \varphi'^1$

Con estos datos y con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, se realiza el diagrama $\log[i]' = f(pY)$ donde se observa una primera aproximación a la curva teórica de titulación, bajo estas condiciones.

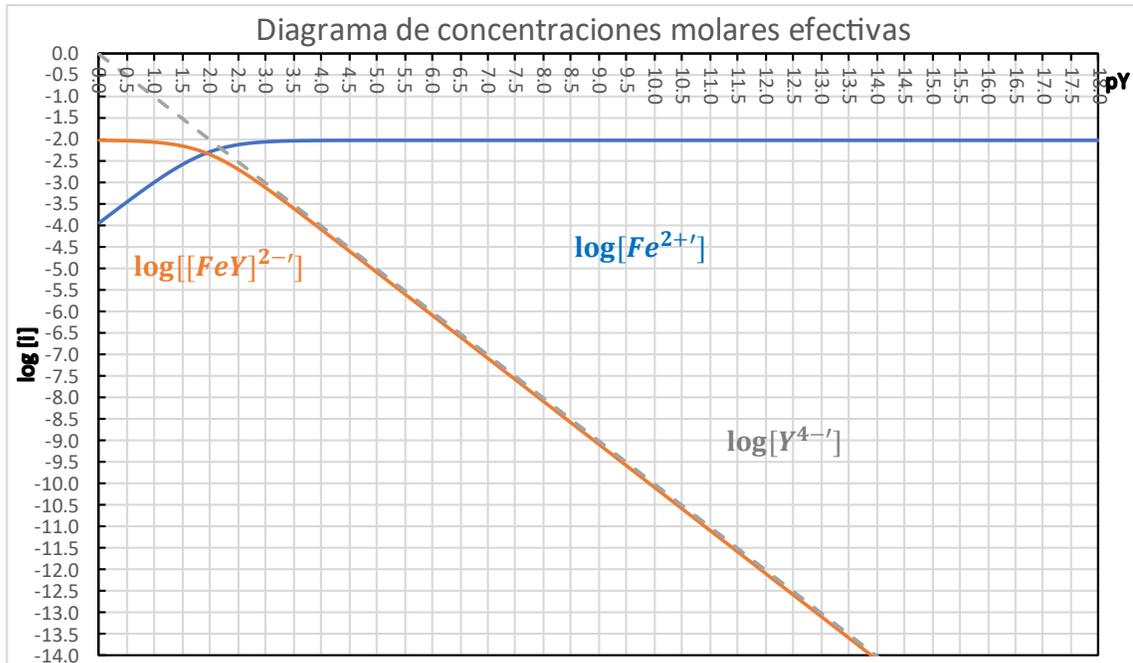


Figura 24.- Diagrama de $\log[i]' = f(pY)$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este sentido, de igual manera se puede realizar el diagrama de fracciones molares condicionales, en función del pY' , ya que se tienen deducidas las ecuaciones, por lo que, de igual manera, con ayuda de Excel® se procede a realizar el diagrama $\phi' = f(pY')$:

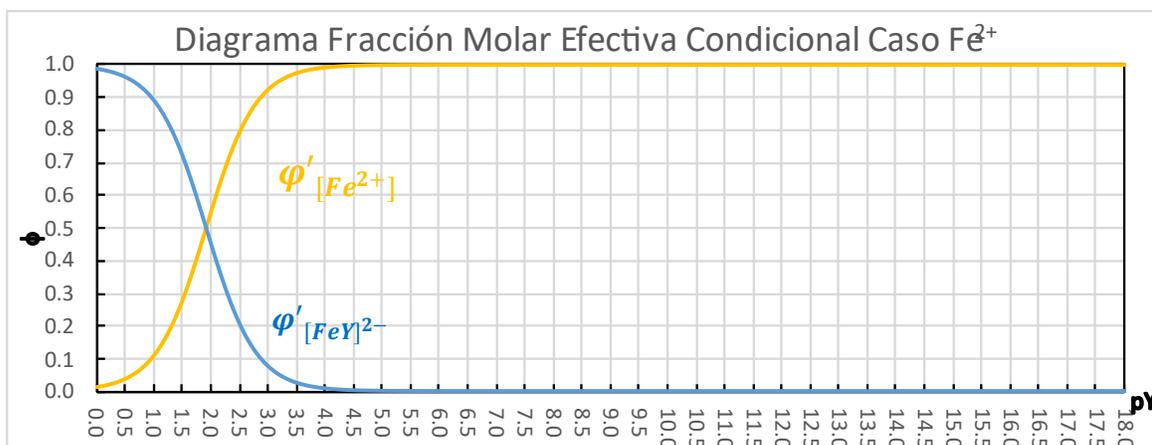


Figura 25.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Curva teórica de titulación Caso Fe²⁺.

Para poder describir la operación analítica que se está realizando de manera teórica es necesario definir un parámetro operacional, con el cual se puede realizar el monitoreo del avance de la reacción en función de la fracción agregada del ligante y la concentración inicial del catión que se tiene basándose en la propiedad del avance de la reacción o extensión de la reacción, denotado como f la cual es una magnitud cuantitativa adimensional que nos permite calcular la variación de la cantidad de especies químicas que intervienen en una reacción y fue introducido por el científico belga Théophile de Donder (1936) (García, 2021).

$$f = \frac{C_1 + C_0\phi'_1}{C_0}$$

Donde:

C_1 = la concentración o fracción añadida del titulante, en este caso la especie $[Y^{4-}]$

C_0 = La concentración inicial del reactivo en este caso la concentración del Fe^{2+}

$C_0\phi'_1$ = la fracción o concentración generada de la especie $[FeY]^{2-}$, la cual establece una relación entre la concentración inicial y la concentración del reactivo coordinado.

Por lo que sustituyendo los términos que se conocen, se podría describir de manera más precisa la expresión siguiente.

$$f = \frac{[Y^{4-}] + C_0\phi'_1}{C_0}$$



Recordando la equivalencia $[Y^{4-}] = 10^{-pY'}$ se expresa al parámetro adimensional en función del pY' por lo que haciendo esta reducción se obtiene una expresión que dependerá de la cantidad de ligante que se agregue.

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0 \phi'_1}{C_0}$$

Con la definición de la fracción molar efectiva del polidonador.

$$\phi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]'}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}]'}$$

Finalmente se sustituye en la expresión original del parámetro adimensional de operación analítica:

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}|Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

La cual es nuestra expresión del avance de reacción en función de la fracción de titulante agregada, es decir el pY'

Con lo que, con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, se realiza la grafica $f = f(pY')$, obteniendo la gráfica que se muestra a continuación.

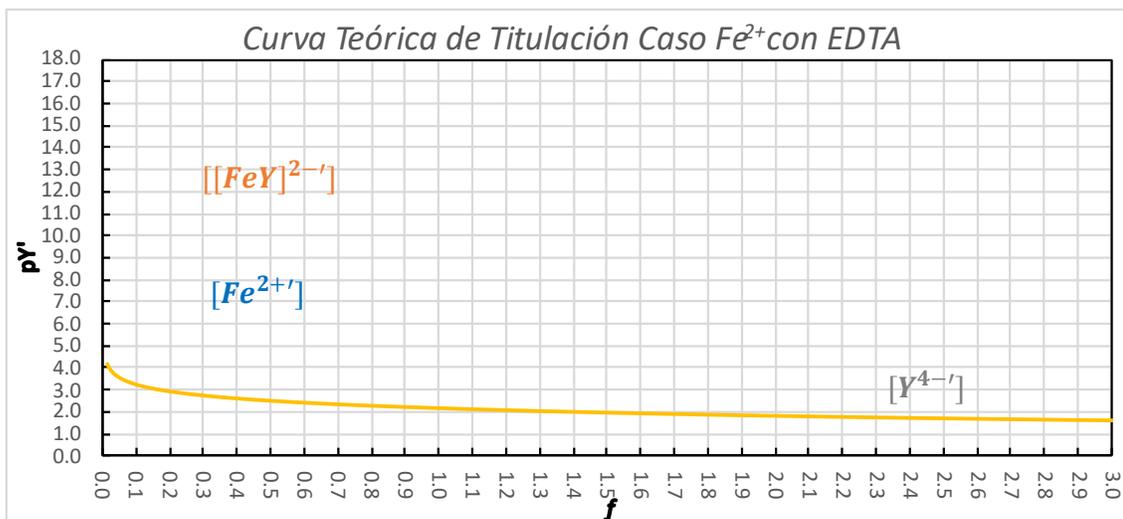


Figura 26.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Se observa que, en este caso, no existe una curva típica de valoración, lo que hace pensar que muy probablemente en el valor de pH seleccionado, el Fe^{2+} se encuentra mayormente libre y no tan comprometido con el complejo $[FeY]^{2-}$, por lo que esto pudiera parecer que solo se está adicionando la solución valorante.

En extensión de este punto, se presenta también el diagrama acoplado para vislumbrar de manera más clara y grafica como es que se comporta el diagrama $\log[i'] = f(pY')$ frente a $f = f(pY')$, realizado con una hoja de cálculo de Excel®.

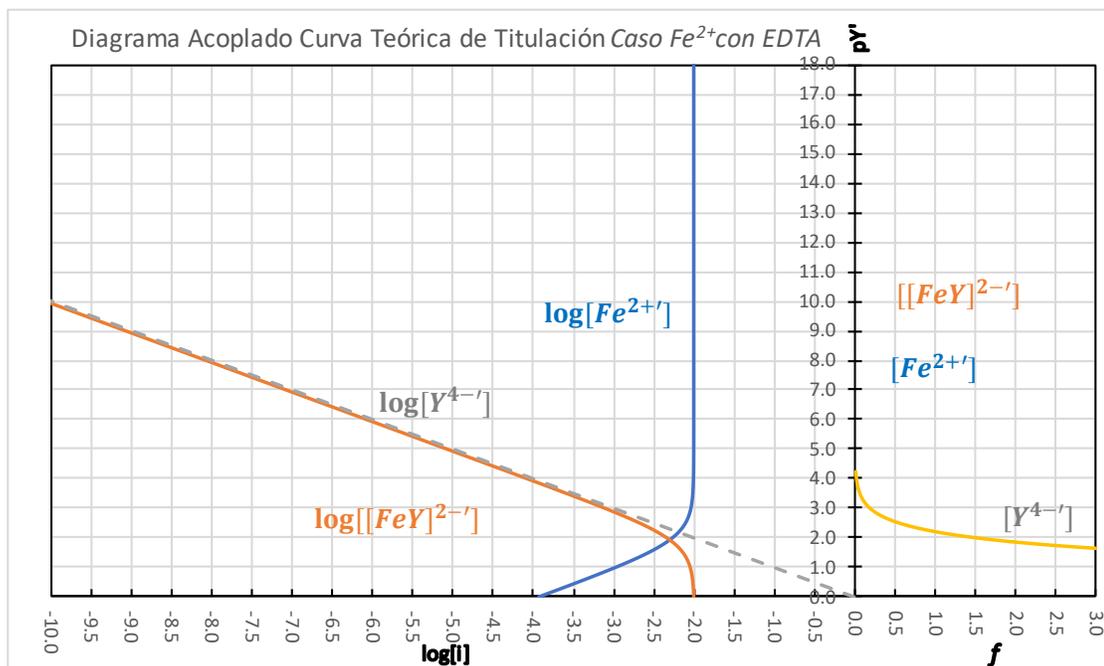


Figura 27.- Diagrama acoplado de $\log[i'] = f(pY)$ y $f = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Otra alternativa que se tiene es mediante el uso del polinomio sin segmentación, en el cual se plantea primeramente un balance sobre $[Y^{4-}]_T$:

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + [[FeY]^{2-}]$$

Como segundo paso se escriben nuevamente las fracciones molares distributivas, la cuales ya se dedujeron previamente:

$$\varphi^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{2+}}(Y)^{-1} = \frac{1}{\alpha'_{Fe^{2+}}(Y)^{-1}} = \frac{1}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y}} \times [Y^{4-}]$$

$$\varphi^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^{2-}} = \varphi^0 \times \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}] = \frac{\beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y}}{1 + \beta'_1{}^{Fe^{2+}|Y}} \times [Y^{4-}]$$

Por lo que se sustituye en el polinomio sin segmentación para obtener:

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + C_1 \varphi'_{[FeY]^{2-}}$$

Se observa que este polinomio se encuentra en términos de las concentraciones molares efectivas, por lo que, si se divide entre los volúmenes que se tiene, dicho polinomio quedara en términos de concentración mol, llegando a la expresión siguiente.

$$\frac{vC_0}{v + v_0 + v_1} = 10^{-pY'} + \frac{v_1 C_1 \varphi'_{[FeY]^{2-}}}{v + v_0 + v_1}$$



Despejando el término vC_0 .

$$vC_0 = (v + v_0 + v_1)10^{-pY'} + \frac{(v + v_0 + v_1)v_1C_1\phi'_{[FeY]^{2-}}}{v + v_0 + v_1}$$

Reduciendo términos y aplicando algebra, se obtiene lo siguiente.

$$vC_0 = v10^{-pY'} + (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1C_1\phi'_{[FeY]^{2-}}$$

despejando al volumen v:

$$vC_0 - v10^{-pY'} = (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1C_1\phi'_{[FeY]^{2-}}$$

$$v(C_0 - 10^{-pY'}) = (v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1C_1\phi'_{[FeY]^{2-}}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1)10^{-pY'} + v_1C_1\phi'_{[FeY]^{2-}}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

con lo cual el polinomio sin segmentación queda expresado en termino de:

- v = Volumen de titulante añadido
- v_0 = Volumen inicial de la disolución
- v_1 = Volumen de la disolución de Fe^{2+}
- C_0 = Concentración del EDTA
- C_1 = Concentración del Fe^{2+}
- $pY' = -\log[Y^{4-}]$.

Se procede a realizar la gráfica de la función $v = f(pY')$ en un intervalo de $0 \leq pY' \leq 18$ el cual se considera que operativamente es un rango lógico de valores, para poder vislumbrar la curva teórica de titulación, considerando el comportamiento que tiene cada uno de los sistemas a estudio, este intervalo puede variar, pero el resultado finalmente será el mismo, por lo que con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® se procede a realizar el gráfico descrito.

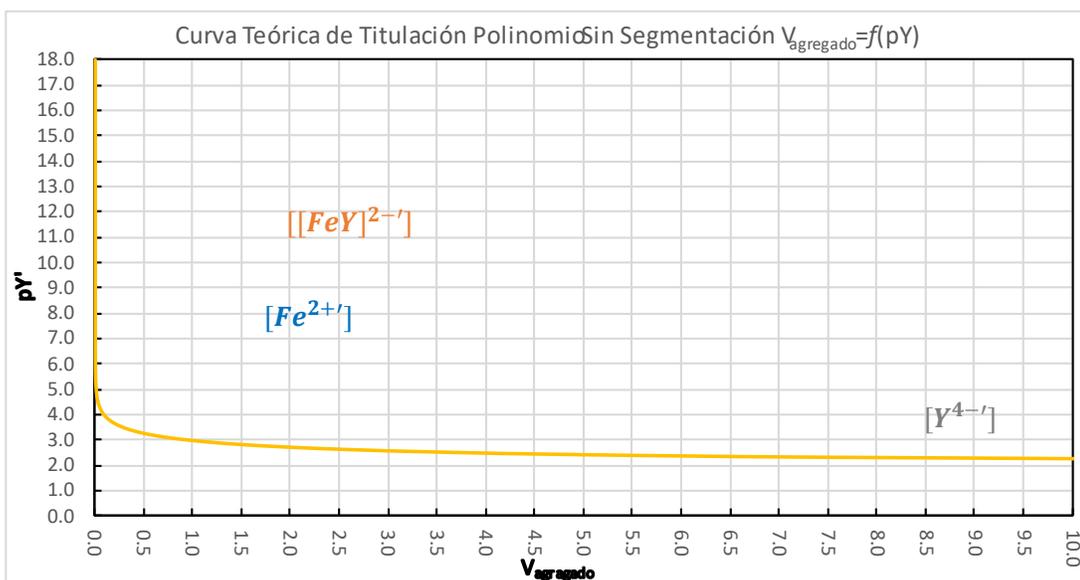
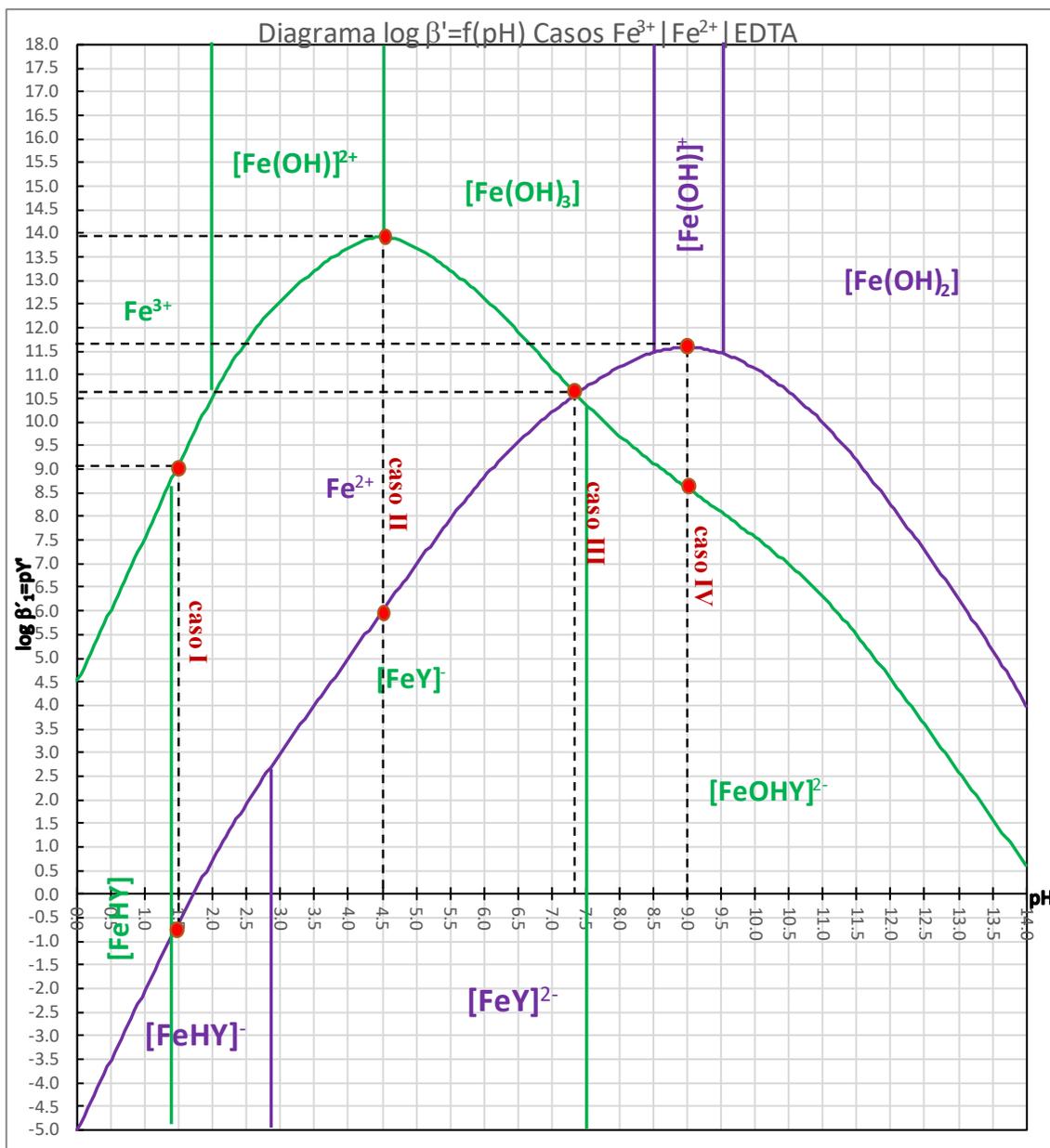


Figura 28.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema Fe^{2+}/Y^{4-} a un pH de amortiguamiento de 2.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este caso, no se observa un punto de equivalencia, pareciera que solo se está agregando la fracción del titulante EDTA y sólo se tiene como tal una línea base que corresponde al Y^{4-} , es importante resaltar que esto indica, que no existe la coordinación cuantitativa del Fe^{2+} con el EDTA, además de que la constante de formación global condicional fue obtenido de la gráfica, y numéricamente es muy pequeña por lo cual se puede decir que la reacción no es cuantitativa bajo estas condiciones de trabajo.

4.9.6 Caso mezcla de Fe^{3+}/Fe^{2+}

En este caso ya se tienen los valores del log b para ambos cationes en su forma que se encuentran a un pH amortiguado de 2.5, por lo que con ayuda de la figura 13, se procede a realizar el análisis de 4 casos, los cuales de manera grafica se marcan en el diagrama.





Primeramente, se definen las funciones que describen las curvas teóricas de titulación de todo el sistema, que en este caso serán todas las fracciones molares efectivas, tanto de Fe^{2+} y Fe^{3+} para el trazo de los diagramas $f=f(pY')$, $f=f(pY')$, $\log[i]=f(pY')$ y $V_{agregado}=f(pY')$, por lo que en la primera parte de este apartado ya fueron deducidas, por lo que solo es necesario llamarlas nuevamente, como se muestra en la tabla siguiente.

Para los diagramas $f=f(pY')$, $\log[i]=f(pY')$:

Tabla 20.- Resumen de fracciones molares distributivas condicionales y funciones logarítmicas de concentraciones molares efectivas caso Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Caso	Especie	φ'	$\log[i']$
Fe^{2+}	$[Fe^{2+'}]$	$\varphi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{2+} Y} [Y^{4-'}]}$	$\log[Fe^{2+'}] = \log C_0 + \log \varphi'^0$
	$[FeY]^{-'}$	$\varphi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{2+} Y} [Y^{4-'}]}{1 + \beta_1^{Fe^{2+} Y} [Y^{4-'}]}$	$\log[[FeY]^{2-'}] = \log C_0 + \log \varphi'^1$
Fe^{3+}	$[Fe^{3+'}]$	$\varphi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-'}]}$	$\log[Fe^{3+'}] = \log C_0 + \log \varphi'^0$
	$[FeY]^{-'}$	$\varphi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-'}]}{1 + \beta_1^{Fe^{3+} Y} [Y^{4-'}]}$	$\log[[FeY]^{-'}] = \log C_0 + \log \varphi'^1$

4.9.6.1 Curva Teórica de Titulación parámetro operacional $f=f(pY')$

En este apartado, se recurrirá, nuevamente a la utilización del parámetro adimensional de operación analítica “f”, el cual ya se definió anteriormente y relaciona la concentración inicial del sistema a estudio y la fracción agregada del ligante para formar el complejo con ambos cationes, cabe resaltar que al estar estudiándose una mezcla de 2 cationes, se añadirá un término extra, que describe a la formación del segundo complejo con el catión adicional, como se muestra en la ecuación siguiente.

$$f = \frac{C_1 + C_2 \varphi'_{[FeY]^{2-}} + C_3 \varphi'_{[FeY]^{-}}}{C_0}$$

Donde:

C_1 = la concentración o fracción añadida del titulante, en este caso la especie $[Y^{4-}]$

C_2 =Concentración de la especie Fe^{2+}

C_3 =Concentración de la especie Fe^{3+}

C_0 = La concentración inicial del reactivo en este caso la concentración del Fe^{2+} y Fe^{3+}

$C_2 \varphi'_{[FeY]^{2-}}$ = la fracción o concentración generada de la especie $[FeY]^{2-}$, la cual establece una relación entre la concentración inicial y la concentración del reactivo coordinado.

$C_2\varphi'_{[FeY]^-}$ = la fracción o concentración generada de la especie $[FeY]^-$, la cual establece una relación entre la concentración inicial y la concentración del reactivo coordinado.

Por lo que se procede a sustituir los términos que se conocen, resultando la expresión como:

$$f = \frac{[Y^{4-}] + C_2\varphi'_{[FeY]^{2-}} + C_3\varphi'_{[FeY]^-}}{C_0}$$

Considerando la equivalencia $[Y^{4-}] = 10^{-pY'}$ se puede expresar el parámetro adimensional en función del pY' por lo que, se hace esta consideración, se obtiene la función del parámetro adimensional de operación analítica en función del pY' .

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_2\varphi'_{[FeY]^{2-}} + C_3\varphi'_{[FeY]^-}}{C_0}$$

Y considerando las expresiones de las fracciones molares efectivas de cada uno de los complejos, las cuales ya se han definido con anterioridad.

$$\varphi'_{[FeY]^{2-}} = \frac{\beta_1^{Fe^{2+}|Y} [(Y^{4-})']}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [(Y^{4-})']} \quad \varphi'_{[FeY]^-} = \frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} [(Y^{4-})']}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [(Y^{4-})']}$$

Finalmente se sustituye las expresiones anteriores.

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_2 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}|Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} 10^{-pY'}} \right) + C_3 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

4.9.6.2 Curva Teórica de Titulación, polinomio sin segmentación $V_{agregado} = f(pY')$

Para este caso, se procede a utilizar el polinomio sin segmentación, definido anteriormente, pero agregando ambas especies el balance:

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}'] + [[FeY]^{2-}] + [[FeY]^-]$$

Como segundo paso se describen nuevamente las fracciones molares distributivas, la cuales ya se dedujeron previamente.

$$\varphi'^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{2+}(Y)}^{-1} = \frac{1}{\alpha'_{Fe^{2+}(Y)}^{-1}} = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}']}$$

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^{2-}} = \varphi'^0 \times \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}'] = \frac{\beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}']}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}|Y} [Y^{4-}']}$$

$$\varphi'^0 = \varphi'_0 = \alpha'_{Fe^{3+}(Y)}^{-1} = \frac{1}{\alpha'_{Fe^{3+}(Y)}^{-1}} = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}']}$$

$$\varphi'^1 = \varphi'_1 = \varphi'_{[FeY]^-} = \varphi'^0 \times \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}'] = \frac{\beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}']}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}|Y} [Y^{4-}']}$$

Por lo que se sustituyen los términos en el polinomio sin segmentación para obtener:



$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + C_2\phi'_{[FeY]^{2-}} + C_3\phi'_{[FeY]^-}$$

Este polinomio se encuentra en términos de las concentraciones molares efectivas, por lo que al dividir entre los volúmenes que se tienen de cada especie, se obtendrá las concentraciones en mol, de cada uno de los términos.

$$\frac{vC_0}{v + v_0 + v_2 + v_3} = 10^{-pY'} + \frac{v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}}}{v + v_0 + v_2 + v_3} + \frac{v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}}{v + v_0 + v_2 + v_3}$$

Despejando el término vC_0 .

$$vC_0 = (v + v_0 + v_2 + v_3)10^{-pY'} + \frac{(v + v_0 + v_2 + v_3)v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}}}{v + v_0 + v_2 + v_3} + \frac{(v + v_0 + v_2 + v_3)v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}}{v + v_0 + v_2 + v_3}$$

Reduciendo términos y aplicando algebra, se obtiene el polinomio reducido.

$$vC_0 = v10^{-pY'} + (v_0 + v_2 + v_3)10^{-pY'} + v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}$$

despejando finalmente a v .

$$vC_0 - v10^{-pY'} = (v_0 + v_2 + v_3)10^{-pY'} + v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}$$

$$v(C_0 - 10^{-pY'}) = (v_0 + v_2 + v_3)10^{-pY'} + v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_2 + v_3)10^{-pY'} + v_2C_2\phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3C_3\phi'_{[FeY]^-}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

con lo cual ya se tiene el polinomio sin segmentación expresado en termino de:

v = Volumen de titulante añadido

v_0 = Volumen inicial de la disolución correspondiente al volumen de buffer añadido previamente

v_2 = Volumen de la disolución de Fe^{2+}

v_3 = Volumen de la disolución de Fe^{3+}

C_0 = Concentración del EDTA

C_2 = Concentración del Fe^{2+}

C_3 = Concentración del Fe^{3+}

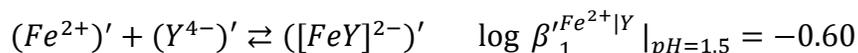
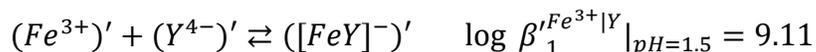
$pY' = -\log[Y^{4-}]$.

Para cada uno de los casos que se plantean al inicio, solo se está cambiando el pH de amortiguamiento que se tiene, lo que hace que el valor de $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}$ y $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}$ varíen al ser estos función del pH, considerado esto, al principio del problema se plantean todos los parámetros operativos con los que se trabajará, con respecto a los volúmenes y las

concentraciones, por lo que operacionalmente se debe de realizar el cambio del buffer, para lograr los diferentes pH a estudiar.

4.9.7 Caso 1 $pH_{impuesto}: 1.5$

A un $pH = 1.5$ se tienen las reacciones operativas siguientes de ambos cationes, con un valor aproximado tomado de la gráfica 3 de:



Utilizando una hoja de cálculo de Excel®, cada uno de los diagramas que se propone realizar, quedarían como se muestra a continuación para cada uno de los casos.

4.9.7.1 Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales

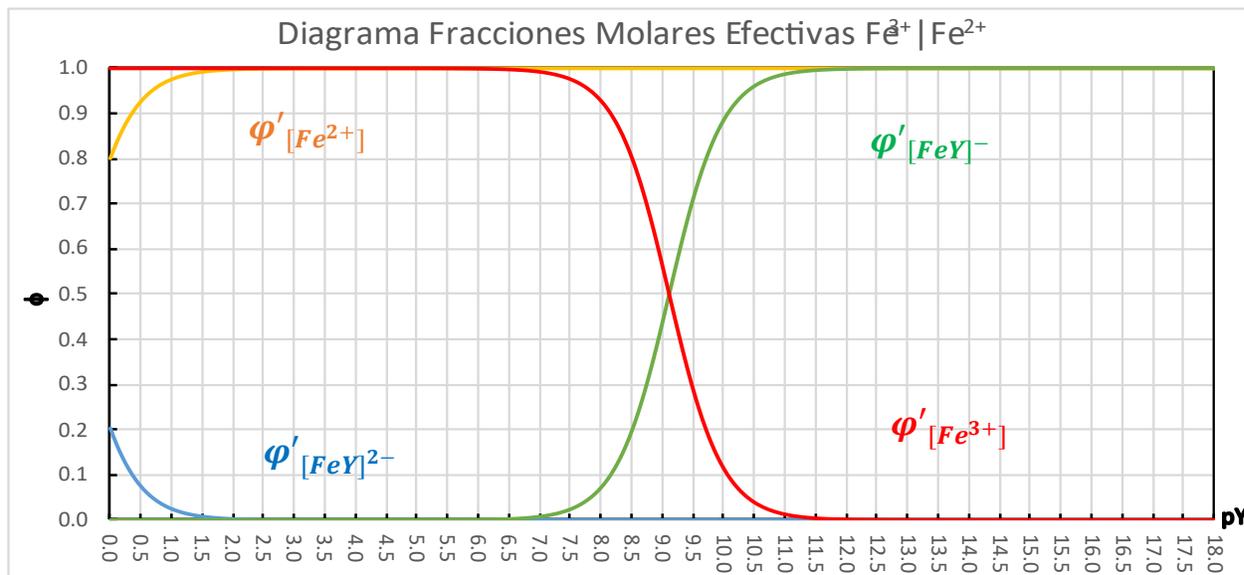


Figura 29.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ con un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama de fracciones molares efectivas condicionales al pH impuesto en este caso, se observa que se esperaría que en las curvas teóricas de titulación se tuviera una separación selectiva, es decir que reaccione mucho del catión Fe^{3+} y poco o casi nada del catión Fe^{2+} .



4.9.7.2 Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales

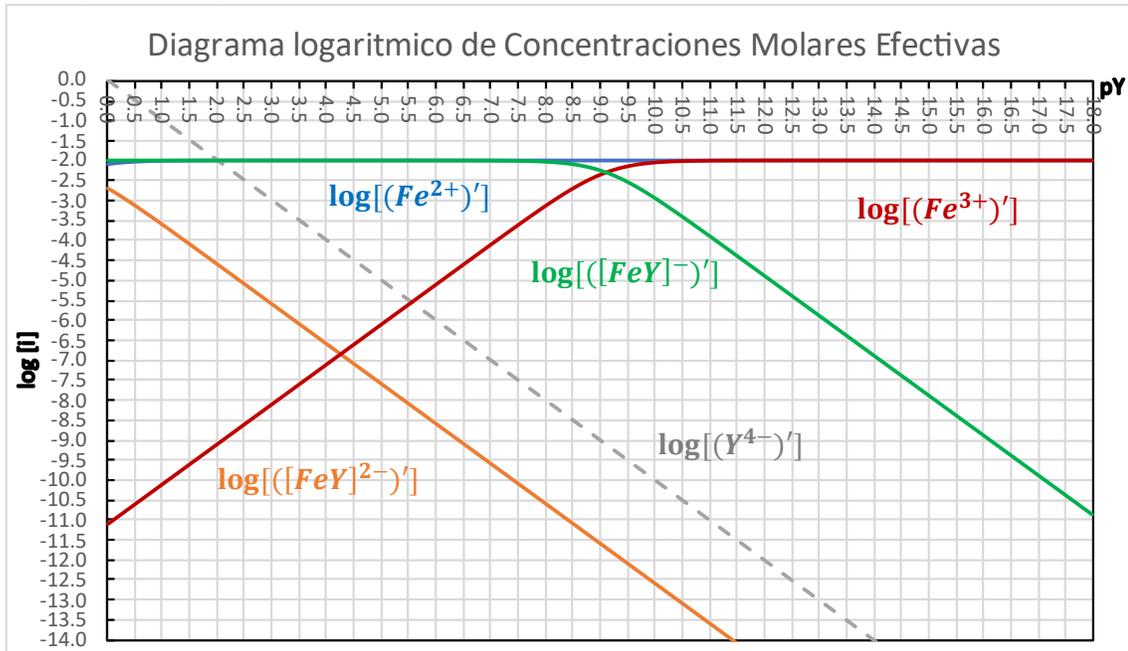


Figura 30.- Diagrama de $\log [i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama al igual que en el de fracciones molares distributivas, se puede ver que el Fe^{3+} se encuentra mas comprometido a la coordinación con el EDTA, mientras que el Fe^{2+} predomina como especie libre.

4.9.7.3 Diagrama acoplado y curva teórica de titulación parámetro operacional f

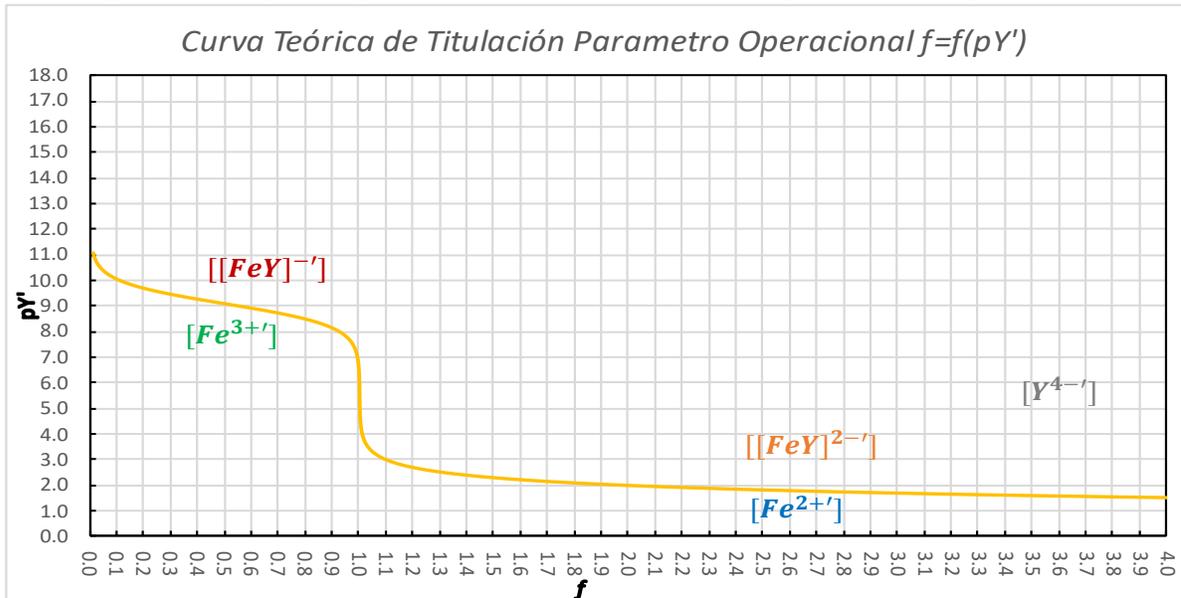


Figura 31.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De manera análoga se puede trazar el diagrama $\log[i] = f(pY')$ y el diagrama $f = f(pY')$ para poder obtener una relación más detallada de la relación que guardan tanto el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, así como la curva teórica de valoración.

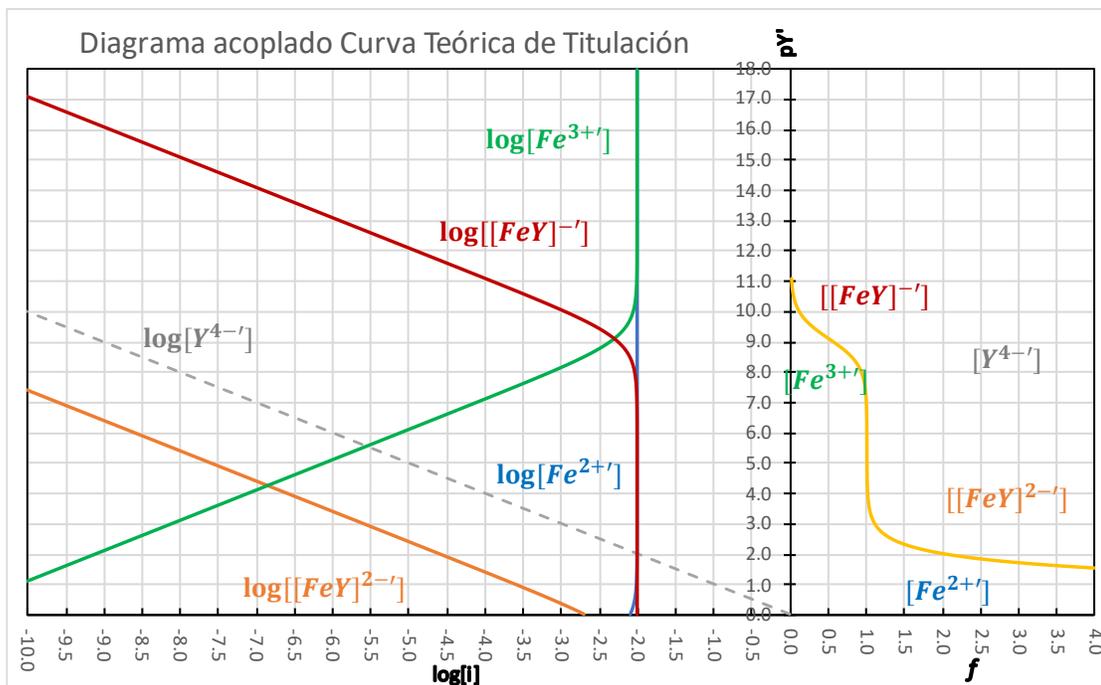
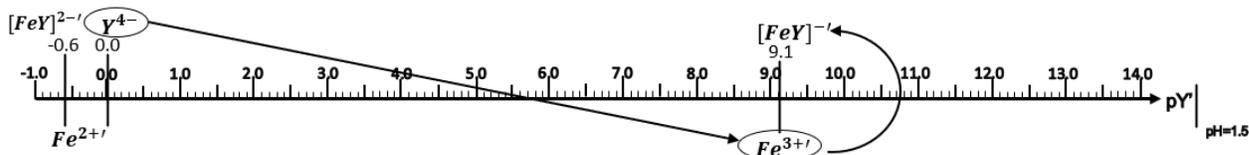
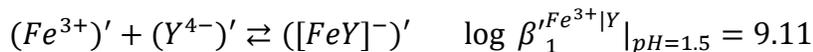


Figura 32.- Diagrama acoplado de $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De estos dos diagramas se confirma que lo observado en el diagrama de fracciones molares distributivas y el diagrama logarítmico donde efectivamente se tiene un punto de equivalencia, es decir existe la coexistencia de dos especies, los cruces entre el hierro (Fe^{3+}) libre y el hierro coordinado ($[FeY]^-$), y en el diagrama acoplado, donde se observa que solo se puede apreciar un solo punto de equivalencia, correspondiente al Fe^{3+} el cual tiene un $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}|_{pH=1.5} = 9.11$ y recordando que en la escala de reactividad aquellos anfólitos que reaccionan primero son los que se encuentran más alejados, ya que su K de reacción es más cuantitativa, mientras que la reacción con el Fe^{2+} no tiene lugar, ya que su constante de reacción es muy pequeña.



Reacción que acontece:





4.9.7.4 Curva Teórica de titulación, polinomio sin segmentación $V_{agregado}=f(pY')$

Otra manera de obtener la curva teórica de titulación es mediante el uso del polinomio sin segmentación, el cual es una correlación que permite visualizar el avance de la reacción con respecto al volumen agregado del titulante, en este caso del EDTA, de la misma manera, utilizando una hoja de cálculo de Excel®, se realiza la tabulación y la gráfica correspondiente.

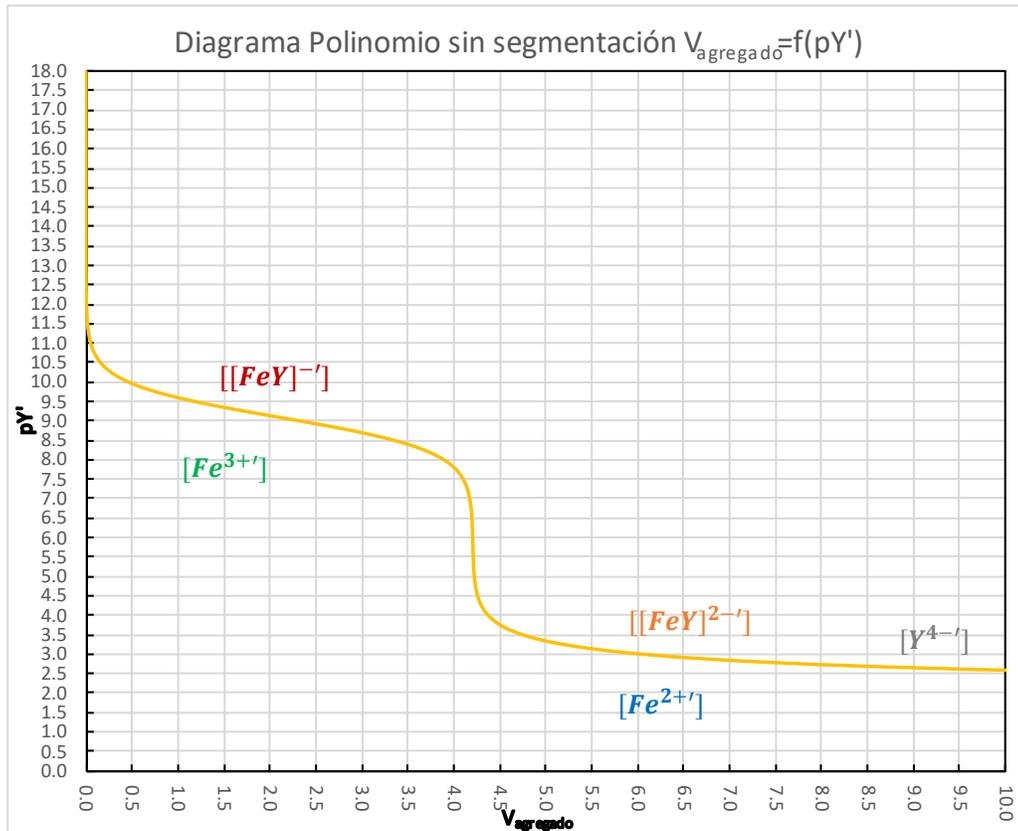
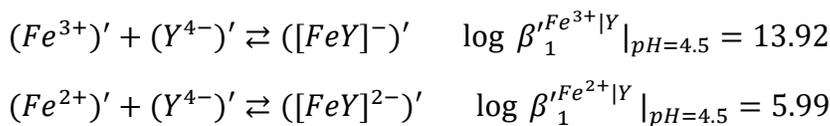


Figura 33.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 1.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Como se puede observar en la figura 33, es el esbozo de una reacción, donde solo se puede titular a uno de los compuestos, en este caso solo se puede valorar el Fe^{3+} el cual, tiene una reacción muy cuantitativa con el EDTA, para formar su correspondiente complejo, con una K_{reac} de $10^{9.11}$, mientras que el Fe^{2+} permanece como hierro libre, sin coordinarse, ya que en este valor de pH su K_{reac} es muy pequeña, además de que se confirma la coherencia con la curva que se construye gracias al parámetro adimensional de operación analítica.

4.9.8 Caso 2 $pH_{impuesto}: 4.5$

A un $pH = 4.5$ se tienen las reacciones operativas siguientes de ambos cationes con un valor aproximado tomado de la gráfica de:



A partir de las cuales y utilizando una hoja de cálculo de Excel®, se presentan como sigue.

4.9.8.1 Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales

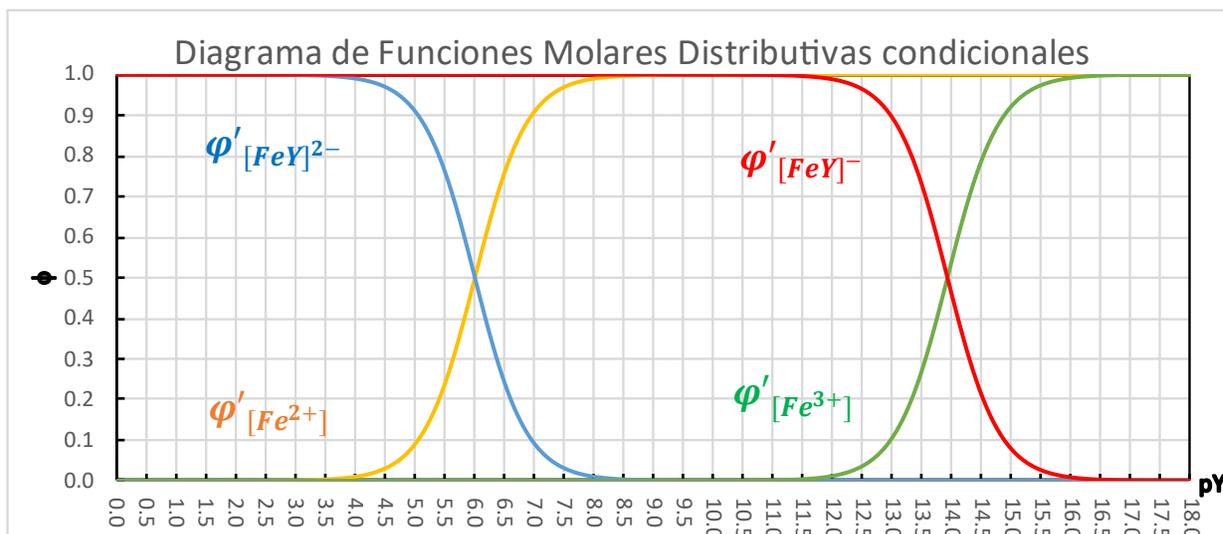


Figura 34.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ con un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama de fracciones molares efectivas condicionales con el pH impuesto para en este caso, se esperaría que en las curvas teóricas de titulación existiera una separación selectiva, debido a que ambos cationes tanto Fe^{3+} y Fe^{2+} reaccionan de manera cuantitativa, lo cual hace suponer que existirán 2 puntos de equivalencia.

4.9.8.2 Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales

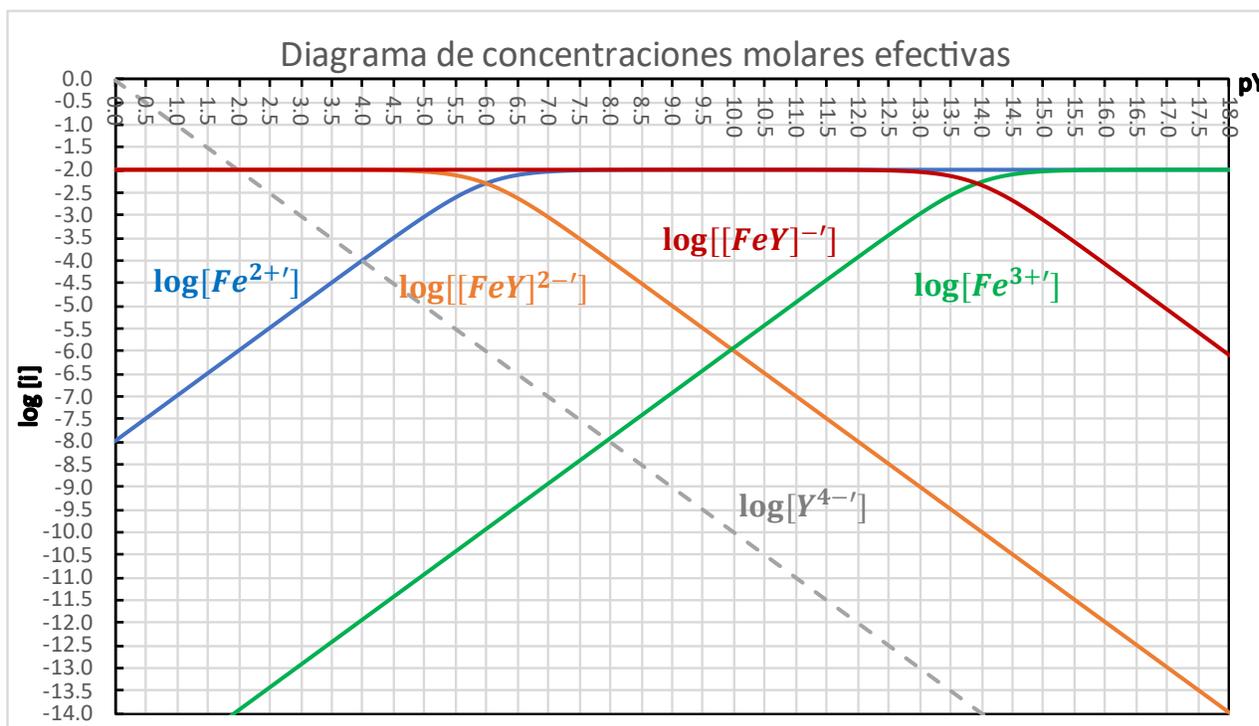


Figura 35.- Diagrama de $\log [i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.



En este diagrama al igual que el de fracciones molares distributivas, se puede observar un comportamiento muy similar a la especiación que sufre el polisistema, en el cual se puede ver que el Fe^{3+} y Fe^{2+} se encuentran comprometidas a la coordinación con el EDTA, lográndose diferenciar en puntos de pY' distintos.

4.9.8.3 Diagrama acoplado y curva teórica de titulación. parámetro operacional f

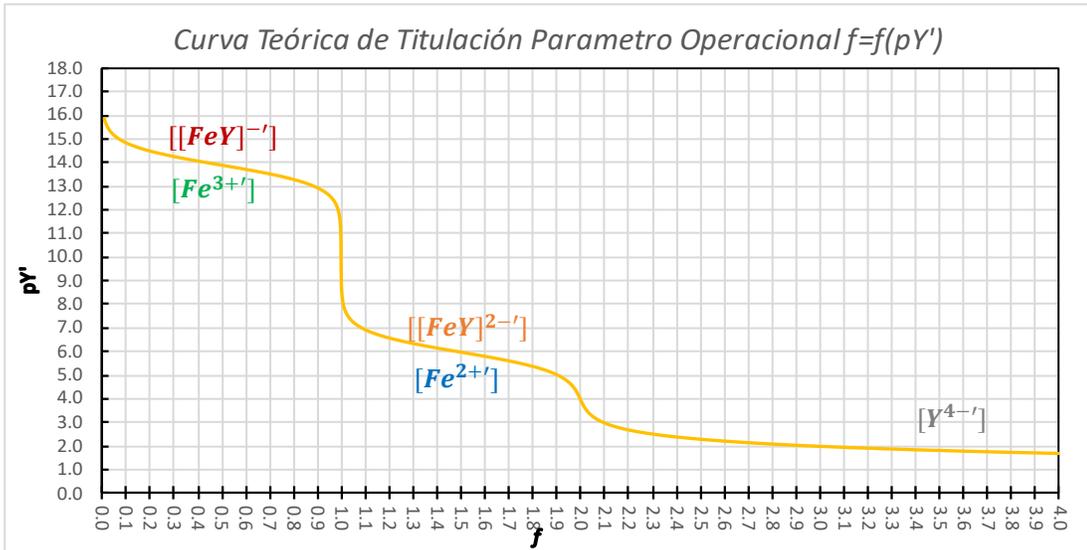


Figura 36.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De manera análoga se puede trazar el diagrama acoplado trazando los diagramas $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$ en un mismo esquema a fin de poder obtener una explicación más detallada de lo que está ocurriendo en dichos diagramas y como se relacionan entre sí.

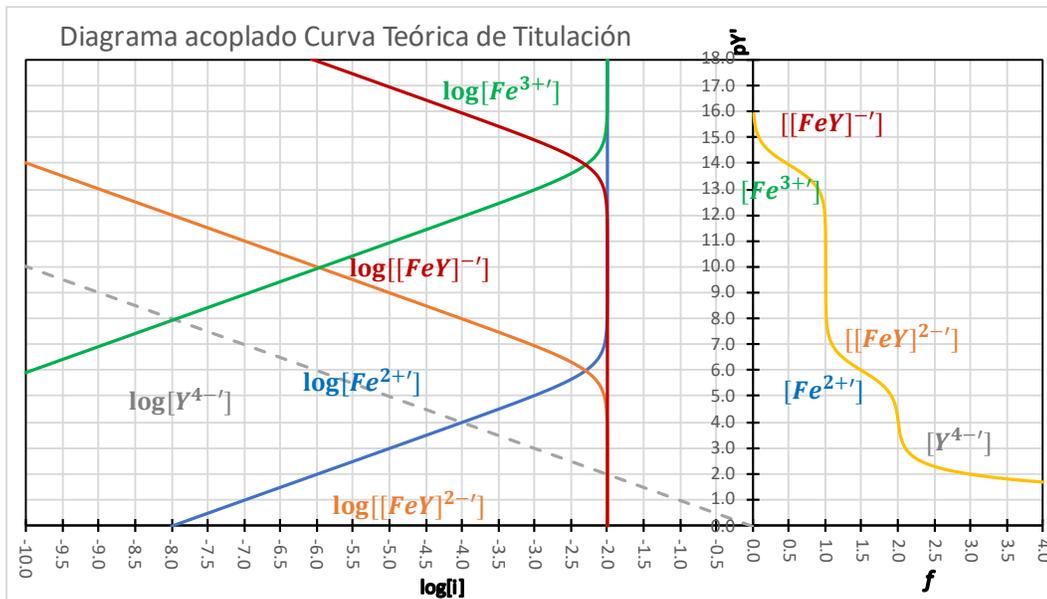


Figura 37.- Diagrama acoplado de $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De estos dos diagramas se confirma lo descrito en el diagrama de fracciones molares distributivas y el diagrama logarítmico, donde se da un indicio de la existencia de dos puntos de equivalencia, es decir, el primero correspondiente al Fe^{3+} el cual tiene un $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}|_{pH=4.5} = 13.92$ y el segundo correspondiente al Fe^{2+} el cual tiene un $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}|_{pH=4.5} = 5.99$ considerando dichas condiciones operacionales, se puede tener una separación de ambos complejos de manera diferenciada, observándose dos puntos de equivalencia en la curva teórica de titulación.

4.9.8.4 Diagrama $V_{agregado}=f(pY')$ polinomio sin segmentación

Otra manera de obtener la curva teórica de titulación es mediante el uso del polinomio sin segmentación, el cual describe como es el avance de la reacción con respecto al volumen agregado del titulante, en este caso del EDTA, por lo que con ayuda de una hoja de cálculo Excel® se procede a realizar el diagrama que se muestra a continuación

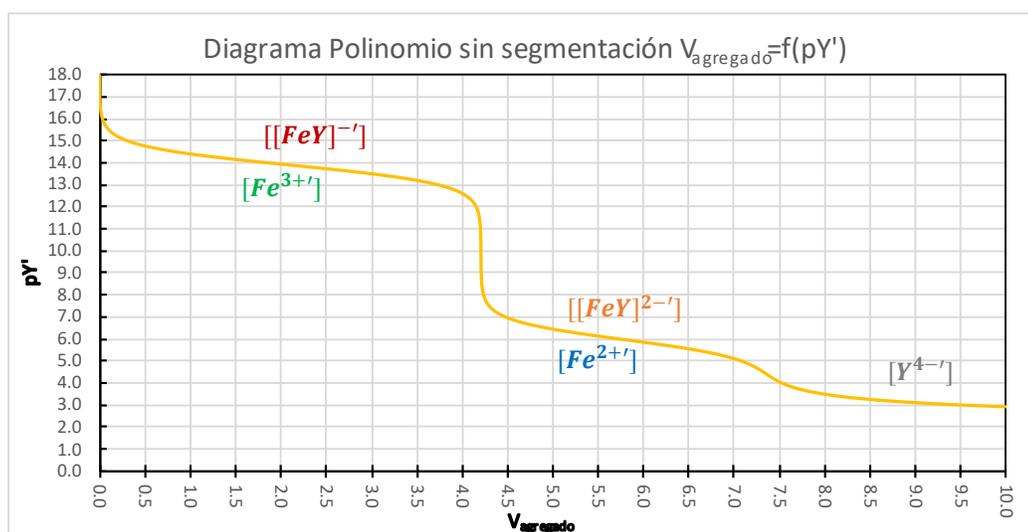


Figura 38.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 4.5, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Como se puede observar en el diagrama anterior, es el esbozo de una reacción, donde se puede titular a dos de los compuestos, en este caso primero el Fe^{3+} (por ser más cuantitativa) y posteriormente al Fe^{2+} (reacción menos cuantitativa), de manera diferenciada por lo que se observan dos puntos de equivalencia en el diagrama.

4.9.9 Caso 3 $pH_{impuesto}=7.38$

A un $pH=7.38$ las reacciones operativas de ambos cationes con un valor aproximado del logaritmo de la constante de formación global condicional obtenidos de la gráfica 13.





A partir de lo cual se obtienen los diagramas trazados con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® quedando como se muestra a continuación.

4.9.9.1 Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales

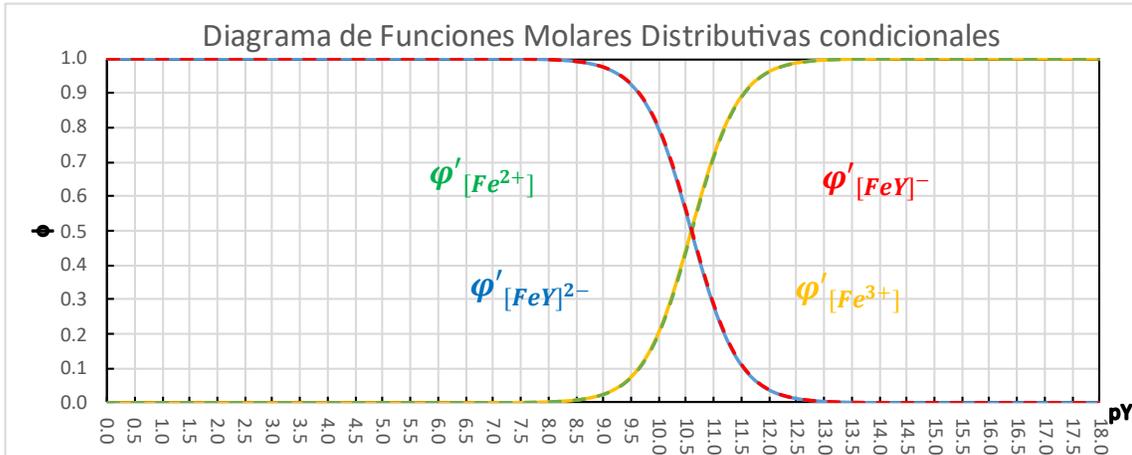


Figura 39.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama se puede observar que se esperaría que la curva teórica de titulación tiene una separación no diferenciada, es decir, que reaccionen ambas especies al mismo tiempo y con la misma cuantitatividad debido al valor de $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}|_{pH=7.38} \cong \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}|_{pH=7.38}$.

4.9.9.2 Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales

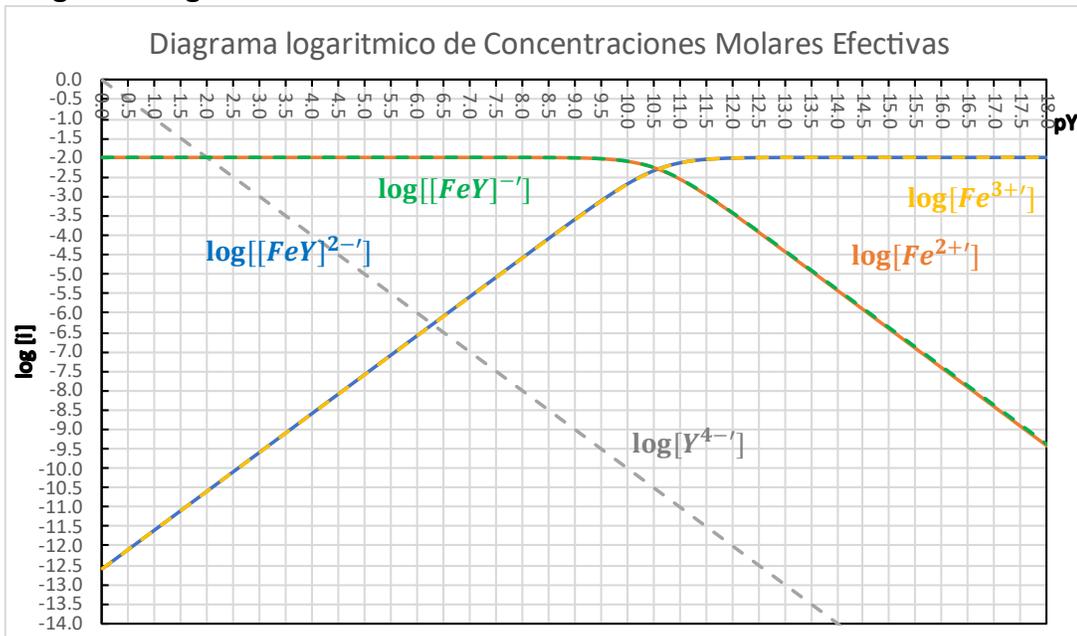


Figura 40.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ con un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama se observa las especies de Fe^{3+} y Fe^{2+} se encuentran comprometidas a la coordinación con el EDTA, pero a un mismo valor de equivalencia, lográndose no diferenciar los cambios de especiación.

4.9.9.3 Diagrama acoplado y curva teórica de titulación. Parámetro operacional f

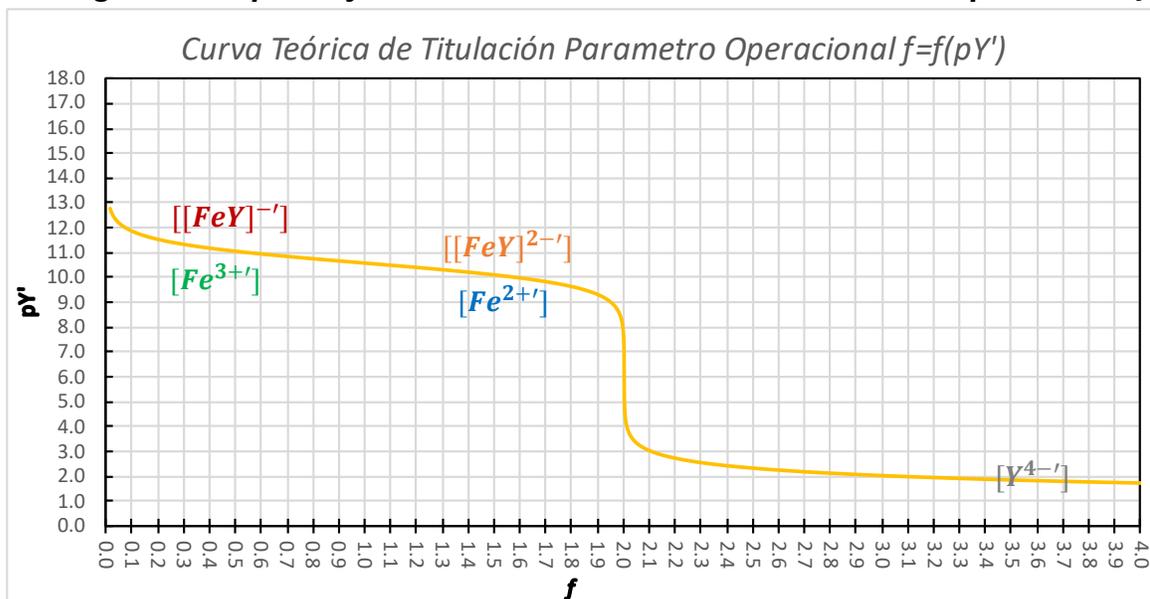


Figura 41.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ con un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De manera análoga se traza el diagrama acoplado $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$ para poder obtener la relación que guardan dichos diagramas con respecto al punto de equivalencia que se observa en la gráfica anterior.

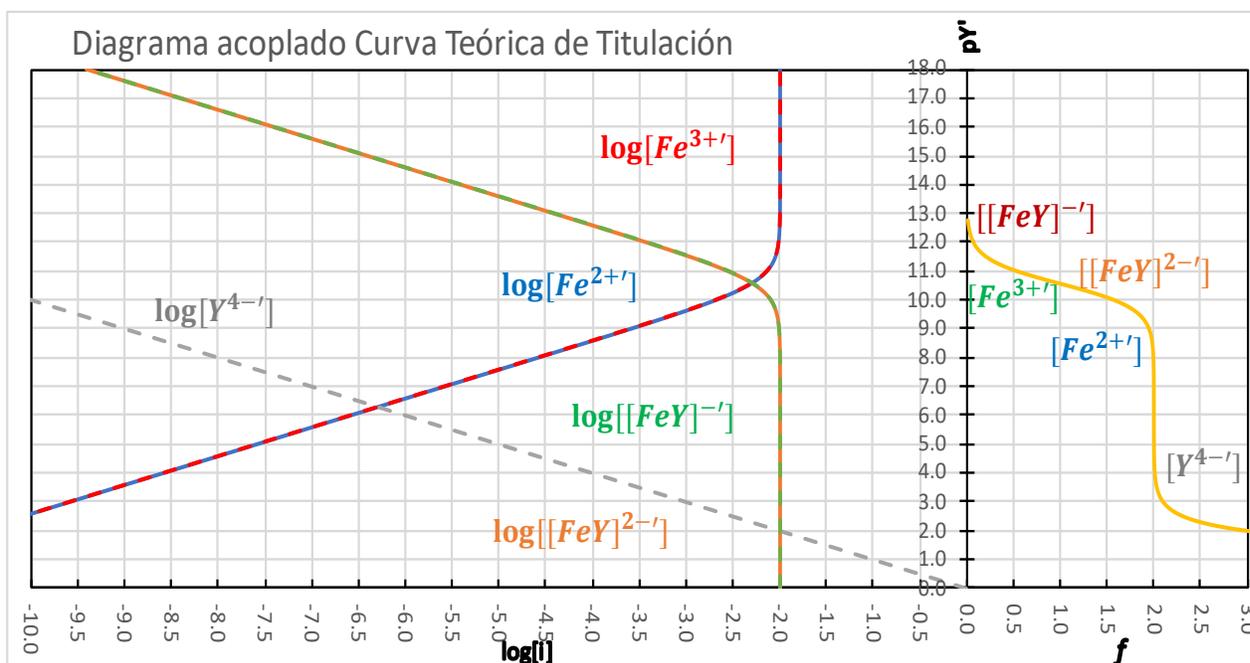


Figura 42.- Diagrama acoplado de $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Estos diagramas confirman lo visto en el diagrama de fracciones molares distributivas y el diagrama logarítmico, donde se predice la existencia de un punto de equivalencia no diferenciado, es decir, existe la coexistencia de la coordinación de las especies Fe^{3+} y Fe^{2+} ,



los cual tienen lugar a un pY' idéntico debido a que $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} |_{pH=7.38} \cong \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} |_{pH=7.38}$ lo que implica que la cuantitatividad del proceso será similar bajo estas condiciones, por lo que este caso no será muy recomendable si se requiere realizar una separación de ambos cationes, ya que ambos se coordinarán al mismo tiempo.

4.9.9.4 Diagrama $V_{agregado}=f(pY')$ polinomio sin segmentación

Otra manera de obtener la curva teórica de titulación es mediante el uso del polinomio sin segmentación, el cual ayuda a realizar un seguimiento de la operación analítica mediante el avanza la reacción, el cual tiene relación con respecto al volumen agregado del titulante, por lo que con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® con lo que se realiza la tabulación correspondiente y se obtiene el diagrama que se muestra a continuación.

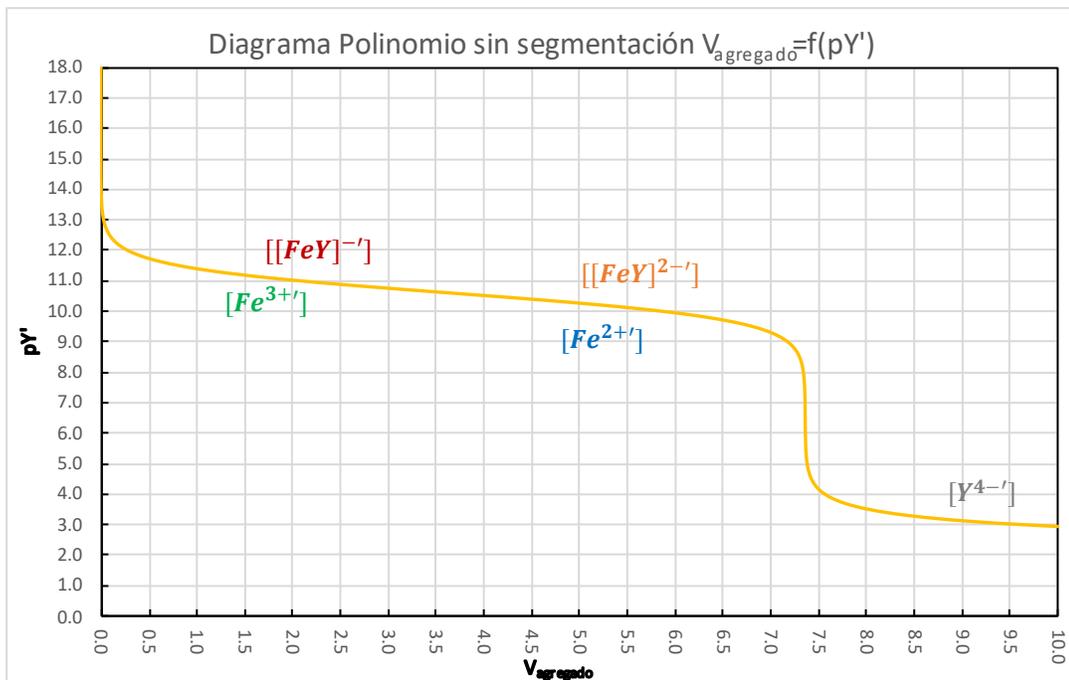


Figura 43.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 7.38, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Como se puede observar en el diagrama anterior, a simple vista solo existe un solo punto de equivalencia, el hecho de que la curva tenga un pronunciamiento significa que la coordinación de los cationes ocurre a un pY' muy similar.

4.9.10 Caso 4 $pH_{impuesto}: 9$

A un $pH=9$ las reacciones operativas de ambos cationes con un valor aproximado tomado de la gráfica 3, se muestra a continuación.



Con lo que los diagramas trazados con Excel® quedarían como:

4.9.10.1 Diagrama de Fracciones Molares Efectivas condicionales

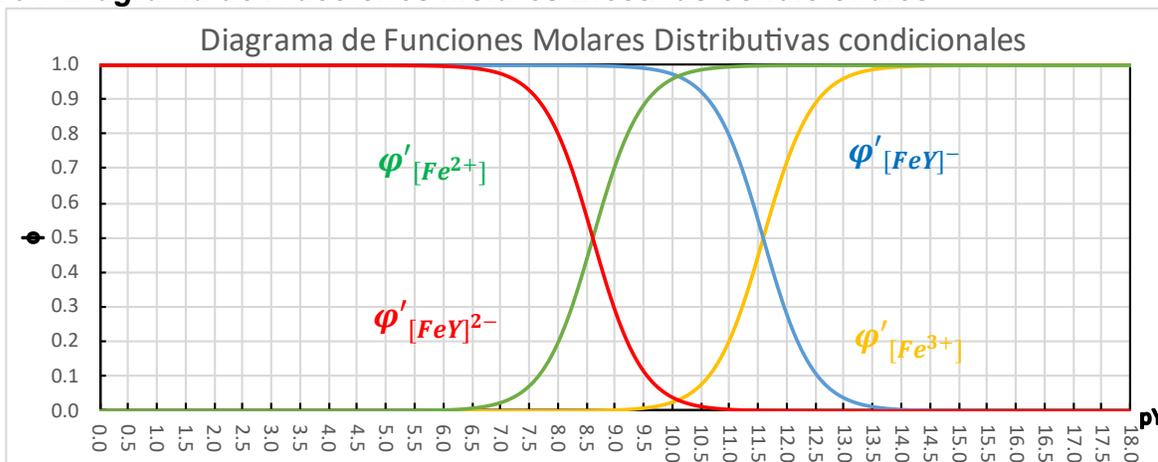


Figura 44.- Diagrama de $\phi' = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama de fracciones molares efectivas condicionales al pH de trabajo, se observa que se tiene una separación diferenciada pero contraria al caso 2, es decir que se separaría primero el Fe^{2+} y posteriormente el Fe^{3+} , por tener un $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}|_{pH=9} < \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}|_{pH=9}$, esto se observa de manera más clara en los diagramas de las curvas teóricas de valoración $f=f(pY')$ y $V_{agregado}=f(pY')$.

4.9.10.2 Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas condicionales

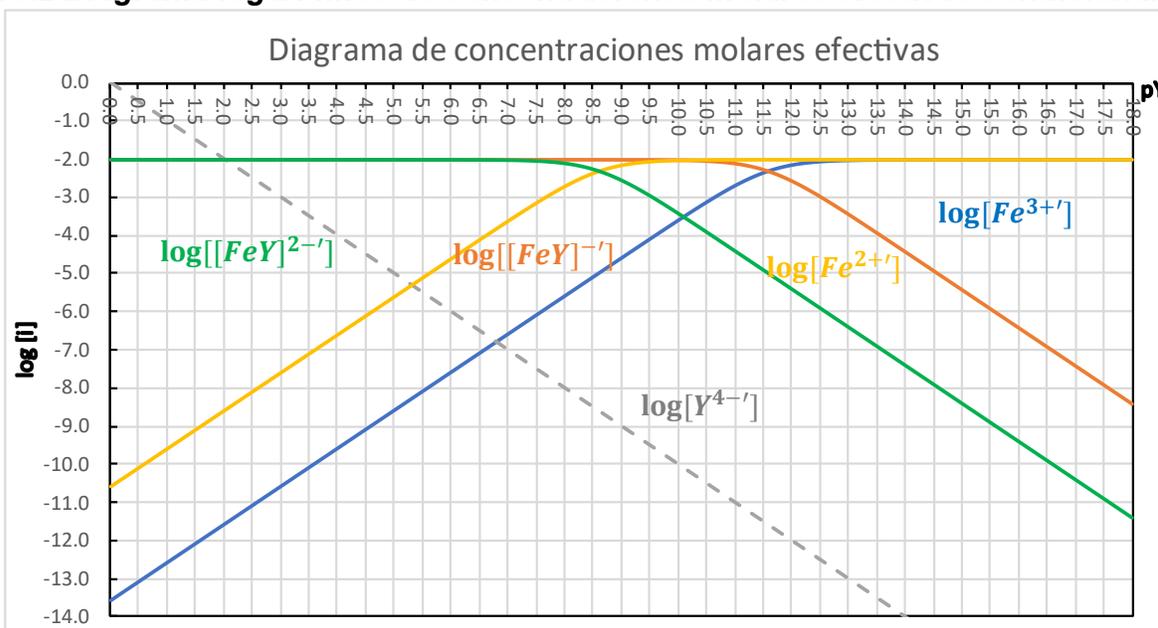


Figura 45.- Diagrama de $\log[i'] = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En este diagrama al igual que en el de fracciones molares distributivas, se observa un comportamiento parecido al observado en el caso 2, sólo que, invertido el orden de los cationes, en el cual se puede ver que tanto Fe^{3+} y Fe^{2+} se encuentran comprometidos a la



coordinación con el EDTA, a diferente valor de equivalencia, lográndose diferenciar los puntos de equivalencia

4.9.10.3 Diagrama acoplado y curva teórica de titulación. Parámetro operacional f

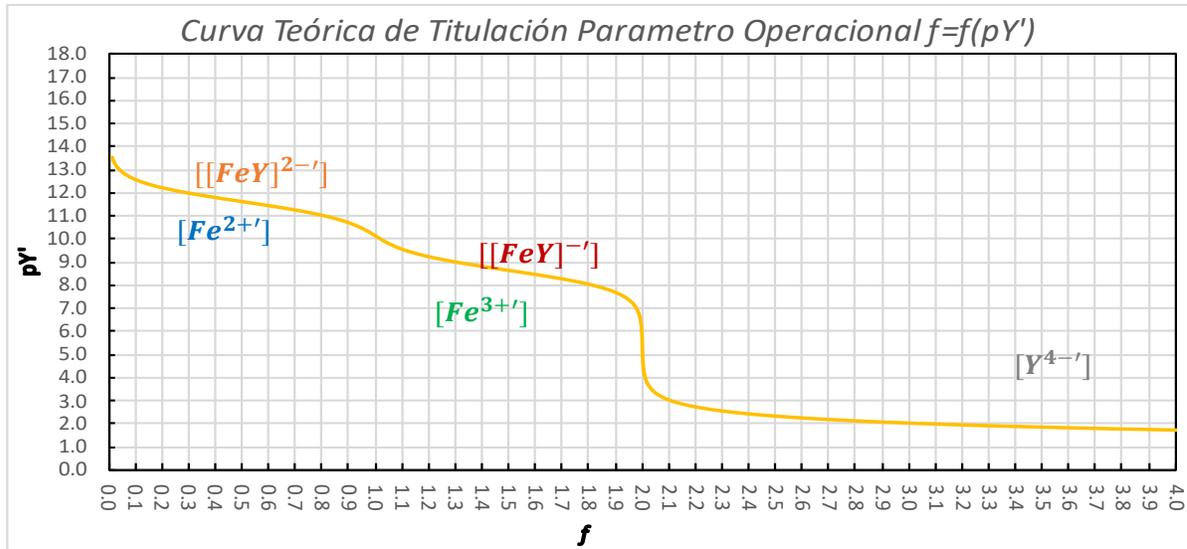


Figura 46.- Diagrama de $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

De manera análoga se traza el diagrama acoplado $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$ para poder obtener una explicación más detallada de lo que está ocurriendo en este diagrama y entender la implicación que este tiene.

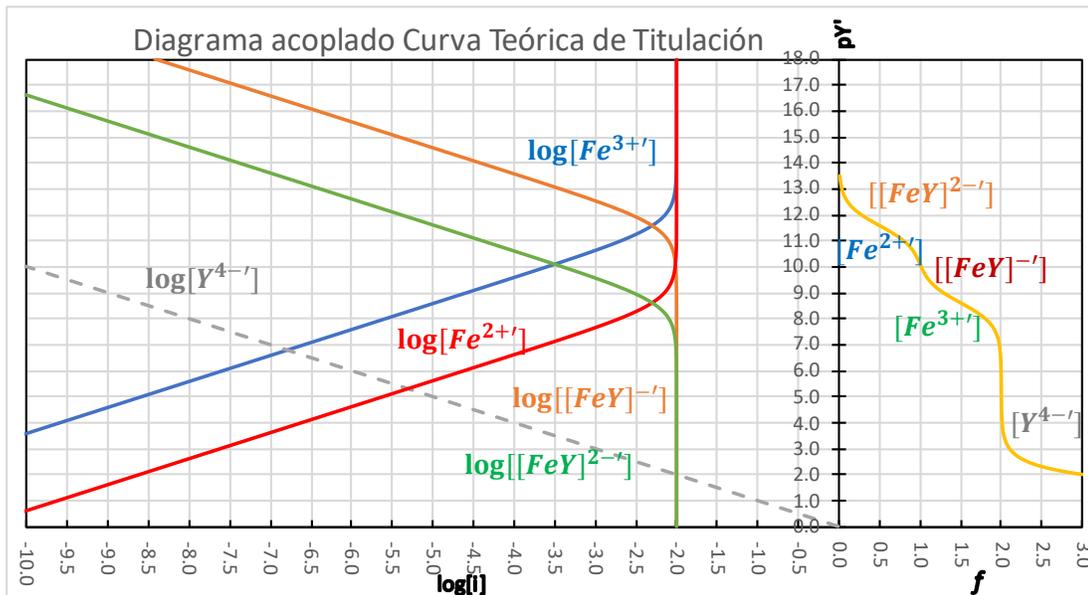


Figura 47.- Diagrama acoplado de $\log[i] = f(pY')$ y $f = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

En estos dos diagramas se confirma lo que se observa en el diagrama de fracciones molares distributivas y el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas donde efectivamente se encuentran dos punto de equivalencia un poco diferenciados, es decir,

existe la coexistencia de dos especies tanto el Fe^{3+} y el Fe^{2+} y su correspondiente coordinado con el EDTA, el primero correspondiente al Fe^{2+} el cual tiene un $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}|_{pH=9} < \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y}|_{pH=9}$ por lo que la cuantitatividad del proceso será mayor para el caso del Fe^{2+} y menor para el Fe^{3+}

4.9.10.4 Diagrama $V_{agregado}=f(pY')$ polinomio sin segmentación

Otra manera de obtener la curva teórica de titulación es mediante el uso del polinomio sin segmentación, el cual ayuda a ver como avanza la reacción con respecto al volumen agregado del titulante, en este caso del EDTA, por lo que con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® se procede a trazar dicho diagrama.

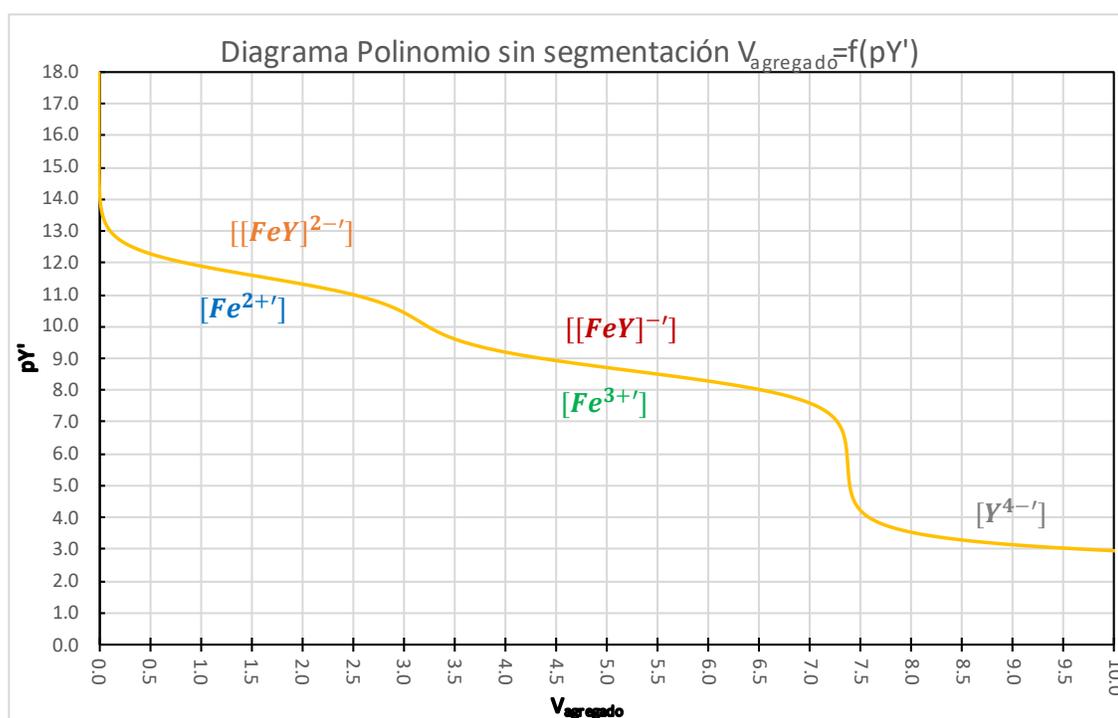


Figura 48.- Diagrama de $v = f(pY')$, para el polisistema $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Y^{4-}$ a un pH de amortiguamiento de 9, con un $pY' = 2$ y un $pM' = 2$.

Como se observa en el diagrama anterior, se tiene un comportamiento muy similar a lo observado en la curva teórica del parámetro adimensional de operación analítica, dos puntos de manera diferenciada esto indica que tendría una cuantitatividad mayor para el caso del Fe^{2+} y menor para el caso del Fe^{3+} .



Capítulo 5.- Problema 3-A “Calcio con Fosfatos”

Resolución de Serie 3-A. “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácidos – base – coordinación colateral.”

En esta resolución se cubren con los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química UNAM y de la licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán:

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios. 4.4. Cálculo de las constantes de equilibrio. Relación con la cuantitatividad. 4.5. Cálculos de pH: ácidos fuertes, bases fuertes, ácidos débiles, bases débiles y sus mezclas, anfolitos, buffers. 4.6. Evolución del pH en el transcurso de las reacciones ácido-base y trazo rápido de las curvas de valoración.
	5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies. 5.3. Reacciones de intercambio de ligantes o de núcleo metálico. 5.4. Equilibrios de formación y de disociación de complejos. Formación de complejos sucesivos. Constantes parciales y globales. Cálculo de estas constantes. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción. 5.5. Variación de p (partícula) en reacciones con ligantes polidentados. 5.7. Importancia analítica de los complejos en la selectividad: Enmascaramiento.
	6	Equilibrios Heterogéneos	6.1. Equilibrios que involucran más de una fase: solubilidad / precipitación, y reparto entre disolventes. Importancia de estos equilibrios como base de las técnicas de separación. 6.2. Solubilidad y precipitación. Solubilidad de compuestos iónicos y no iónicos. 6.3. Solubilidad y producto de solubilidad. Influencia de la fuerza iónica. Efecto del ion común. Precipitación controlada como método de separación. 6.4. Introducción a los sistemas líquido-líquido. Coeficiente de distribución. Influencia de la relación de fases. Cálculo de las fracciones extraída y remanente en extracciones simples y sucesivas.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.1. Efecto del pH del medio sobre la estabilidad de complejos con ligantes básicos o



		<p>con núcleo metálico ácido. Influencia del pKa y el pKc.</p> <p>2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación.</p> <p>2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.</p> <p>2.7. Variación de la fuerza de ácidos y bases provocada por reacciones simultáneas de complejación. Constante aparente de acidez.</p>
	5	<p>Solubilidad y Precipitación; Influencia del Medio de Reacción.</p> <p>5.2. Predicción de formación de precipitados, inicio y fin de precipitación, cuantitatividad de precipitación, efecto de un exceso de reactivo.</p> <p>5.3. Precipitaciones sucesivas a concentración de reactivo precipitante controlada. Diseño de separaciones simples. Desplazamiento del equilibrio de solubilidad por un equilibrio simultáneo ácido-base o de complejación.</p> <p>5.4. Equilibrio aparente de solubilidad y expresión de la solubilidad en función del pH para compuestos no iónicos con propiedades ácido-base.</p> <p>5.5. Equilibrio de solubilidad aparente y producto de solubilidad aparente para sales poco solubles.</p> <p>5.6. Diagramas $\log s=f(\text{pH})$ y $\log s=f(\text{pX})$ para sales poco solubles. Zonas de existencia de los precipitados y de los iones.</p> <p>5.7. Separaciones por precipitación o por redisolución selectiva a pH o pX controlado. Predicción de condiciones para separaciones simples.</p>
	1	<p>Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.</p> <p>1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal.</p> <p>1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos</p> <p>1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$.</p> <p>1.8. Equilibrios de oxidorreducción y reacciones parásitas: Potencial redox condicional – Dismutación -Aplicaciones</p>
Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM	2	<p>Aplicaciones Analíticas de las Reacciones de Precipitación.</p> <p>2.1. Producto de solubilidad condicional: Cálculo y gráfica $\text{pKps}' = f(\text{pH})$.</p> <p>2.2. Producto iónico condicional - Predicción de la precipitación.</p> <p>2.3. Solubilidad condicional: Cálculo y gráfica $\log S' = f(\text{pH})$ – Efecto de ion común.</p> <p>2.4. Precipitación y solubilidad de los hidróxidos metálicos.</p> <p>2.5. Precipitación en condiciones controladas mediante ajuste del pH, de la concentración de reactivo precipitante y de reactivos auxiliares. - Cuantitatividad de la precipitación.</p> <p>2.6. Principio de las separaciones por precipitación en medio controlado - selectividad de reactivos precipitantes usuales - incremento de la selectividad mediante el control del medio reaccional - aplicaciones.</p>
	1	<p>Equilibrio en Acido Base.</p> <p>1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bionador de protones.</p> <p>1.11 Zonas de predominio.</p>
Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	2	<p>Equilibrio Químico en Complejos.</p> <p>2.3 Escala de pX, predicción de reacciones.</p> <p>2.4 Estabilidad de donadores y receptores.</p> <p>2.5 Cálculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación.</p> <p>2.6. Cálculo de pX, y concentraciones al equilibrio, en donadores, receptores y mezclas.</p>



			<p>2.7. Soluciones amortiguadoras</p> <p>2.8. Polidonadores, polirreceptores y anfolitos.</p> <p>2.8.1 Calculo de la constante de dismutación de un anfolito. (KD)</p> <p>2.9 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de partículas.</p> <p>2.10 Zonas de predominio.</p>
		3	<p>Equilibrio Químico en Solubilidad y Precipitación.</p> <p>3.1 Definiciones: Solubilidad iónica y solubilidad molecular.</p> <p>3.2 Constante del producto de solubilidad termodinámica.</p> <p>3.3 Relación entre solubilidad y la constante del producto de solubilidad.</p> <p>3.4 Aplicaciones prácticas de la solubilidad.</p> <p>3.4.1 Al inicio de la precipitación.</p> <p>3.4.2 Al final de la precipitación (considerando margen de error).</p> <p>3.4.3 En el punto estequiométrico.</p> <p>3.5 Solubilidad en presencia de un ión común y de un ión no común</p> <p>3.6 Precipitación de sales, condiciones de precipitación.</p> <p>3.7 Producto iónico, fuerza iónica y coeficiente de actividad.</p>
Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1518, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM		3	<p>Valoraciones Representadas por una Ecuación Química.</p> <p>3.1 Valoraciones de Precipitación.</p> <p>3.1.1 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM).</p> <p>3.2 Valoraciones Ácido – Base.</p> <p>3.2.1 Valoración de un Ácido monoprótico según su estabilidad.</p> <p>3.2.2 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM).</p> <p>3.2.3 Curvas de Valoración Seguidas por pH-metría.</p> <p>3.2.4 Indicadores Químicos.</p> <p>3.3 Valoración de un Ion Metálico por un Ligando (o Agente Complejante).</p> <p>3.3.1 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM).</p>
		1	<p>Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.</p> <p>1.1 Especies y equilibrios generalizados.</p> <p>1.2 Constantes condicionales a primer orden.</p> <p>1.3 Equilibrios químicos representativos.</p> <p>1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales.</p>
Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM		2	<p>Equilibrio Químico en Solubilidad y Precipitación Bajo Amortiguamiento.</p> <p>2.1 Especies y equilibrios generalizados en solubilidad y precipitación.</p> <p>2.2 Constantes condicionales de solubilidad de especies generalizadas.</p> <p>2.3 Diagramas de Existencia Predominio. (solubilidad bicondicional)</p> <p>2.4 Predicción de precipitación.</p> <p>2.6 Especies y equilibrios generalizados de solubilidad a segundo orden. (solubilidad bicondicional)</p> <p>2.7 Diagramas de Fases Condensadas.</p> <p>2.8 Predicción de precipitación bajo doble amortiguamiento.</p> <p>2.9 Enmascaramiento.</p>
Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1425, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM		3	<p>Reacciones de Formación de Complejos Entre Iones Metálicos y Ligandos</p> <p>3.2. Formación de complejos del tipo ML</p> <p>3.2.1. Formación de complejos con el EDTA a un valor fijo de pH.</p> <p>3.2.1.1. Diagramas de distribución de especies en función de pL</p> <p>3.2.1.2. Técnicas para seguir las valoraciones químicas: espectrofotometría y potenciometría</p> <p>3.2.2. Formación de complejos del tipo ML2</p> <p>3.2.2.1. Reacciones sucesivas</p> <p>3.2.2.2. Reacciones simultáneas</p> <p>3.3. Diagramas de distribución y formación de complejos del tipo MLn</p>



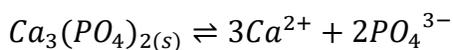
Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1523, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

2	Reacciones Entre Un Ion Metálico Y [OH ⁻]	<p>2.1. Solubilidad Iónica</p> <p>2.1.1. Equilibrio de Solubilidad</p> <p>2.1.2. Constante de Solubilidad</p> <p>2.1.3. Cálculo de Solubilidad</p> <p>2.1.5. Equilibrio de precipitación y predicción</p> <p>2.1.6. Cálculos de cantidades al equilibrio</p> <p>2.2. Formación de hidroxocomplejos</p> <p>2.2.1. Aplicación de la metodología desarrollada en los sistemas ácido base para la resolución de estos sistemas</p> <p>2.2.2. Curvas de valoración</p> <p>2.2.3. Diagramas de distribución de especies en función del pH.</p> <p>2.3. Formación de precipitados</p> <p>2.3.1. Equilibrio de solubilidad iónica</p> <p>2.4.1. Diagrama logarítmico de la solubilidad en función del pH</p> <p>2.4.1.1. pH de inicio de precipitación</p> <p>2.4.1.2. pH de máxima precipitación</p> <p>2.4.1.3. pH de redisolución</p>
1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	<p>1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL.</p> <p>1.2.1. Definición del sistema</p> <p>1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier</p> <p>1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas</p> <p>1.2.4. Método general de cálculo</p> <p>1.3.1. Simplificación del método general de cálculo</p> <p>1.3.2. Especie química generalizada (LI)</p> <p>1.3.3. Constante de acidez condicional</p>
2	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base, Precipitación y Formación de Complejos	<p>2.2.1. Reacciones simultáneas de formación de hidroxocomplejos y precipitados</p> <p>2.2.2. Elaboración del diagrama de distribución de especies y diagrama de la solubilidad (forma logarítmica) en función de pH</p> <p>2.3.1. Definición del sistema</p> <p>2.3.3. Definición de especies generalizadas de M y L</p> <p>2.3.4. Ecuación química generalizada de la formación del complejo bajo un amortiguamiento y a pH impuesto</p> <p>2.3.5. Diagrama de la constante condicional bajo un amortiguamiento y en función de pH</p> <p>2.3.6. Valor de la constante condicional bajo un amortiguamiento y a pH impuesto</p> <p>2.3.6.1. Curvas de valoración $pY' = f(\phi_{H_nA}^{OH})$ y hojas de cálculo</p>

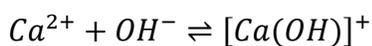


5.1 Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácidos – base – coordinación colateral.

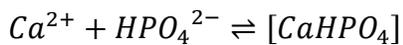
Problema: La determinación de fosfatos es esencial para evaluar la eutrofización de lagos y ríos, consecuencia de uso desmedido de fertilizantes. La concentración de fosfatos totales puede llevarse a cabo con una valoración volumétrica ácido – base en medio coordinante en medio heterogéneo, usando calcio para producir la sal insoluble de fosfato de calcio. La forma abreviada para el Polisistema ácido – base del fosfato es $PO_4^{3-}/HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-/H_3PO_4$ con $\log \beta_i^{PO_4|H} = (1)11.7; (2)18.5; (3)20.5$ como sus constantes de formación globales; todas a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.



$$pK_{ps} = \log \beta_{3,2}^{Ca^{2+}|PO_4} = 23.0$$



$$\log \beta_1^{Ca^{2+}|OH} = 1.3$$

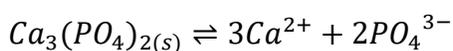


$$\log K_{f1}^{Ca^{2+}|HPO_4} = 1.7$$

Presente el diagrama $\log s' = f(pH)$ para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_3PO_4)^{(3-i)}$ considerando que $C_{H_3PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y que se tiene un $pCa' = 0$. Indique sobre el diagrama la zona que corresponde al precipitado $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ y a las especies solubles.

Elabore el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas con transición de estados entre medio homogéneo y heterogéneo (por trazo rápido) para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_3PO_4)^{(3-i)}$. Omita la formación de las especies $[CaOH]^+$ y $[CaHPO_4]$ y considere que $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $pCa' = 0$. Indique el nombre del logaritmo de las especies a las que hace alusión cada línea recta.

Solución: Se pretende realizar el estudio, mediante las constantes que se plantean en la redacción del problema, con el debido tratamiento analítico se pretende llegar a la construcción en un primer momento del diagrama $\log s' = f(pH)$, considerando que se estará trabajando en medio heterogéneo, es decir que existe la presencia de una especie la cual tiene una solubilidad muy pequeña a condiciones estándar, lo cual hace que exista la presencia de un sólido en la disolución a tratar, primeramente se puede observar que la especie con la solubilidad baja, es el $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ fosfato de calcio, el cual tiene asociado un equilibrio de solubilidad.



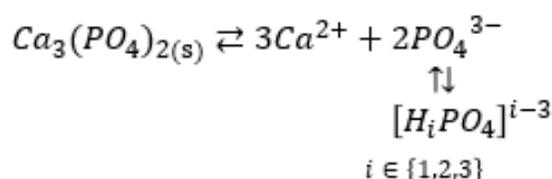
$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 10^{-pK_{ps}} = 10^{-23.0}$$

Este equilibrio es importante considerarlo durante el desarrollo, ya que nos ayudara a la deducción del polinomio. Siguiendo con la metodología seguida en los ejemplos anteriores,

se procederá a realizar la deducción del $\log s' = f(\text{pH})$ mediante la implementación de 5 pasos fundamentales, con el fin de poder obtener el polinomio que describe al equilibrio en disolución.

Paso 1.- Definición del esquema de Reacción

Como primer paso se debe de establecer la reacción o equilibrio que se tiene sujeto a estudio, se requiere realizar el estudio del comportamiento del precipitado $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, por lo que se procede a plantear el equilibrio del producto de solubilidad como reacción principal, considerando los equilibrios colaterales a los que se encuentren comprometidos las demás especies que forman parte del equilibrio principal.



Esquema 5.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio.

Una vez, establecido este, esquema de reacción se procede a visualizar que ambas especies sufren equilibrios colaterales que se encuentran reportadas en la literatura, pero solo el precipitado no presenta equilibrio reportado, ya que las reacciones en estado sólido son un poco más complejas, pero no existe reacción alguna en el medio acuoso de trabajo, salvo la disolución de una pequeña porción del precipitado.

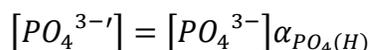
Paso 2. Definición de esquema generalizado de reacción.

Como segundo paso se procede a realizar, la presentación de las especies generalizadas, es decir aquellas que en el equilibrio principal presentan algún equilibrio colateral, y todas estas especies quedaran indicadas como condicionales, por inspección rápida se observa que solo el fosfato presenta un equilibrio colateral importante de considerar, por lo que se plantea el esquema generalizado de reacción.



Paso 3. Definición de especies generalizadas.

Una vez definido el esquema de reacción, se deberá de definir las especies generalizadas, en función de su equilibrio generalizado, es decir expresando su coeficiente alfa de especiación, el cual nos ayuda a englobar todas las formas en las que se puede presentar esta especie en función de la partícula intercambiada.



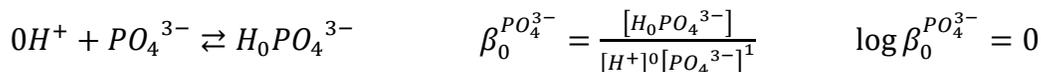


Paso 4. Definición de coeficientes alfa de especiación

En el paso anterior solo se tiene la presencia de un solo coeficiente alfa de especiación, la cual se puede plantear a partir del balance de materia del PO_4^{3-} .

$$[PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

Como se ha revisado en capítulos anteriores es posible establecer un equilibrio hipotético donde el polirreceptor intercambia n H^+ , con un $\log \beta_0$ de este proceso igual con 0.



Haciendo esta consideración, el balance de materia se sustituiría la especie $[PO_4^{3-}]$ por $[H_0PO_4^{3-}]$.

$$[PO_4^{3-}] = [H_0PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

Ahora bien, para poder encontrar las equivalencias de cada uno de los términos de este balance de masa, se utilizará la definición de las constantes globales de formación que se presentan al inicio del problema, considerando que:

$$\beta_i^{PO_4^{3-}} = \frac{[H_iPO_4^{3-i}]}{[H^+]^i [PO_4^{3-}]}$$

Despejando la especie $[H_iPO_4^{3-i}]$.

$$[H_iPO_4^{3-i}] = \beta_i^{PO_4^{3-i}} [H^+]^i [PO_4^{3-}]$$

Con lo que se obtiene una expresión que dependerá del valor de i , es decir que se tendrán tantas especies como valores de i se tiene, de igual manera, este valor se establece al inicio del problema, donde por extensión del procedimiento realizado se obtiene que $i \in \{0,1,2,3\}$, por lo que se tendrán hasta 4 valores de constantes globales de formación al igual que los 4 términos que se tiene para el balance de masa, bajo esta consideración se sustituye cada uno de los términos para obtener, el balance en términos del polirreceptor y la partícula intercambiada así como del coeficiente beta de formación.

$$[PO_4^{3-}] = \beta_0^{PO_4^{3-}} [H^+]^0 [PO_4^{3-}] + \beta_1^{PO_4^{3-}} [H^+]^1 [PO_4^{3-}] + \beta_2^{PO_4^{3-}} [H^+]^2 [PO_4^{3-}] + \beta_3^{PO_4^{3-}} [H^+]^3 [PO_4^{3-}]$$

Se puede observar que cada uno de los sumandos, consta de 3 términos, 2 de los cuales dependen del valor de i y 1 que es independiente del valor de i , este término independiente puede ser factorizado en cada uno de los sumandos para poder simplificar la expresión del balance de materia.

$$[PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}] \left[\beta_0^{PO_4^{3-}} [H^+]^0 + \beta_1^{PO_4^{3-}} [H^+]^1 + \beta_2^{PO_4^{3-}} [H^+]^2 + \beta_3^{PO_4^{3-}} [H^+]^3 \right]$$

En extensión se puede realizar una simplificación a manera de condensado de todo el sumando que va variando con respecto a i , ya que como se ha visto en los anteriores problemas todo lo que se engloba en este paréntesis es la definición del coeficiente alfa de fosfatos.

$$[PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}] \sum_{i=0}^3 \beta_i^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^i = [PO_4^{3-}] \alpha_{PO_4(H)}$$

Con lo que se tiene que el coeficiente alfa está definido como:

$$\alpha_{PO_4(H)} = \sum_{i=0}^3 \beta_i^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^i = [\beta_0^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^0 + \beta_1^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^1 + \beta_2^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^2 + \beta_3^{PO_4^{3-}|H} [H^+]^3]$$

$$\alpha_{PO_4(H)} = 10^0 [H^+]^0 + 10^{11.7} [H^+]^1 + 10^{18.5} [H^+]^2 + 10^{20.5} [H^+]^3$$

con $[H^+] = 10^{-pH}$.

$$\alpha_{PO_4(H)} = 10^0 10^{-0pH} + 10^{11.7} 10^{-pH} + 10^{18.5} 10^{-2pH} + 10^{20.5} 10^{-3pH}$$

$$\alpha_{PO_4(H)} = 1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}$$

Paso 5. Deducción del Polinomio.

Para llevar a cabo la deducción del polinomio, se recuerda la definición de K_{ps} , considerando lo establecido en la constante de equilibrio de LeChatelier, es decir el producto de las molares efectivas de cada uno de los productos elevados a su coeficiente estequiométrico, entre las molares efectivas de los reactivos, es importante resaltar que el equilibrio de solubilidad se tiene una parte heterogénea ($Ca_3(PO_4)_2$) y otra parte homogénea, la cual se encuentra en un equilibrio con su precipitado, con base en esta consideración se toma el equilibrio generalizado deducido en el paso 2, como equilibrio representativo y se expresa su constante de equilibrio o constante del producto de solubilidad.



Se puede observar que el K_{ps}' es condicional, ya que entre sus variables contiene una especie química condicional, es decir que presenta un equilibrio colateral, el cual se describió en el paso 3, por lo que se sustituye a $[PO_4^{3-}]$.

$$K_{ps}' = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}] \alpha_{PO_4(H)}^2$$

Realizando el algebra correspondiente y reacomodando términos, se puede observar que se obtiene la definición del equilibrio de solubilidad K_{ps} .

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$K_{ps}' = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 (\alpha_{PO_4(H)})^2 = K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2$$



$$[Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2$$

$$[PO_4^{3-}]^2 = \frac{K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2}{[Ca^{2+}]^3}$$

$$(s')^2 = \frac{K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2}{[Ca^{2+}]^3}$$

Aplicando logaritmos a cada lado de la expresión, se obtiene la función log s'.

$$\log(s')^2 = \log \frac{K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2}{[Ca^{2+}]^3}$$

Aplicando leyes de los exponentes $\log a^b = b \log a$, $\log a/b = \log a - \log b$ y $\log ab = \log a + \log b$.

$$2 \log s' = \log K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2 - \log [Ca^{2+}]^3$$

$$2 \log s' = \log K_{ps} + \log (\alpha_{PO_4(H)})^2 - \log [Ca^{2+}]^3$$

$$2 \log s' = \log K_{ps} + 2 \log \alpha_{PO_4(H)} - 3 \log [Ca^{2+}]$$

Con $\log [Ca^{2+}] = -pCa$.

$$2 \log s' = \log K_{ps} + 2 \log \alpha_{PO_4(H)} - 3pCa$$

Dividiendo ambos lados de la expresión entre 2 para obtener $\log s' = f(pH)$.

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{ps} + \left(\frac{1}{2}\right) 2 \log \alpha_{PO_4(H)} - \left(\frac{1}{2}\right) 3pCa$$

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{ps} + \log \alpha_{PO_4(H)} - \frac{3}{2} pCa$$

Sustituyendo el valor de α y tomando en cuenta que las condiciones de operación se están trabajando con un $pCa=0$, se obtiene finalmente el polinomio que debe de graficarse.

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{ps} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}) - \frac{3}{2}(0)$$

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{ps} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$$

Esta expresión quedo expresada en términos del log de Kps y del pH, pero en la redacción del problema no se nos proporciona el Kps si no el $\log \beta^\circ$, la cual está definida como el $-pK_{ps}$, es decir aplicando el operador $-p = \log [K_{ps}]$, se obtendrá ahora si la función $\log s' = f(pH)$, en términos de los valores que se proporcionan en el problema.

$$\log s' = -\frac{1}{2} K_{ps} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$$

Sustituyendo el valor del $-pK_{ps}=23$.

$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$$

4.1.1 Construcción del diagrama $\log s'=f(pH)$

Como primer paso, se deben de definir las zonas de predominio en las cuales se realizará la construcción del diagrama, dado que se pretende presentar una comparativa de 3 métodos para poder deducir las ecuaciones que cumplen en cada una de las zonas de predominio, a fin de poder construir por trazo rápido el diagrama solicitado.

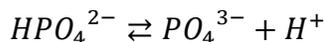
Para definir las zonas de predominio, se debe de construir en un primer momento con la información que se proporciona el DUZP de la partícula intercambiada que interviene en el equilibrio principal, dicha partícula tiene un equilibrio colateral donde existe el intercambio de hasta 3 protones con el PO_4^{3-} por lo que con la información que se presenta, de las constantes globales de formación de cada uno de los compuestos del equilibrio global, se realiza el cálculo del pK_a y posteriormente el trazo del DUZP.



$$pK_{a3} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = \log \beta_3^{PO_4|H} - \log \beta_2^{PO_4|H} = 20.5 - 18.5 = 2.0$$



$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = \log \beta_2^{PO_4|H} - \log \beta_1^{PO_4|H} = 18.5 - 11.7 = 6.8$$



$$pK_{a1} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = \log \beta_1^{PO_4|H} - \log \beta_0^{PO_4|H} = 11.7 - 0 = 11.7$$

Estas reacciones son útiles para poder representar un gráfico unidimensional que describe los intervalos de valores de pH en los que es posible encontrar a una especie química del polisistema de manera predominante, es decir que su concentración es mayor (mas no exclusiva) a la de las demás especies en las que se puede presentar el polisistema. A estas representaciones se les conoce como diagramas unidimensionales de zonas predominio, DUZP:

Para la especie H_3PO_4 se encuentra en el intervalo de $0.0 \leq pH \leq 2.0$.

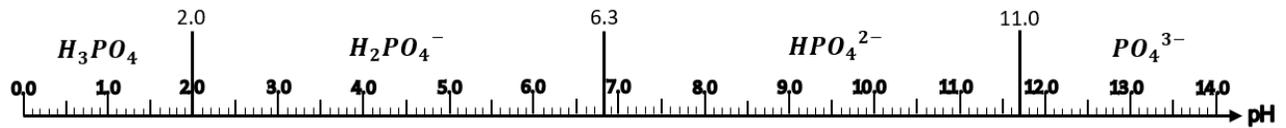
Para la especie $H_2PO_4^-$ se encuentra en el intervalo de $2.0 \leq pH \leq 6.8$.

Para la especie HPO_4^{2-} se encuentra en el intervalo de $6.8 \leq pH \leq 11.7$.

Para la especie PO_4^{3-} se encuentra en el intervalo de $pH \geq 11.7$.



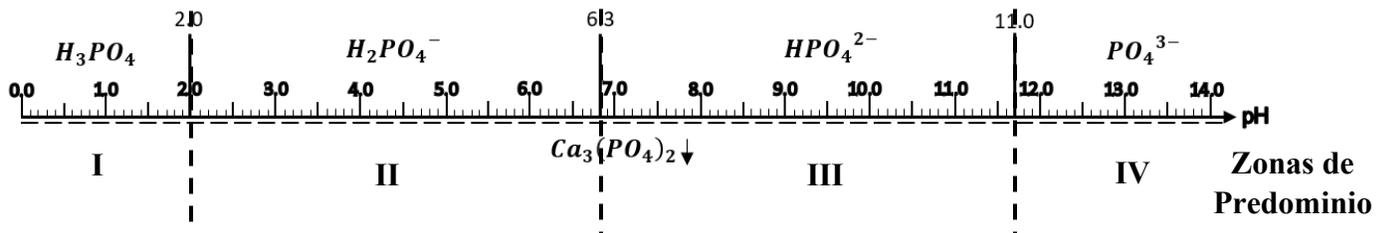
Por lo que, si se localizan las especies que se determinaron, en una escala unidimensional de pH de 0 a 14, se tendrá el DUZP correspondiente a la especiación química del Fosfato (PO_4^{3-}) en función del pH.



Una vez obtenido el DUZP o DUZP's que representen la especiación del sistema, se procede a determinar las zonas de predominio, de las cuales se determinará la ecuación representativa de cada zona, para poder realizar la construcción por trazo rápido del diagrama $\log s'=f(\text{pH})$.

5.1.2 Deducción de las zonas de predominio.

Del Diagrama de zonas de predominio que se obtuvo, se realizan cortes de especiación en cada uno de los valores de pKa, considerando que el precipitado se encuentra en un predominio de toda la escala de reacción, por lo que al agregar la información del precipitado al DUZP existirá información en medio homogéneo, para el caso de la especiación del Fosfato e información en medio Heterogéneo para el caso del fosfato de calcio, por lo que el DUZP pasara a llamarse DUPE⁸, debido a que ahora se tienen los predominios de estados (homogéneo/heterogéneo).



Una vez determinadas las zonas de predominio que se pueden destacar del DUPE, se procede a realizar la deducción de la función $\log s'=f(\text{pH})$, considerando 4 zonas de predominio dadas por la especiación química de la partícula intercambiada la cual es susceptible a equilibrios ácido-base, y como es común, trabajar en una escala de pH, dado que cuando se trabaja en sistemas ácido-base, lo convencional es siempre trabajar en escala de pH.

4.1.3 Método de recorte del polinomio.

La metodología por recorte del polinomio, es una de las más utilizadas, ya que esta nos ayuda solo a considerar, la especie predominante en la zona de predominio, por lo que la

⁸ Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados.

importancia de este método radica en identificar cual especie (que sufra algún equilibrio colateral) se encuentra en mayor predominancia, frente a las otras, en cierto intervalo de pH, considerado esto, toma como base el polinomio deducido mediante los 5 pasos anteriores, y solo se toman en cuenta los términos relacionados con las especies que predominan en cada zona, para finalmente con el tratamiento adecuado obtener la función que describe el comportamiento del $\log s'$ en ese intervalo de pH.

Zona I $0.0 \leq \text{pH} \leq 2.0$ especies que predominan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Ca}^{2+}; \text{H}_3\text{PO}_4$

$$\text{Función: } \log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$$

Como se puede observar, en la función de $\log s'$ solo la partícula intercambiada presenta especiación química, por lo que para esta metodología solo se dejara el término del $\alpha_{\text{PO}_4}(\text{H})$ que corresponda a la forma en la que se encuentra el PO_4^{3-} en el intervalo de pH en cuestión.

$$\alpha_{\text{PO}_4}(\text{H}) = 1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}$$

\uparrow
 PO_4^{3-}

\uparrow
 HPO_4^{2-}

\uparrow
 H_2PO_4^-

\uparrow
 H_3PO_4

En este intervalo, la forma de la partícula intercambiada que predomina es en forma de H_3PO_4 por lo que solo predominara el termino correspondiente a esta forma.

Recorte:

$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(10^{20.5-3\text{pH}}) = -11.5 + 20.5 - 3\text{pH} = 9 - 3\text{pH}$$

$$\log s' = 9 - 3\text{pH}$$

Zona II $2.0 \leq \text{pH} \leq 6.3$ especies que predominan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Ca}^{2+}; \text{H}_2\text{PO}_4^-$

$$\text{Función: } \log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$$

En este intervalo, la forma de la partícula intercambiada que predomina es en forma de H_2PO_4^- por lo que solo predominara el termino correspondiente a esta forma.

Recorte:

$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(10^{18.5-2\text{pH}}) = -11.5 + 18.5 - 2\text{pH} = 7 - 2\text{pH}$$

$$\log s' = 7 - 2\text{pH}$$

Zona III $6.3 \leq \text{pH} \leq 11.0$ especies que predominan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Ca}^{2+}; \text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{Función: } \log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$$

En este intervalo, la forma de la partícula intercambiada que predomina es en forma de HPO_4^{2-} por lo que solo predominara el termino correspondiente a esta forma.

Recorte:



$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(10^{11.7-pH}) = -11.5 + 11.7 - pH = 0.2 - pH$$

$$\log s' = 0.2 - pH$$

Zona IV $pH \geq 11.0$ especies que predominan $Ca_3(PO_4)_2; Ca^{2+}; HPO_4^{2-}$

Función: $\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$

En este intervalo, la forma de la partícula intercambiada que predomina es en forma de HPO_4^{2-} por lo que solo predominara el termino correspondiente a esta forma.

Recorte:

$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1) = -11.5 + 0 = -11.5$$

$$\log s' = -11.5$$

Por lo que en resumen se obtiene por el método de recorte del polinomio, lo que se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 21.- Resumen de funciones $\log s' = f(pH)$ para las zonas de predominio indicadas, por método de recorte de polinomio.

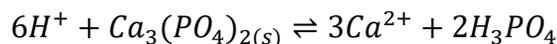
Zona de Predominio	$\log s' = f(pH)$
$0.0 \leq pH \leq 2.0$	$\log s' = 9 - 3pH$
$2.0 \leq pH \leq 6.3$	$\log s' = 7 - 2pH$
$6.3 \leq pH \leq 11.0$	$\log s' = 0.2 - pH$
$pH \geq 11.0$	$\log s' = -11.5$

4.1.4 Método de reacción representativa.

Para esta metodología, se debe de plantear la reacción principal en termino de las especies que predominan en cada intervalo de pH, posteriormente se calcula el $\log k_{reac}$ por medio de las constantes de formación global y finalmente se realiza la deducción del polinomio utilizando el principio de LeChatelier de la constante de equilibrio.

Zona I $0.0 \leq pH \leq 2.0$ especies que predominan $Ca_3(PO_4)_2; Ca^{2+}; H_3PO_4$

Reacción que acontece:



$$\log K_{reacc} = 2 \log \beta_3^{PO_4|H} - \log \beta_3^{PO_4|H} = 41 - 23 = 18$$

Con una k_{reac} definida por el principio de LeChatelier

$$K_{reacc} = \frac{[H_3PO_4]^2 [Ca^{2+}]^3}{[H^+]^6}$$

Aplicando logaritmo a cada término de la k_{reac} .

$$\log K_{reacc} = \log \frac{[H_3PO_4]^2 [Ca^{2+}]^3}{[H^+]^6} = \log [H_3PO_4]^2 [Ca^{2+}]^3 - \log [H^+]^6$$

$$\log K_{reacc} = \log [H_3PO_4]^2 + \log [Ca^{2+}]^3 - \log [H^+]^6$$

Considerando el operador $p=-\log[a]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log[H_3PO_4] + 3 \log[Ca^{2+}] + 6pH$$

En el planteamiento del problema, se menciona que las condiciones de operación son con un $pCa=0$, y bajo esta misma lógica se deduce que $pCa=-\log[Ca^{2+}]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log[H_3PO_4] - 3pCa + 6pH$$

Sustituyendo numéricamente los valores que se conocen y despejando $\log s'$.

$$18 = 2 \log s' - 3(0) + 6pH = 2 \log s' + 6pH$$

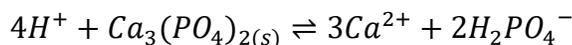
$$2 \log s' + 6pH = 18$$

$$2 \log s' = 18 - 6pH$$

$$\log s' = \frac{18 - 6pH}{2} = 9 - 3pH$$

Zona II $2.0 \leq pH \leq 6.3$ especies que predominan $Ca_3(PO_4)_2; Ca^{2+}; H_2PO_4^-$

Reacción que acontece:



$$\log K_{reacc} = 2 \log \beta_2^{PO_4|H} - \log \beta_3^{PO_4|H} = 37 - 23 = 14$$

Con una K_{reac} definida por el principio de LeChatelier

$$K_{reacc} = \frac{[H_2PO_4^-]^2 [Ca^{2+}]^3}{[H^+]^4}$$

Aplicando logaritmo a cada término de la K_{reac} .

$$\log K_{reacc} = \log \frac{[H_2PO_4^-]^2 [Ca^{2+}]^3}{[H^+]^4} = \log[H_2PO_4^-]^2 [Ca^{2+}]^3 - \log[H^+]^4$$

$$\log K_{reacc} = \log[H_2PO_4^-]^2 + \log[Ca^{2+}]^3 - \log[H^+]^4$$

Considerando el operador $p=-\log[a]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log[H_2PO_4^-] + 3 \log[Ca^{2+}] + 4pH$$

En el planteamiento del problema, se menciona que las condiciones de operación son con un $pCa=0$, y bajo esta misma lógica se deduce que $pCa=-\log[Ca^{2+}]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log[H_2PO_4^-] - 3pCa + 4pH$$

Sustituyendo numéricamente los valores que se conocen y despejando $\log s'$.

$$14 = 2 \log s' - 3(0) + 4pH = 2 \log s' + 4pH$$

$$2 \log s' + 4pH = 14$$

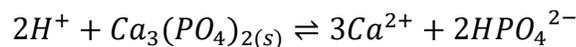
$$2 \log s' = 14 - 4pH$$

$$\log s' = \frac{14 - 4pH}{2} = 7 - 2pH$$



Zona III $6.3 \leq \text{pH} \leq 11.0$ especies que predominan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Ca}^{2+}; \text{HPO}_4^{2-}$

Reacción que acontece:



$$\log K_{reacc} = 2 \log \beta_1^{PO_4|H} - \log \beta_3^{PO_4|H} = 23.4 - 23 = 0.4$$

Con una K_{reac} definida por el principio de LeChatelier

$$K_{reacc} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4}$$

Aplicando logaritmo a cada término de la K_{reac} .

$$\log K_{reacc} = \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^4} = \log [\text{HPO}_4^{2-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3 - \log [\text{H}^+]^4$$

$$\log K_{reacc} = \log [\text{HPO}_4^{2-}]^2 + \log [\text{Ca}^{2+}]^3 - \log [\text{H}^+]^4$$

Considerando el operador $p = -\log[a]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \log [\text{Ca}^{2+}] + 2pH$$

En el planteamiento del problema, se menciona que las condiciones de operación son con un $pCa=0$, y bajo esta misma lógica se deduce que $pCa = -\log[\text{Ca}^{2+}]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log [\text{HPO}_4^{2-}] - 3pCa + 2pH$$

Sustituyendo numéricamente los valores que se conocen y despejando $\log s'$.

$$0.4 = 2 \log s' - 3(0) + 2pH = 2 \log s' + 2pH$$

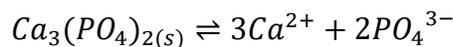
$$2 \log s' + 2pH = 0.4$$

$$2 \log s' = 0.4 - 2pH$$

$$\log s' = \frac{0.4 - 2pH}{2} = 0.2 - pH$$

Zona IV $\text{pH} \geq 11.0$ especies que predominan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Ca}^{2+}; \text{PO}_4^{3-}$

Reacción que acontece:



$$\log K_{reacc} = 2 \log \beta_0^{PO_4|H} - \log \beta_3^{PO_4|H} = 0 - 23 = -23$$

Con una K_{reac} definida por el principio de LeChatelier

$$K_{reacc} = [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3$$

Aplicando logaritmo a cada término de la K_{reac} .

$$\log K_{reacc} = \log [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3 = \log [\text{PO}_4^{3-}]^2 [\text{Ca}^{2+}]^3 = \log [\text{PO}_4^{3-}]^2 + \log [\text{Ca}^{2+}]^3 - \log [\text{H}^+]^2$$

$$\log K_{reacc} = 2 \log [\text{PO}_4^{3-}] + 3 \log [\text{Ca}^{2+}]$$

En el planteamiento del problema, se menciona que las condiciones de operación son con un $pCa=0$, y bajo esta misma lógica se deduce que $pCa=-\log[Ca^{2+}]$.

$$\log K_{reacc} = 2 \log[HPO_4^{2-}] - 3pCa$$

Sustituyendo numéricamente los valores que se conocen y despejando $\log s'$.

$$-23 = 2 \log s' - 3(0) + 2pH = 2 \log s'$$

$$2 \log s' = -23$$

$$\log s' = \frac{-23}{2} = -11.5$$

Por lo que en resumen se obtiene por el método de reacción representativa., lo que se presenta a continuación.

Tabla 22.- Resumen de funciones $\log s' = f(pH)$ para las zonas de predominio indicadas, por método de reacción representativa.

Zona de Predominio	$\log s' = f(pH)$
$0.0 \leq pH \leq 2.0$	$\log s' = 9 - 3pH$
$2.0 \leq pH \leq 6.3$	$\log s' = 7 - 2pH$
$6.3 \leq pH \leq 11.0$	$\log s' = 0.2 - pH$
$pH \geq 11.0$	$\log s' = -11.5$

De estas dos metodologías se puede concluir, con que ambas metodologías llegan a la misma función deducción de $\log s'=f(pH)$ para cada zona de predominio obtenida a partir del DUPE, pero se puede observar que la metodología de recorte del polinomio por zonas de predominio requiere de la deducción previa del polinomio completo $\log s'=f(pH)$ que describe el polisistema en todo el intervalo de pH, lo que hace que sea un poco más larga la deducción, en cambio por reacción representativa se puede obtener la deducción de la función $\log s'=f(pH)$ para cada una de las zonas de predominio, sin realizar la deducción previa del polinomio que describe todo el polisistema, a pesar de que es un poco más de consideraciones matemáticas, resulta más rápido este método para realizar la simple construcción del diagrama sin tener que pasar por los 5 pasos que tienen el fin de deducir el polinomio que describe a todo el polisistema, debido a esta gran versatilidad es ampliamente recomendado para la construcción por trazo rápido del diagrama $\log s'=f(pH)$.

Como siguiente punto y utilizando una hoja de cálculo de Excel® se presenta a continuación el diagrama $\log s'=f(pH)$, en una escala de 0 a 14 pH, con su respectiva especiación química con base a lo establecido en el problema principal.

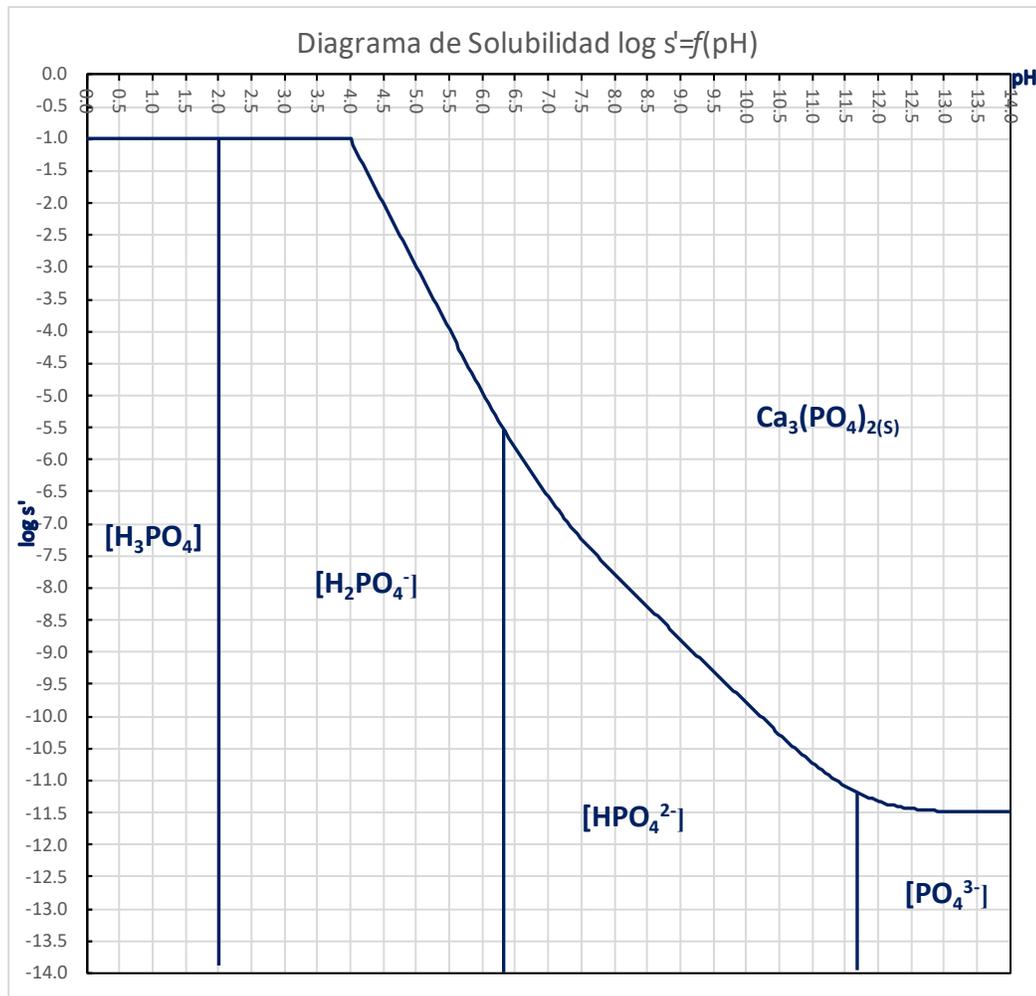


Figura 49.- diagrama de $\log s'$ en función del pH, para el polisistema $\text{Ca}^{2+}|\text{PO}_4^{3-}$, considerando que su respectiva función molar distributiva

5.2 Parte 2.- Diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ con transición de estados Homogéneo-Heterogéneo.

5.2.1 Planteamiento del problema:

Elaborare el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas con transición de estados entre medio homo y heterogéneo (por trazo rápido) para el sistema $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})/(\text{H}_i\text{PO}_4)^{(3-i)}$. Omite la formación de las especies $[\text{CaOH}]^+$ y $[\text{CaHPO}_4]$ y considere que $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $pCa' = 0$. Indique el nombre del logaritmo de las especies a las que hace alusión cada línea recta.

5.2.3 Solución:

Para poder realizar este diagrama se requiere definir los coeficientes de especiación tanto en medio homogéneo y sus homologas pero en medio heterogéneo, por lo que se procederá a realizar dicha definición en 2 partes, una para la parte homogénea y otra para la parte heterogénea, a fin de que cuando se definan las funciones $\log[i]$, tendrán que delimitarse dichas funciones ya que estas describirán la parte homogénea antes del pH de precipitación

y posterior a este valor se describirá la parte heterogénea ya que a partir de este valor de pH, se encuentra bajo las condiciones operativas al precipitado presente en la disolución.

5.2.4 Construcción del diagrama $\log [i]=f(\text{pH})$ parte homogénea.

En esta parte, prácticamente se requiere realizar los coeficientes de especiación en medio homogéneo de la partícula intercambiada en este caso el PO_4^{3-} sin considerar la presencia del precipitado, por lo que para resolver este problema se debe de tomar en cuenta la definición del coeficiente ϕ de especiación de la i -ésima especie en función del coeficiente α de especiación.

$$\phi_0 = \frac{1}{\alpha_{\text{PO}_4(\text{H})}} = \frac{1}{\sum_{i=0}^3 \beta_i^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^i}$$

☹ Por lo que el coeficiente que corresponderá al polirreceptor PO_4^{3-} .

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

Para definir los coeficiente ϕ de especiación de los anfolitos se debe de recordar la expresión general.

$$\phi_i = \phi_0 \beta_i^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^i$$

☹ Utilizando este expresión, se tiene para el primer anfolito HPO_4^{2-} .

$$\phi_1 = \phi_0 \beta_1^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^1 = \frac{\beta_1^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^1}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

$$\phi_1 = \frac{10^{11.7} 10^{-\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

$$\phi_1 = \frac{10^{11.7-\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

☹ Para el segundo anfolito H_2PO_4^-

$$\phi_2 = \phi_0 \beta_2^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^2 = \frac{\beta_2^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^2}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

$$\phi_2 = \frac{10^{18.5} 10^{-2\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

$$\phi_2 = \frac{10^{18.5-2\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

☹ Finalmente, para el Polidonador.

$$\phi_3 = \phi_0 \beta_3^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^3 = \frac{\beta_3^{\text{PO}_4|\text{H}} [\text{H}^+]^3}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$

$$\phi_3 = \frac{10^{20.5} 10^{-3\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$$



En resumen, para la parte homogénea se obtiene:

Tabla 23.- Resumen de funciones $\phi = f(\text{pH})$ para cada especie del polisistema $\text{PO}_4^{3-} - \text{H}^+$

Especie	Función $\phi=f(\text{pH})$
PO_4^{3-}	$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$
HPO_4^{2-}	$\phi_1 = \frac{10^{11.7-\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$
H_2PO_4^-	$\phi_2 = \frac{10^{18.5-2\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$
H_3PO_4	$\phi_3 = \frac{10^{20.5-3\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}$

De manera adicional, al tener estas funciones y como se realizó en los problemas pasados, se presenta el diagrama $\phi=f(\text{pH})$ en medio homogéneo, solo de manera representativa.

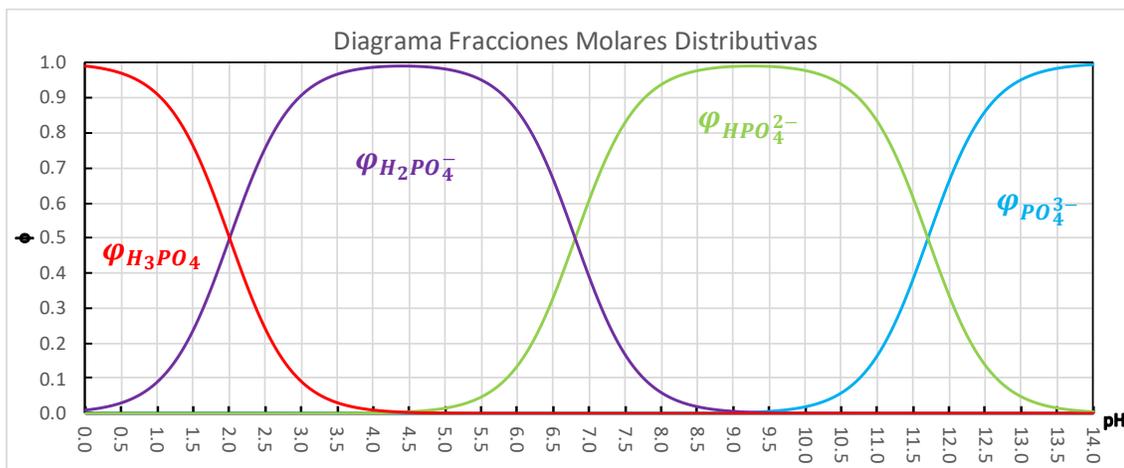


Figura 50.- Diagrama de función molar distributiva en función del pH, para el polisistema $\text{PO}_4^{3-}|\text{H}^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva

Para el trazo del diagrama de $\log[i]=f(\text{pH})$, basta tener en cuenta, que el logaritmo de la *i*-ésima especie, del polisistema se define como el log de su fracción molar distributiva correspondiente a ese anfolito más el logaritmo del C_0 , es decir:

$$\log[i] = \log(\phi_i) + \log C_0$$

☹ Para el caso del polirreceptor.

$$\log[\text{PO}_4^{3-}] = \log(\phi_0) + \log C_0 = \log\left(\frac{1}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}\right) + \log C_0$$

☹ Para el primer anfolito.

$$\log[\text{HPO}_4^{2-}] = \log(\phi_1) + \log C_0 = \log\left(\frac{10^{11.7-\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}\right) + \log C_0$$

☹ Para el segundo anfolito.

$$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \log(\phi_2) + \log C_0 = \log\left(\frac{10^{18.5-2\text{pH}}}{1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}}\right) + \log C_0$$

☹ Para el Polidonador.

$$\log[H_3PO_4] = \log(\phi_2) + \log C_0 = \log\left(\frac{10^{20.5-3pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}\right) + \log C_0$$

Por lo que, en resumen, se obtiene la función del logaritmo de la molar efectiva de la i-ésima especie en función del pH

Tabla 24.- Resumen de funciones $\log[i] = f(pH)$ para cada especie del polisistema $PO_4^{3-} - H^+$

Especie	Función $\log [i]=f(pH)$
PO_4^{3-}	$\log[PO_4^{3-}] = \log\left(\frac{1}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}\right) + \log C_0$
HPO_4^{2-}	$\log[HPO_4^{2-}] = \log\left(\frac{10^{11.7-pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}\right) + \log C_0$
$H_2PO_4^-$	$\log[H_2PO_4^-] = \log\left(\frac{10^{18.5-2pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}\right) + \log C_0$
H_3PO_4	$\log[H_3PO_4] = \log\left(\frac{10^{20.5-3pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}\right) + \log C_0$

Con estas expresiones se puede realizar el diagrama $\log [i]= f(pH)$, en medio homogéneo, a fin de tener una buena comparación para cuando se realice el trazo del diagrama con transición de estados.

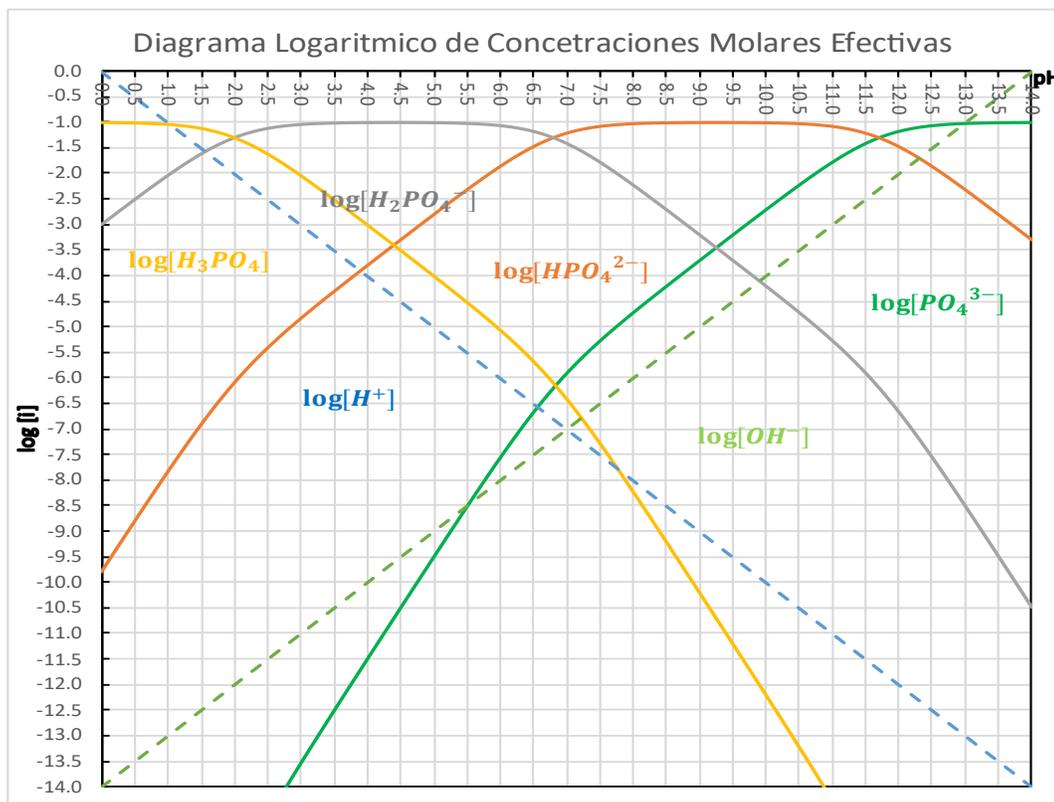


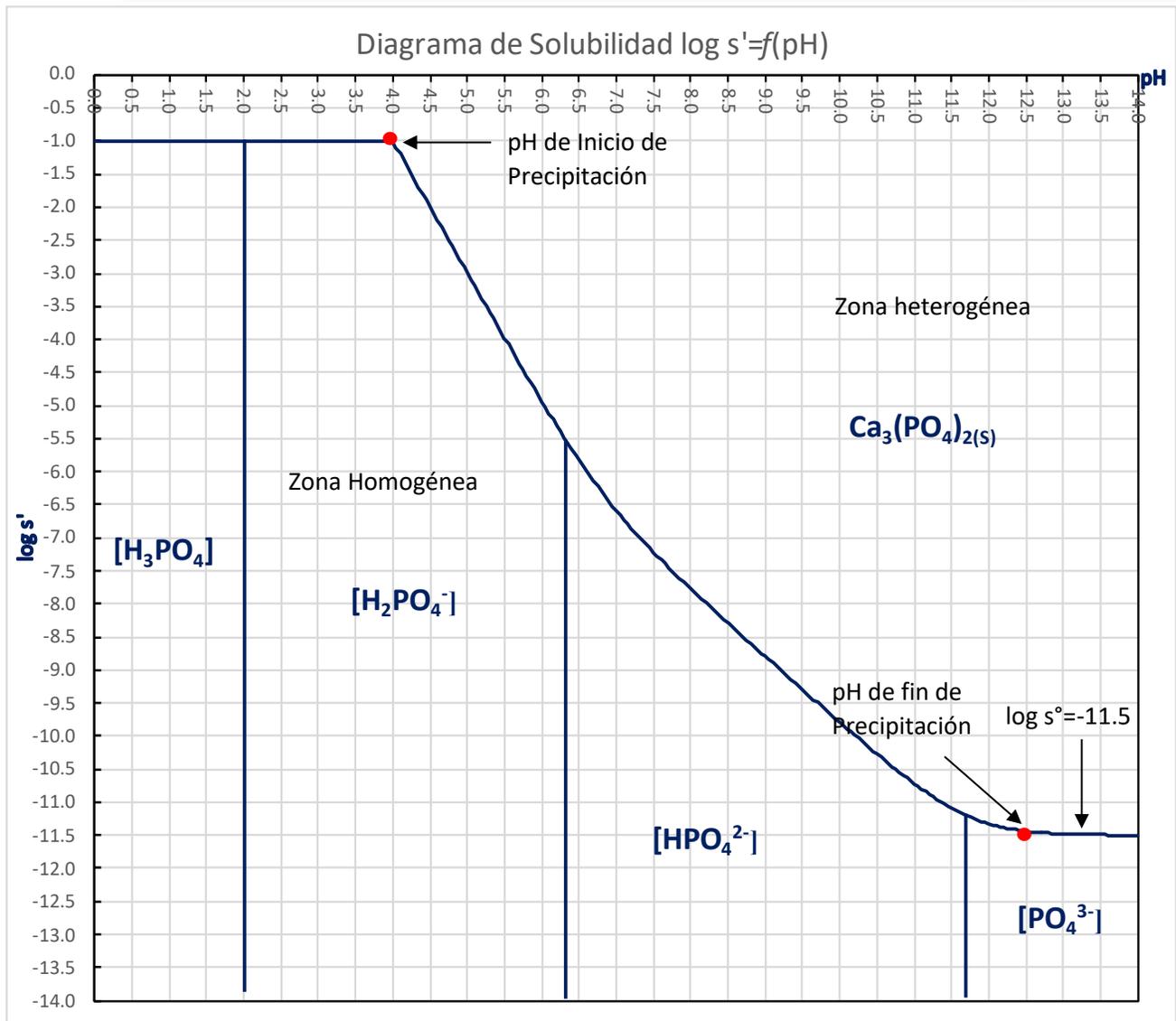
Figura 51.- diagrama de logaritmo de la molar distributiva en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-}|H^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva



5.2.5 Construcción del diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ parte heterogénea.

Para poder realizar la descripción de la parte heterogénea del polisistema, se debe de aludir a una propiedad característica del mismo, en este caso se habla de la solubilidad intrínseca, la cual se puede definir en términos del equilibrio que existe entre el precipitado sólido y su especie soluble, gráficamente en el diagrama $\log s'=f(\text{pH})$, es el valor de la zona de predominio donde se tiene una pendiente igual con 0, es decir donde el intercambio de la donador-receptor sea tal que se forme en condiciones estequiométricas el precipitado, de igual manera se debe de considerar de este mismo diagrama 2 puntos importantes, a la concentración que se tiene establecida del receptor de la partícula intercambiada, el pH de inicio de precipitación, que es el pH en el cual se comienza a tener presencia del precipitado, el pH de fin de precipitación, que es el pH donde se encuentra la mayor cantidad del precipitado que se puede tener dentro del polisistema de acuerdo a la reacción de precipitación del equilibrio principal y la limitante del C_0 del polirreceptor, posteriormente se tiene otro pH llamado el pH de inicio de resolubilización, en el cual se comienza a tener una solubilización de la fracción heterogénea, para llegar a un punto llamado el pH de fin de resolubilización, donde ya el polisistema se describe nuevamente como homogéneo, al no existir el precipitado en la disolución.

Bajo este análisis, se procede en un primer paso a realizar la determinación del valor de la solubilidad intrínseca, la cual se puede determinar de manera gráfica, como de manera algebraica, por facilidad de la determinación, se realizó de manera gráfica, por lo cual de la figura 49, se toma el valor en el cual el diagrama tenga pendiente 0 pero se encuentre después del pH de inicio de precipitación.



Con lo que se obtiene un valor del log de la solubilidad intrínseca de:

$$\log s^\circ = -11.5$$

Despejando a s° para obtener solo el valor de interés, se obtiene.

$$s^\circ = 10^{-11.5}$$

Es importante resaltar que en diagrama del polisistema sujeto a estudio, solo se encuentran el pH de inicio de precipitación ($\text{pH}=4.0$) y el pH de fin de precipitación ($\text{pH}=12.5$), pero en las condiciones en las que se está trabajando no existe la presencia del punto de pH de inicio de resolubilización ni el pH de fin de resolubilización, los cuales en otros polisistema donde se estudia la solubilidad se encuentran presente, aunque en este caso en particular no se encuentra disponible.



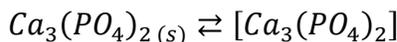
De manera análoga se puede realizar la determinación de la $\log s^\circ$ de manera algebraica como se muestra a continuación.

$$2 \log s^\circ = \log \beta_0^{PO_4|H} - \log \beta_{3,2}^{Ca|PO_4} = 0.0 - 23.0 = -23.0$$

$$\log s^\circ = \frac{23.0}{2} = -11.5$$

$$s^\circ = 10^{-11.5}$$

Una vez establecida la solubilidad intrínseca, se establece la reacción general para este equilibrio.



De acuerdo con el equilibrio principal se sabe que por influencia del pH solo la partícula intercambiada es la que sufre el equilibrio colateral (PO_4^{3-}), por lo que, con ayuda de la figura 1, se localiza la forma en la que se encuentra esta partícula intercambiada, para el intervalo donde se encuentra la solubilidad intrínseca s° , la partícula intercambiada se encuentra como fosfato libre en dicho intervalo, por lo que nuestra fracción molar distributiva en medio heterogéneo quedara definida como:

$$\phi_i^\circ = \frac{S_0 [H^+]^i \beta_i^{PO_4|H}}{\beta_0^{PO_4|H} [H^+]^i C_0}$$

Donde i toma los valores desde 0 hasta 3, por lo que sustituyendo estos valores se obtiene:

$$\phi_0^\circ = \frac{S_0 [H^+]^0 \beta_0^{PO_4|H}}{\beta_0^{PO_4|H} [H^+]^0 C_0} = \frac{S_0}{C_0}$$

$$\phi_1^\circ = \frac{S_0 [H^+]^1 \beta_1^{PO_4|H}}{\beta_0^{PO_4|H} [H^+]^0 C_0} = \frac{S_0 [H^+]^1 \beta_1^{PO_4|H}}{C_0}$$

$$\phi_2^\circ = \frac{S_0 [H^+]^2 \beta_2^{PO_4|H}}{\beta_0^{PO_4|H} [H^+]^0 C_0} = \frac{S_0 [H^+]^2 \beta_2^{PO_4|H}}{C_0}$$

$$\phi_3^\circ = \frac{S_0 [H^+]^3 \beta_3^{PO_4|H}}{\beta_0^{PO_4|H} [H^+]^0 C_0} = \frac{S_0 [H^+]^3 \beta_3^{PO_4|H}}{C_0}$$

De la misma forma, como se realizó en el intervalo homogéneo, solo considerando que estas fracciones molares distributivas, solo son válidas a partir del pH de inicio de precipitación, es decir cuando ya se tiene la presencia del precipitado en el sistema.

En resumen, se tiene, tanto para la zona homogénea, como para la heterogénea, lo que se muestra a continuación en la tabla.

Tabla 25.- Resumen de fracciones molares distributivas, parte homogénea y heterogénea. Fracciones molares distributivas, medio homogéneo y heterogéneo.

Parte Homogénea	Parte Heterogéneo
$\phi_{PO_4} = \frac{1}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{PO_4} = \frac{S_0}{C_0}$
$\phi_{[HPO_4]} = \frac{10^{11.7-pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[HPO_4]} = \frac{S_0[H^+]\beta_1^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$
$\phi_{[H_2PO_4]} = \frac{10^{18.5-2pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[H_2PO_4]} = \frac{S_0[H^+]^2\beta_2^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$
$\phi_{[H_3PO_4]} = \frac{10^{20.5-3pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[H_3PO_4]} = \frac{S_0[H^+]^3\beta_3^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$

A partir de las fracciones molares distributivas en medio heterogéneo, se procede a calcular los logaritmos de las molares efectivas, de la misma manera que se calculan en medio homogéneo, considerando tanto la fracción molar distributiva de cada especie, así como el C_0 con el cual se está trabajando.

$$\log[i] = \log(\phi^o_i) + \log C_0$$

Aplicando esta ecuación general, para cada una de las especies involucradas, se obtendrá los logaritmos de las molares efectivas en medio heterogéneo para cada una de las especies, con las cuales se puede proceder al trazo del diagrama con transición de estados homogéneo-heterogéneo, para el polisistema en cuestión.

Tabla 26.- Resumen de funciones logaritmo de la concentración molar efectiva, parte heterogénea.

Especie	Función $\log [i]=f(pH)$
PO_4^{3-}	$\log[PO_4^{3-}] = \log\left(\frac{S_0}{C_0}\right) + \log C_0$
HPO_4^{2-}	$\log[HPO_4^{2-}] = \log\left(\frac{S_0[H^+]\beta_1^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}\right) + \log C_0$
$H_2PO_4^-$	$\log[H_2PO_4^-] = \log\left(\frac{S_0[H^+]^2\beta_2^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}\right) + \log C_0$
H_3PO_4	$\log[H_3PO_4] = \log\left(\frac{S_0[H^+]^3\beta_3^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}\right) + \log C_0$

Con todas estas ecuaciones obtenidas, en especial las que describen los logaritmos de las molares efectivas tanto en medio homogéneo como en medio heterogéneo, se procede a realizar el trazo del diagrama logarítmico con transición de estados, introduciendo las funciones en una hoja de cálculo de Excel® se obtiene dicho diagrama.

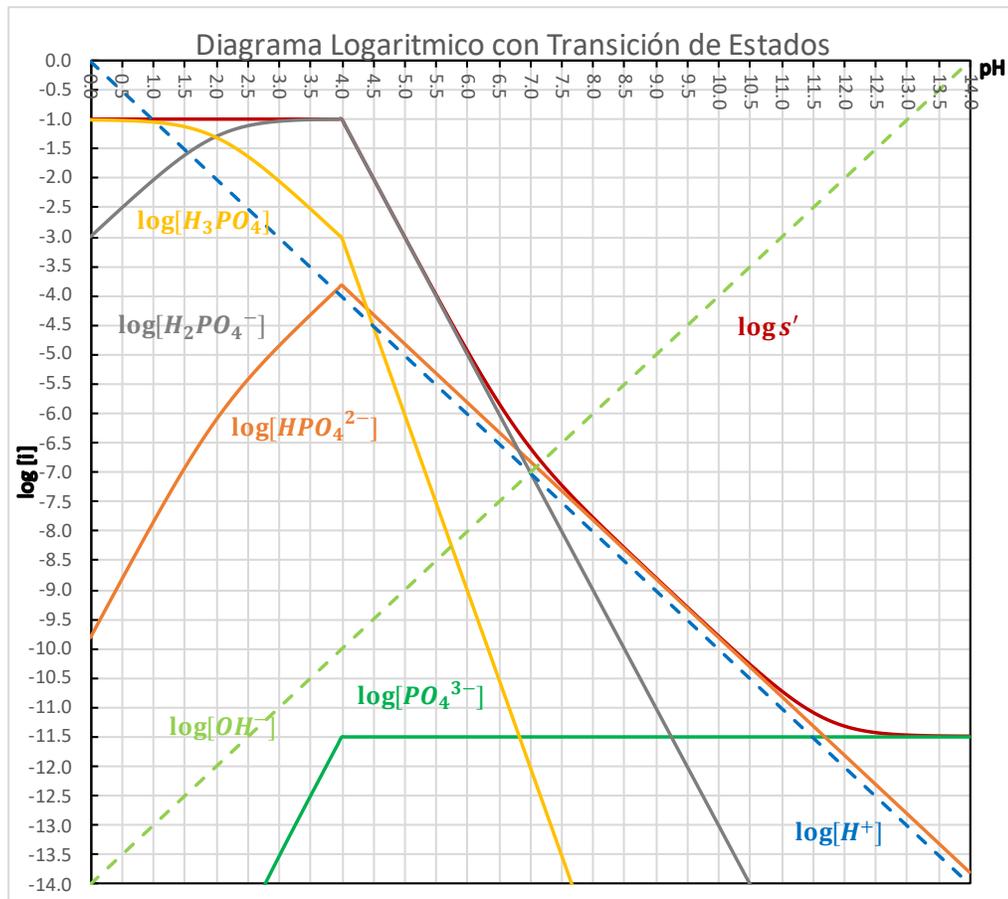


Figura 52.- diagrama de logaritmo con transición de Estados Homogéneo-heterogéneo de la molar distributiva en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-}|H^+$, considerando que su respectiva función molar distributiva

5.3 Parte 2.- Elaboración de Curva Teórica de Titulación

5.3.1 Problema 1.- Curva Teórica de titulación en Medio Homogéneo (sin presencia del precipitado)

Problema: Elabore la curva teórica de titulación de la especie NaH_2PO_4 , $F_{NaH_2PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, con adiciones de NaOH de concentración $C_{NaOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Construya la curva teórica en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{ag}/n_0$.

En un primer momento, se debe de analizar las condiciones con las que se inicia, partiendo de una disolución de NaH_2PO_4 con una concentración $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$, por lo que se procede a establecer la reacción operativa, así como el pH de la disolución.

5.3.2 Deducción de reacción operativa:

Con el fin de utilizar el diagrama de $\log[i]=f(\text{pH})$, nuestra reacción operativa, sería del tipo de dismutación donde la especie $H_2PO_4^-$ reacciona consigo mismo para poder genera tanto la especie inmediata superior (H_3PO_4) y el segundo anfótero (HPO_4^{2-}).



Por lo que el pH de equilibrio corresponderá a la intersección de

$$\log[H_3PO_4] = \log[HPO_4^{2-}]$$

Gráficamente se tiene, a partir de la figura 51, la intersección de estas dos líneas, que se marcan a fin de poder tener una primera aproximación.

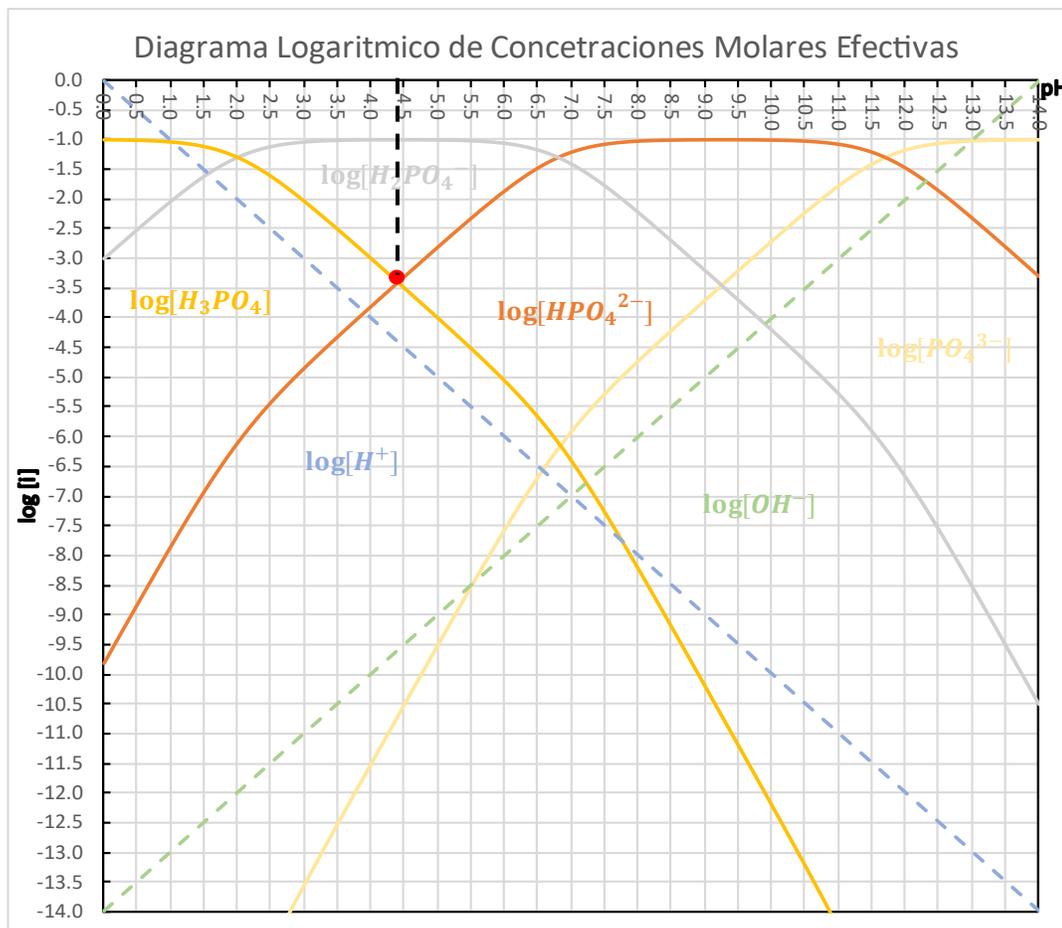
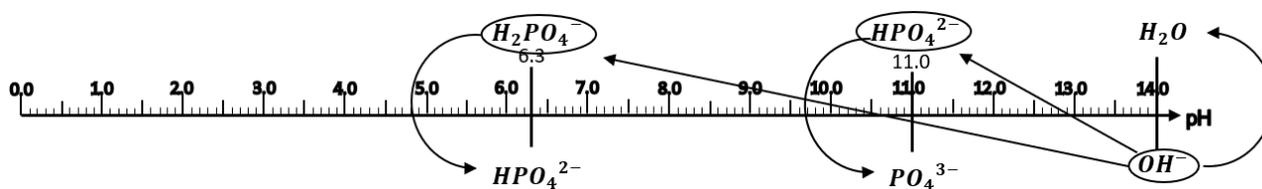


Figura 53.- Diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas, sin presencia del precipitado.

Con lo que se obtiene el pH al inicio, es decir antes de que se comience la valoración ácido base, cuando la concentración de NaOH añadido es igual a 0.

Una vez que se ha establecido el pH de inicio de la valoración, es decir el pH en la que se encuentra la disolución, se establece en una escala de reactividad las reacciones operativas que se llevarán a cabo.

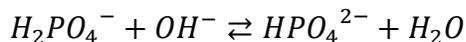
5.3.3 Construcción de escala de reactividad.





Considerando de que se parte de una sal del primer anfolito, y que, de acuerdo con la escala de reactividad, siempre se llevan a cabo aquellas reacciones que tengan una constante de equilibrio más grande, se estima que nuestra curva teórica de titulación tendrá 2 puntos de equivalencia, por lo que se establecen las 2 reacciones operativas que se llevan a cabo, conforme avanza la operación analítica de titulación acido-base.

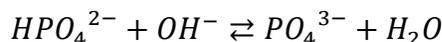
Primera Reacción operativa.



Descripción del procedimiento de acuerdo con el parámetro adimensional f .

	$H_2PO_4^-$	+	OH^-	\rightleftharpoons	HPO_4^{2-}	+	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0						
<i>Agrega</i>			fC_0				
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1 - f)$		ε		fC_0		—
<i>p.e.</i>	ε_1		ε_1		C_0		—

Segunda Reacción Operativa.



Descripción del procedimiento de acuerdo con el parámetro adimensional f .

	HPO_4^{2-}	+	OH^-	\rightleftharpoons	PO_4^{3-}	+	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0						
<i>Agrega</i>			$f'C_0$				
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1 - f')$		ε_2		fC_0		—
<i>p.e.</i>	ε_3		ε_3		C_0		—
<i>d.p.e.</i>	ε_4		ε_4		C_0		—

Como se puede observar, se esperan 2 puntos de equivalencia, ya que la especie $H_2PO_4^-$ tiene aún dos protones que reaccionarán con la base OH^- , pero se tienen 2 incógnitas, las cuales se deberán de describir en esta sección de manera gráfica, es decir el parámetro adimensional operativo f y f' los cuales están relacionados por la siguiente correlación (Baeza & García Mendoza, 2008):

$$f' = f - 1$$

Con lo que se elaborara un diagrama acoplado con el eje de las ordenadas en común, $f(\log[i])=pH=f(f)$.

Una vez hechas estas consideraciones se procederá a realizar la descripción con ayuda de la figura 3, de los valores que puede tomar f , así como la reacción operativa que sucede en cada intervalo con el fin de poder definir una manera practica y rápida para la construcción de la curva teórica de valoración, considerando una concentración del titulante de 0.1 mol L^{-1} .

f=0: En este punto aún no se ha añadido ninguna fracción del titulante a la disolución, es decir se tiene un 0% de avance de la operación analítica, el equilibrio que fija el pH es la reacción de equilibrio de dismutación del anfolito que se tiene, es decir del $H_2PO_4^-$.



Con lo que el pH estará dado por la intersección de los logaritmos de las molares efectivas correspondientes al Polidonador y el segundo anfolito.

$$\log[H_3PO_4] = \log[HPO_4^{2-}]$$

Dando un pH al equilibrio de acuerdo con la figura 3, igual a 4.4.

f=0.5: En este punto se tiene un avance del 50% de la operación analítica, es decir, ha reaccionado el 50% del anfolito $H_2PO_4^-$ y se ha producido de acuerdo con la reacción operativa se tiene 50% de concentración del primer anfolito ($H_2PO_4^-$) y 50% del segundo anfolito (HPO_4^{2-}).

$$[H_2PO_4^-] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.5) = 0.5C_0 = \frac{C_0}{2}$$

$$[HPO_4^{2-}] = C_0(f) = C_0(0.5) = 0.5C_0 = \frac{C_0}{2}$$

Con lo que se cumple que:

$$\log[H_2PO_4^-] = \log[HPO_4^{2-}]$$

Por lo que la coordenada de reacción quedara en la intersección de esas dos funciones, las cuales coinciden con el $pK_{a2}(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})=6.3$ y el valor de $f=0.5$.

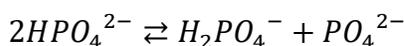
f=0.9: se ha llegado al 90% del proceso, es decir se ha logrado neutralizar del primer anfolito el 90% de su concentración inicial para transformarse en el segundo anfolito y solo queda un remanente del 10% del primer anfolito.

$$[H_2PO_4^-] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.9) = 0.1C_0 = \frac{C_0}{10}$$

$$[HPO_4^{2-}] = C_0(f) = C_0(0.9) = 0.9C_0 = \frac{9C_0}{10}$$

Por lo que se cumple que: $\log[H_2PO_4^-]=\log C_0-1$, resultando en que la coordenada de reacción se encontrara sobre la recta $\log[H_2PO_4^-]$ en $\log C_0-1$.

f=1.0; f=0.0: En este punto se ha añadido un 100% de masa equivalente del NaOH 0.1 mol/L, por lo que se tiene el primer punto de equivalencia, cumpliéndose que ahora se tiene el 100% del C_0 , pero del segundo anfolito, su reacción cuantitativa de dismutación de este anfolito para dar la especie inmediata superior e inferior establece el pH de dicha disolución en este punto, es decir se establece una condición de equilibrio.





Al ser una reacción de dismutación cuantitativa, se cumple: $\log [H_2PO_4^-] = \log [PO_4^{3-}]$, por lo que el pH en este punto está dado por la intersección de estas dos rectas.

$f=1.1$; $f'=0.1$: En esta condición se tiene el 110% de avance global de la operación analítica, ocurre un 10% de la segunda reacción operativa, es decir se ha producido un 10% del PO_4^{3-}

$$[PO_4^{3-}] = f' C_0 = 0.1 C_0 = \frac{C_0}{10}$$

Con lo que se cumple la condición: $\log [PO_4^{3-}] = \log C_0 - 1$, así que el pH está dado por la coordenada de reacción $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [PO_4^{3-}]$.

$f=1.5$; $f'=0.5$: existe ya un avance global del 150%, se ha neutralizado el 50% del segundo anfolito y se ha producido un 50% del polirreceptor.

$$[HPO_4^-] = C_0(1 - f') = C_0(1 - 0.5) = 0.5 C_0 = \frac{C_0}{2}$$

$$[PO_4^{3-}] = C_0(1 - f') = C_0(1 - 0.5) = 0.5 C_0 = \frac{C_0}{2}$$

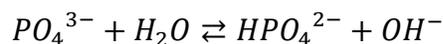
Por lo que el pH en este punto está dado por: $\log [HPO_4^{2-}] = \log [PO_4^{3-}]$, con lo que la coordenada estará en la intersección de $\log [HPO_4^{2-}]$ y $\log [PO_4^{3-}]$, es decir en el pK_{a1} .

$f=1.9$; $f'=0.9$: Se tiene ya un avance global del 190%, 90% de la segunda reacción operativa de neutralización del segundo anfolito, por lo que queda un 10% de fosfato monoácido sin neutralizar.

$$[HPO_4^{2-}] = C_0(1 - f') = C_0(1 - 0.9) = 0.1 C_0 = \frac{C_0}{10}$$

Se cumple entonces: $\log [HPO_4^{2-}] = \log C_0 - 1$, por lo que el pH está dado por la coordenada sobre $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [HPO_4^{2-}]$ y $f=1.9$.

$f=2.0$; $f'=1.0$: Se ha llegado a un avance global del 200%, se tiene el 100% de avance en la segunda reacción operativa, es decir se tiene el segundo punto de equivalencia esperado, por lo que se ha producido un C_0 del polirreceptor $[PO_4^{3-}]$ por lo que el pH en este punto está dado por la hidrólisis básica del agua.



Bajo esta premisa, se cumple: $\log [PO_4^{3-}] = \log [OH^-]$, por lo que el pH estará dado por la intersección de $\log [PO_4^{3-}]$ y $\log [OH^-]$.

$f=2.1$; $f'=1.1$: En este punto se tiene un avance de operación global del 210%, un avance del 100% de cada una de las reacciones operativas, por lo que existe un 10% de exceso del titulante es decir se tiene un $0.1 C_0$ de NaOH.

$$[OH^-] = C_0(f' - 1) = C_0(1.1 - 1) = 0.1 C_0 = \frac{C_0}{10}$$

En este punto se cumple con: $\log[\text{OH}^-]=\log C_0-1$, por lo que el pH en esta disolución se encontrara por la coordenada $\log C_0-1$ sobre la recta de $\log[\text{OH}^-]$.

f=2.5; f'=1.5: si se continúa añadiendo el titulante a nuestra disolución, se llegará al 250% del avance global de la reacción, es decir se tendrá un 50% de exceso del titulante.

$$[\text{OH}^-] = C_0(f' - 1) = C_0(1.5 - 1) = 0.5C_0 = \frac{C_0}{2}$$

Se cumple que: $\log [\text{OH}^-]=\log C_0-0.3$, de tal forma que el pH esta dado por la coordenada $\log C_0-0.3$ sobre la recta $\log [\text{OH}^-]$.

f=3.0; f'=2.0: se tiene en este punto un 300% de avance global, 100% con respecto a cada reacción operativa planteada y un 100% de exceso del titulante, por lo que se ha llegado a un C_0 de NaOH.

$$[\text{OH}^-] = C_0(f' - 1) = C_0(2.0 - 1) = C_0$$

Se cumple con: $\log[\text{OH}^-]=\log C_0$, por lo que el pH se encuentra en la coordenada de reacción de la intersección de $\log C_0$ y la recta $\log[\text{OH}^-]$.

En resumen, se obtiene lo siguiente:

Tabla 27.- Resumen de coordenadas de intersección curvas logarítmicas de concentraciones molares efectivas.

Valor operacional f.	Coordenada del pH
$f = 0$	$\log[\text{H}_3\text{PO}_4] \cap \log[\text{HPO}_4^{2-}]$
$f = 0.5$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log[\text{HPO}_4^{2-}] = pK_{a2}$
$f = 0.9$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log C_0 - 1$
$f = 1.0$ y $f' = 0.0$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log[\text{PO}_4^{3-}]$
$f = 1.1$ y $f' = 0.1$	$\log[\text{PO}_4^{3-}] \cap \log C_0 - 1$
$f = 1.5$ y $f' = 0.5$	$\log[\text{HPO}_4^-] \cap \log[\text{PO}_4^{3-}] = pK_{a1}$
$f = 1.9$ y $f' = 0.9$	$\log[\text{HPO}_4^-] \cap \log C_0 - 1$
$f = 2.0$ y $f' = 1.0$	$\log[\text{PO}_4^{3-}] \cap \log[\text{OH}^-]$
$f = 2.1$ y $f' = 1.1$	$\log C_0 - 1 \cap \log[\text{OH}^-]$
$f = 2.5$ y $f' = 1.5$	$\log C_0 - 0.3 \cap \log[\text{OH}^-]$
$f = 3.0$ y $f' = 2.0$	$\log C_0 \cap \log[\text{OH}^-]$

Al realizar el trazo rápido con ayuda del diagrama acoplado de la figura 51 $\log[i]=f(\text{pH})$, dibujado de forma horizontal, donde en el eje de las ordenadas se tendrá al pH y en el eje de las abscisas se tendrá por una parte el $\log[i]$ y por el otro lado el parámetro operacional f , a fin de poder generar la curva teórica de valoración ácido-base, con las premisas planteadas en la tabla anterior, es importante remarcar que si bien la lógica de deducción de las intersecciones de cada una de los puntos con respecto a los valores de f se necesitaron de 3 funciones auxiliares, para poder ser más precisos a la hora de colocar cada una de las



intersecciones que se plantean. Cuando se comienza a tener un exceso del titulante, el cual es una base fuerte, la cual, al momento de estar en exceso, es esta la especie que comienza a imponer el pH, hasta una pH máximo de $14 - \log[\text{OH}^-]$, entonces considerando dicha corrección, el diagrama acoplado en medio homogénea para la valoración de una disolución con una $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 con una disolución de $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, realizado con ayuda de una hoja de cálculo de Excel®, se representa como se muestra a continuación.

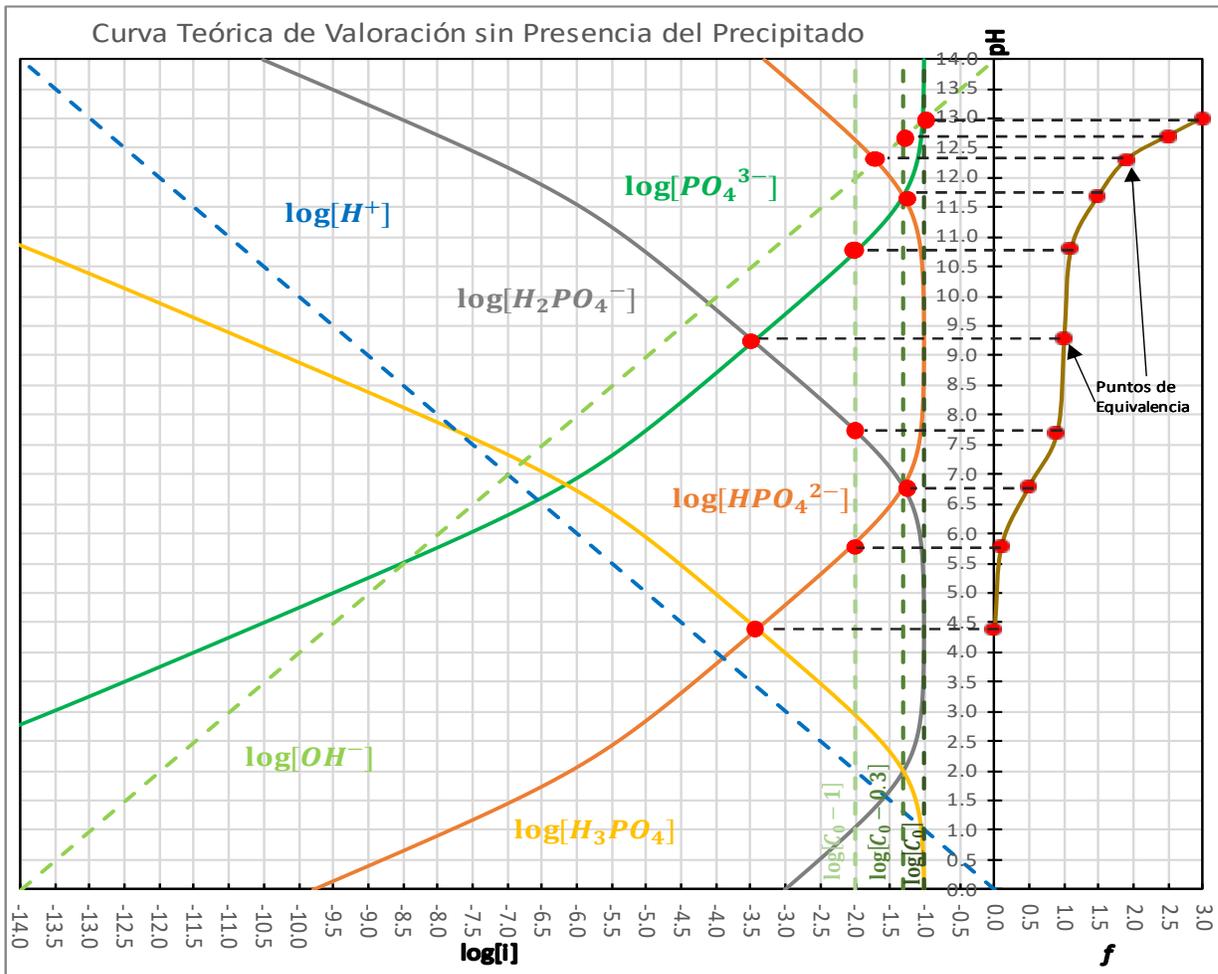


Figura 54.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH, para el polisistema $\text{PO}_4^{3-}|\text{H}^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

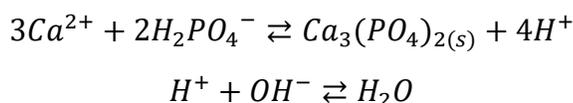
Como se puede observar, se espera obtener 2 puntos de equivalencia al realizar dicha titulación ácido-base en medio homogéneo, pero solo parece que existe un solo punto de equivalencia, cuando en realidad son dos, que no se encuentran muy diferenciados, uno para cada una de las reacciones operativas, es decir que experimentalmente hablando no se podrá realizar de manera cuantitativa las determinaciones de dichas equivalencias, a menos que se tenga algún método electroquímico de monitoreo, que se determine con mayor precisión estos puntos de equivalencia.

5.3.2 Problema 2.- Curva Teórica de titulación en Medio Heterogéneo (con presencia del precipitado)

Problema 2.- Elabore la curva teórica de titulación de la especie NaH_2PO_4 , $F_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, en presencia de $\text{pCa}' = 0$, con adiciones de NaOH de concentración $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Construya la curva teórica en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{\text{ag}}/n_0$.

Bajo la misma premisa, se tendrá que considerar, que se parte de una disolución que tiene presencia de precipitado, en este caso del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ por lo que las reacciones operativas que se manejarían, para este caso tendrán que contemplar la formación del precipitado a fin de poder estudiar la presencia de dicho precipitado en nuestra operación analítica, por lo que es importante señalar que ahora se utilizará, el diagrama con transición de estados homogéneo-heterogéneo, haciendo esta consideración, se procede a realizar el planteamiento de la reacción operativa.

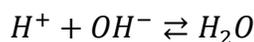
Primera Reacción operativa.



Descripción del procedimiento de acuerdo con el parámetro adimensional f .

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0				
<i>Agrega</i>			fC_0		
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1 - f)$		ε		fC_0
<i>p.e.</i>	ε_1		ε_1		C_0

Segunda Reacción Operativa.



Descripción del procedimiento de acuerdo con el parámetro adimensional f .

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
<i>Inicio</i>	C_0				
<i>Agrega</i>			$f'C_0$		
<i>a.p.e.</i>	$C_0(1 - f')$		ε_2		fC_0
<i>p.e.</i>	ε_3		ε_3		C_0
<i>d.p.e.</i>	ε_4		ε_4		C_0

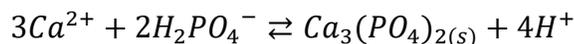


Como se puede observar, en estas condiciones de reacción, se espera que la sal se comporte tal si fuera un ácido nivelado, es decir, un ácido fuerte, ya que la formación del precipitado se encuentra favorecida, lo cual al reaccionar cuantitativamente con el fosfato ácido de sodio disociado que se encuentra en la disolución libera al medio 2 protones, los cuales son los que imponen el pH antes de la adición del titulante.

Con lo que se elaborara un diagrama acoplado con el eje de las ordenadas en común, $f(\log[i])=pH=f(f)$.

Una vez hechas estas consideraciones se procederá a realizar la descripción con ayuda de la figura 4, de los valores que puede tomar f , así como la reacción operativa que sucede en cada intervalo con el fin de poder definir una manera práctica y rápida para la construcción de la curva teórica de valoración, considerando una concentración del titulante de 0.1 mol L^{-1} .

$f=0$: En este punto aún no se ha añadido ninguna fracción del titulante a la disolución, es decir se tiene un 0% de avance de la operación analítica, se tiene un $pCa'=0$, existe una cantidad C_0 del precipitado $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ con una reacción operativa:



Con lo que el pH estará dado por la intersección de los logaritmos de las molares efectivas correspondientes al Polidonador y el segundo anfolito.

$$\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\} = \log[s'] = \log[H_2PO_4^-]$$

Dando un pH al equilibrio de acuerdo con la figura 3, igual a 4.

$f=0.5$: En este punto se tiene un avance del 50% de la operación analítica, es decir, ha reaccionado el 50% del anfolito H^+ y se ha producido de acuerdo con la reacción operativa se tiene 50% de concentración del agua de la reacción de neutralización (H_2O) y presencia del precipitado ($Ca_3(PO_4)_{2(s)}$).

$$[H^+] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.5) = 0.5C_0 = \frac{C_0}{2}$$

Con lo que se cumple que:

$$\log[H^+] = \log C_0 - 0.3 = \log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\}$$

$f=0.9$: se ha llegado al 90% del proceso, es decir se ha logrado neutralizar del primer anfolito el 90% de su concentración inicial para transformarse en el segundo anfolito y solo queda un remanente del 10% del primer anfolito.

$$[H^+] = C_0(1 - f) = C_0(1 - 0.9) = 0.1C_0 = \frac{C_0}{10}$$

Por lo que se cumple que: $\log[H^+]=\log C_0-1$, resultando en que la coordenada de reacción se encontrara sobre la recta $\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\}$ en $\log C_0-1$.



f=2.0: Se ha llegado a un avance global del 100%, se tiene el 100% de avance en la reacción operativa, es decir se tiene el segundo punto de equivalencia esperado, por lo que se ha producido un C_0 de agua de neutralización por lo que el pH en este punto esta dado por la intersección, de $\log[OH^-]$ y $\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\}$.

f=2.1: En este punto se tiene un avance de operación global del 110%, un avance del 100% de cada una de las reacciones operativas, por lo que existe un 10% de exceso del titulante es decir se tiene un $0.1C_0$ de NaOH.

$$[OH^-] = C_0(f' - 1) = C_0(1.1 - 1) = 0.1C_0 = \frac{C_0}{10}$$

En este punto se cumple con: $\log[OH^-]=\log C_0-1$, por lo que el pH en esta disolución se encontrara por la coordenada $\log C_0-1$ sobre la recta de $\log[OH^-]$.

f=2.5: si se continúa añadiendo el titulante a nuestra disolución, se llegará al 150% del avance global de la reacción, es decir se tendrá un 50% de exceso del titulante.

$$[OH^-] = C_0(f - 2) = C_0(2.5 - 2) = 0.5C_0 = \frac{C_0}{2}$$

Se cumple que: $\log[OH^-]=\log C_0-0.3$, de tal forma que el pH esta dado por la coordenada $\log C_0-0.3$ sobre la recta $\log[OH^-]$.

f=3.0: se tiene en este punto un 200% de avance global, 100% con respecto a la reacción operativa planteada y un 100% de exceso del titulante, por lo que se ha llegado a un C_0 de NaOH. Se cumple con: $\log[OH^-]=\log C_0$, por lo que el pH se encuentra en la coordenada de reacción de la intersección de $\log C_0$ y la recta $\log[OH^-]$.

En resumen, se obtiene lo siguiente:

Tabla 28.- Tabla resumen de coordenadas de intersección parámetro operacional *f*.

Valor operacional <i>f</i> .	Coordenada del pH
$f = 0$	$\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\} \cap \log[HPO_4^{2-}]$
$f = 0.5$	$\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\} \cap \log C_0 - 0.3$
$f = 0.9$	$\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\} \cap \log C_0 - 1$
$f = 2.0$ (Punto de equivalencia)	$\log\{Ca_3(PO_4)_{2(s)}\} \cap \log[OH^-]$
$f = 2.1$	$\log C_0 - 1 \cap \log[OH^-]$
$f = 2.5$	$\log C_0 - 0.3 \cap \log[OH^-]$
$f = 3.0$	$\log C_0 \cap \log[OH^-]$

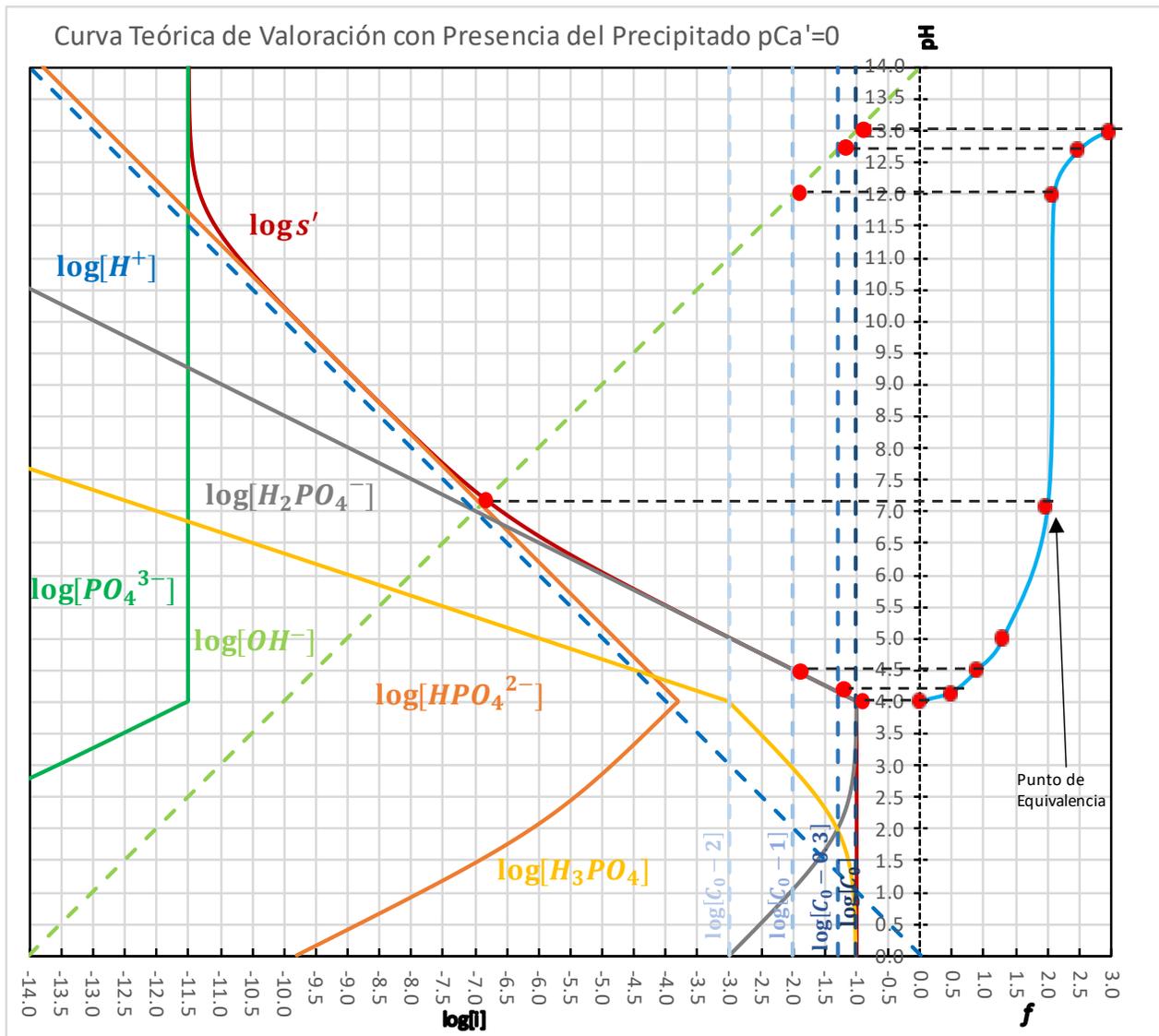


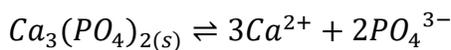
Figura 55.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH, para el polisistema $PO_4^{3-}|H^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $NaOH$ 0.1 mol L^{-1} a un $pCa'=0$, sin la presencia del complejo ternario.

En Resumen, se tiene lo siguiente.

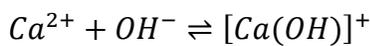
5.4 Resolución Resumida Problema 3-A, Calcio con Fosfatos.

Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácidos – base – coordinación colateral.

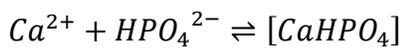
La determinación de fosfatos es esencial para evaluar la eutrofización de lagos y ríos, consecuencia de uso desmedido de fertilizantes. La concentración de fosfatos totales puede llevarse a cabo con una valoración volumétrica ácido – base en medio coordinante en medio heterogéneo, usando calcio para producir la sal insoluble de fosfato de calcio. La forma abreviada para el Polisistema ácido – base del fosfato es $PO_4^{3-}/HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-/H_3PO_4$, con $\log \beta_i^{PO_4|H} = (1)11.7; (2)18.5; (3)20.5$ como sus constantes de formación globales; todas a una $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.



$$pK_{ps} = \log \beta_{3,2}^{oCa^{2+}|PO_4} = 23.0$$



$$\log \beta_1^{Ca^{2+}|OH} = 1.3$$



$$\log K_{f_1}^{Ca^{2+}|HPO_4} = 1.7$$

Presente el diagrama $\log s' = f \text{ pH}$ para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_iPO_4)^{(3-i)}$ considerando que $C_{H_3PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y que se tiene un $pCa' = 0$. Indique sobre el diagrama la zona que corresponde al precipitado $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ y a las especies solubles.

Caso 1 Solubilidad Iónica	Construcción del diagrama $\log s'=f(\text{pH})$ por recorte del polinomio
Paso 1.- Esquema de Reacción $i \in \{1, 2, 3\}$ $Ca_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ $2[H_iPO_4]^{i-3}$	Zona 1 $0 \leq \text{pH} \leq 2$ $[H_3PO_4], Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ $\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$ Recorte: $\log s' = -11.5 + \log(10^{20.5-3\text{pH}}) = -11.5 + 20.5 - 3\text{pH}$ $\log s' = 9 - 3\text{pH}$
Paso 2.- Esquema Generalizado de Reacción $Ca_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	Zona 2 $2 \leq \text{pH} \leq 6.8$ $[H_2PO_4^-], Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ $\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$ Recorte: $\log s' = -11.5 + \log(10^{18.5-2\text{pH}}) = -11.5 + 18.5 - 2\text{pH}$ $\log s' = 7 - 2\text{pH}$
Paso 3.- Definir Especies Generalizadas $[PO_4^{3-i}] = [PO_4^{3-}] \alpha_{PO_4(H)}$	Zona 3 $6.8 \leq \text{pH} \leq 11.7$ $[HPO_4^{2-}], Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ $\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$ Recorte: $\log s' = -11.5 + \log(10^{11.7-\text{pH}}) = -11.5 + 11.7 - \text{pH}$ $\log s' = 0.2 - \text{pH}$
Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación (α) $\alpha_{PO_4(H)} = 1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}}$	Zona 4 $\text{pH} \geq 11.7$ $[PO_4^{3-}], Ca_3(PO_4)_{2(s)}$ $\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-\text{pH}} + 10^{18.5-2\text{pH}} + 10^{20.5-3\text{pH}})$ Recorte: $\log s' = -11.5 + \log(1) = -11.5$ $\log s' = -11.5$
Paso 5.- Deducción del Polinomio $K_{ps}' = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-i}]^2 = K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2$ $(s')^2 = \frac{K_{ps} (\alpha_{PO_4(H)})^2}{[Ca^{2+}]^3}$ $2 \log s' = -pK_{ps} + 2 \log \alpha_{PO_4(H)} - 3pCa$	



$$\log s' = -\frac{23}{2} + 2\log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}) - 3pCa$$

Como $pCa=0$

$$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$$

Resumen de Ecuaciones

- Zona 1** $0 \leq pH \leq 2$ $\log s' = 9 - 3pH$
- Zona 2** $2 \leq pH \leq 6.8$ $\log s' = 7 - 2pH$
- Zona 3** $6.8 \leq pH \leq 11.7$ $\log s' = 0.2 - pH$
- Zona 4** $pH \geq 11.7$ $\log s' = -11.5$

Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE)

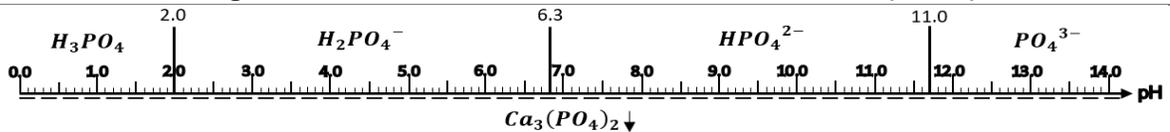
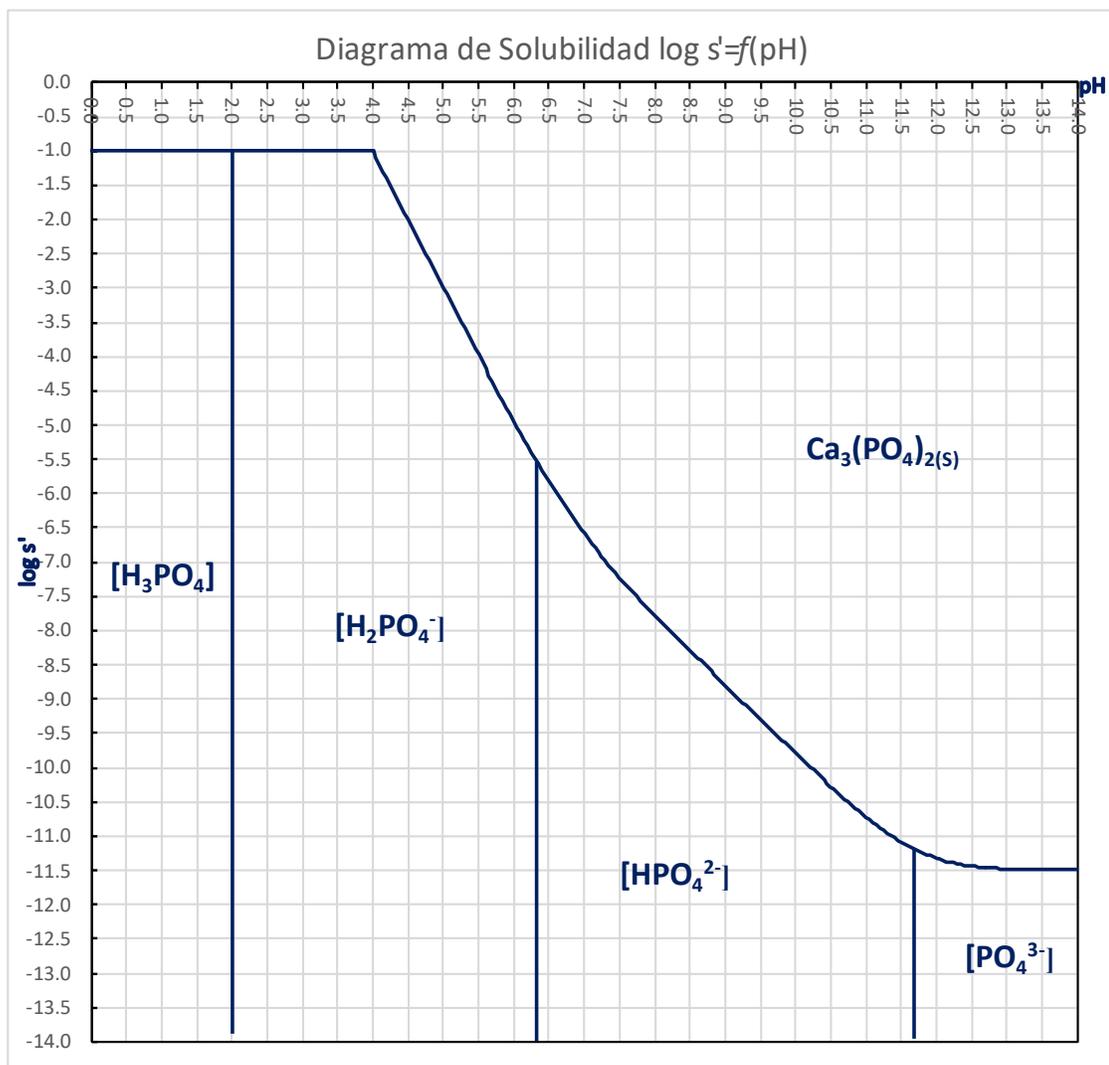


Diagrama de $\log s'=f(pH)$ realizado en Excel®, con su respectiva especiación



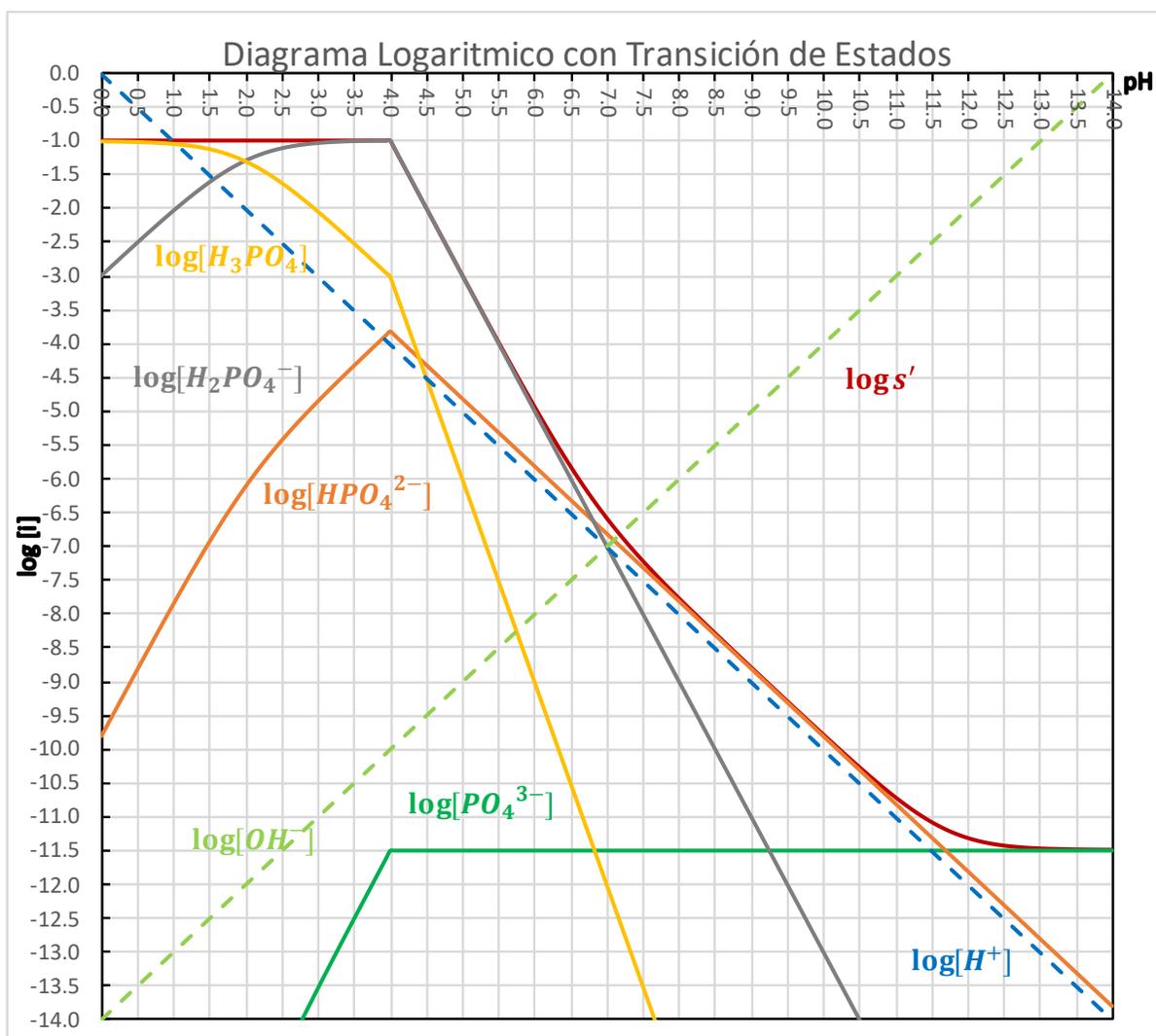
Elaborare el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas con transición de estados entre medio homo y heterogéneo (por trazo rápido) para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_3PO_4)^{(3-i)}$. Omite la formación de las especies $[CaOH]^+$ y $[CaHPO_4]$ y considere que $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $pCa' = 0$. Indique el nombre del logaritmo de las especies a las que hace alusión cada línea recta.



Funciones necesarias para el trazo del diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ con transición de estado entre medio homo y heterogéneo

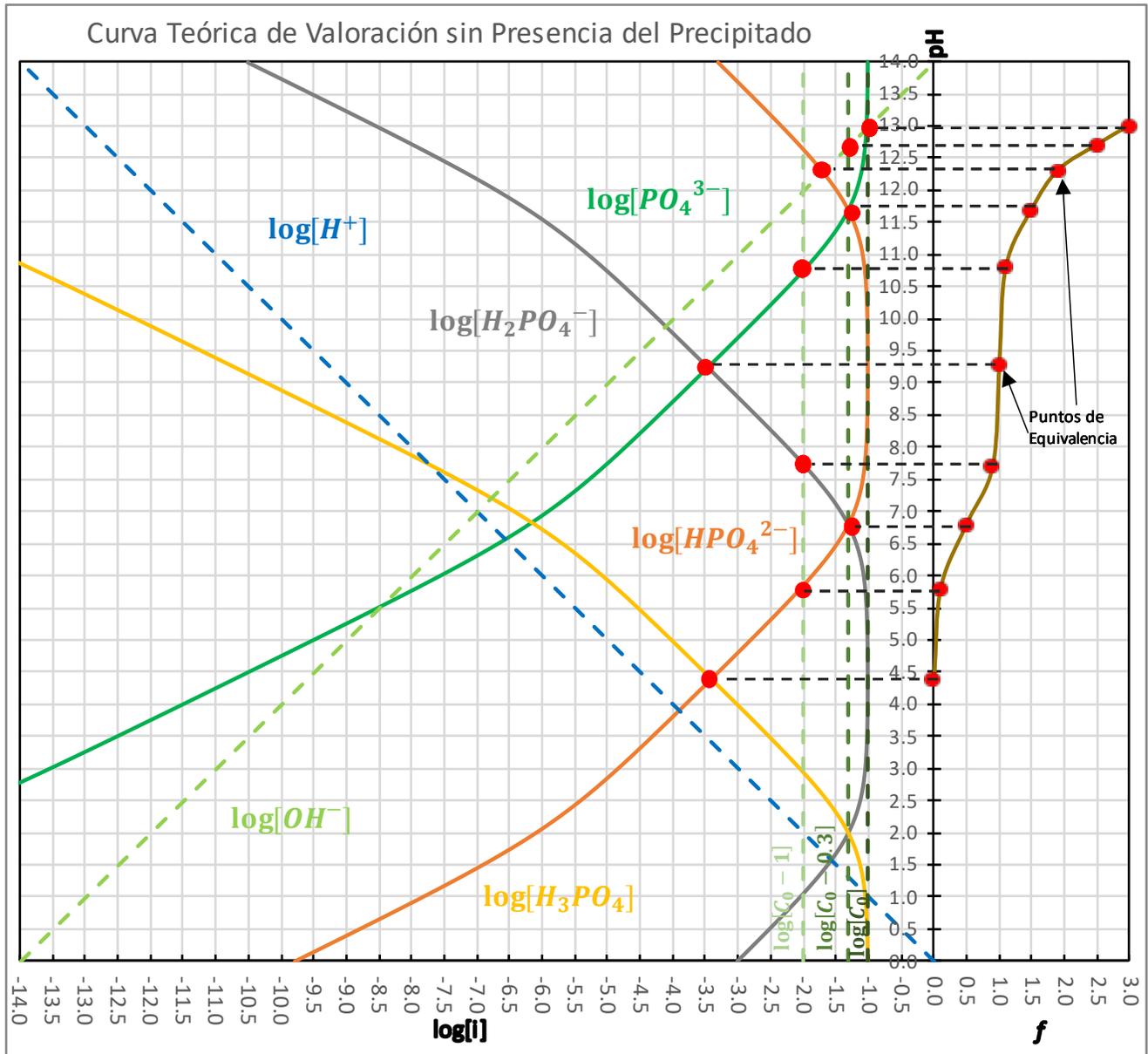
Parte Homogénea	Parte Heterogéneo
$\phi_{PO_4} = \frac{1}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{PO_4} = \frac{S_0}{C_0}$
$\phi_{[HPO_4]} = \frac{10^{11.7-pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[HPO_4]} = \frac{S_0[H^+] \beta_1^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$
$\phi_{[H_2PO_4]} = \frac{10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[H_2PO_4]} = \frac{S_0[H^+]^2 \beta_2^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$
$\phi_{[H_3PO_4]} = \frac{10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\phi^o_{[H_3PO_4]} = \frac{S_0[H^+]^3 \beta_3^{PO_4/H}}{\beta_0^{PO_4/H} C_0}$
$\log[PO_4^{3-}] = \log(\phi_0 C_0)$	$\log[PO_4^{3-}] = \log(\phi^o_0 C_0)$
$\log[HPO_4^{2-}] = \log(\phi_1 C_0)$	$\log[HPO_4^{2-}] = \log(\phi^o_1 C_0)$
$\log[H_2PO_4^-] = \log(\phi_2 C_0)$	$\log[H_2PO_4^-] = \log(\phi^o_2 C_0)$
$\log[H_3PO_4] = \log(\phi_3 C_0)$	$\log[H_3PO_4] = \log(\phi^o_3 C_0)$

Diagrama con transición de estados Homogéneo-Heterogéneo con ayuda de una hoja de cálculo de Excel® $\log[i]=f(\text{pH})$

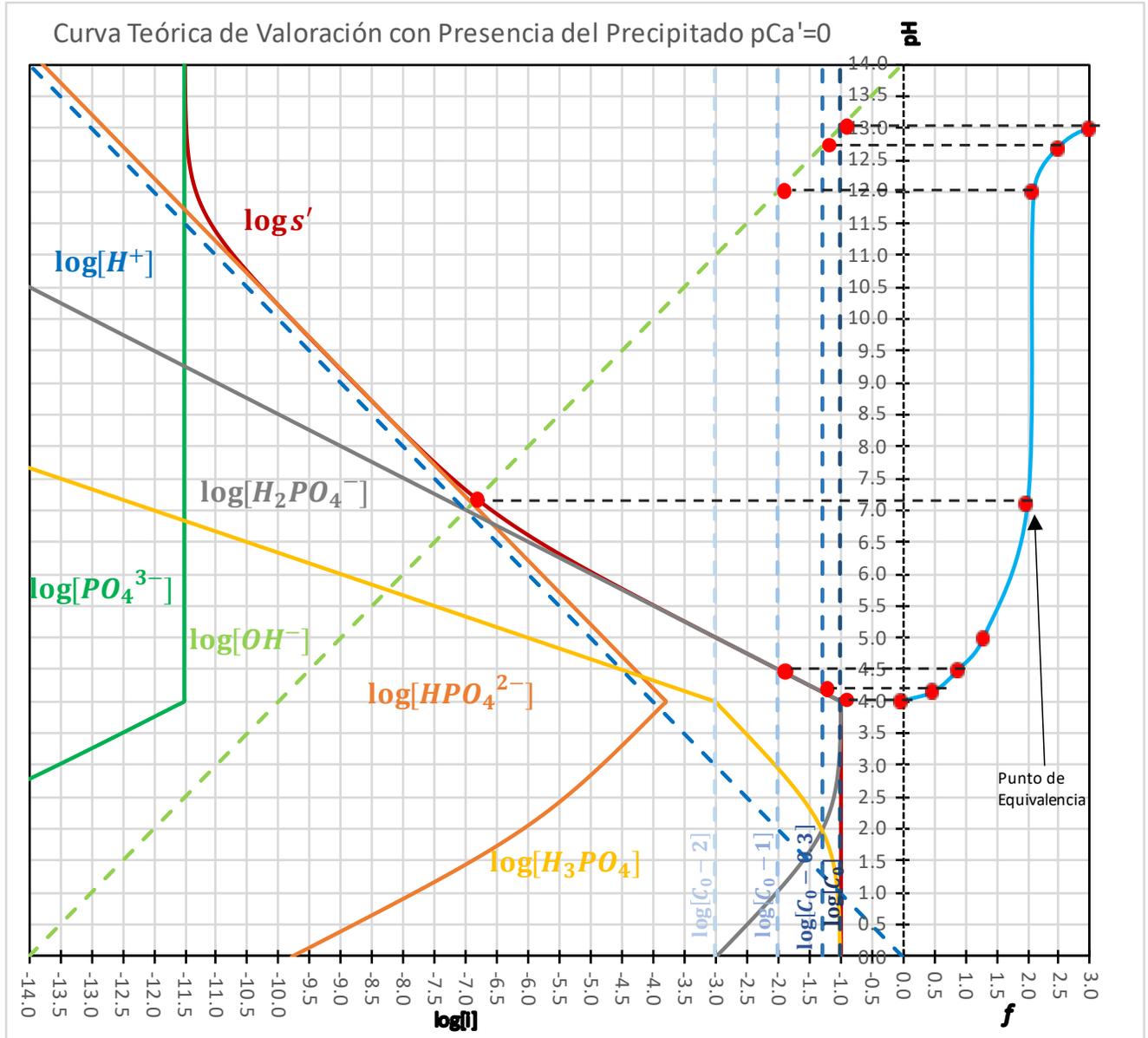




Elabore la curva teórica de titulación de la especie NaH_2PO_4 , $F_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, con adiciones de NaOH de concentración $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Construya la curva teórica en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{\text{ag}}/n_0$.



Elabore la curva teórica de titulación de la especie NaH_2PO_4 , $F_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, en presencia de $p\text{Ca}' = 0$, con adiciones de NaOH de concentración $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Construya la curva teórica en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{\text{ag}}/n_0$.

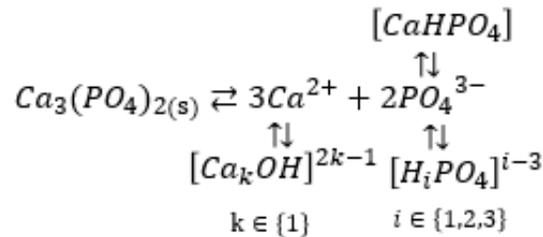




5.5 Ejercicio Propuesto.

Problema 1.- *Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácidos – base – coordinación colateral.*

Problema: considerando la presencia del Ternario, bajo el esquema de reacción propuesto a fin de facilitar la deducción y trazo de los diagramas:



Esquema 6.- *Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio.*

Realizar:

- Presente el diagrama $\log s' = f(pH)$ para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_iPO_4)^{(3-i)}$ considerando que $C_{H_3PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y que se tiene un $pCa' = 0$. Indique sobre el diagrama la zona que corresponde al precipitado $Ca_3(PO_4)_{2(s)}$, las especies solubles y el ternario formado con Ca^{2+} , H^+ y PO_4^{3-} .
- Elaborare el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas con transición de estados entre medio homo y heterogéneo (por trazo rápido) para el sistema $Ca_3(PO_4)_{2(s)}/(H_iPO_4)^{(3-i)}$. Incluya la formación de las especies $[CaOH]^+$ y $[CaHPO_4]$ y considere que $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $pCa' = 0$. Indique el nombre del logaritmo de las especies a las que hace alusión cada línea recta.
- Elabore la curva teórica de titulación de la especie NaH_2PO_4 , $F_{NaH_2PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, en presencia de $pCa' = 0$, con adiciones de $NaOH$ de concentración $C_{NaOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Construya la curva teórica en función del parámetro adimensional de operación analítica, $f = n_{ag}/n_0$.

5.6 Respuestas al ejercicio propuesto.

- Diagrama $\log(s)=f(\text{pH})$

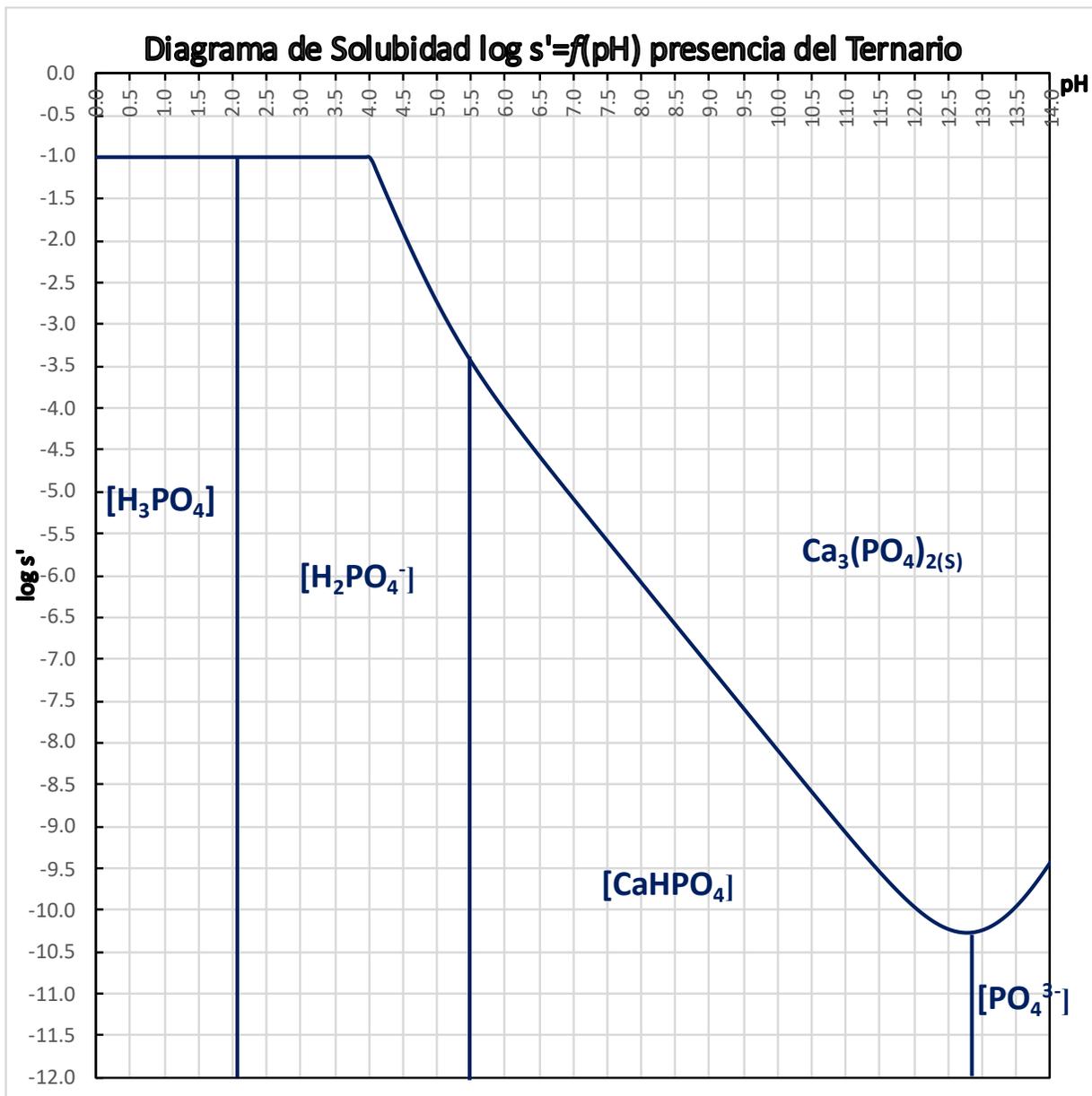


Figura 56.- diagrama de $\log s'$ en función del pH, para el polisistema $\text{Ca}^{2+}|\text{PO}_4^{3-}$, considerando que su respectiva función molar distributiva y la presencia del ternario y el $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.



Diagrama con transición de estados homogéneo-heterogéneo $\log[i]=f(\text{pH})$

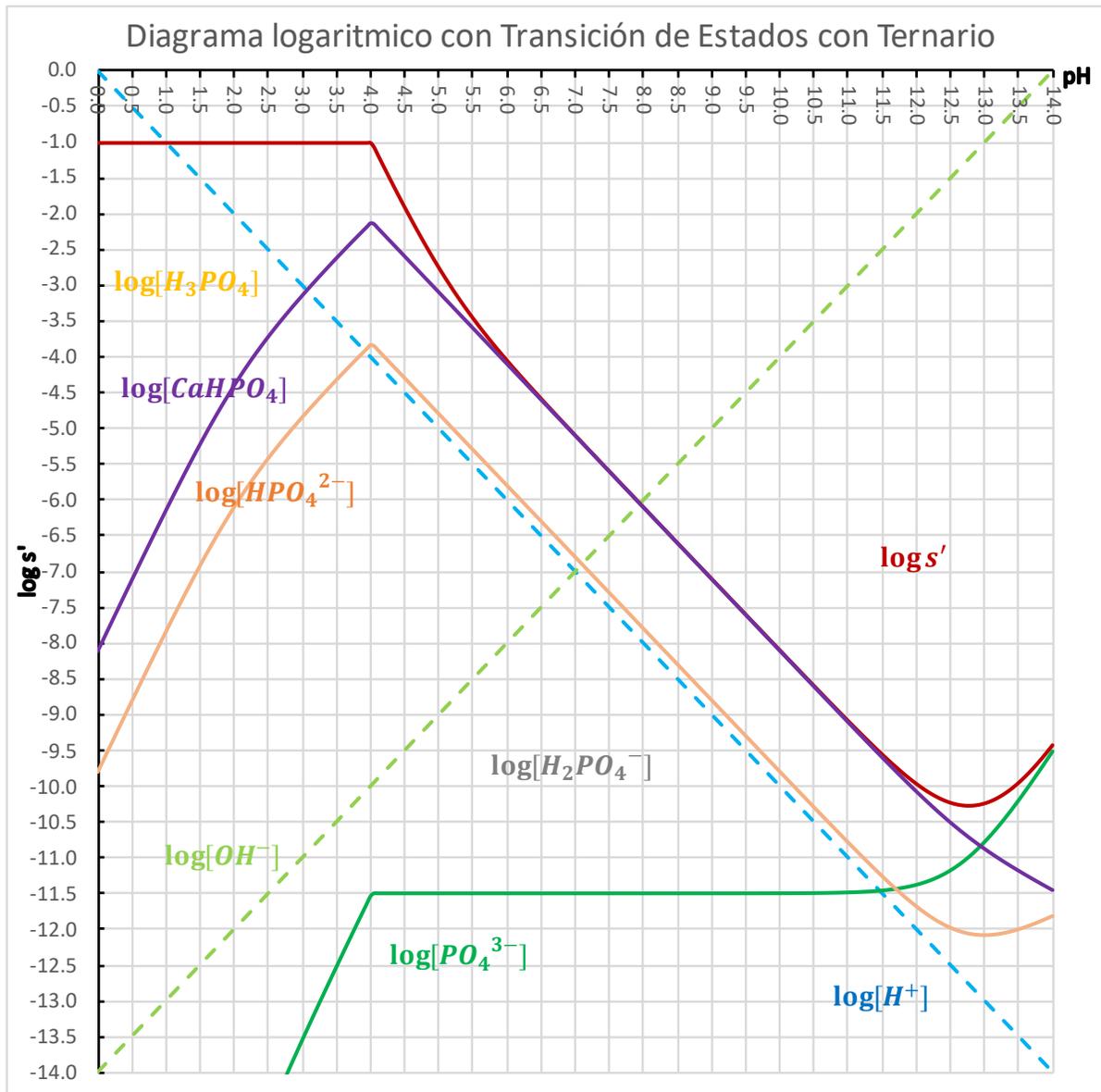


Figura 57.- diagrama de logaritmo con transición de Estados Homogéneo-heterogéneo del $\log[i]$ en función del pH, para el polisistema PO_4^{3-}/H^+ , considerando la presencia del ternario.

Curva teórica de Valoración con la presencia del ternario y el precipitado considerando un $pCa'=0$, y un $F_{NaH_2PO_4} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ y $C_{NaOH} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

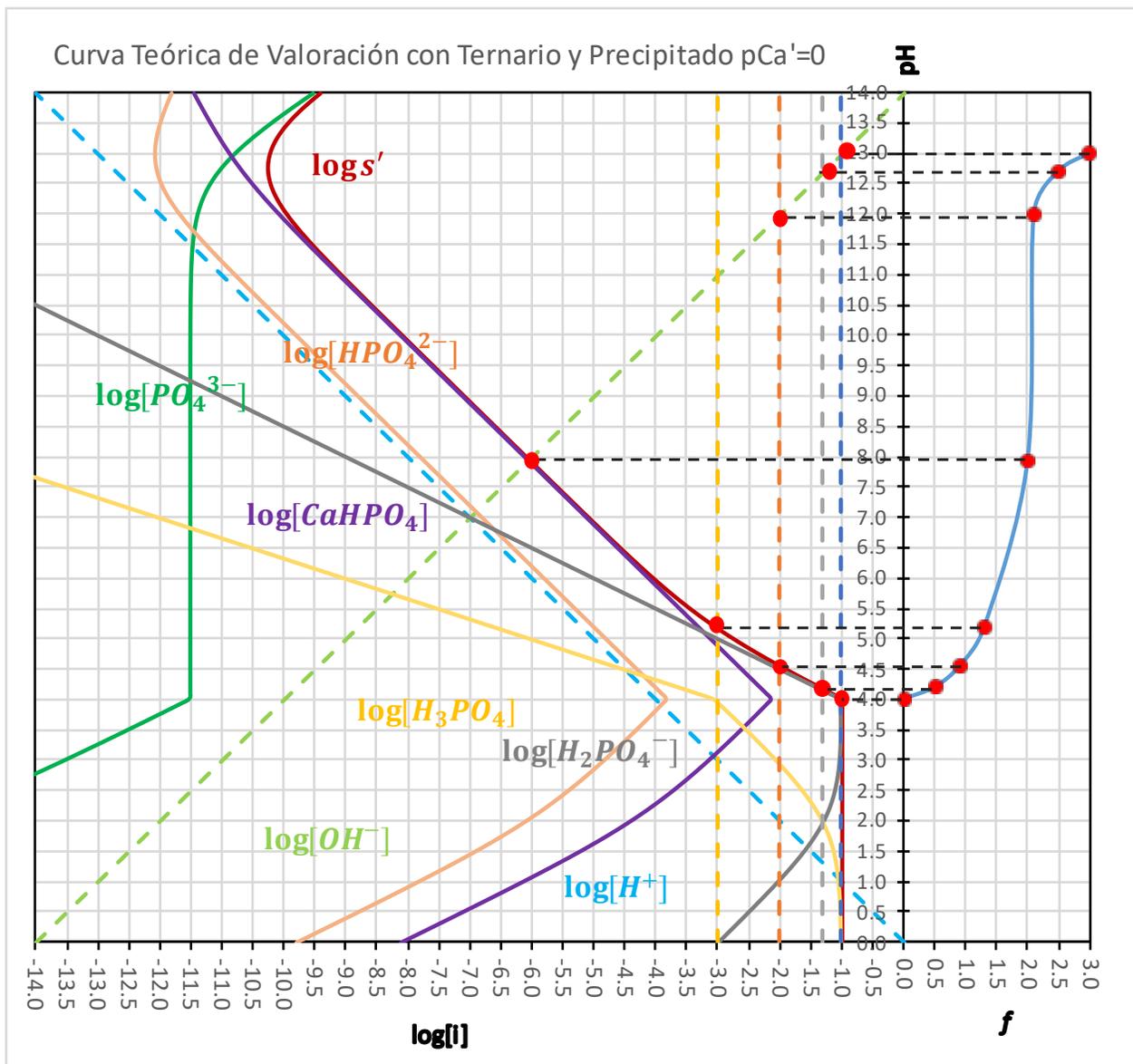


Figura 58.- Diagrama acoplado de logaritmo la molar efectiva y parámetro operacional f en función del pH , para el polisistema $PO_4^{3-}|H^+$, considerando la valoración teórica de NaH_2PO_4 0.1 mol L^{-1} con $NaOH$ 0.1 mol L^{-1} a un $pCa'=0$, con la presencia del Ternario.



Capítulo 6.- Problema 5-A “Extracción condicional de Oxina”

Resolución de Problema 5-A. “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas Distribución-ácido base colateral”

En esta resolución se cubren con los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química UNAM y de la licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán:

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales.
	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.
	5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	6	Equilibrios Heterogéneos	6.1. Equilibrios que involucran más de una fase: solubilidad / precipitación, y reparto entre disolventes. Importancia de estos equilibrios como base de las técnicas de separación. 6.2. Solubilidad y precipitación. Solubilidad de compuestos iónicos y no iónicos. 6.4. Introducción a los sistemas líquido-líquido. Coeficiente de distribución. Influencia de la relación de fases. Cálculo de las fracciones extraída y remanente en extracciones simples y sucesivas.
	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación. 2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.
	6	Extracción Líquido-Líquido	6.1. Conceptos básicos: equilibrio de reparto entre disolventes, coeficiente de reparto, relación de fases, rendimiento y error de extracción. 6.2. Optimización del rendimiento de extracción por variación de la relación de fases y por extracciones sucesivas. 6.4. Extracción de ácidos y bases débiles.



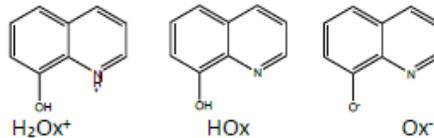
Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM	1	Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.	1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal. 1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos 1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$.
	3	Aplicaciones Analíticas de las Reacciones de Extracción.	3.1. Terminología. Equilibrio de reparto líquido-líquido Disolventes de empleo común en extracción líquido-líquido y sus propiedades. 3.2. Cociente de reparto, factores influyentes sobre el cociente de reparto - Relación cociente de reparto y solubilidad 3.3. Cociente de distribución - Distribución de solutos con propiedades ácido-base - Aplicaciones a las separaciones por control del pH de la fase acuosa. 3.5. Separaciones por extracción líquido-líquido: Factor de separación, factor de enriquecimiento, rendimiento de extracción, pureza.
Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Equilibrio en Acido Base.	1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de protones. 1.11 Zonas de predominio.
Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.	1.1 Especies y equilibrios generalizados. 1.2 Constantes condicionales a primer orden. 1.3 Equilibrios químicos representativos. 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales.
Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1523, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL. 1.2.1. Definición del sistema 1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier 1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas 1.2.4. Método general de cálculo 1.3.1. Simplificación del método general de cálculo 1.3.2. Especie química generalizada (LI) 1.3.3. Constante de acidez condicional



6.1 Parte 1.-Extracción Condicional.

6.1.1 Problema 5-A:

Se tienen 100.0 mL (V_{ac}) de una disolución acuosa de oxina ($H_2Ox^+/HOx/Ox^-$) que eventualmente se ponen en contacto con 30.0 mL de cloroformo para una determinación de control analítico. La concentración inicial del ligante en la fase acuosa es $C_{HOx} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$. Se conoce la siguiente información.



$$\log K_D = 2.5$$

$$pK_{a2} = 5.0 \quad pK_{a1} = 10.0$$

Escriba la expresión numérica completa que permite describir la variación de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$ durante la extracción condicional para el sistema de la oxina $(HOx)_{ac}/(HOx)_{org}$ en función del $p(V_o/V_{ac})$ y del coeficiente $\alpha_{i(H)}$ adecuado. Considere que el equilibrio generalizado es: $(HOx)'_{(ac)} \rightleftharpoons (HOx)_{(org)}$.

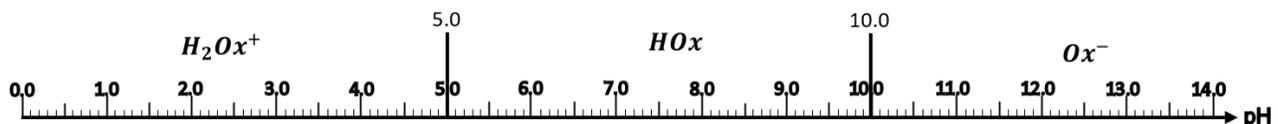
6.1.2 Solución problema 5-A:

Para la realización de este problema, la solución se basará en la metodología de 5 pasos, contemplada en problemas anteriores, a fin de realizar un análisis sobre lo que está aconteciendo en el medio de reacción y culminar finalmente con la obtención del diagrama

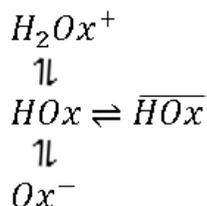
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$$

Paso 1.- Definición del esquema de reacción.

Partiendo de la premisa, el equilibrio principal, es la extracción de la especie HOx, pero además la especie HOx en medio acuoso se reportan 2 protonaciones que depende del pH, y que en los datos se encuentran reportados como pKa's, por lo que con esta información se construye primeramente el DUZP en medio homogéneo, es decir antes de realizar la adición de la fase orgánica y no existe aún la extracción de la especie HOx, el cual queda expresado de la siguiente manera.



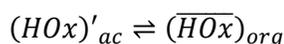
Considerado esto, el esquema de reacción tendrá el equilibrio principal, y la fase acuosa sufrirá dos protonaciones, y la especie HOx es la que sufrirá el equilibrio de extracción.



Esquema 7.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio Sistema Extracción Oxina.

Paso 2.- Definición del esquema generalizado de reacción.

Una vez establecido el esquema de reacción, se procede a definir el esquema generalizado de reacción, que es el resumen de los equilibrios colaterales que sufren las especies del equilibrio principal, lo cual condiciona la presencia de una o más especies en cierto intervalo de pH, a que existan en esa forma o en alguna otra al existir un equilibrio de intercambio de partícula, para este caso particular, solo se tiene una especie que puede sufrir dicho equilibrio colateral, por lo cual solo el anfolito HOx, quedara condicional a poder protonarse/desprotonarse, para generar tanto al Polidonador de la partícula intercambiada (H^+) y el polirreceptor de la partícula intercambiada (Ox^-).



Es importante señalar, que la línea recta que se escribe sobre la $HOx_{(org)}$ hace referencia a que esta especie se encuentra en diferente fase o medio, ya que como se plantea en el problema original, la operación que se está realizando es la extracción condicional de la especie HOx, la cual se reporta según la literatura tiene una mejor solubilidad en medio orgánico que en medio acuoso.

Paso 3.- Definición de Especies Generalizadas.

En este paso, se procede a realizar la definición de todas las especies generalizadas que se tengan en el problema, para el caso particular del presente problema, solo se tiene una sola especie generalizada, la cual quedara en función de su molar efectiva y su coeficiente alfa de especiación.



Paso 4.- Definición de coeficientes de Especiación.

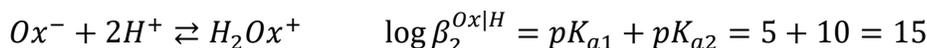
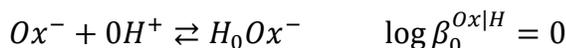
La definición del coeficiente alfa de especiación, para este caso particular se realiza de manera indirecta, ya que se trata de un alfa de un anfolito, anteriormente se ha visto que los



coeficientes alfa tanto de los polidadores son de deducción inmediata, por lo que se alude a la definición del coeficiente de especiación que se ha visto anteriormente, se tiene:

$$\varphi_{H_iOx} = \varphi_i = \frac{\beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}$$

Donde i tiene el valor desde 0 hasta 2, debido a que solo se reportan dos protonaciones, cabe resaltar que el problema no nos proporciona los valores directos de los coeficientes globales de formación, los cuales se pueden deducir de la siguiente manera a partir de los pKa.



Una vez definidas las constantes de formación global a partir de los valores de pKa, se procede a realizar la definición de los coeficientes globales de especiación para cada una de las especies en medio homogéneo.

☹ Para H₂Ox⁺:

$$\varphi_{H_2Ox} = \varphi_2 = \frac{\beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{H_2Ox} = \varphi_2 = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{15-2pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para HOx:

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{\beta_1^{Ox|H} [H^+]^1}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para Ox⁻:

$$\varphi_{Ox} = \varphi_0 = \frac{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{1}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{Ox} = \varphi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{1}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

Adicionalmente se cuenta con la definición del coeficiente alfa de especiación, en equivalencia con su correspondiente fracción molar distributiva para cualquier anfolito, incluido el polidador y el polirreceptor.

$$\alpha_{H_iOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{H_iOx}} = \frac{1}{\varphi_i}$$

Por lo que el coeficiente alfa de especiación que se requiere es el correspondiente a la especie HOx, al aplicar la formula anterior se obtiene finalmente, la alfa que se estaba buscando.

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{HOx}} = \frac{1}{\varphi_1} = \frac{1}{\frac{10^{5-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

Paso 5.- Definición del polinomio.

Para realizar la definición del polinomio, se partirá de la reacción global, y se genera la tabla de variación de especies, considerando el parámetro operacional adimensional (*f*) el cual nos indicará la relación que existe entre la concentración de la especie tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, conforme avanza nuestra operación analítica de extracción.

Al inicio de la operación analítica, es decir antes de añadir la fracción orgánica, se tiene una concentración de HOx, la cual queda expresada en términos de numero de mol, como su concentración inicial (*C*₀) por el volumen de la fase acuosa que se tiene (*V*_{ac}).

Una vez añadida la fracción orgánica, se tendrá que el parámetro adimensional de operación analítica será diferente de 1, por lo cual comenzara a existir una distribución de la HOx, entre la fase orgánica y la fase acuosa, por lo que de acuerdo al interés de conocer la cantidad que se puede extraer en la fase orgánica, el valor *f* nos indicara la fracción extraída y (1-*f*) nos indicara la fracción no extraída, por lo que de acuerdo a estas premisas, la tabla de variación de especies quedara de la forma:

	<i>HOx'</i>	⇌	\overline{HOx}
<i>Inicio</i>	<i>C</i> ₀ <i>V</i> _{ac}		
<i>Equilibrio</i>	<i>C</i> ₀ <i>V</i> _{ac} (1 - <i>f</i>)		<i>fC</i> ₀ <i>V</i> _{ac}

Una vez, definidas las concentraciones al equilibrio, se procede a definir la constante de distribución (*K*_D) en términos de las concentraciones molares efectivas.

$$K_D' = \frac{[\overline{HOx}]}{[HOx']} = \frac{[\overline{HOx}]}{[HOx]\alpha_{HOx(H)}} = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$



Considerando la proporción de disolventes, es decir la relación que existe entre el V_{org} y V_{ac} además de las expresiones de las concentraciones al equilibrio en función del parámetro f se obtendrá la siguiente expresión.

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{fC_0V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Aplicando algebra y despejando el cociente $\left(\frac{f}{1-f}\right)$:

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{f}{1-f}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Finalmente, para obtener el polinomio que se desea graficar, se debe aplicar logaritmo ambos lados del polinomio, recordando que el operador $p=-\log$, por lo que se obtiene el polinomio que se procederá a graficar por alguno de los métodos antes estudiados.

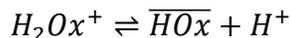
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx(H)}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

6.1.3 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ por recorte del polinomio.

Zona I $0 \leq pH \leq 5$ especies que predominan: H_2Ox^+, \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

Recorte del polinomio:

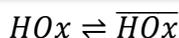
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5 = 2.5 - 15 + 2pH + 10 - pH - 0.5$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3.0 + pH$$

Zona II $5 \leq pH \leq 10$ especies que predominan: HOx, \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

Recorte del polinomio:

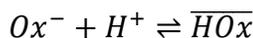
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{10^{10-pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5 = 2.5 - 10 + pH + 10 - pH - 0.5$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.0$$

Zona III $pH \geq 10$ especies que predominan: Ox^- , \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

Recorte del polinomio:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1}{10^{10-pH}}\right) - 0.5 = 2.5 + 10 - pH - 0.5$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$$

En resumen, se tiene:

Tabla 29.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ polisistema $Ox^- - H^+$

Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
$0 \leq pH \leq 5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3.0 + pH$
$5 \leq pH \leq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.0$
$pH \geq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$

Con estos datos, se introducen a una hoja de cálculo de Excel® para poder obtener el diagrama en cuestión con su respectiva especiación.

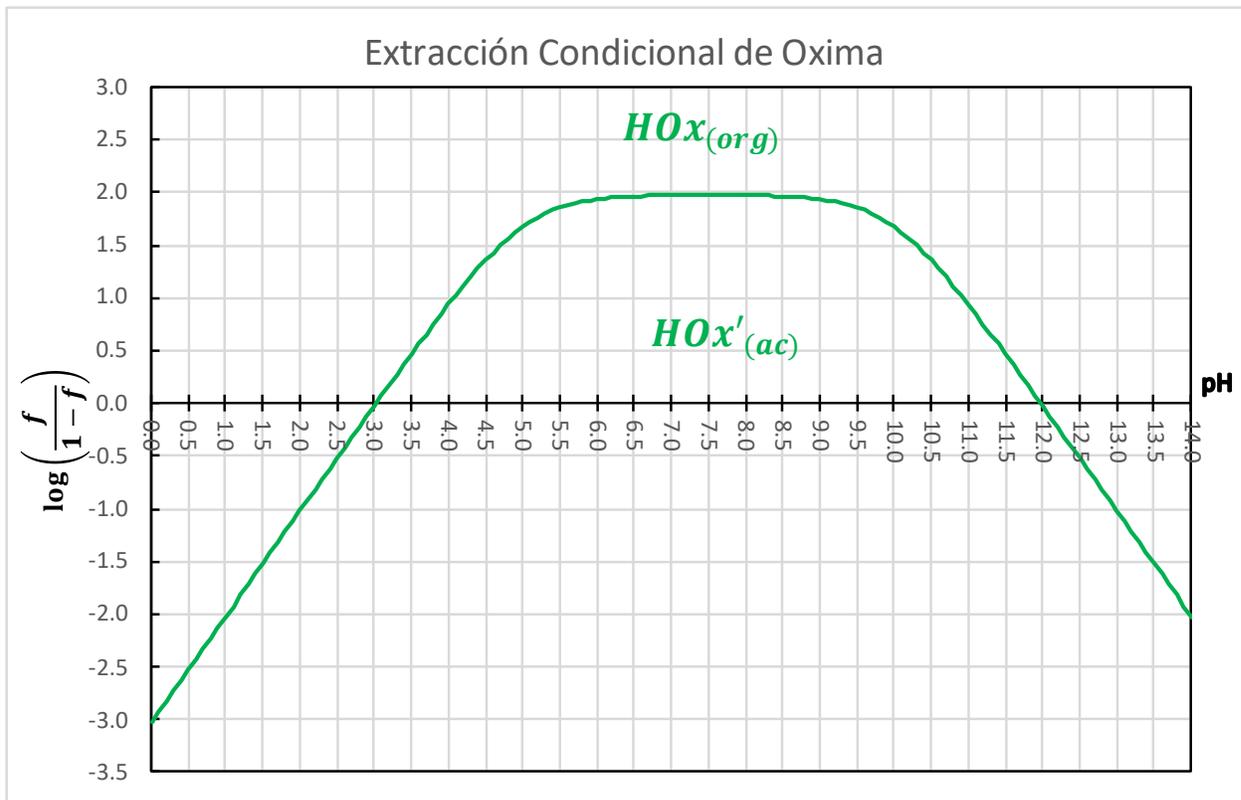


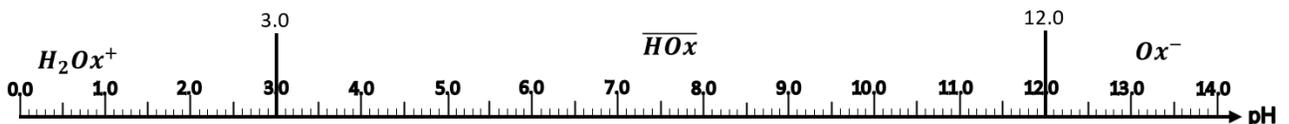
Figura 59.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$.

6.2 Parte 2.- Construcción de los diagramas de $\log[i]= f(pH)$ y $\phi = f(pH)$

6.2.1 Construcción de los diagramas de $\log[i]= f(pH)$ y $\phi = f(pH)$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$.

Como primer paso se debe de construir el Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE) donde se considera a un $p(V_o/V_a)=0.5$, es decir lo que esta expresado en el diagrama de la figura 2, considerando en el punto de equilibrio, es decir, cuando el

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right)=0.$$



A partir de este diagrama, se obtienen las zonas en las que ahora predominará, la fracción extraída al equilibrio, es decir, el intervalo de pH, donde será máxima la extracción de la especie HOx, por lo cual se procede a realizar la definición de logaritmos de las concentraciones molares efectivas a fin de poder construir el diagrama $\log[i]= f(pH)$.

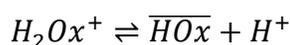
6.2.2 Diagrama $\log [i]=f(\text{pH})$

☞ Para $\log[\text{H}_2\text{Ox}^+]$:

Como primer paso, se realizará el balance de masa, para definir el C_0 de oxina que se tiene de esta especie, considerando la presencia de la especie extraída HOx y su correspondiente reparto (V_o/V_a).

$$C_0 = [\text{H}_2\text{Ox}^+] \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}(H)} + [\overline{\text{HOx}}] \left(\frac{V_o}{V_a} \right)$$

Se identifica cual es la reacción que acontece en dicho intervalo.



Con una K_{reac} :

$$K_{\text{reac}} = \frac{[\overline{\text{HOx}}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]}$$

Reacomodando términos, se obtiene la definición del alfa heterogénea:

$$K_D \frac{\beta_1^{\text{Ox}/H}}{\beta_2^{\text{Ox}/H}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) = \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}(H, V_o/V_a)}^0$$

Sustituyendo en la ecuación original y reacomodando términos:

$$C_0 = [\text{H}_2\text{Ox}^+] \left\{ \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}(H)} + K_D \frac{\beta_1^{\text{Ox}/H}}{\beta_2^{\text{Ox}/H}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [\text{H}_2\text{Ox}^+] \left\{ \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}(H)} + \alpha_{\text{H}_2\text{Ox}(H, V_o/V_a)}^0 \right\}$$

$$C_0 = [\text{H}_2\text{Ox}^+] (\alpha_{\text{H}_2\text{Ox}})_T$$

Aplicando log ambos lados de la expresión

$$\log C_0 = \log[\text{H}_2\text{Ox}^+] + \log(\alpha_{\text{H}_2\text{Ox}})_T$$

Despejando $\log[\text{H}_2\text{Ox}^+]$:

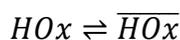
$$\log[\text{H}_2\text{Ox}^+] = \log C_0 - \log(\alpha_{\text{H}_2\text{Ox}})_T$$

☞ Para $\log[\text{HOx}]$:

Como primer paso, se realizará el balance de masa, para definir el C_0 de oxina que se tiene de esta especie, considerando la presencia de la especie extraída HOx y su correspondiente reparto (V_o/V_a).

$$C_0 = [\text{HOx}] \alpha_{\text{HOx}(H)} + [\overline{\text{HOx}}] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Se identifica cual es la reacción que acontece en dicho intervalo:





Con una K_{reac} :

$$K_{reac} = \frac{[\overline{HOx}]}{[HOx]} = K_D$$

Reacomodando términos, se obtiene la definición del alfa heterogénea:

$$K_D \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) = \alpha_{HOx(H, V_o/V_a)}^0$$

Sustituyendo en la ecuación original y reacomodando términos:

$$C_0 = [HOx] \left\{ \alpha_{HOx(H)} + K_D \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [HOx] \left\{ \alpha_{HOx(H)} + \alpha_{HOx(H, V_o/V_a)}^0 \right\}$$

$$C_0 = [H_2Ox^+](\alpha_{HOx})_T$$

Aplicando log ambos lados de la expresión

$$\log C_0 = \log [HOx] + \log(\alpha_{HOx})_T$$

Despejando $\log[HOx]$:

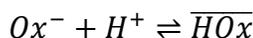
$$\log[HOx] = \log C_0 - \log(\alpha_{HOx})_T$$

☹ Para $\log[Ox^-]$:

Como primer paso, se realizará el balance de masa, para definir el C_0 de oxina que se tiene de esta especie, considerando la presencia de la especie extraída HOx y su correspondiente reparto (V_o/V_a).

$$C_0 = [Ox^-]\alpha_{Ox(H)} + [\overline{HOx}] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Se identifica cual es la reacción que acontece en dicho intervalo:



Con una K_{reac} :

$$K_{reac} = \frac{[\overline{HOx}]}{[Ox^-][H^+]}$$

Reacomodando términos, se obtiene la definición del alfa heterogénea:

$$K_D \beta_1^{Ox/H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) = \alpha_{Ox(H, V_o/V_{ac})}^0$$

Sustituyendo en la ecuación original y reacomodando términos:

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox(H)} + K_D \beta_1^{Ox/H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox(H)} + \alpha_{Ox(H, V_o/V_{ac})}^0 \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-](\alpha_{Ox})_T$$



Aplicando logaritmo ambos lados de la expresión

$$\log C_0 = \log[Ox^-] + \log(\alpha_{Ox})_T$$

Despejando $\log[Ox^-]$:

$$\log[Ox^-] = \log C_0 - \log(\alpha_{Ox})_T$$

6.2.3 Diagrama $\phi = f(\text{pH})$

☹ para ϕ°_0 :

considerando que:

$$\log[Ox^-] = \log C_0 + \log \phi^{\circ}_0$$

Despejando ϕ°_0 .

$$\phi^{\circ}_0 = \frac{10^{[Ox^-]}}{C_0}$$

Con $[Ox^-] = \frac{C_0}{(\alpha_{Ox})_T}$

$$\phi^{\circ}_0 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{Ox})_T}}}{C_0}$$

☹ para ϕ°_1 :

considerando que:

$$\log[HOx] = \log C_0 + \log \phi^{\circ}_1$$

Despejando ϕ°_1 .

$$\phi^{\circ}_1 = \frac{10^{[HOx]}}{C_0}$$

Con $[HOx] = \frac{C_0}{(\alpha_{HOx})_T}$

$$\phi^{\circ}_1 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{HOx})_T}}}{C_0}$$

☹ para ϕ°_2 :

considerando que:

$$\log[H_2Ox^+] = \log C_0 + \log \phi^{\circ}_2$$

Despejando ϕ°_2 .

$$\phi^{\circ}_2 = \frac{10^{[H_2Ox^+]}}{C_0}$$



Con $[H_2Ox^+] = \frac{C_0}{(\alpha_{H_2Ox})_T}$

$$\phi^{\circ}_2 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{H_2Ox})_T}}}{C_0}$$

Por lo que en resumen se tiene:

Tabla 30.- Resumen de funciones $\phi = f(pH)$ y $\log[i] = f(pH)$ para cada anfolito del polisistema $Ox^- - H^+$

Especie	$\phi = f(pH)$	$\log[i] = f(pH)$
$[Ox^-]$	$\phi^{\circ}_0 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{Ox})_T}}}{C_0}$	$\log[Ox^-] = \log C_0 - \log(\alpha_{Ox})_T$
$[HOx]$	$\phi^{\circ}_1 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{HOx})_T}}}{C_0}$	$\log[HOx] = \log C_0 - \log(\alpha_{HOx})_T$
$[H_2Ox^+]$	$\phi^{\circ}_2 = \frac{10^{\frac{C_0}{(\alpha_{H_2Ox})_T}}}{C_0}$	$\log[H_2Ox^+] = \log C_0 - \log(\alpha_{H_2Ox})_T$

Por lo que introduciendo estas expresiones en una hoja de cálculo de Excel®, se obtiene $\phi^{\circ} = f(pH)$, en un intervalo de pH de 0 a 14, con su respectiva especiación.

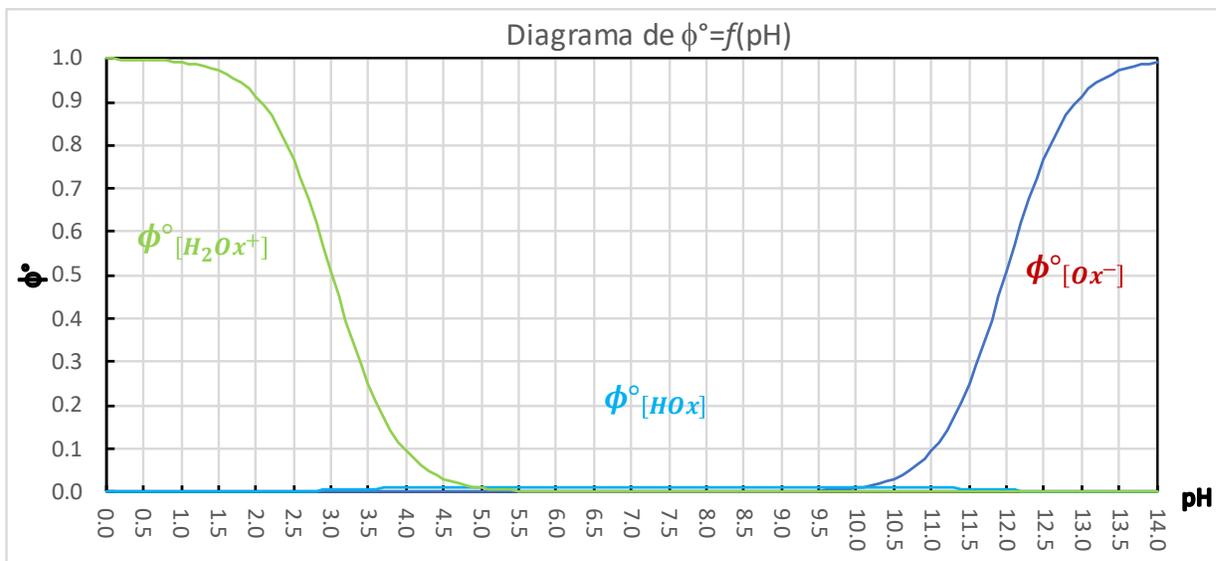


Figura 60.- Diagrama la fracción molar distributiva en medio heterogéneo $\phi^{\circ} = f(pH)$, considerando un $p(Vo/Va)=0.5$.

Y el diagrama logarítmico de las concentraciones molares efectivas, $\log[i] = f(pH)$, en un intervalo de pH de 0 a 14.

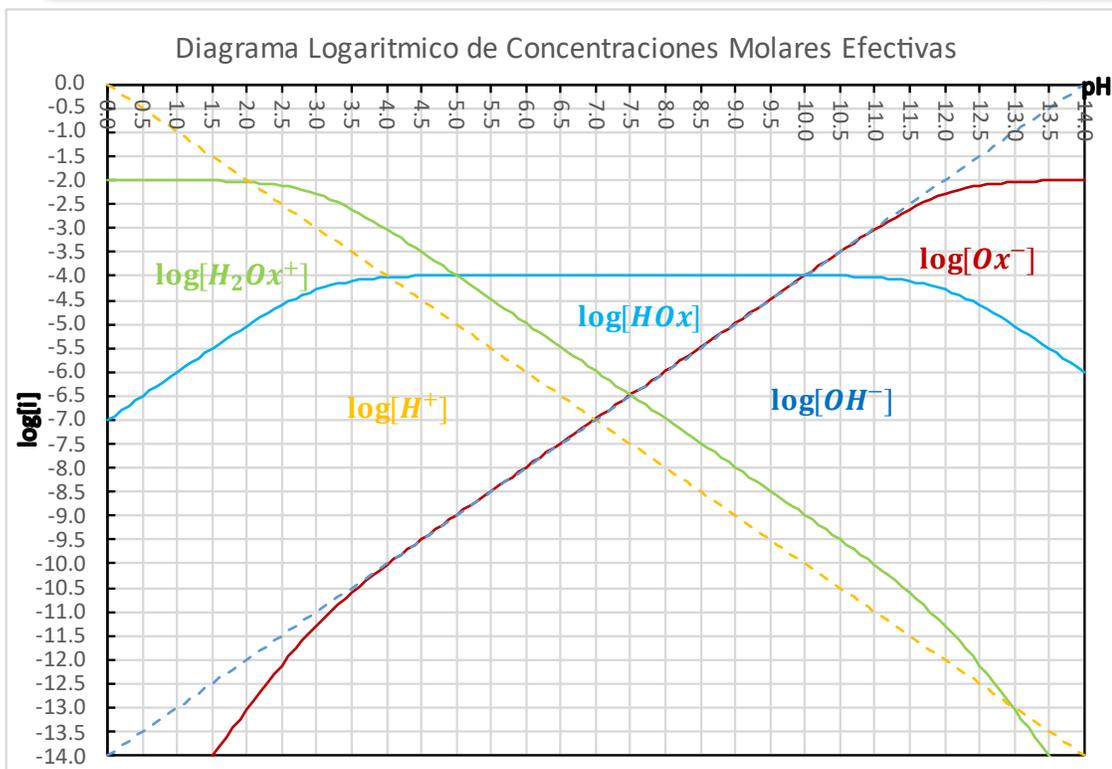


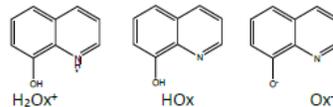
Figura 61.- Diagrama logarítmico de la concentración molar efectiva en función del pH, $\log[i]=f(\text{pH})$, considerando un $p(V_o/V_a)=0.5$.



Por lo que en resumen se tiene:

6.3 Resolución resumida del Problema 5-A “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas Distribución-ácido base colateral”

Se tienen 100.0 mL (V_{ac}) de una disolución acuosa de oxina ($H_2Ox^+/HOx/Ox^-$) que eventualmente se ponen en contacto con 30.0 mL de cloroformo para una determinación de control analítico. La concentración inicial del ligante en la fase acuosa es $C_{HOx} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$. Se conoce la siguiente información.

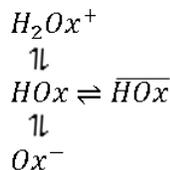


$$\log K_D = 2.5$$

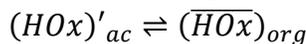
$$pK_{a2} = 5.0 \quad pK_{a1} = 10.0$$

Escriba la expresión numérica completa que permite describir la variación de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$ durante la extracción condicional para el sistema de la oxina $(HOx)_{ac}/(HOx)_{org}$ en función del $p(V_o/V_{ac})$ y del coeficiente $\alpha_{i(H)}$ adecuado. Considere que el equilibrio generalizado es: $(HOx)'_{(ac)} \rightleftharpoons (HOx)_{(org)}$.

Paso 1.- Definir el Esquema de Reacción:



Paso 2.- Escribir el Esquema Generalizado de Reacción:



Paso 3.- Definir Especies Generalizadas:

$$[HOx'] = [HOx]\alpha_{HOx(H)}$$

Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación:

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}} = \phi_1^{-1}$$

$$p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -\log\left(\frac{30.0 \text{ mL}}{100.0 \text{ mL}}\right) \approx 0.5$$

Paso 5.- Definir el Polinomio

	HOx'	\rightleftharpoons	\overline{HOx}
Inicio	C_0V_{ac}		
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$		fC_0V_{ac}

$$K'_D = \frac{[HOx]}{[HOx']} = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) \left(\frac{fC_0V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)}\right)$$

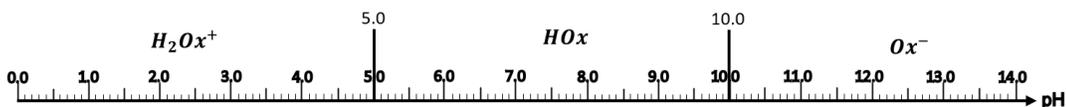
$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) \left(\frac{f}{1-f}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx(H)}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

Construcción del Diagrama de $\log(f/1-f) = f(pH)_{(p(V_o/V_a)=0.5)}$ por recorte del polinomio.

Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP)



Zona I $0 \leq pH \leq 5$ H_2Ox^+, \overline{HOx}

Reacción que acontece: $H_2Ox^+ \rightleftharpoons \overline{HOx} + H^+$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5$$

$$= 2.5 - 15 + 2pH + 10 - pH - 0.5$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3.0 + pH$$

Zona II $5 \leq pH \leq 10$ HOx, \overline{HOx}

Reacción que acontece: $HOx \rightleftharpoons \overline{HOx}$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{10^{10-pH}}{10^{10-pH}}\right) - 0.5 = 2.5 - 0.5$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.0$$

Zona III $pH \geq 10$ Ox^- , \overline{HOx}

Reacción que acontece: $H^+ + Ox^- \rightleftharpoons \overline{HOx}$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.5 - \log\left(\frac{1}{10^{10-pH}}\right) - 0.5 = 2.5 + 10 - pH - 0.5$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$$

Representación Gráfica (Excel®)

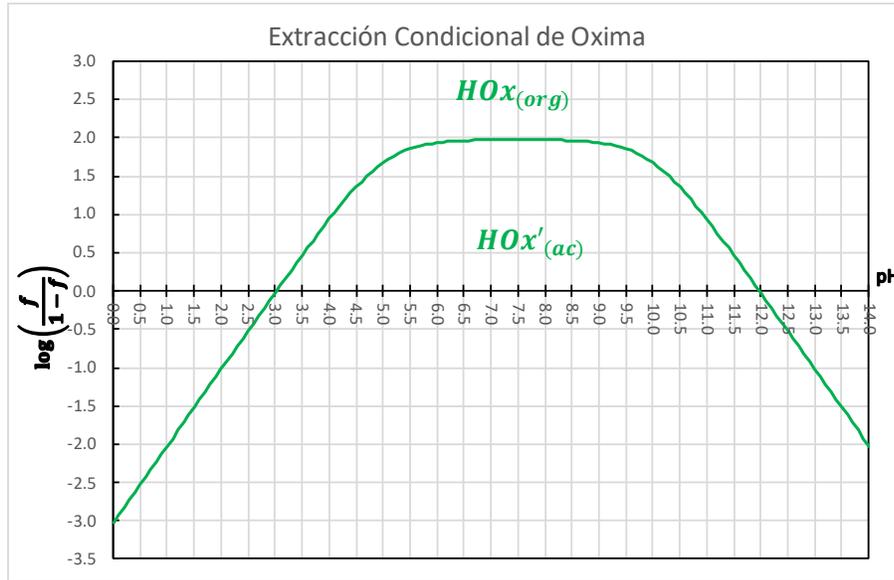
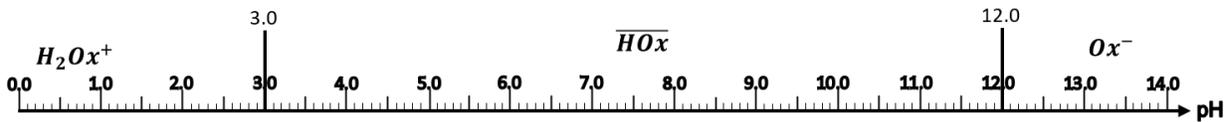


Diagrama unidimensional de Predominio de Estados (DUPE)



Funciones necesarias para la construcción del diagrama de $\log[i]=f(pH)$ y $\phi=f(pH)$ a $p(V_o/V_a)=0.5$

Diagrama $\log[i]=f(pH)$ a $p(V_o/V_a)=0.5$

☹ $\log[H_2Ox^+]$:

$$C_0 = [H_2Ox^+] \alpha_{H_2Ox}(H) + [\overline{HOx}] \left(\frac{V_o}{V_a}\right)$$

$$K_{reac} = \frac{[\overline{HOx}][H^+]}{[H_2Ox^+]}; K_D \frac{\beta_1^{Ox/H}}{\beta_2^{Ox/H}} \left(\frac{1}{[H^+]}\right) \left(\frac{V_o}{V_{ac}}\right) = \alpha_{H_2Ox}^0(H, V_o/V_a)$$

$$C_0 = [H_2Ox^+] \left\{ \alpha_{H_2Ox}(H) + K_D \frac{\beta_1^{Ox/H}}{\beta_2^{Ox/H}} \left(\frac{1}{[H^+]}\right) \left(\frac{V_o}{V_{ac}}\right) \right\}$$

$$C_0 = [H_2Ox^+] \left\{ \alpha_{H_2Ox}(H) + \alpha_{H_2Ox}^0(H, V_o/V_{ac}) \right\}$$

$$C_0 = [H_2Ox^+] (\alpha_{H_2Ox})_T$$

$$\log C_0 = \log[H_2Ox^+] + \log(\alpha_{H_2Ox})_T$$

$$\log[H_2Ox^+] = \log C_0 - \log(\alpha_{H_2Ox})_T$$

☹ $\log[HOx]$:

$$C_0 = [HOx] \alpha_{HOx}(H) + [\overline{HOx}] \left(\frac{V_o}{V_{ac}}\right)$$

$$C_0 = [HOx] \left\{ \alpha_{HOx}(H) + K_D \left(\frac{V_o}{V_{ac}}\right) \right\}$$

$$C_0 = [HOx] \left\{ \alpha_{HOx}(H) + \alpha_{HOx}^0(H, V_o/V_{ac}) \right\}$$

$$C_0 = [H_2Ox^+] (\alpha_{HOx})_T$$

$$\log C_0 = \log[HOx] + \log(\alpha_{HOx})_T$$

$$\log[HOx] = \log C_0 - \log(\alpha_{HOx})_T$$

Diagrama $\phi_i=f(pH)$ a $p(V_o/V_a)=0.5$

Para

$$\phi_0^0 = \frac{10^{\log[Ox^-]}}{C_0}$$

$$\phi_1^0 = \frac{10^{\log[HOx]}}{C_0}$$

$$\phi_2^0 = \frac{10^{[H_2Ox^+]}}{C_0}$$



☹ $\log[Ox^-]$:

$$C_0 = [Ox^-]\alpha_{Ox(H)} + [HOx] \left(\frac{V_0}{V_{ac}}\right)$$

$$K_{reac} = \frac{[HOx]}{[Ox^-][H^+]}; K_D\beta_1^{Ox/H}[H^+] \left(\frac{V_0}{V_{ac}}\right) = \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_0}{V_{ac}}\right)$$

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox(H)} + K_D\beta_1^{Ox/H}[H^+] \left(\frac{V_0}{V_{ac}}\right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox(H)} + \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_0}{V_{ac}}\right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-](\alpha_{Ox})_T$$

$$\log C_0 = \log[Ox^-] + \log(\alpha_{Ox})_T$$

$$\log[Ox^-] = \log C_0 - \log(\alpha_{Ox})_T$$

Gráficas realizadas con ayuda del programa Excel®.

Diagrama $\log[i]=f(\text{pH})$ a $p(V_0/V_a)=0.5$

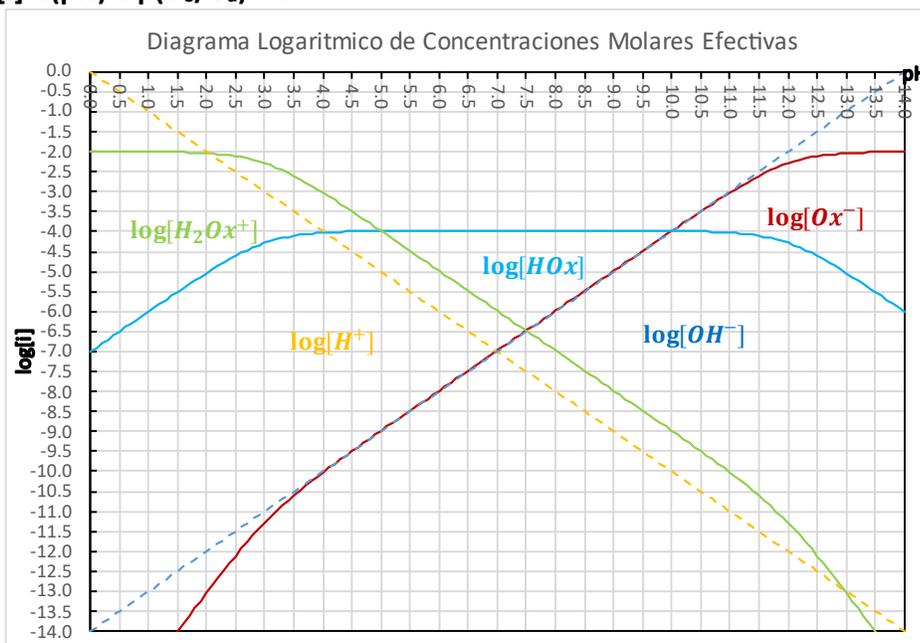
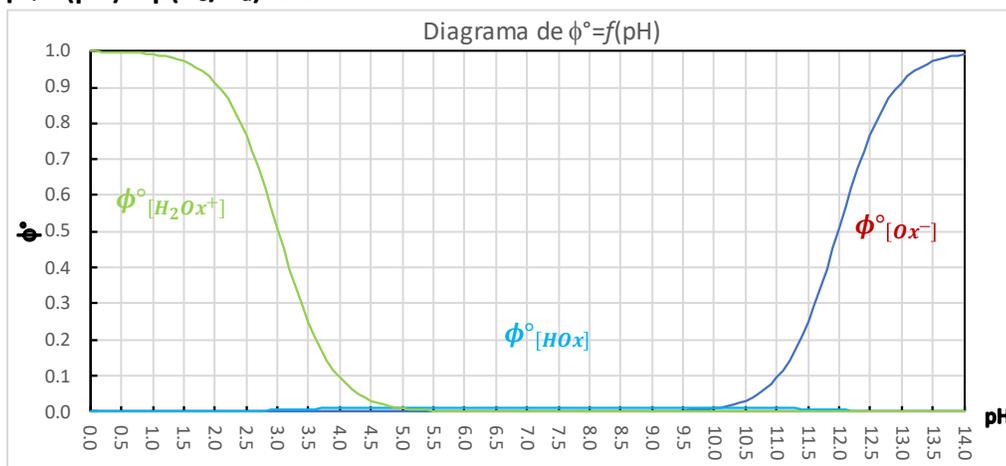


Diagrama $\phi_i^0=f(\text{pH})$ a $p(V_0/V_a)=0.5$



Capítulo 7.- Problema 5-B “Extracción de Cationes Metálicos”

Resolución de Problema 5-B. “Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.”

En esta resolución se cubren con los temas de los planes de estudio de la Licenciatura en Química de la Facultad de Química UNAM y de la licenciatura en Química e Ingeniería Química de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán:

Asignatura	Unidad temática	Tema	Subtemas
Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM	2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales.
	4	Equilibrios Simples Ácido Base	4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.
	5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies. 5.3. Reacciones de intercambio de ligantes o de núcleo metálico. 5.4. Equilibrios de formación y de disociación de complejos. Formación de complejos sucesivos. Constantes parciales y globales. Cálculo de estas constantes. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción. 5.5. Variación de p (partícula) en reacciones con ligantes polidentados. 5.6. Evolución del pP en el transcurso de una reacción de complejación. 5.7. Importancia analítica de los complejos en la selectividad: Enmascaramiento.
Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM	6	Equilibrios Heterogéneos	6.1. Equilibrios que involucran más de una fase: solubilidad / precipitación, y reparto entre disolventes. Importancia de estos equilibrios como base de las técnicas de separación. 6.4. Introducción a los sistemas líquido-líquido. Coeficiente de distribución. Influencia de la relación de fases. Cálculo de las fracciones extraída y remanente en extracciones simples y sucesivas.
	1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio. 1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.
	2	Complejos y Ácido-Base	2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación. 2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.



<p>Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM</p>	<p>6</p>	<p>Extracción Líquido-Líquido</p>	<p>6.1. Conceptos básicos: equilibrio de reparto entre disolventes, coeficiente de reparto, relación de fases, rendimiento y error de extracción. 6.2. Optimización del rendimiento de extracción por variación de la relación de fases y por extracciones sucesivas. 6.4. Extracción de ácidos y bases débiles.</p>
	<p>1</p>	<p>Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.</p>	<p>1.2. Generalización del concepto de constante condicional -Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal. 1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos 1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$. 1.8. Equilibrios de oxidorreducción y reacciones parásitas: Potencial redox condicional – Dismutación -Aplicaciones</p>
	<p>3</p>	<p>Aplicaciones Analíticas de las Reacciones de Extracción.</p>	<p>3.1. Terminología. Equilibrio de reparto líquido-líquido Disolventes de empleo común en extracción líquido-líquido y sus propiedades. 3.2. Cociente de reparto, factores influyentes sobre el cociente de reparto – Relación cociente de reparto y solubilidad 3.3. Cociente de distribución – Distribución de solutos con propiedades ácido-base - Aplicaciones a las separaciones por control del pH de la fase acuosa. 3.5. Separaciones por extracción líquido-líquido: Factor de separación, factor de enriquecimiento, rendimiento de extracción, pureza.</p>
<p>Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Equilibrio en Acido Base.</p>	<p>1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de protones. 1.11 Zonas de predominio.</p>
	<p>2</p>	<p>Equilibrio Químico en Complejos.</p>	<p>2.3 Escala de pX, predicción de reacciones. 2.4 Estabilidad de donadores y receptores. 2.5 Cálculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación. 2.6. Cálculo de pX, y concentraciones al equilibrio, en donadores, receptores y mezclas. 2.7. Soluciones amortiguadoras 2.8 Polidonadores, polirreceptores y anfolitos. 2.8.1 Calculo de la constante de dismutación de un anfolito. (KD) 2.9 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de partículas. 2.10 Zonas de predominio.</p>
<p>Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM</p>	<p>1</p>	<p>Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.</p>	<p>1.1 Especies y equilibrios generalizados. 1.2 Constantes condicionales a primer orden. 1.3 Equilibrios químicos representativos. 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales.</p>



Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1425, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	3	Reacciones de Formación de Complejos Entre Iones Metálicos y Ligandos	3.2. Formación de complejos del tipo ML 3.2.1. Formación de complejos con el EDTA a un valor fijo de pH. 3.2.1.1. Diagramas de distribución de especies en función de pL 3.2.1.2. Técnicas para seguir las valoraciones químicas: espectrofotometría y potenciometría 3.2.2. Formación de complejos del tipo ML ₂ 3.2.2.1. Reacciones sucesivas 3.2.2.2. Reacciones simultáneas 3.3. Diagramas de distribución y formación de complejos del tipo ML _n
Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1523, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM	1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL. 1.2.1. Definición del sistema 1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier 1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas 1.2.4. Método general de cálculo 1.3.1. Simplificación del método general de cálculo 1.3.2. Especie química generalizada (LI) 1.3.3. Constante de acidez condicional



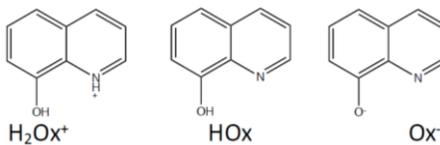
7.1 Parte I.- Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.

7.1.1 Problema:

Se requiere separar el cobre(II) y el hierro(III) de una disolución acuosa, mediante un proceso de extracción en una etapa con cloroformo, utilizando oxina como agente extractante. Para ello, se sugiere utilizar cuales quiera de los siguientes dos protocolos en los que la concentración inicial del agente extractante en la fase acuosa es de $C_{HOx} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$.

- A. Utilizar un embudo de separación con 30.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 300.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.
- B. Utilizar un embudo de separación con 300.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 30.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.

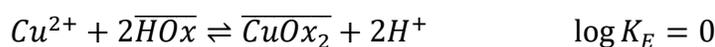
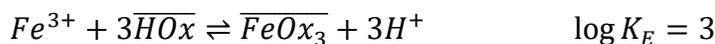
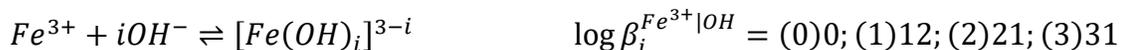
Se conoce la siguiente información sobre el polisistema con propiedades ácido – base de la oxina, $H_2Ox^+/HOx/Ox^-$.



$$\log K_D = 3.0$$

$$pK_{a2} = 5.0 \quad pK_{a1} = 10.0$$

Se considera que los cationes metálicos están presentes a nivel de trazas. Se tiene la siguiente información para los cationes metálicos en estudio (incluyendo dos tipos de constantes de extracción):



7.2 Protocolo A $p(V_o/V_{ac})=-1$

7.2.1 Solución Protocolo A $p(V_o/V_{ac})=-1$:

Parte 1.- Grafique las funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)|_{p(V_o/V_a)=-1.0}$ para los dos cationes metálicos bajo el estudio de extracción requerido, de acuerdo con el Protocolo A.

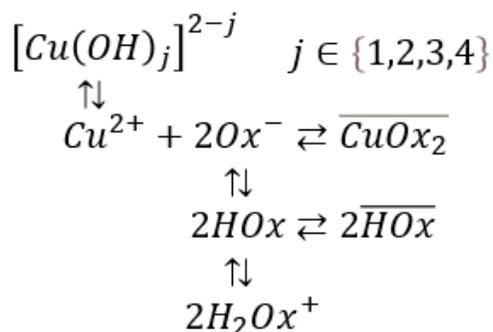
$$\text{Protocolo A} \quad p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = p\left(\frac{300 \text{ mL}}{30 \text{ mL}}\right) = -1$$

7.2.2 Caso Cu^{2+}

Para el caso del Cu^{2+} el problema proporciona los datos de formación de hasta 4 complejos con OH^- , para este apartado, se tiene que realizar la deducción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, mediante la metodología que se ha planteado anteriormente, basada en 5 pasos, para que una vez obtenido el polinomio este pueda ser evaluado de acuerdo con los protocolos experimentales que se proponen a fin de poder realizar una comparación con el Fe^{3+} para poder elegir cual protocolo es más conveniente de realizar.

Paso 1.- Definición del Esquema de reacción.

De acuerdo con los datos que se proporcionan, el equilibrio principal sería la formación del $\text{CuOx}_2(\text{org})$, considerando, que se tendrán 2 especies condicionales, tanto el Cu^{2+} como la Ox^- ya que estos sufren equilibrios colaterales dependientes del pH en cuestión, considerando esto, el esquema de reacción quedaría descrito como:



Esquema 8.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio. Caso Cu^{2+} .

Paso 2.- Esquema generalizado de reacción

Este paso, como ya se sabe se debe de escribir el esquema principal de reacción e indicar todas aquellas especies que sufren un equilibrio colateral, para que en el paso número 3 se puedan definir estas especies generalizadas o condicionales.





Paso 3.- Definición de especies Generalizadas.

Para poder definir las especies generalizadas se debe de identificar que si sufren solo un equilibrio colateral directo o más e un equilibrio, a fin de poder establecer el alfa o alfas que le corresponde, observando el esquema de reacción del paso 1, se pude ver que el Cu^{2+} tendrá una sola alfa de deducción directa, mientras que el Ox^- tendrá un alfa total o de deducción indirecta, debido a que el equilibrio colateral sufre otro equilibrio de extracción para formar la especie $\text{HOx}_{(\text{org})}$, por lo que a partir de estas observaciones se procede a definir las especies generalizadas.

$$[\text{Cu}^{2+'}] = [\text{Cu}^{2+}] \alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})}$$

$$[\text{Ox}^{-'}] = [\text{Ox}^-] (\alpha_{\text{Ox}})_T$$

Paso 4.- Definición de los coeficientes alfa de especiación

En primer lugar, se deducirá, con ayuda de los logaritmos de los coeficientes de formación global (b) el alfa que describe la coordinación del Cu^{2+} con el OH^- , el cual se puede ver que es un alfa de deducción inmediata, por lo que recordando la definición del coeficiente alfa de especiación se tiene:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})} = \sum_{j=0}^4 \beta_j^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^j$$

Con la información que proporciona el problema, se procede a desarrollar esta suma.

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})} = \beta_0^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^0 + \beta_1^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^1 + \beta_2^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^2 + \beta_3^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^3 + \beta_4^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} [\text{OH}^-]^4$$

Sustituyendo los valores de β , recordando que por ley de los logaritmos

$$\log \beta_j^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}} = 10^{\beta_j^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})} = 10^0 [\text{OH}^-]^0 + 10^6 [\text{OH}^-]^1 + 10^{11} [\text{OH}^-]^2 + 10^{14} [\text{OH}^-]^3 + 10^{16} [\text{OH}^-]^4$$

Considerando que la molar efectiva del ion hidróxido equivale a $[\text{OH}^-] = 10^{-p\text{OH}}$, se sustituye en la expresión anterior.

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})} = 10^0 10^{-0p\text{OH}} + 10^6 10^{-p\text{OH}} + 10^{11} 10^{-2p\text{OH}} + 10^{14} 10^{-3p\text{OH}} + 10^{16} 10^{-4p\text{OH}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{OH})} = 1 + 10^{6-p\text{OH}} + 10^{11-2p\text{OH}} + 10^{14-3p\text{OH}} + 10^{16-4p\text{OH}}$$

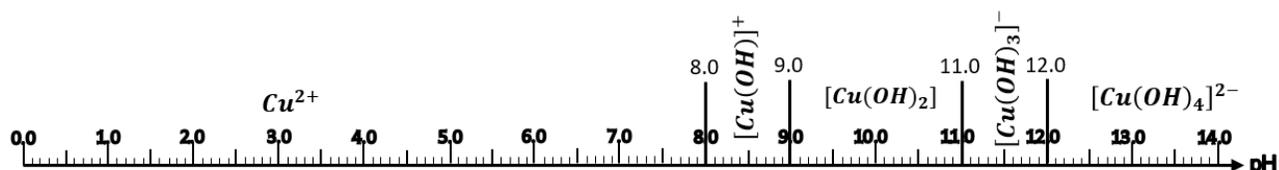
Considerando que se pide, el diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, se realizará un cambio de variable, para poder dejar el coeficiente alfa de especiación en función de H^+ y no de OH^- , considerando la equivalencia anteriormente deducida.

$$pH = 14 - pOH$$

$$\alpha_{Cu^{2+}(H)} = 1 + 10^{6-(14-pOH)} + 10^{11-2(14-pOH)} + 10^{14-3(14-pOH)} + 10^{16-4(14-pOH)}$$

$$\alpha_{Cu^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8} + 10^{2pH-17} + 10^{3pH-28} + 10^{4pH-40}$$

Con esta información se puede plantear el DUZP para el caso del Cu^{2+} .



Con lo que se obtiene el alfa del Cu^{2+} en función del protón; para poder realizar la deducción del coeficiente alfa de especiación de la oxina, es importante considerar que esta se trata de un alfa total, esto debido a que existe un equilibrio adicional sobre el equilibrio colateral, es decir, que además de la protonación que ocurre dependiendo del pH del medio de trabajo, también puede realizarse una extracción de la especie monoprotonada de la oxina (HOx), dicho anfolito sufre un equilibrio de extracción al tener una mayor afinidad por la fase orgánica.

El coeficiente alfa de especiación correspondiente a la protonación de la Ox^- , se procede a utilizar la definición del coeficiente alfa para el polirreceptor.

$$\alpha_{Ox^-(H)} = \sum_{k=0}^2 \beta_k^{Ox^-|H} [H^+]^k$$

Realizando la expansión de la suma.

$$\alpha_{Ox^-(H)} = \beta_0^{Ox^-|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox^-|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox^-|H} [H^+]^2$$

Considerando que $\log \beta_k^{Ox^-|H} = 10^{\beta_k^{Ox^-|H}}$ y $\log \beta_k^{Ox^-|H} = (0)0; (1)10; (2)15$

$$\alpha_{Ox^-(H)} = 10^0 [H^+]^0 + 10^{10} [H^+]^1 + 10^{15} [H^+]^2$$

Se debe tener en cuenta que la molar efectiva del protón es equivalente a $[H^+] = 10^{-pH}$.

$$\alpha_{Ox^-(H)} = 10^0 10^{-0pH} + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}$$

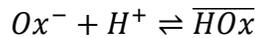
$$\alpha_{Ox^-(H)} = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}$$



Como segundo paso, para definir el coeficiente alfa total de especiación se partirá del balance de masa, para definir el C_0 de oxina que se tiene de esta especie, considerando la presencia de la especie extraída HOx y su correspondiente reparto (V_o/V_a).

$$C_0 = [Ox^-] \alpha_{Ox^-(H)} + [\overline{HOx}] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Posteriormente se identifica cual es la reacción que acontece en dicho intervalo.



Con una K_{reac} :

$$K_{reac} = \frac{[\overline{HOx}]}{[Ox^-][H^+]}$$

Reacomodando términos, se encuentra la definición del alfa heterogénea:

$$\alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right) = K_D \beta_1^{Ox/H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Realizando la sustitución de los términos conocidos.

$$\alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) = 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Sustituyendo en la ecuación original y reacomodando términos:

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox^-(H)} + K_D \beta_1^{Ox/H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox^-(H)} + \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] (\alpha_{Ox})_T$$

Donde el coeficiente alfa de especiación corresponde a la suma tanto del alfa dependiente del intercambio de protón como del alfa correspondiente al proceso de extracción de la especie HOx.

$$(\alpha_{Ox})_T = \alpha_{Ox^-(H)} + \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

$$(\alpha_{Ox})_T = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Paso 5.- Deducción del Polinomio.

Para realizar la definición del polinomio, se partirá de la reacción global, y se genera la tabla de variación de especies, considerando el parámetro operacional adimensional (f) el cual nos indicará la relación que existe entre la concentración de la especie tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, conforme avanza nuestra operación analítica de extracción.

Al inicio de la operación analítica, es decir antes de añadir la fracción orgánica, se tiene una concentración de Cu^{2+} , la cual queda expresada en términos de número de mol, como el producto su concentración inicial (C_0) y el volumen de la fase acuosa donde se contiene (V_{ac}) y una concentración del ligante Ox^- expresado en términos de su concentración C_L .

Una vez añadida la fracción orgánica, se tendrá que el parámetro adimensional de operación analítica será diferente de 0, por lo cual comenzara a existir una distribución del $\text{CuOx}_2(\text{org})$, entre la fase orgánica y la fase acuosa, además del equilibrio colateral de extracción de la especie HOx , por lo que de acuerdo al interés de conocer la cantidad que se puede extraer en la fase orgánica, el valor f nos indicara la fracción extraída y $(1-f)$ nos indicara la fracción no extraída, por lo que de acuerdo a estas premisas, la tabla de variación de especies quedara de la forma:

	Cu^{2+}	2Ox^-	\rightleftharpoons	$\overline{\text{CuOx}_2}$
Inicio	C_0V_{ac}	C_L		
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L		fC_0V_{ac}

Una vez, definidas las concentraciones al equilibrio, se procede a definir la constante de distribución (K_D) en términos de las concentraciones molares efectivas.

$$K_E' = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ox}^-]^2} = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} \left(\frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \frac{1}{(C_L)^2} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{fC_0V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \right) \frac{1}{(C_L)^2}$$

Considerando la proporción de disolventes, es decir la relación que existe entre el V_{org} y V_{ac} además de las expresiones de las concentraciones al equilibrio en función del parámetro f se obtendrá la siguiente expresión.

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{1}{(C_L)^2} = \frac{K_E}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{H})}(\alpha_{\text{Ox}})_T^2}$$

Aplicando algebra y despejando el cociente $\left(\frac{f}{1-f} \right)$:

$$\left(\frac{f}{1-f} \right) = \frac{K_E(C_L)^2}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{H})}(\alpha_{\text{Ox}})_T^2} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Finalmente, para obtener el polinomio que se desea graficar, se debe aplicar logaritmo ambos lados del polinomio, recordando que el operador $p = -\log$, por lo que se obtiene el polinomio que se procederá a graficar por alguno de los métodos antes estudiados.

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log(\alpha_{\text{Cu}^{2+}(\text{H})}) - 2 \log(\alpha_{\text{Ox}})_T + 2 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

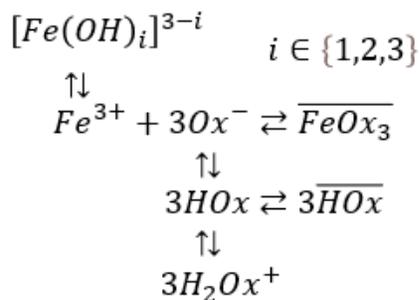


7.2.3 Caso Fe³⁺.

Para el caso del Fe³⁺ el problema proporciona los datos de formación de hasta 4 complejos con OH⁻, para este apartado, se tiene que realizar la deducción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, mediante la metodología sistemática que se ha planteado anteriormente, basada en 5 pasos, para que una vez obtenido el polinomio este pueda ser evaluado de acuerdo con los protocolos experimentales que se proponen a fin de poder realizar una comparación con lo obtenido en el caso del Cu²⁺ a fin de poder elegir cual protocolo es más conveniente de realizar.

Paso 1.- Definición del Esquema de reacción.

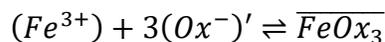
De acuerdo con los datos que se proporcionan, el equilibrio principal más conveniente será la formación del FeOx_{3(org)}, considerando, que se tienen 2 especies condicionales, tanto el Fe³⁺ como la Ox⁻ debido a que estos sufren equilibrios colaterales los cuales dependen del pH del medio, considerando esto, el esquema de reacción quedaría descrito como se muestra a continuación.



Esquema 9.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio caso Fe³⁺.

Paso 2.- Esquema generalizado de reacción

Este paso, se ha realizado anteriormente se debe de escribir el esquema principal de reacción e indicar todas aquellas especies que sufren un equilibrio colateral, para el paso número 3 se puedan definir dichas especies generalizadas o condicionales.



Paso 3.- Definición de especies Generalizadas.

Para poder definir las especies generalizadas se debe de identificar que si sufren solo un equilibrio colateral directo o más de un equilibrio, a fin de poder establecer el alfa o alfas que le corresponde, haciendo inspección del esquema de reacción del paso 1, se pude ver que el Fe³⁺ tendrá un solo coeficiente alfa de especiación siendo de deducción inmediata, por lo expuesto en capítulos anteriores, mientras que el Ox⁻ tendrá un alfa total o de deducción

indirecta, debido a que el equilibrio colateral sufre otro equilibrio de extracción para formar la especie $HOx_{(org)}$, por lo que a partir de estas observaciones se procede a definir las especies generalizadas.

$$[Fe^{3+'}] = [Fe^{3+}]\alpha_{Fe^{3+}(OH)}$$

$$[Ox^{-'}] = [Ox^{-}](\alpha_{Ox})_T$$

Paso 4.- Definición de los coeficientes alfa de especiación

En primer lugar, se deducirá, con ayuda de los logaritmos de los coeficientes de formación global (β) el coeficiente alfa que describe la coordinación del Cu^{2+} con el OH^{-} , el cual se puede ver que es un alfa de deducción inmediata, por lo que recordando la definición del coeficiente alfa de especiación se tiene:

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = \sum_{i=0}^3 \beta_i^{Fe^{3+}|OH} [OH^{-}]^i$$

Con la información que proporciona el problema, se procede a desarrollar esta suma.

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = \beta_0^{Fe^{3+}|OH} [OH^{-}]^0 + \beta_1^{Fe^{3+}|OH} [OH^{-}]^1 + \beta_2^{Fe^{3+}|OH} [OH^{-}]^2 + \beta_3^{Fe^{3+}|OH} [OH^{-}]^3$$

Sustituyendo los valores de β , y aplicando ley de los logaritmos $\log \beta_i^{Fe^{3+}|OH} = 10\beta_i^{Fe^{3+}|OH}$.

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 10^0 [OH^{-}]^0 + 10^{12} [OH^{-}]^1 + 10^{21} [OH^{-}]^2 + 10^{31} [OH^{-}]^3$$

Considerando que la molar efectiva del ion hidróxido equivale a $[OH^{-}] = 10^{-pOH}$, se procede a sustituir en la expresión anterior.

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 10^0 10^{-0pOH} + 10^{12} 10^{-pOH} + 10^{21} 10^{-2pOH} + 10^{31} 10^{-3pOH}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 1 + 10^{12-pOH} + 10^{21-2pOH} + 10^{31-3pOH}$$

Considerando que se pide, el diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, se realizará un cambio de variable, para poder dejar el coeficiente alfa de especiación en función de H^{+} y no de OH^{-} , considerando la equivalencia anteriormente deducida.

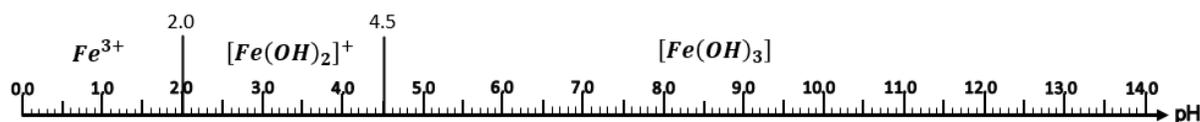
$$pH = 14 - pOH$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 1 + 10^{12-(14-pOH)} + 10^{21-2(14-pOH)} + 10^{31-3(14-pOH)}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

Con lo que se obtiene el alfa en función del protón.

De acuerdo con esta información se puede plantear el DUZP para el caso del Fe^{3+} .





para poder realizar la deducción del coeficiente alfa de especiación de la oxina, se debe considerar que esta se trata de un alfa total, esto debido a que existe un equilibrio adicional sobre el equilibrio colateral, es decir, que además de poder protonarse dependiendo del pH de la disolución de trabajo, también puede realizar una extracción una especie la cual es un anfolito monoprotonado de la oxina (HOx), el cual sufre un equilibrio de extracción al tener una mayor afinidad por la fase orgánica.

Para el coeficiente alfa de especiación correspondiente a la protonación de la Ox⁻, se procede a utilizar la definición del coeficiente alfa para el polirreceptor.

$$\alpha_{Ox^{-}(H)} = \sum_{k=0}^2 \beta_k^{Ox^{-}|H} [H^+]^k$$

Sustituyendo términos y ampliando la suma.

$$\alpha_{Ox^{-}(H)} = \beta_0^{Ox^{-}|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox^{-}|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox^{-}|H} [H^+]^2$$

Aplicando la sustitución $\log \beta_k^{Ox^{-}|H} = 10\beta_k^{Ox^{-}|H}$ y $\log \beta_k^{Ox^{-}|H} = (0)0; (1)10; (2)15$

$$\alpha_{Ox^{-}(H)} = 10^0 [H^+]^0 + 10^{10} [H^+]^1 + 10^{15} [H^+]^2$$

Considerando que la molar efectiva del protón es equivalente a $[H^+] = 10^{-pH}$.

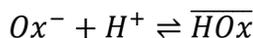
$$\alpha_{Ox^{-}(H)} = 10^0 10^{-0pH} + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}$$

$$\alpha_{Ox^{-}(H)} = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}$$

Como segundo paso, para poder definir el coeficiente alfa total de especiación se realizará el balance de masa, definiendo el C₀ de oxina que se tiene, considerando la presencia de la especie en fase orgánica HOx y su correspondiente coeficiente de reparto (V_o/V_{ac}).

$$C_0 = [Ox^{-}] \alpha_{Ox}(H) + [\overline{HOx}] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Identificar cual es la reacción que acontece en dicho intervalo:



Con una K_{reac} definida de la manera siguiente, de acuerdo con el principio de LeChatelier.

$$K_{reac} = \frac{[\overline{HOx}]}{[Ox^{-}][H^+]}$$

Reacomodando términos, se define el alfa heterogénea:

$$\alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right) = K_D \beta_1^{Ox|H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

Sustituyendo valores se obtiene:

$$\alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) = 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Sustituyendo en la ecuación original y reacomodando términos:

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox}(H) + K_D \beta_1^{Ox/H} [H^+] \left(\frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] \left\{ \alpha_{Ox}(H) + \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right) \right\}$$

$$C_0 = [Ox^-] (\alpha_{Ox})_T$$

Donde el coeficiente alfa de especiación corresponde a la suma tanto del alfa dependiente del intercambio de protón como del alfa correspondiente al proceso de extracción de la especie HOx.

$$(\alpha_{Ox})_T = \alpha_{Ox(H)} + \alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_o}{V_{ac}} \right)$$

$$(\alpha_{Ox})_T = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Paso 5.- Deducción del Polinomio.

Para realizar la definición del polinomio, se inicia a partir de la reacción global, y se genera la tabla de variación de especies, considerando el parámetro adimensional de operación analítica (*f*) el cual nos indica la relación que existe entre la concentración de la especie tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, conforme avanza la operación analítica de extracción.

Al inicio de la operación, es decir antes de añadir la fracción orgánica, se tiene una concentración inicial de Cu²⁺, la cual queda expresada en términos de número de mol, y se denota como (C₀) debido a que se encuentra relacionada con el volumen de la fase acuosa donde se contiene (V_{ac}), adicionalmente se tiene una concentración del ligante Ox⁻ expresado en términos de su concentración (C_L).

Una vez añadida la fracción orgánica, e iniciada la operación analítica el parámetro *f* comenzara a tomar valores diferentes de 0, por lo cual comenzara a existir una distribución del FeOx_{3(org)}, entre la fase orgánica y la fase acuosa, al mismo tiempo se tendrá el equilibrio colateral de extracción de la especie HOx, por lo que de acuerdo con el objetivo de conocer la cantidad que se puede extraer en la fase orgánica, el valor *f* nos indicara la fracción extraída y (1-*f*) nos indicara la fracción no extraída, por lo que de acuerdo a estas premisas, la tabla de variación de especies queda definida de la siguiente forma.

	Fe^{3+}	$3Ox^-$	\rightleftharpoons	$\overline{FeOx_3}$
<i>Inicio</i>	$C_0 V_{ac}$	C_L		
<i>Equilibrio</i>	$C_0 V_{ac} (1 - f)$	C_L		$f C_0 V_{ac}$



Una vez, definidas las concentraciones al equilibrio, se procede a definir la constante de distribución (K_E) en términos de las concentraciones molares efectivas.

$$K_E' = \frac{[\overline{FeOx_3}]}{[Fe^{3+}][Ox^{-'}]^3} = \frac{n_{\overline{FeOx_3}}}{V_{org}} \left(\frac{V_{ac}}{n_{Fe^{3+}'}} \right) \frac{1}{(C_L)^3} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f C_0 V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \right) \frac{1}{(C_L)^3}$$

Considerando la proporción de disolventes, es decir la relación que existe entre el V_{org} y V_{ac} además de las expresiones de las concentraciones al equilibrio en función del parámetro f se obtendrá la siguiente expresión.

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{1}{(C_L)^3} = \frac{K_E}{\alpha_{Fe^{3+}(H)} (\alpha_{Ox})_T^3}$$

Aplicando algebra y despejando el cociente $\left(\frac{f}{1-f} \right)$:

$$\left(\frac{f}{1-f} \right) = \frac{K_E (C_L)^3}{\alpha_{Fe^{3+}(H)} (\alpha_{Ox})_T^3} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Finalmente, para obtener el polinomio que se desea graficar, se debe aplicar logaritmo ambos lados del polinomio, recordando que el operador $p=-\log$, por lo que se obtiene el polinomio que se procederá a graficar por alguno de los métodos antes estudiados.

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log(\alpha_{Fe^{3+}(H)}) - 3 \log(\alpha_{Ox})_T + 3 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Por lo que en resumen se tiene los dos polinomios que describen a los cationes en todo el intervalo del pH.

Tabla 31.- Resumen de funciones $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(pH)$ caso Cu^{2+} y Fe^{3+} .

Caso	$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(pH)$
Cu^{2+}	$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log(\alpha_{Cu^{2+}(H)}) - 2 \log(\alpha_{Ox})_T + 2 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$
Fe^{3+}	$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log(\alpha_{Fe^{3+}(H)}) - 3 \log(\alpha_{Ox})_T + 3 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$

7.2.4 Condiciones operativas Protocolo A

- A. Utilizar un embudo de separación con 30.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 300.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.

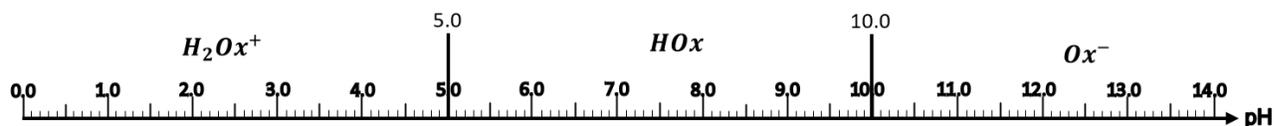
Se tendrá que el termino $p(V_{org}/V_{ac})$ será equivalente a la sustitución de los valores de volumen de cada fase.

$$p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) = p \left(\frac{300 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} \right) = -1$$

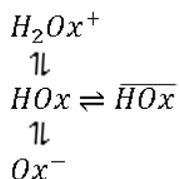
Por lo cual se procederá a determinar el DUPE de la Oxina, bajo estas condiciones, a fin de poder realizar la construcción de los dos diagramas de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ tanto para el Cu^{2+} como para el Fe^{3+} , recordando lo realizado en el problema de extracción de oxina (Problema 5-A), se considerarán ahora los valores expuestos por el protocolo A, de igual manera considerando la metodología sistemática basada en 5 pasos a fin de deducir el diagrama y posteriormente obtener el DUPE correspondiente al protocolo A.

Paso 1.- Definición del esquema de reacción.

Partiendo de la premisa, el equilibrio principal, está definido por la extracción de la especie HOx, pero además la especie HOx en medio acuoso se reportan 2 protonaciones que depende del pH, y que en los datos se encuentran reportados como pK_a 's, por lo que con esta información se construye primeramente el DUZP en medio homogéneo, es decir antes de realizar la adición de la fase orgánica y no existe aún la extracción de la especie HOx, el cual queda expresado de la siguiente manera.



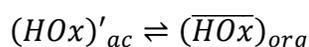
Considerado esto, el esquema de reacción tendrá el equilibrio principal, y la fase acuosa sufrirá dos protonaciones, y la especie HOx es la que sufrirá el equilibrio de extracción.



Esquema 10.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el proceso en estudio $Ox^- - H^+$

Paso 2.- Definición del esquema generalizado de reacción.

Una vez establecido el esquema de reacción, se procede a definir el esquema generalizado de reacción, que es el resumen de los equilibrios colaterales que sufren las especies del equilibrio principal, lo cual condiciona la presencia de una o más especies en cierto intervalo de pH, a que existan en esa forma o en alguna otra al existir un equilibrio de intercambio de partícula, para este caso particular, solo se tiene una especie que puede sufrir dicho equilibrio colateral, por lo cual solo el anfólito HOx, quedara condicional a poder protonarse/desprotonarse, para generar tanto al Polidonador de la partícula intercambiada (H^+) y el polirreceptor de la partícula intercambiada (Ox^-).





Es importante señalar, que la línea recta que se escribe sobre la $HOx_{(org)}$ hace referencia a que esta especie se encuentra en diferente fase o medio, debido a como se plantea en el problema original, la operación que se está realizando es la extracción condicional de la especie HOx .

Paso 3.- Definición de Especies Generalizadas.

En este paso, se procede a realizar la definición de todas las especies generalizadas que se tengan en el problema, para el caso particular del presente problema, solo se tiene una sola especie generalizada, la cual quedara en función de su molar efectiva y su coeficiente alfa de especiación.

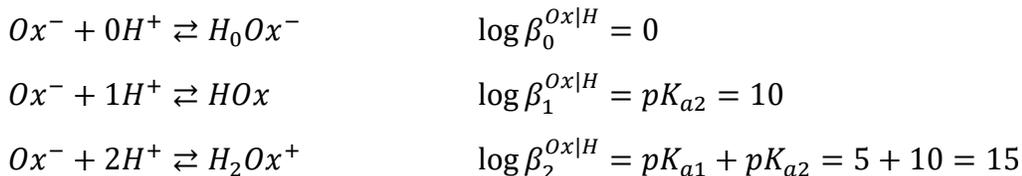
$$[HOx'] = [HOx]\alpha_{HOx(H)}$$

Paso 4.- Definición de coeficientes alfa de Especiación.

La definición del coeficiente alfa de especiación, para este caso particular se realiza de manera indirecta, ya que se trata de un alfa de un anfolito, anteriormente se ha visto que los coeficientes alfa de los polidonadores son de deducción inmediata, por lo que, si se alude a la definición del coeficiente de especiación que se ha visto anteriormente, se tiene:

$$\varphi_{H_iOx} = \varphi_i = \frac{\beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}$$

Donde i tiene el valor desde 0 hasta 2, debido a que solo se reportan dos protonaciones, cabe resaltar que el problema no nos proporciona los valores directos de los coeficientes globales de formación, los cuales se pueden deducir de la siguiente manera a partir de los pK_a .



Una vez definidas las constantes de formación global a partir de los valores de pK_a , se procede a realizar la definición de los coeficientes globales de especiación para cada una de las especies en medio homogéneo.

☹ Para H_2Ox^+ :

$$\varphi_{H_2Ox^+} = \varphi_2 = \frac{\beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{H_2Ox^+} = \varphi_2 = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{15-2pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para HOx:

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{\beta_1^{Ox|H} [H^+]^1}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para Ox⁻:

$$\varphi_{Ox^-} = \varphi_0 = \frac{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{1}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{Ox^-} = \varphi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{1}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

Adicionalmente se recuerda que:

$$\alpha_{H_iOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{H_iOx}} = \frac{1}{\varphi_i}$$

Por lo que el coeficiente alfa de especiación que se requiere es el correspondiente a la especie HOx, al aplicar la formula anterior se obtiene finalmente, la alfa que se estaba buscando.

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{HOx}} = \frac{1}{\varphi_1} = \frac{1}{\frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

Paso 5.- Definición del polinomio.

Para realizar la definición del polinomio, se parte de la reacción global, y se genera la tabla de variación de especies, considerando el parámetro operacional adimensional (f) el cual indica la relación que existe entre la concentración de la especie tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, conforme avanza nuestra operación analítica de extracción.

Al inicio de la operación analítica, es decir antes de añadir la fracción orgánica, se tiene una concentración de HOx, la cual queda expresada en términos de número de mol, como su concentración inicial (C_0) por el volumen de la fase acuosa que se tiene (V_{ac}).

Una vez añadida la fracción orgánica, se tendrá que el parámetro adimensional de operación analítica será diferente de 1, por lo cual comenzara a existir una distribución de la HOx, entre la fase orgánica y la fase acuosa, por lo que de acuerdo al interés de conocer la cantidad que se puede extraer en la fase orgánica, el valor f nos indicara la fracción extraída y $(1-f)$



nos indicara la fracción no extraída, por lo que de acuerdo a estas premisas, la tabla de variación de especies se muestra a continuación.

	HOx'	\rightleftharpoons	HOx
Inicio	C_0V_{ac}		
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1 - f)$		fC_0V_{ac}

Una vez, definidas las concentraciones al equilibrio, se define la constante de distribución (K_D) en términos de las concentraciones molares efectivas.

$$K_D' = \frac{[HOx]}{[HOx']} = \frac{[HOx]}{[HOx]\alpha_{HOx(H)}} = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Considerando la proporción de disolventes, es decir la relación que existe entre el V_{org} y V_{ac} además de las expresiones de las concentraciones al equilibrio en función del parámetro f se obtendrá la siguiente expresión.

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{fC_0V_{ac}}{C_0V_{ac}(1 - f)}\right) = \frac{K_E}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Aplicando algebra y despejando el cociente $\left(\frac{f}{1-f}\right)$:

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{f}{1 - f}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Finalmente, para obtener el polinomio que se desea graficar, se debe aplicar logaritmo ambos lados del polinomio, recordando que el operador $p=-\log$, por lo que se obtiene el polinomio que se procederá a graficar por alguno de los métodos antes estudiados.

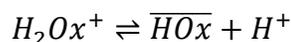
$$\log\left(\frac{f}{1 - f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx(H)}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

$$\log\left(\frac{f}{1 - f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1$$

7.2.5 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ por recorte del polinomio.

Zona I $0 \leq pH \leq 5$ especies que predominan: H_2Ox^+ , \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1 - f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1$$

Recorte del polinomio.

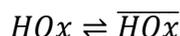
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1 = 3 - 15 + 2pH + 10 - pH + 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + pH$$

Zona II $5 \leq pH \leq 10$ especies que predominan: HOx, \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1$$

Recorte del polinomio:

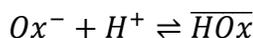
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{10^{10-pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1 = 3 - 10 + pH + 10 - pH + 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 4$$

Zona III $pH \geq 10$ especies que predominan: Ox^-, \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) + 1$$

Recorte del polinomio:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1}{10^{10-pH}}\right) + 1 = 3 + 10 - pH + 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 14.0 - pH$$



En resumen, se tiene:

Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$
$0 \leq \text{pH} \leq 5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1.0 + \text{pH}$
$5 \leq \text{pH} \leq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 4.0$
$\text{pH} \geq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 14.0 - \text{pH}$

Con estos datos, se introducen a una hoja de cálculo de Excel® para poder obtener el diagrama en cuestión con su respectiva especiación.

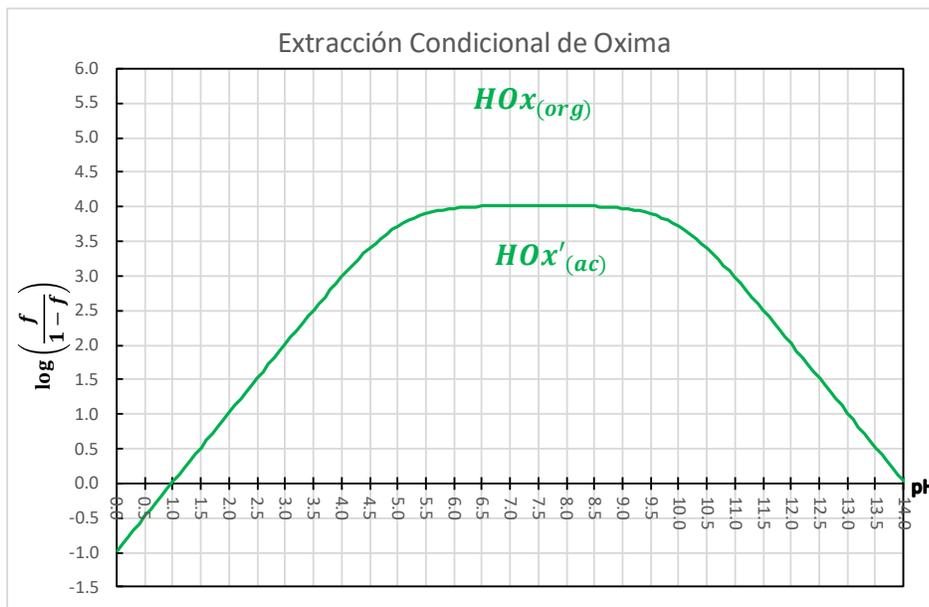
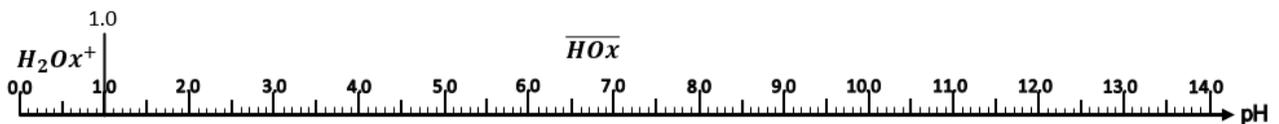


Figura 62.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, considerando un $p(V_o/V_a) = -1$.

De la figura 62, se obtiene el DUPE para Oxina a un $p(V_{org}/V_{ac}) = -1$ en una escala de pH de 0 a 14.

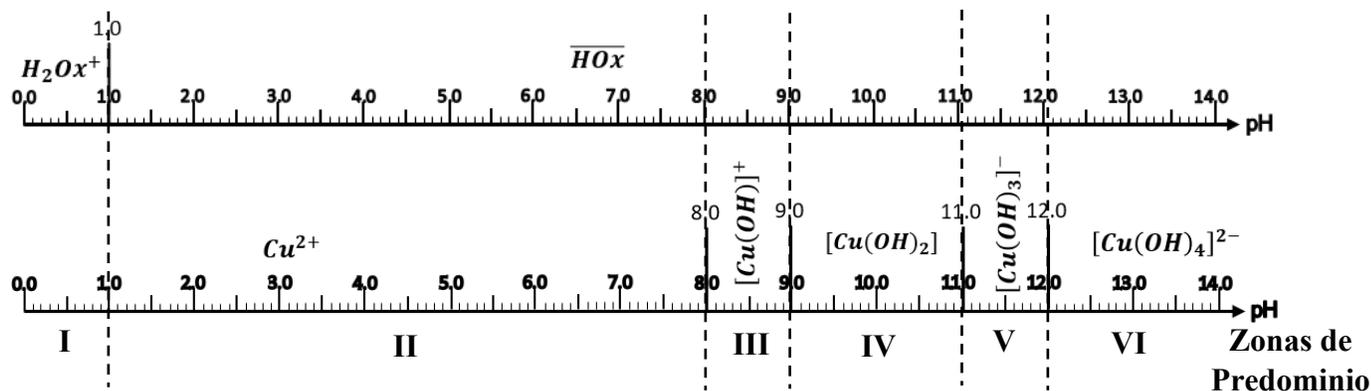


Una vez determinado el DUPE, se debe determinar el número de zonas de predominio, a fin de realizar la construcción del diagrama correspondiente, bajo la metodología de reacción representativa y juegos de pendientes, por lo que en cada caso tanto para el Cu^{2+} y el Fe^{3+} se requerirá el DUPE de la Oxina a $p(V_{org}/V_{ac}) = -1$ y los DUZP de cada caso.

7.2.6 Construcción del Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$

7.2.7 Caso Cu^{2+}

Como primer paso, se debe de determinar las zonas de predominio que se tendrán, por lo que se acomodara tanto el DUZP como el DUPE para su determinación.



A partir del DUPE de Oxina y del DUZP del Cu^{2+} , se realizará la construcción del diagrama por medio de reacción representativa, con el fin de ilustrar tanto las especies que predominan en cada zona, así como la reacción que acontece de acuerdo con el esquema de reacción que ya se estableció con anterioridad.

Zona 1 $0 \leq \text{pH} \leq 1$ especies que predominan. H_2Ox^+ , Cu^{2+}

Reacción que acontece: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Ox}^+ \rightleftharpoons \overline{\text{CuOx}_2} + 4\text{H}^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_2^{Ox/H} = 26 - 2(15) = -4$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{-4} = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{Ox}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	Cu^{2+}	$2\text{H}_2\text{Ox}^+ \rightleftharpoons \overline{\text{CuOx}_2} + 4\text{H}^+$	
Inicio	C_0V_{ac}	C_L	
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	$fC_0V_{ac} \quad 10^{-\text{pH}}$

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{-4} = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} [\text{H}^+]^4 \frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} \frac{1}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4\text{pH}}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-4} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{4\text{pH}})(C_L)^2$$



Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 4pH = -4 + 1 + 4pH = -3 + 4pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=0 y pH=1 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
0	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + 4(0) = -3$
1	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + 4(1) = 1$

Zona 2 $1 \leq pH \leq 8$ especies que predominan. \overline{HOx} , Cu^{2+}

Reacción que acontece: $Cu^{2+} + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 2H^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D = 26 - 2(10) - 2(3) = 0$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^0 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{HOx}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	Cu^{2+}	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$2H^+$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	10^{-pH}

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^0 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+]^2 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-2pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^0 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{2pH})(C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 2pH = 0 - 1 + 2pH = -1 + 2pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=1 y pH=8 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
1	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + 2(1) = 1$
8	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + 2(8) = 15$

Zona 3 $8 \leq pH \leq 9$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)]^+$

Reacción que acontece: $[Cu(OH)]^+ + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + H_2O + H^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_1^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 14 - 2(10) - 2(3) - 6 = 8$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^8 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]}{[Cu(OH)^+][HOx]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)]^+$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	H^+	H_2O
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	10^{-pH}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^8 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+] \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)]^+}} \frac{1}{[HOx]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^8 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{pH})(C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + pH = 8 - 1 + pH = 7 + pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=8 y pH=9 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
8	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 8 = 15$
9	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 9 = 16$



Zona 4 $9 \leq pH \leq 11$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)_2]$

Reacción que acontece: $[Cu(OH)_2] + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 2H_2O$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 2 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_2^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 2(14) - 2(10) - 2(3) - 11 = 17$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{17} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_2][\overline{HOx}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_2]$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$2H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{17} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_2]} [\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2 (C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{17} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 17 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 17 - 1 = 16$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=9$ y $pH=11$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
9	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$
11	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$

Zona 5 $11 \leq pH \leq 12$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)_2]$

Reacción que acontece: $H^+ + [Cu(OH)_3]^- + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 3H_2O$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 3 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_3^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 3(14) - 2(10) - 2(3) - 14 = 28$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{28} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_3^-][\overline{HOx}]^2[H^+]}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_3]$	$2\overline{HOx}$	H^+	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$3H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	10^{-pH}		fC_0V_{ac}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{28} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+]} \frac{1}{n_{[Cu(OH)_3^-]}} \frac{V_{ac}}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-pH}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{28} 10^{-pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 28 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - pH = 28 - 1 - pH = 27 - pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=11$ y $pH=12$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
11	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 27 - 11 = 16$
12	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 27 - 12 = 15$

Zona 6 $pH \geq 12$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)_4]^{2-}$

Reacción que acontece: $2H^+ + [Cu(OH)_4]^{2-} + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 4H_2O$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 4 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_4^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 4(14) - 2(10) - 2(3) - 16 = 40$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{40} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_4^{2-}][\overline{HOx}]^2[H^+]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_4]$	$2\overline{HOx}$	$2H^+$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$4H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_L				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	10^{-pH}		fC_0V_{ac}	



Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{40} = \frac{n_{CuOx_2}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+]^2} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_4]^{2-}}} \frac{1}{[Ox^-]^2} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-2pH}} \frac{V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2 (C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{40} 10^{-2pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 40 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - 2pH = 40 - 1 - 2pH = 39 - 2pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=12$ y $pH=14$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
12	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 39 - 2(12) = 15$
14	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 39 - 2(14) = 11$

En resumen, se tiene:

Tabla 32.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Cu^{2+} .

Zona de Predominio	Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
I	$0 \leq pH \leq 1$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + 4pH$
II	$1 \leq pH \leq 8$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + 2pH$
III	$8 \leq pH \leq 9$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + pH$
IV	$9 \leq pH \leq 11$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$
V	$11 \leq pH \leq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 27 - pH$
VI	$pH \geq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 39 - 2pH$



Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{-3} = \frac{n_{\overline{FeOx_3}}}{V_{org}} [H^+]^6 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}} [H_2Ox^+]^3} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} (10^{-6pH}) \frac{V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f) C_L^3} \frac{1}{C_L^3}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-3} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{6pH}) C_L^3$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 6pH = -3 + 1 + 6pH = -2 + 6pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=0$ y $pH=1$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
0	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6(0) = -2$
1	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6(1) = 4$

Zona 2 $1 \leq pH \leq 2$ especies que predominan. \overline{HOx} , Fe^{3+}

Reacción que acontece: $Fe^{3+} + 3\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 3H^+$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 3 = +3$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a $pH=1$ en la zona 1 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 4, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 4 = b + mx$$

Conociendo que $m=3$ y $x=pH$.

$$\begin{aligned} 4 &= b + 3pH \\ 4 &= b + 3(1) \\ b &= 4 - 3 = 1 \end{aligned}$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema es la que sigue.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=0$ y $pH=1$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
1	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3(1) = 4$
2	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3(2) = 7$

Zona 3 $2 \leq pH \leq 4.5$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Fe(OH)]^{2+}$

Reacción que acontece: $[Fe(OH)]^{2+} + 3\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 2H^+ + H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 2 = +2$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a pH=2 en la zona 2 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 7, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 = b + mx$$

Conociendo que m=2 y x=pH.

$$\begin{aligned} 7 &= b + 2pH \\ 7 &= b + 2(2) \\ b &= 7 - 4 = 3 \end{aligned}$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=0 y pH=1 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
2	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2(2) = 7$
4.5	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2(4.5) = 12$

Zona 4 $pH \geq 4.5$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Fe(OH)_3]$

Reacción que acontece: $[Fe(OH)_3] + 3\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 3H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 0 = 0$



Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a pH=4.5 en la zona 3 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 12, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12 = b + mx$$

Conociendo que m=0 y x=pH.

$$12 = b$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=4.5 y pH=14 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
4.5	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$
14	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$

En resumen, se tiene:

Tabla 33.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Fe^{3+} .

Zona de Predominio	Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
I	$0 \leq pH \leq 1$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6pH$
II	$1 \leq pH \leq 2$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3pH$
III	$2 \leq pH \leq 4.5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2pH$
IV	$pH \geq 4.5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$

Estas funciones, junto con las del caso Cu^{2+} , se grafican con el fin de obtener el diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, introduciendo los datos en una hoja de cálculo de Excel®.

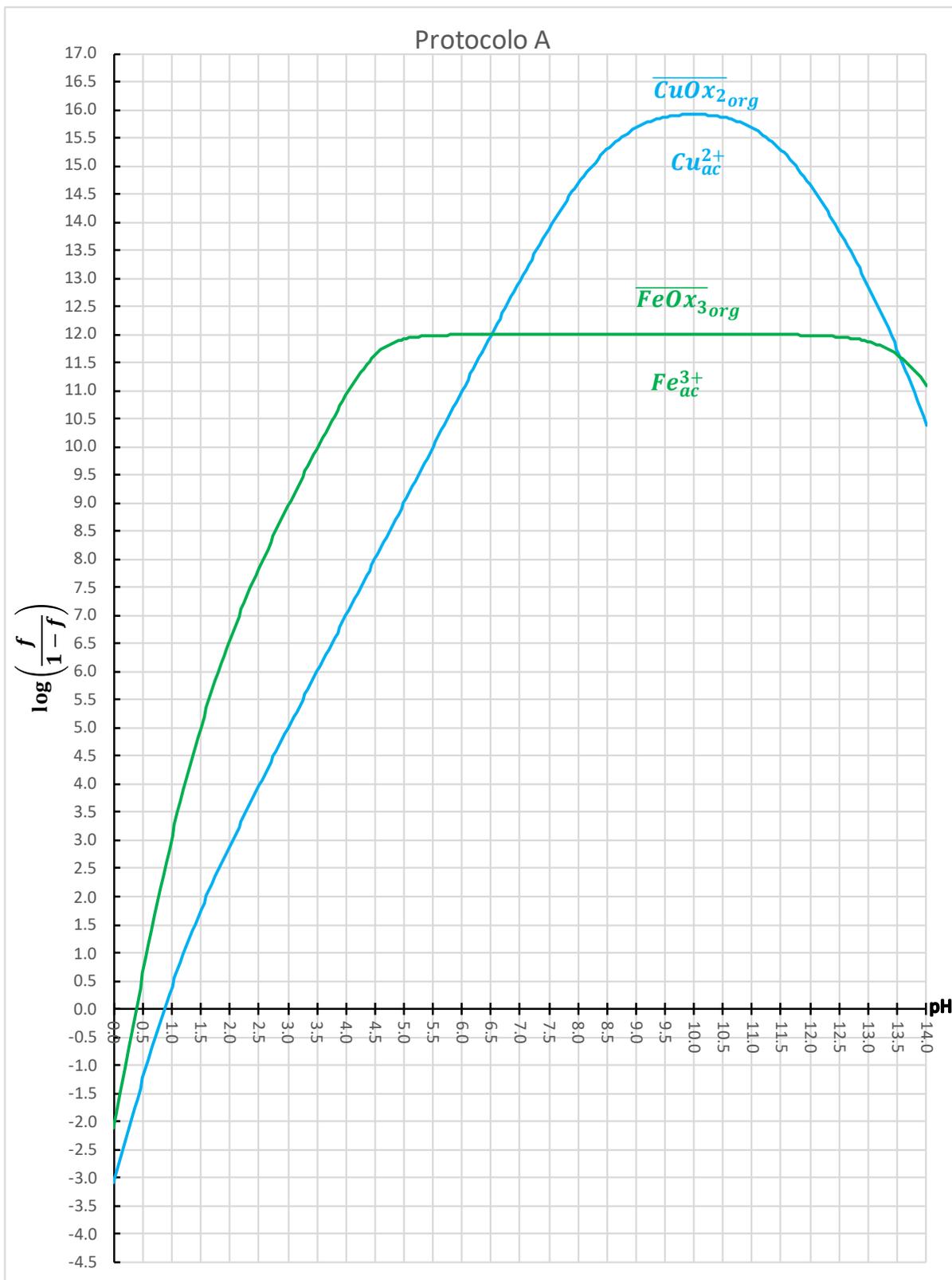


Figura 63.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, para Cu^{2+} y Fe^{3+} , considerando un $p(V_o/V_a)=-1$.



7.3 Protocolo B $p(V_o/V_{ac})=+1$

B. Utilizar un embudo de separación con 300.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 30.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.

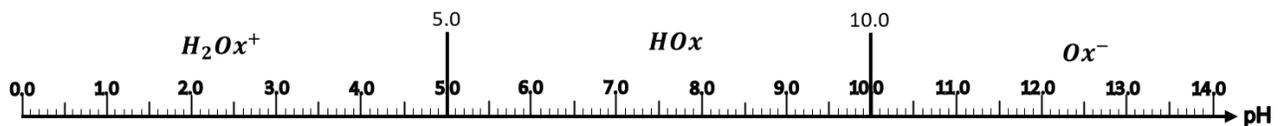
Se tendrá que el termino $p(V_{org}/V_{ac})$ será equivalente a la sustitución de los valores de volumen de cada fase.

$$p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = p\left(\frac{30\text{ mL}}{300\text{ mL}}\right) = +1$$

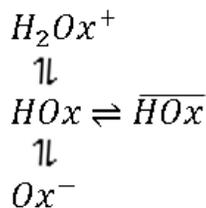
Por lo cual se procederá a determinar el DUPE de la Oxina, bajo estas condiciones, a fin de poder realizar la construcción de los dos diagramas de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ tanto para el Cu^{2+} como para el Fe^{3+} , recordando lo realizado en el problema de extracción de oxina (serie 5-A), se considerarán ahora los valores expuestos por el protocolo A, de igual manera considerando la metodología basada en 5 pasos a fin de deducir el diagrama y posteriormente obtener el DUPE correspondiente al protocolo A.

Paso 1.- Definición del esquema de reacción.

Partiendo de la premisa, el equilibrio principal, es la extracción de la especie HOx, pero además la especie HOx en medio acuoso se reportan 2 protonaciones que depende del pH, y que en los datos se encuentran reportados como pK_a 's, por lo que con esta información se construye primeramente el DUZP en medio homogéneo, es decir antes de realizar la adición de la fase orgánica y no existe aún la extracción de la especie HOx, el cual queda expresado de la siguiente manera.



Considerado esto, el esquema de reacción tendrá el equilibrio principal, y la fase acuosa sufrirá dos protonaciones, y la especie HOx es la que sufrirá el equilibrio de extracción.

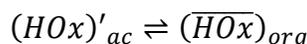


Esquema 11.- Reacción Principal y Equilibrios colaterales de cada especie involucradas en el sistema $Ox^- - H^+$.

Paso 2.- Definición del esquema generalizado de reacción.

Una vez establecido el esquema de reacción, se procede a definir el esquema generalizado de reacción, que es el resumen de los equilibrios colaterales que sufren las especies del

equilibrio principal, lo cual condiciona la presencia de una o más especies en cierto intervalo de pH, a que existan en esa forma o en alguna otra al existir un equilibrio de intercambio de partícula, para este caso particular, solo se tiene una especie que puede sufrir dicho equilibrio colateral, por lo cual solo el anfólito HOx, quedara condicional a poder protonarse/desprotonarse, para generar tanto al Polidonador de la partícula intercambiada (H⁺) y el polirreceptor de la partícula intercambiada (Ox⁻).



Es importante señalar, que la línea recta que se escribe sobre la HOx_(org) hace referencia a que esta especie se encuentra en diferente fase o medio, ya que como se plantea en el problema original, la operación que se está realizando es la extracción condicional de la especie HOx, la cual se reporta según la literatura tiene una mejor solubilidad en medio orgánico que en medio acuoso.

Paso 3.- Definición de Especies Generalizadas.

En este paso, se procede a realizar la definición de todas las especies generalizadas que se tengan en el problema, para el caso particular del presente problema, solo se tiene una sola especie generalizada, la cual quedara en función de su molar efectiva y su coeficiente alfa de especiación.

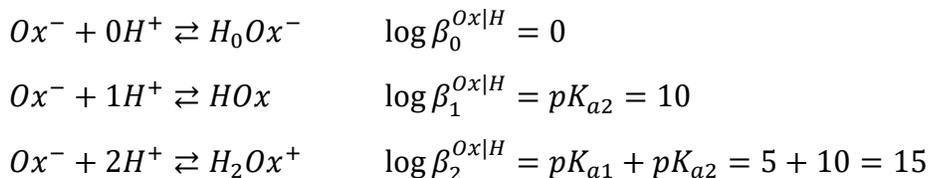
$$[HOx'] = [HOx]\alpha_{HOx}(H)$$

Paso 4.- Definición de coeficientes alfa de Especiación.

La definición del coeficiente alfa de especiación, para este caso particular se realiza de manera indirecta, ya que se trata de un alfa de un anfólito, anteriormente se ha visto que los coeficientes alfa tanto de los polidonadores son de deducción inmediata, por lo que, se recurre a la definición del coeficiente de especiación que se ha visto anteriormente, se tiene:

$$\varphi_{H_iOx} = \varphi_i = \frac{\beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}{\sum_{i=0}^2 \beta_i^{Ox|H} [H^+]^i}$$

Donde i tiene el valor desde 0 hasta 2, debido a que solo se reportan dos protonaciones, cabe resaltar que el problema no nos proporciona los valores directos de los coeficientes globales de formación, los cuales se pueden deducir de la siguiente manera a partir de los pKa.





Una vez definidas las constantes de formación global a partir de los valores de pKa, se procede a realizar la definición de los coeficientes globales de especiación para cada una de las especies en medio homogéneo.

☹ Para H₂Ox⁺:

$$\varphi_{H_2Ox} = \varphi_2 = \frac{\beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}{\sum_{i=0}^2 \beta_2^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{H_2Ox} = \varphi_2 = \frac{10^{15} 10^{-2pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{15-2pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para HOx:

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{\beta_1^{Ox|H} [H^+]^1}{\sum_{i=0}^2 \beta_2^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{10^{10} 10^{-pH}}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

☹ Para Ox⁻:

$$\varphi_{Ox} = \varphi_0 = \frac{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0}{\sum_{i=0}^2 \beta_2^{Ox|H} [H^+]^i} = \frac{1}{\beta_0^{Ox|H} [H^+]^0 + \beta_1^{Ox|H} [H^+]^1 + \beta_2^{Ox|H} [H^+]^2}$$

$$\varphi_{Ox} = \varphi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10} 10^{-pH} + 10^{15} 10^{-2pH}} = \frac{1}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

Adicionalmente se recuerda que:

$$\alpha_{H_iOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{H_iOx}} = \frac{1}{\varphi_i}$$

Por lo que el coeficiente alfa de especiación que se requiere es el correspondiente a la especie HOx, al aplicar la formula anterior se obtiene finalmente, la alfa que se estaba buscando.

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1}{\varphi_{HOx}} = \frac{1}{\varphi_1} = \frac{1}{\frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

$$\alpha_{HOx(H)} = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$$

Paso 5.- Definición del polinomio.

Para realizar la definición del polinomio, se partirá de la reacción global, y se genera la tabla de variación de especies, considerando el parámetro operacional adimensional (f) el cual nos indicará la relación que existe entre la concentración de la especie tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa, conforme avanza nuestra operación analítica de extracción.

7.3.1 Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ para un $p(V_o/V_{ac})=+1$ $Ox^- - H^+$.

Al inicio de la operación analítica, es decir antes de añadir la fracción orgánica, se tiene una concentración de HOx, la cual queda expresada en términos de número de mol, como su concentración inicial (C_0) por el volumen de la fase acuosa que se tiene (V_{ac}).

Una vez añadida la fracción orgánica, se tendrá que el parámetro adimensional de operación analítica será diferente de 1, por lo cual comenzará a existir una distribución de la HOx, entre la fase orgánica y la fase acuosa, por lo que de acuerdo con esta variable es posible conocer la cantidad que se puede extraer en la fase orgánica, el valor f nos indicará la fracción extraída y $(1-f)$ nos indicará la fracción no extraída, por lo que de acuerdo a estas premisas, la tabla de variación de especies quedará de la forma:

	HOx'	\rightleftharpoons	\overline{HOx}
<i>Inicio</i>	C_0V_{ac}		
<i>Equilibrio</i>	$C_0V_{ac}(1-f)$		fC_0V_{ac}

Una vez, definidas las concentraciones al equilibrio, se procede a definir la constante de distribución (K_D) en términos de las concentraciones molares efectivas.

$$K'_D = \frac{[HOx]}{[HOx']} = \frac{[HOx]}{[HOx]\alpha_{HOx(H)}} = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Considerando la proporción de disolventes, es decir la relación que existe entre el V_{org} y V_{ac} además de las expresiones de las concentraciones al equilibrio en función del parámetro f se obtendrá la siguiente expresión.

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{fC_0V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Aplicando álgebra y despejando el cociente $\left(\frac{f}{1-f}\right)$:

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right)\left(\frac{f}{1-f}\right) = \frac{K_D}{\alpha_{HOx(H)}}$$

Finalmente, para obtener el polinomio que se desea graficar, se debe aplicar logaritmo a ambos lados del polinomio, recordando que el operador $p = -\log$, por lo que se obtiene el polinomio que se procederá a graficar por alguno de los métodos antes estudiados.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx(H)}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

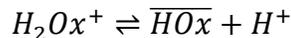
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1$$



Construcción del diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ por recorte del polinomio.

Zona I $0 \leq pH \leq 5$ especies que predominan: H_2Ox^+ , \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1$$

Recorte del polinomio:

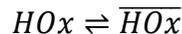
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1 = 3 - 15 + 2pH + 10 - pH - 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + pH$$

Zona II $5 \leq pH \leq 10$ especies que predominan: HOx , \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1$$

Recorte del polinomio:

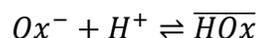
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{10^{10-pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1 = 3 - 10 + pH + 10 - pH - 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2$$

Zona III $pH \geq 10$ especies que predominan: Ox^- , \overline{HOx}

Reacción que acontece en base a las especies que predominan.



Polinomio que describe a todo el sistema:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}\right) - 1$$

Recorte del polinomio:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 - \log\left(\frac{1}{10^{10-pH}}\right) - 1 = 3 + 10 - pH - 1$$

Polinomio que describe el comportamiento de la oxina en el intervalo de pH en cuestión.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$$

En resumen, se tiene:

Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
$0 \leq pH \leq 5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2.0 + pH$
$5 \leq pH \leq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.0$
$pH \geq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$

Con estos datos, se introducen a una hoja de cálculo de Excel® para poder obtener el diagrama en cuestión con su respectiva especiación.

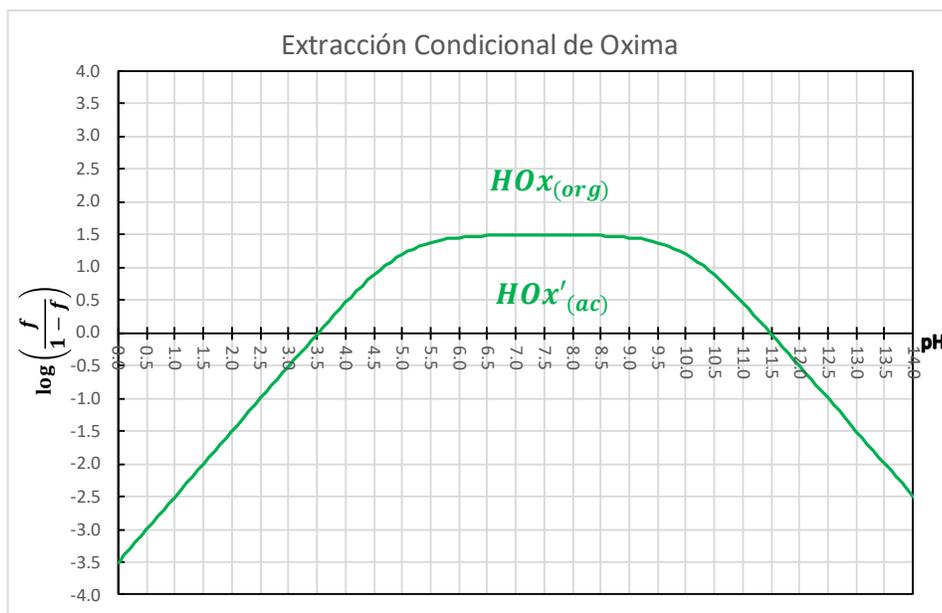
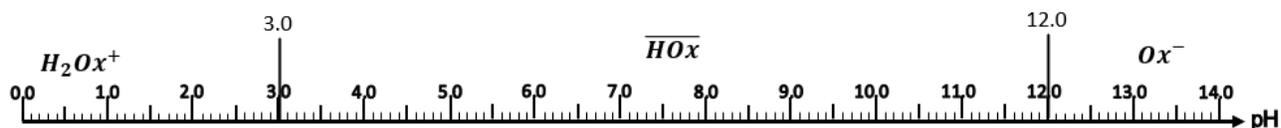


Figura 64.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$, considerando un $p(V_{org}/V_a)=+1$.

De la figura 64, se obtiene el DUPE para Oxina a un $p(V_{org}/V_{ac})=+1$ en una escala de pH de 0 a 14.



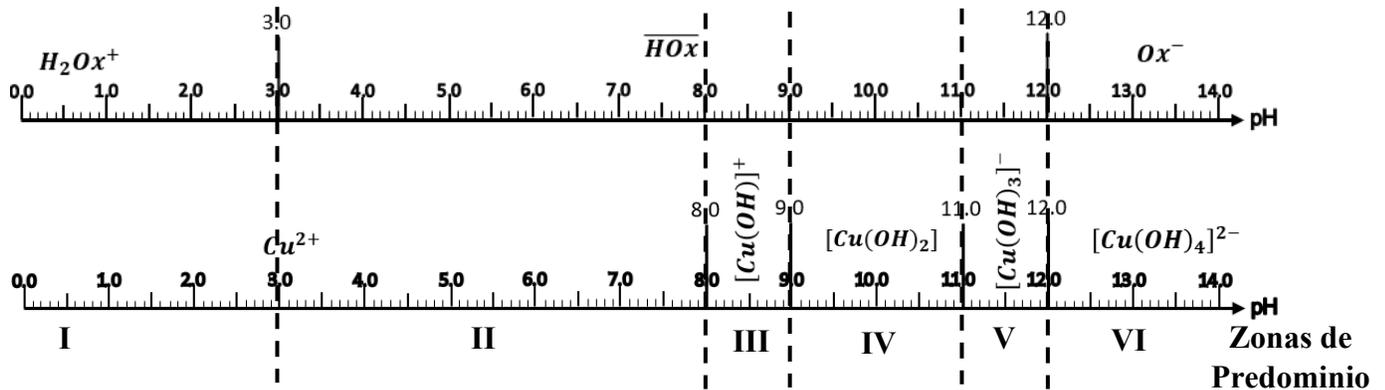
Una vez determinado el DUPE, se debe determinar el número de zonas de predominio, a fin de realizar la construcción del diagrama correspondiente, bajo la metodología de reacción representativa y juegos de pendientes, por lo que en cada caso tanto para el Cu^{2+} y el Fe^{3+} se requerirá el DUPE de la Oxina a $p(V_{org}/V_{ac})=-1$ y los DUZP de cada caso.



7.3.2 Construcción del Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$ con un $p(V_o/V_{ac}) = +1$

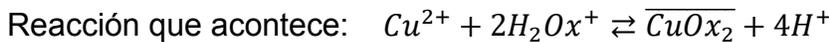
7.3.3 Caso Cu^{2+}

Como primer paso, se debe de determinar las zonas de predominio que se tendrán, por lo que se acomodara tanto el DUZP como el DUPE para su determinación.



A partir del DUPE de Oxina y del DUZP del Cu^{2+} , se realizará la construcción del diagrama por medio de reacción representativa, con el fin de ilustrar tanto las especies que predominan en cada zona, así como la reacción que acontece de acuerdo con el esquema de reacción establecido con anterioridad.

Zona 1 $0 \leq \text{pH} \leq 3$ especies que predominan. $\text{H}_2\text{Ox}^+, \text{Cu}^{2+}$



Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_2^{\text{Ox}^+} = 26 - 2(15) = -4$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{-4} = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{Ox}^+]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	Cu^{2+}	$2\text{H}_2\text{Ox}^+$	\rightleftharpoons	$\overline{\text{CuOx}_2}$	4H^+
Inicio	C_0V_{ac}	C_L			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L		fC_0V_{ac}	$10^{-\text{pH}}$

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{-4} = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} [\text{H}^+]^4 \frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} \frac{1}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4\text{pH}}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-4} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{4\text{pH}})(C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 4pH = -4 - 1 + 4pH = -5 + 4pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=0 y pH=3 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
0	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4(0) = -5$
3	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4(3) = 7$

Zona 2 $3 \leq pH \leq 8$ especies que predominan. \overline{HOx} , Cu^{2+}

Reacción que acontece: $Cu^{2+} + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 2H^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D = 26 - 2(10) - 2(3) = 0$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^0 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{HOx}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	Cu^{2+}	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$2H^+$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	10^{-pH}

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^0 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+]^2 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-2pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^0 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{2pH})(C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 2pH = 0 + 1 + 2pH = 1 + 2pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=3 y pH=8 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
3	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2(3) = 7$
8	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2(8) = 17$



Zona 3 $8 \leq pH \leq 9$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)]^+$

Reacción que acontece: $[Cu(OH)]^+ + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + H_2O + H^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_1^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 14 - 2(10) - 2(3) - 6 = 8$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^8 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]}{[Cu(OH)^+][\overline{HOx}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)]^+$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	H^+	H_2O
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	10^{-pH}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^8 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+] \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)]^+}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^8 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{pH})(C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + pH = 8 + 1 + pH = 9 + pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=8$ y $pH=9$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
8	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 9 + 8 = 17$
9	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 9 + 9 = 18$

Zona 4 $9 \leq pH \leq 11$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)_2]$

Reacción que acontece: $[Cu(OH)_2] + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 2H_2O$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 2 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_2^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 2(14) - 2(10) - 2(3) - 11 = 17$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{17} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_2][\overline{HOx}]^2}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_2]$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$2H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{17} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_2]}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{17} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 17 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 17 + 1 = 18$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=9$ y $pH=11$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
9	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 18$
11	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 18$

Zona 5 $11 \leq pH \leq 12$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Cu(OH)_2]$

Reacción que acontece: $H^+ + [Cu(OH)_3]^- + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 3H_2O$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 3 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_3^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 3(14) - 2(10) - 2(3) - 14 = 28$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{28} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_3^-][\overline{HOx}]^2[H^+]}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_3^-]$	$2\overline{HOx}$	H^+	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$3H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	10^{-pH}		fC_0V_{ac}	



Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{28} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+]} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_3]^-}} \frac{1}{[HOx]^{1/2}} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-pH}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{28} 10^{-pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 28 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - pH = 28 + 1 - pH = 29 - pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=11$ y $pH=12$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
11	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 29 - 11 = 18$
12	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 29 - 12 = 17$

Zona 6 $pH \geq 12$ especies que predominan. Ox^- , $[Cu(OH)_4]^{2-}$



Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 4 \log \beta_w - \log \beta_4^{Cu^{+2}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 4(14) - 16 = 66$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{66} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_4^{2-}][Ox^-]^2[H^+]^4}$$

Tabla de variación de especies.

	$[Cu(OH)_4]$	$2Ox^-$	$4H^+$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$4H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_L				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	10^{-pH}		fC_0V_{ac}	

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{66} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+]^4} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_4]^{2-}}} \frac{1}{[Ox^-]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-4pH}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^2}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{65.8} 10^{-4pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (C_L)^2$$



Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 66 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - 4pH = 66 - 1 - 4pH = 65 - 4pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=11 y pH=14 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
11	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 65 - 4(11) = 17$
14	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 65 - 4(14) = 9$

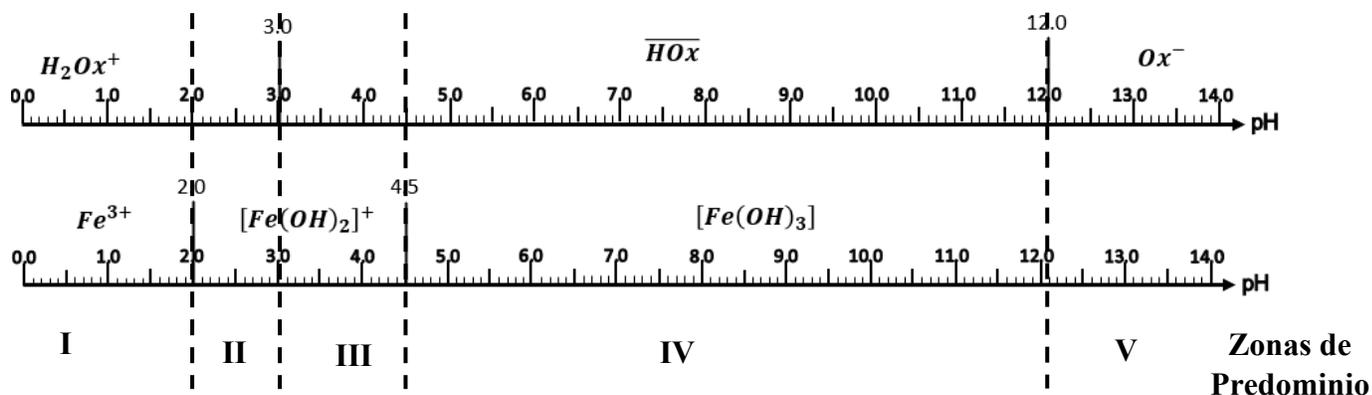
En resumen, se tiene:

Tabla 34.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Cu^{2+} para un $p(V_o/V_{ac})=+1$

Zona de Predominio	Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
I	$0 \leq pH \leq 3$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4pH$
II	$3 \leq pH \leq 8$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2pH$
III	$8 \leq pH \leq 9$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 9 + pH$
IV	$9 \leq pH \leq 11$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 18$
V	$11 \leq pH \leq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 29 - pH$
VI	$pH \geq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 65 - 4pH$

7.3.4 Caso Fe^{3+}

De igual manera como se realizó con el Cu^{2+} , en primer lugar, se debe de determinar las zonas de predominio con las que se trabajará, por lo que se acomodará tanto el DUZP como el DUPE para su determinación.





A partir del DUPE de Oxina y del DUZP del Fe^{3+} , se realizará la construcción del diagrama por medio del método de trazo rápido por juegos de pendientes, con el fin de ilustrar tanto las especies que predominan en cada zona, así como la reacción que acontece de acuerdo con el esquema de reacción establecido con anterioridad. Para dicho método es necesario determinar una sola ecuación por medio del método de reacción representativa, y posteriormente se partirá de acuerdo con la relación que exista de intercambio de protones/ligantes, bajo esta premisa y considerando que se tiene 5 zonas de predominio, se procede a realizar la deducción de las ecuaciones que describen el comportamiento del Fe^{3+} en presencia de oxina a un $p(V_{org}/V_{ac})=-1$.

Zona 1 $0 \leq pH \leq 2$ especies que predominan. H_2Ox^+ , Fe^{3+}

Reacción que acontece: $Fe^{3+} + 3H_2Ox \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 6H^+$

Cálculo del log de la K_{rxn} .

$$\log K_{rxn} = \log K_E - 3 \log \beta_2^{Ox|H} = 42 - 3(15) = -3$$

Expresión de la K_{rxn} .

$$K_{rxn} = 10^{-3} = \frac{[\overline{FeOx_3}][H^+]^6}{[Cu^{2+}][H_2Ox]^3}$$

Tabla de variación de especies.

	Fe^{3+}	$3H_2Ox^+ \rightleftharpoons \overline{FeOx_3}$	$6H^+$
Inicio	C_0V_{ac}	C_L	
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	$fC_0V_{ac} \quad 10^{-pH}$

Sustitución en la expresión de la K_{rxn} .

$$10^{-3} = \frac{n_{\overline{FeOx_3}}}{V_{org}} [H^+]^6 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}} [H_2Ox^+]^3} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-6pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f) C_L^3}$$

Despeje del término del parámetro adimensional de operación analítica f .

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-3} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{6pH}) C_L^3$$

Aplicando logaritmo a la expresión anterior y con un $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 6pH = -3 - 1 + 6pH = -4 + 6pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=0$ y $pH=2$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
0	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6(0) = -4$
2	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6(2) = 8$



Zona 2 $2 \leq pH \leq 3$ especies que predominan. H_2Ox , $[Fe(OH)]^{2+}$

Reacción que acontece: $[Fe(OH)]^{2+} + 3H_2Ox \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 5H^+ + H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 5 = +5$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a pH=2 en la zona 1 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 8, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 = b + mx$$

Conociendo que $m=5$ y $x=pH$.

$$8 = b + 5pH$$

$$8 = b + 5(2)$$

$$b = 8 - 10 = -2$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=2 y pH=3 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
2	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5(2) = 8$
3	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5(3) = 13$

Zona 3 $3 \leq pH \leq 4.5$ especies que predominan. \overline{HOx} , $[Fe(OH)]^{2+}$

Reacción que acontece: $[Fe(OH)]^{2+} + 3\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 2H^+ + H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 2 = +2$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a pH=3 en la zona 2 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 13, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 13 = b + mx$$



Conociendo que $m=2$ y $x=pH$.

$$13 = b + 2pH$$

$$13 = b + 2(3)$$

$$b = 13 - 6 = 7$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a $pH=3$ y $pH=4.5$ se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
3	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2(3) = 13$
4.5	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2(4.5) = 16$

Zona 4 $4.5 \leq pH \leq 15$ especies que predominan. $\overline{HOx}, [Fe(OH)_3]$

Reacción que acontece: $[Fe(OH)_3] + 3\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{FeOx}_3 + 3H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 0$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a $pH=4.5$ en la zona 3 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 16, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16 = b + mx$$

Conociendo que $m=0$ y $x=pH$.

$$16 = b + 0pH$$

$$b = 16$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=3 y pH=4.5 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
4.5	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$
12	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$

Zona 5 $pH \geq 12$ especies que predominan. Ox^- , $[Fe(OH)_3]$

Reacción que acontece: $3H^+ + [Fe(OH)_3] + 3Ox^- \rightleftharpoons \overline{FeOx_3} + 3H_2O$

Cálculo de la pendiente: $m = n_{H^+} = 3 = -3$

Para el cálculo de la ordenada al origen, se debe de partir bajo la premisa del punto donde inicia esta zona de predominio, es decir a pH=12 en la zona 4 el valor del logaritmo del cociente del parámetro adimensional de operación analítica es igual a 16, por lo que realizando el debido trabajo algebraico se obtiene la ordenada al origen.

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16 = b + mx$$

Conociendo que $m=-3$ y $x=pH$.

$$16 = b - 3pH$$

$$16 = b - 3(12)$$

$$16 = b - 36$$

$$b = 16 + 36 = 52$$

Por lo que la ecuación que describe el comportamiento del sistema en estas condiciones está dada por:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3pH$$

Sustituyendo tanto en el límite superior como inferior de la zona de predominio a pH=12 y pH=14 se obtiene, respectivamente:

Valor de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
12	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3(12) = 16$
14	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3(14) = 10$



En resumen, se tiene:

Tabla 35.- Resumen de funciones $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ caso Fe^{3+} .

Zona de Predominio	Intervalo de pH	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$
I	$0 \leq pH \leq 2$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6pH$
II	$2 \leq pH \leq 3$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5pH$
III	$3 \leq pH \leq 4.5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2pH$
IV	$4.5 \leq pH \leq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$
V	$pH \geq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3pH$

Estas funciones, junto con las del caso Cu^{2+} , se grafican con el fin de obtener el diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, introduciendo los datos en una hoja de cálculo de Excel® para obtener dicho diagrama.

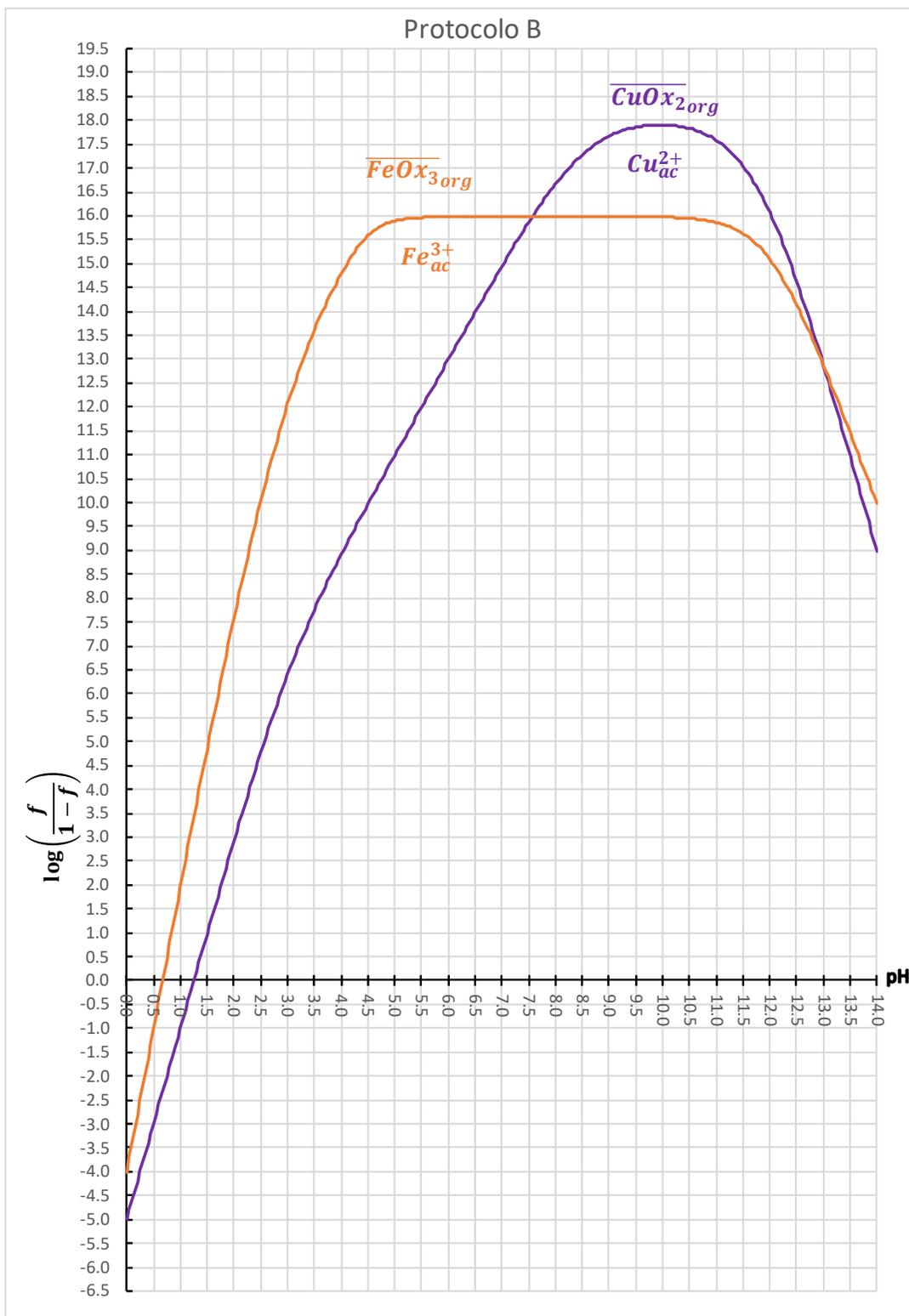


Figura 65.- Diagrama $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$, para Cu^{2+} y Fe^{3+} considerando un $p(V_o/V_a)=+1$.



Por lo que en resumen se tiene:

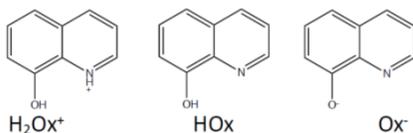
7.4 Resolución Resumida Problema 5-B “Extracción de Cationes Metálicos”

7.4.1 Parte 1. Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.

Se requiere separar el cobre(II) y el hierro(III) de una disolución acuosa, mediante un proceso de extracción en una etapa con cloroformo, utilizando Oxina como agente extractante. Para ello, se sugiere utilizar cuales quiera de los siguientes dos protocolos, en los que la concentración inicial del agente extractante en la fase acuosa es de $C_{HOx} = 1.00 \text{ mol L}^{-1}$.

- A. Utilizar un embudo de separación con 30.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 300.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.
- B. Utilizar un embudo de separación con 300.0 mL de fase acuosa con la mezcla de cationes (V_{ac}) y adicionar 30.0 mL de cloroformo (V_{org}) para ejecutar la extracción.

Se conoce la siguiente información sobre el Polisistema con propiedades ácido – base de la Oxina, $H_2Ox^+/HOx/Ox^-$.

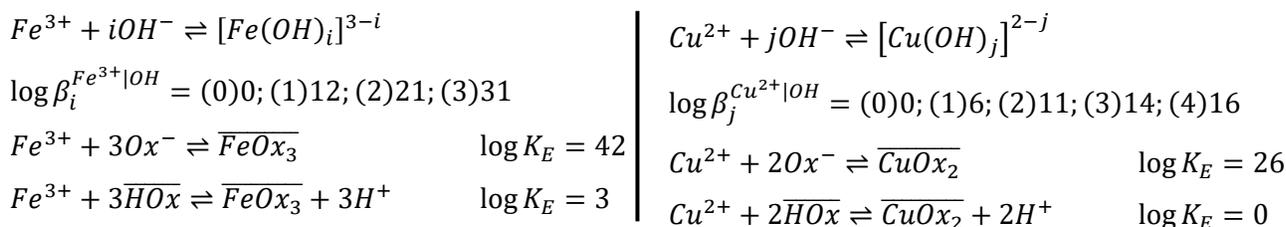


$$\log K_D = 3.0$$

$$pKa_2 = 5.0 \quad pKa_1 = 10.0$$

Se considera que los cationes metálicos están presentes a nivel de trazas. Se tiene la siguiente información para los

cationes metálicos en estudio (incluyendo dos tipos de constantes de extracción):



Grafique las funciones $\log (f/1-f) = f(pH)(p(V_o/V_a)=-1.0)$ para los dos cationes metálicos bajo el estudio de extracción requerido en el Protocolo A.

Caso del Cu^{2+}

Paso 1.- Definir el Esquema de Reacción:

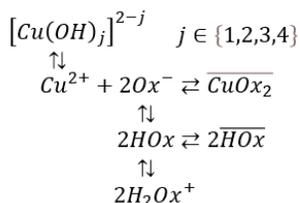
Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación:

$$\alpha_{Cu^{2+}}(OH) = 1 + 10^{6-pOH} + 10^{11-2pOH} + 10^{14-3pOH} + 10^{16-4pOH}$$

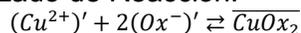
$$\alpha_{Cu^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-8} + 10^{2pH-17} + 10^{3pH-28} + 10^{4pH-40}$$

$$\alpha_{Ox}(H) = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}$$

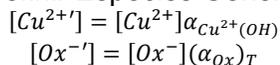
$$\alpha_{Ox}^0\left(H, \frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = K_D \beta_1^{Ox|H} [H^+] \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$



Paso 2.- Escribir el Esquema Generalizado de Reacción:



Paso 3.- Definir Especies Generalizadas:



Paso 5.- Definir el Polinomio

	$Cu^{2+'}$	$2Ox^{-'}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$
Inicio	$C_0 V_{ac}$	C_L		
Equilibrio	$C_0 V_{ac} (1-f)$	C_L		$f C_0 V_{ac}$

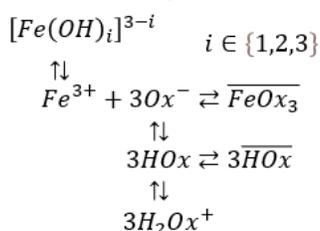
$$K'_E = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu^{2+'}][Ox^{-'}]^2} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \left(\frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+'}}} \right) \frac{1}{(C_L)^2} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f C_0 V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \right) \frac{1}{(C_L)^2}$$

$$K'_E = \frac{[\overline{CuOx_2}']}{[Cu^{2+'}][Ox^{-'}]^2} = \frac{[\overline{CuOx_2}']}{[Cu^{2+}] \alpha_{Cu^{2+(H)}} [Ox^-]^2 (\alpha_{Ox})_T^2} = \frac{K_E}{\alpha_{Cu^{2+(H)}} (\alpha_{Ox})_T^2}$$

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{1}{(C_L)^2} = \frac{K_E}{\alpha_{Cu^{2+(H)}} (\alpha_{Ox})_T^2}$$

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log (\alpha_{Cu^{2+(H)}}) - 2 \log (\alpha_{Ox})_T + 2 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Paso 1.- Definir el Esquema de Reacción:



Caso del Fe³⁺

Paso 4.- Definir Coeficientes de Especiación:

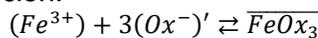
$$\alpha_{Fe^{3+(OH)}} = 1 + 10^{12-pOH} + 10^{21-2pOH} + 10^{31-3pOH}$$

$$\alpha_{Fe^{3+(H)}} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$

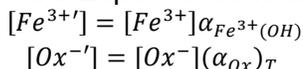
$$\alpha_{Ox(H)} = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}$$

$$\alpha_{Ox}^0 \left(H, \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) = K_D \beta_1^{Ox|H} [H^+] \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) = 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Paso 2.- Escribir el Esquema Generalizado de Reacción:



Paso 3.- Definir Especies Generalizadas:



Paso 5.- Definir el Polinomio

	$Fe^{3+'}$	$3Ox^{-'}$	\rightleftharpoons	$\overline{FeOx_3}$
Inicio	$C_0 V_{ac}$	C_L		
Equilibrio	$C_0 V_{ac} (1-f)$	C_L		$f C_0 V_{ac}$

$$K'_E = \frac{[\overline{FeOx_3}]}{[Fe^{3+'}][Ox^{-'}]^3} = \frac{n_{\overline{FeOx_3}}}{V_{org}} \left(\frac{V_{ac}}{n_{Fe^{3+'}}} \right) \frac{1}{(C_L)^3} = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f C_0 V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \right) \frac{1}{(C_L)^3}$$

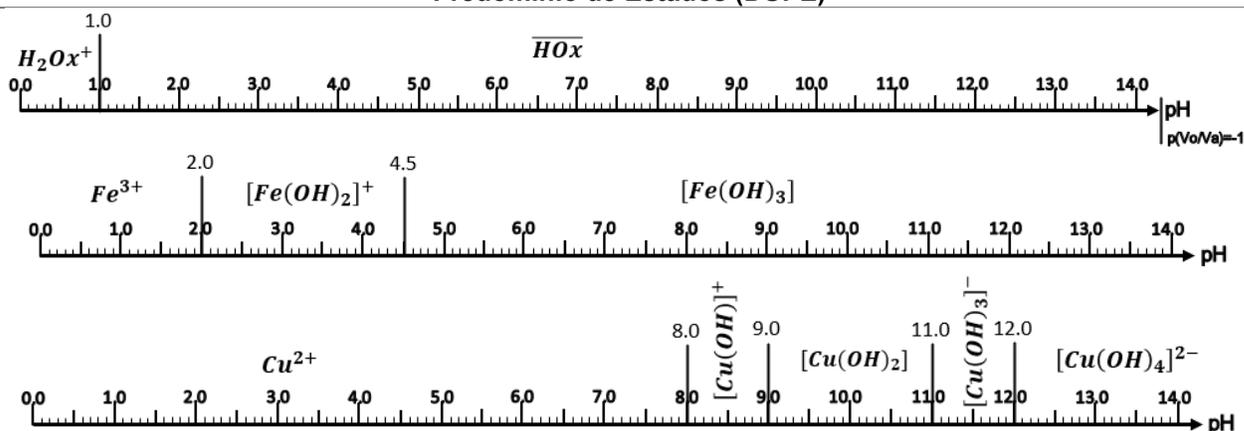
$$K'_E = \frac{[\overline{FeOx_3}']}{[Fe^{3+'}][Ox^{-'}]^3} = \frac{[\overline{FeOx_3}']}{[Fe^{3+}] \alpha_{Fe^{3+(H)}} [Ox^-]^3 (\alpha_{Ox})_T^3} = \frac{K_E}{\alpha_{Fe^{3+(H)}} (\alpha_{Ox})_T^3}$$

$$\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{1}{(C_L)^3} = \frac{K_E}{\alpha_{Fe^{3+(H)}} (\alpha_{Ox})_T^3}$$

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_E - \log (\alpha_{Fe^{3+(H)}}) - 3 \log (\alpha_{Ox})_T + 3 \log C_L - p \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

Protocolo A, ejecutado con p(V_o/V_a)=-1

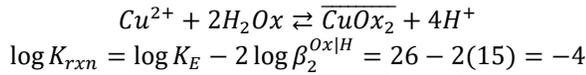
Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP) y Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE)





Construcción del diagrama de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(\text{pH})$ por reacción representativa (Caso del Cu^{2+})

Zona 1 $0 \leq \text{pH} \leq 1$



$$K_{rxn} = 10^{-4} = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{Ox}]^2}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \overline{\text{CuOx}_2} + 4\text{H}^+$$

<i>Inicio</i>	C_0V_{ac}	C_L		
<i>Equilibrio</i>	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	fC_0V_{ac}	$10^{-\text{pH}}$

$$10^{-4} = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} [\text{H}^+]^4 \frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}} [\text{H}_2\text{Ox}]^2}$$

$$10^{-4} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4\text{pH}}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)(C_L)^2}$$

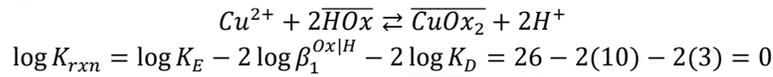
$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-4} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{4\text{pH}})(C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 4\text{pH} = -4 + 1 + 4\text{pH} = -3 + 4\text{pH}$$

A $\text{pH}=0$ y $\text{pH}=1$ se obtiene, respectivamente:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + 4(0) = -3 \quad | \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 + 4(1) = 1$$

Zona 2 $1 \leq \text{pH} \leq 8$



$$K_{rxn} = 10^0 = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HOx}}]^2}$$

<i>Inicio</i>	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}		
<i>Equilibrio</i>	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	fC_0V_{ac}	$10^{-\text{pH}}$

$$10^0 = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} [\text{H}^+]^2 \frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}} [\overline{\text{HOx}}]^2}$$

$$10^0 = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-2\text{pH}}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)V_{ac}^2(C_L)^2}$$

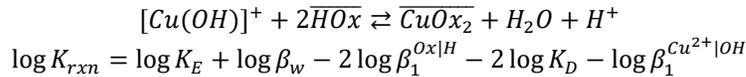
$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^0 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{2\text{pH}})(C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 2\text{pH} = 0 - 1 + 2\text{pH} = -1 + 2\text{pH}$$

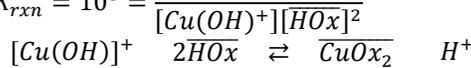
A $\text{pH}=3$ y $\text{pH}=8$ se obtiene, respectivamente:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + 2(1) = 1 \quad | \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -1 + 2(8) = 15$$

Zona 3 $8 \leq \text{pH} \leq 9$



$$K_{rxn} = 10^8 = \frac{[\overline{\text{CuOx}_2}][\text{H}^+]}{[\text{Cu}(\text{OH})^+][\overline{\text{HOx}}]^2}$$



<i>Inicio</i>	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}		
<i>Equilibrio</i>	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	fC_0V_{ac}	$10^{-\text{pH}}$

$$10^8 = \frac{n_{\overline{\text{CuOx}_2}}}{V_{org}} [\text{H}^+] \frac{V_{ac}}{n_{[\text{Cu}(\text{OH})]^+} [\overline{\text{HOx}}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-\text{pH}}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)V_{ac}^2(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^8 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{pH})(C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + pH = 8 - 1 + pH = 7 + pH$$

A pH=8 y pH=9 se obtiene, respectivamente:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 8 = 15 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 9 = 16$$

Zona 4 $9 \leq pH \leq 11$

$$[Cu(OH)_2] + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 2H_2O$$

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 2 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_2^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 2(14) - 2(10) - 2(3) - 11 = 17$$

$$K_{rxn} = 10^{17} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_2][\overline{HOx}]^2}$$

$$[Cu(OH)_2] \quad 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} \quad 2H_2O$$

<i>Inicio</i>	$C_0 V_{ac}$	$C_L V_{ac}$		
<i>Equilibrio</i>	$C_0 V_{ac}(1-f)$	$C_L V_{ac}$	$f C_0 V_{ac}$	

$$10^{17} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{n_{[Cu(OH)_2]} [\overline{HOx}]^2} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{C_0 V_{ac}(1-f) V_{ac}^2} \frac{V_{org}^2}{(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{17} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 17 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 17 - 1 = 16$$

A pH=9 y pH=11 se obtiene, respectivamente:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$$

Zona 5 $11 \leq pH \leq 12$

$$H^+ + [Cu(OH)_3]^- + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 3H_2O$$

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 3 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_3^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 3(14) - 2(10) - 2(3) - 14 = 28$$

$$K_{rxn} = 10^{28} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_3^-][\overline{HOx}]^2[H^+]}$$

$$[Cu(OH)_3] \quad 2\overline{HOx} \quad H^+ \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} \quad 3H_2O$$

<i>Inicio</i>	$C_0 V_{ac}$	$C_L V_{ac}$		
<i>Equilibrio</i>	$C_0 V_{ac}(1-f)$	$C_L V_{ac}$	10^{-pH}	$f C_0 V_{ac}$

$$10^{28} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+] n_{[Cu(OH)_3^-]} [\overline{HOx}]^2} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-pH} C_0 V_{ac}(1-f) V_{ac}^2} \frac{V_{org}^2}{(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{28} 10^{-pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 28 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - pH = 28 - 1 - pH = 27 - pH$$

A pH=11 y pH=12 se obtiene, respectivamente:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 27 - 11 = 16 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 27 - 12 = 15$$

Zona 6 $12 \leq pH \leq 14$

$$2H^+ + [Cu(OH)_4]^{2-} + 2\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} + 4H_2O$$

$$\log K_{rxn} = \log K_E + 4 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_4^{Cu^{2+}|OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 4(14) - 2(10) - 2(3) - 16 = 40$$

$$K_{rxn} = 10^{40} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_4^{2-}][\overline{HOx}]^2[H^+]^2}$$

$$[Cu(OH)_4] \quad 2Ox^- \quad 4H^+ \rightleftharpoons \overline{CuOx_2} \quad 4H_2O$$

<i>Inicio</i>	$C_0 V_{ac}$	C_L		
<i>Equilibrio</i>	$C_0 V_{ac}(1-f)$	C_L	10^{-pH}	$f C_0 V_{ac}$



$$10^{40} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{1}{[H^+]^2} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_4]^{2-}} [Ox^-]^2} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-2pH}} \frac{V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \frac{V_{org}}{V_{ac} (C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{40} 10^{-2pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

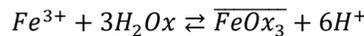
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 40 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - 4pH = 40 - 1 - 2pH = 39 - 2pH$$

A pH=12 y pH=14 se obtiene, respectivamente

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 39 - 2(12) = 15 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 39 - 2(14) = 11$$

Construcción del diagrama de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)=f(pH)$ por deducción de una zona y posterior juegos de pendientes (Caso Fe^{3+})

Zona 1 $0 \leq pH \leq 1$



$$\log K_{rxn} = \log K_E - 3 \log \beta_2^{Ox/H} = 42 - 3(15) = -3$$

$$K_{rxn} = 10^{-3} = \frac{[\overline{FeOx_3}][H^+]^6}{[Cu^{2+}][H_2Ox]^3}$$

	Fe^{3+}	$3H_2Ox^+$	\rightleftharpoons	$\overline{FeOx_3}$	$6H^+$
<i>Inicio</i>	$C_0 V_{ac}$	C_L			
<i>Equilibrio</i>	$C_0 V_{ac} (1-f)$	C_L		$f C_0 V_{ac}$	10^{-pH}

$$10^{-3} = \frac{n_{\overline{FeOx_3}}}{V_{org}} [H^+]^6 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}} [H_2Ox]^3} = \frac{f C_0 V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4pH}) \frac{V_{ac}}{C_0 V_{ac} (1-f)} \frac{1}{(C_L)^3}$$

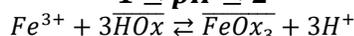
$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-3} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{6pH}) (C_L)^3$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 6pH = -3 + 1 + 6pH = -2 + 6pH$$

A pH=0 y pH=1

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6(0) = -2 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6(1) = 4$$

Zona 2 $1 \leq pH \leq 2$

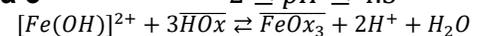


$$m = n_{H^+} = 3 = +3 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3pH$$

A pH=1 y pH=2

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3(1) = 4 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3(2) = 7$$

Zona 3 $2 \leq pH \leq 4.5$

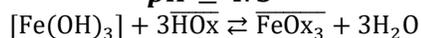


$$m = n_{H^+} = 2 = +2 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2pH$$

A pH=2 y pH=3

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2(2) = 7 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2(4.5) = 12$$

Zona 4 $pH \geq 4.5$



$$m = n_{H^+} = 0 = 0 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$$

A pH=3 y pH=4.5

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$$

Resumen de Ecuaciones

Zona 1 $0 \leq pH \leq 1$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 6pH$$

Zona 2 $1 \leq pH \leq 2$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 3pH$$

Zona 3 $2 \leq pH \leq 4.5$

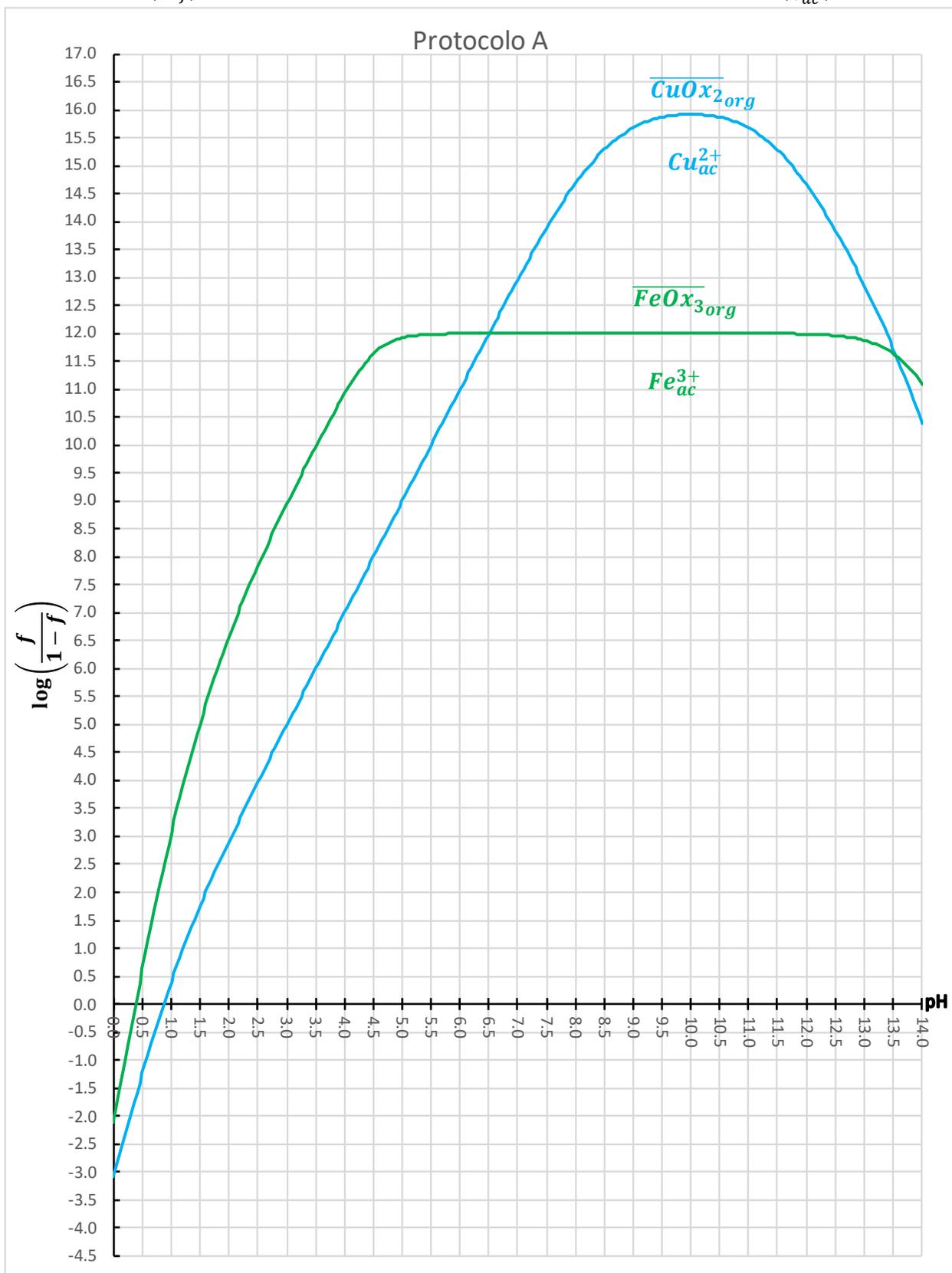
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 3 + 2pH$$

Zona 4 $pH \geq 4.5$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12$$



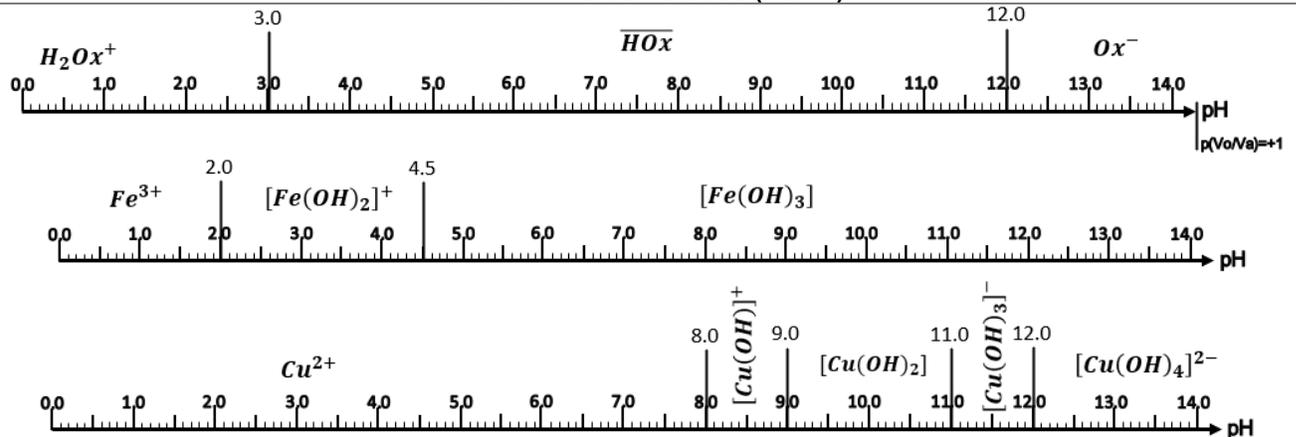
Gráfica de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ realizada en Excel®, para el protocolo A ($p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = -1$)





Protocolo B, ejecutado con $p(V_o/V_a)=+1$

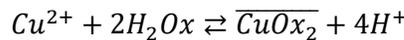
Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio (DUZP) y Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE)



Construcción del diagrama de $\log(f/1-f)=f(pH)$ por reacción representativa (Caso del Cu^{2+})

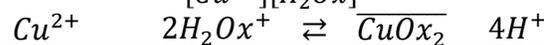
Zona 1

$0 \leq pH \leq 3$



$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_2^{Ox|H} = 26 - 2(15) = -4$$

$$K_{rxn} = 10^{-4} = \frac{[CuOx_2][H^+]^4}{[Cu^{2+}][H_2Ox]^2}$$



Inicio	C_0V_{ac}	C_L		
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	fC_0V_{ac}	10^{-pH}

$$10^{-4} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+]^4 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}}} \frac{1}{[H_2Ox^+]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-4} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{4pH})(C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 4pH = -4 - 1 + 4pH = -5 + 4pH$$

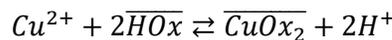
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4pH$$

A pH=0 y pH=3

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4(0) = -5 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -5 + 4(3) = 7$$

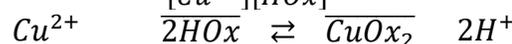
Zona 2

$3 \leq pH \leq 8$



$$\log K_{rxn} = \log K_E - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D = 46 - 2(10) - 2(3) = 0$$

$$K_{rxn} = 10^0 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{HOx}]^2}$$



Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}		
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	fC_0V_{ac}	10^{-pH}

$$10^0 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+]^2 \frac{V_{ac}}{n_{Cu^{2+}}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-2pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^0 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{2pH})(C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 2pH = 0 + 1 + 2pH = 1 + 2pH$$

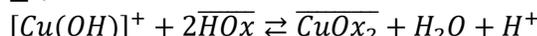
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2pH$$

A pH=3 y pH=8

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2(3) = 7 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 1 + 2(8) = 17$$

Zona 3

8 ≤ pH ≤ 9



$$\log K_{rxn} = \log K_E + \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_1^{Cu^{2+}/OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 14 - 2(10) - 2(3) - 6 = 8$$

$$K_{rxn} = 10^8 = \frac{[\overline{CuOx_2}][H^+]}{[Cu(OH)^+][\overline{HOx}]^2}$$

	$[Cu(OH)]^+$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	H^+	H_2O
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}				
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	10^{-pH}	

$$10^8 = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} [H^+] \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)^+]}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^8 \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (10^{pH})(C_L)^2$$

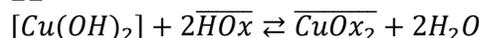
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + pH = 8 + 1 + pH = 9 + pH$$

A pH=8 y pH=9

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 9 + 8 = 17 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 9 + 9 = 18$$

Zona 4

9 ≤ pH ≤ 11



$$\log K_{rxn} = \log K_E + 2 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_2^{Cu^{2+}/OH}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 2(14) - 2(10) - 2(3) - 11 = 17$$

$$K_{rxn} = 10^{17} = \frac{[\overline{CuOx_2}]}{[Cu(OH)_2][\overline{HOx}]^2}$$

	$[Cu(OH)_2]$	$2\overline{HOx}$	\rightleftharpoons	$\overline{CuOx_2}$	$2H_2O$
Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}		fC_0V_{ac}	

$$10^{17} = \frac{n_{\overline{CuOx_2}}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{n_{[Cu(OH)_2]}} \frac{1}{[\overline{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{17} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 17 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 17 + 1 = 18$$

A pH=9 y pH=11

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 18 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 18$$

Zona 5

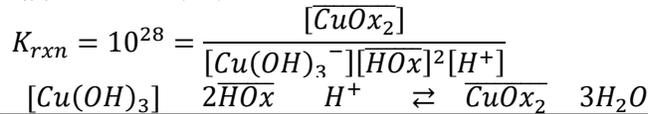
11 ≤ pH ≤ 12



$$\log K_{rxn} = \log K_E + 3 \log \beta_w - 2 \log \beta_1^{Ox|H} - 2 \log K_D - \log \beta_3^{Cu^{2+}/OH}$$



$$\log K_{rxn} = 26 + 3(14) - 2(10) - 2(3) - 14 = 28$$



Inicio	C_0V_{ac}	C_LV_{ac}			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_LV_{ac}	10^{-pH}	fC_0V_{ac}	

$$10^{28} = \frac{n_{\text{CuOx}_2}}{V_{org}} \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \frac{1}{n_{[\text{Cu(OH)}_3]^-}} \frac{1}{[\text{HOx}]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-pH}} \frac{1}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{V_{org}^2}{V_{ac}^2(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{28} 10^{-pH} \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) (C_L)^2$$

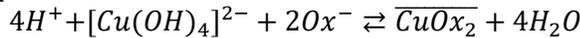
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 28 + p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - pH = 28 + 1 - pH = 29 - pH$$

A pH=11 y pH=12

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 29 - 11 = 18 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 29 - 12 = 17$$

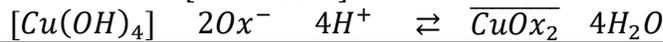
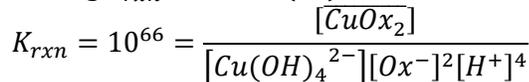
Zona 6

12 ≤ pH ≤ 14



$$\log K_{rxn} = \log K_E + 4 \log \beta_w - \log \beta_4^{\text{Cu}^{2+}|\text{OH}}$$

$$\log K_{rxn} = 26 + 4(14) - 16 = 66$$



Inicio	C_0V_{ac}	C_L			
Equilibrio	$C_0V_{ac}(1-f)$	C_L	10^{-pH}	fC_0V_{ac}	

$$10^{66} = \frac{n_{\text{CuOx}_2}}{V_{org}} \frac{1}{[\text{H}^+]^4} \frac{1}{n_{[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}}} \frac{1}{[\text{Ox}^-]^2} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \frac{1}{10^{-4pH}} \frac{1}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^2}$$

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{65.8} 10^{-4pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (C_L)^2$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 66 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) - 4pH = 66 - 1 - 4pH = 65 - 4pH$$

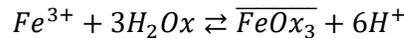
A pH=12 y pH=14

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 65 - 4(12) = 17 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 65 - 4(14) = 9$$

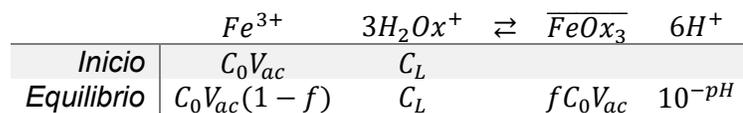
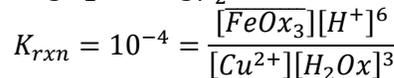
Construcción del diagrama de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)=f(\text{pH})$ por deducción de una zona y posterior juegos de pendientes (Caso Fe^{3+})

Zona 1

0 ≤ pH ≤ 2



$$\log K_{rxn} = \log K_E - 3 \log \beta_2^{\text{Ox}|\text{H}} = 42 - 3(15) = -3$$



$$10^{-3} = \frac{n_{\text{FeOx}_3}}{V_{org}} [\text{H}^+]^6 \frac{V_{ac}}{n_{\text{Cu}^{2+}} [\text{H}_2\text{Ox}^+]^3} = \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} (10^{-4pH}) \frac{V_{ac}}{C_0V_{ac}(1-f)} \frac{1}{(C_L)^3}$$

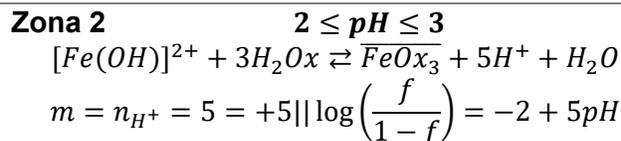


$$\left(\frac{f}{1-f}\right) = 10^{-3} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) (10^{6pH})(C_L)^3$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3 - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) + 6pH = -3 - 1 + 6pH = -4 + 6pH$$

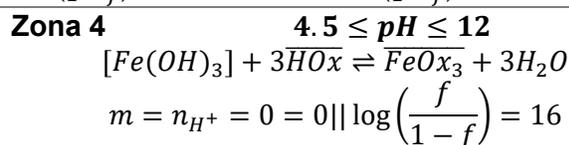
A pH=0 y pH=2

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6(0) = -4 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6(2) = 8$$



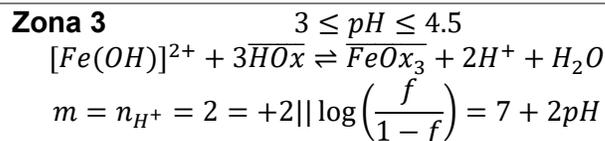
A pH=2 y pH=3

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5(2) = 8 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5(3) = 13$$



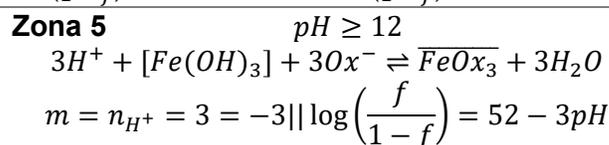
A pH=3 y pH=4.5

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$$



A pH=3 y pH=4.5

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2(3) = 13 \quad || \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2(4.5) = 16$$



A pH=12

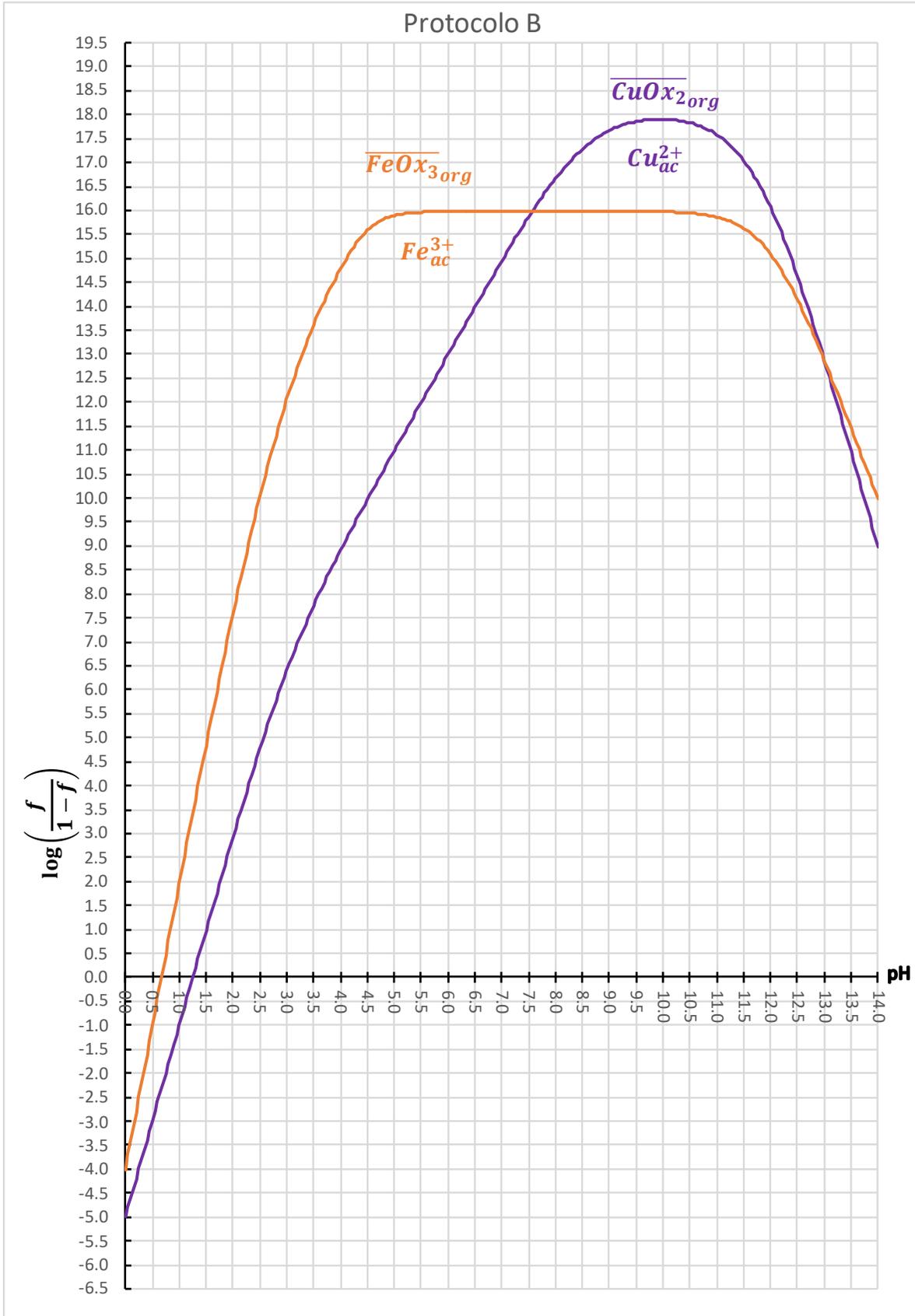
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3(12) = 16$$

Resumen de Ecuaciones

Zona 1	$0 \leq pH \leq 2$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -4 + 6pH$
Zona 2	$2 \leq pH \leq 3$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -2 + 5pH$
Zona 3	$3 \leq pH \leq 4.5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 7 + 2pH$
Zona 4	$4.5 \leq pH \leq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 16$
Zona 5	$pH \geq 12$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 52 - 3pH$



Gráfica de $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)$ presentada por trazo rápido, de acuerdo con el Protocolo B en donde $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = +1$.



Conclusiones

El presente trabajo tiene la finalidad de resultar un material de apoyo, a los estudiantes que cursan alguna de las 3 Químicas Analíticas de acuerdo con el plan de Estudios de la Facultad de Química y alguna de las Químicas Analíticas de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, que como se ha visto los programas tienen similitudes importantes, en cuanto a los conocimientos que se requiere para poder cursar dichas materias.

Una problemática importante que se ha podido notar, es que existen muchas metodologías, algunas más matemáticas que otras, para el entendimiento de los temas antes expuestos, pero en el presente trabajo se trató de realizar un contraste de la parte matemática y la parte gráfica, el método de trazo rápido es muy utilizado cuando no se cuenta con un programa para poder graficar los polinomios completo, lo cual en mayor medida nos ayuda a ver más claramente la aproximación teórica del sistema sujeto a estudio, pero al carecer de esta herramienta, se recurre a los métodos tradicionales de trazo del diagrama por secciones, es decir deduciendo a partir del polinomio que describe al polisistema en todo el intervalo de pL , según sea el caso a tratar, y como se vio en el presente trabajo cada metodología tiene sus ventajas y desventajas, pero finalmente siempre se obtuvo el mismo resultado, en ocasiones de manera más rápida y en otras un poco más tardada, la metodología de reacción representativa es una de las más confiables ya que se puede obtener la deducción de la ecuación que describe esa zona de predominio, el único inconveniente es que es un poco más tardado ya que se debe calcular el $\log K_{\text{reac}}$, el cual se definió anteriormente, para posteriormente realizar las adecuaciones necesarias a fin de obtener la ecuación en condición de equilibrio, en cambio la metodología de juegos de pendientes es la más rápida y sencilla, en dicha metodología solo debe de relacionar el intercambio entre la partícula intercambiada generalmente el H^+ mas no es exclusivo de dicha partícula, e ir intercalando la pendiente en cada una de las zonas de predominio, el único inconveniente es que se debe de deducir un punto inicial del diagrama por el método de recorte del polinomio o por reacción representativa a fin de poder deducir las siguientes zonas por dicho método.

Es importante resaltar que el presente trabajo no contiene tantos problemas específicos como se hubiera querido para poder trabajarlos, de ser así este podría tener una extensión mucho mayor a la que contiene actualmente, pero se trató de englobar ejemplos representativos y generales para poder desarrollar toda la parte conceptual y dar una idea



de cómo aplicar el modelo de especies generalizadas, el cual fue de gran utilidad para la realización de todos y cada uno de los problemas planteados.

El método gráfico que se utilizó si bien presenta los gráficos de autoría propia realizados con una hoja de cálculo de Excel[®], pero de igual manera se presentan las ecuaciones que describen cada zona de predominio con las cuales puede realizarse el trazado en papel, no obstante es recomendable el uso de Excel[®] para la realización de los gráficos por los convenientes facilidades que ha proporcionado, pero no es el único programa con el cual se puede realizar dichos diagramas, de haber otro podría realizarse siempre y cuando se cuida que se grafiquen las funciones correctas.

El parámetro adimensional de operación analítica es un parámetro muy útil para poder realizar un seguimiento de las operaciones que se llevan a cabo, en el presente trabajo se utilizó para ver el avance que se tenía en la operación de titulación, así también para realizar la relación de la fracción extraída en un medio distinto al acuoso.

El esquema generalizado de reacción el cual se define siempre en el primer paso para la deducción del polinomio que describe el polisistema, es el paso crucial del método ya que en este paso se puede ver que tan complejo o sencillo es el sistema a resolver, es decir, cuantos equilibrios colaterales se encuentran ligados al equilibrio principal, y cuales hacen que se modifique la forma del diagrama, como se observó en el problema 2-C, en el cual se tienen un tipo de diagrama al considerarse en medio homogéneo, y un diagrama diferente al tomarse en cuenta la presencia del precipitado por influencia de ellos niveles de acidez.



ANEXOS



Anexo A Plan de Estudio QA-I FQ UNAM

Química Analítica I Plan de estudios 2005, clave 1402, Facultad de Química, UNAM.⁹

Unidad	Tema	Subtemas importantes
2	Equilibrio Químico en Medio Acuoso.	<p>2.2 Influencia del disolvente, solvatación, ionización de enlaces químicos, disociación electrolítica. Actividad a fuerza iónica constante y baja.</p> <p>2.3. Expresión de la ley de acción de masas para equilibrios generales.</p> <p>2.4. Constantes de equilibrio termodinámicas y aparentes (actividad y concentración). Estimación cuantitativa de coeficientes de actividad por la ley de Debye-Hückel.</p>
3	Equilibrios de Oxido Reducción	<p>3.3. Potencial de Electrodo. Ecuación de Nernst. Potencial estándar.</p> <p>Escala de potencial, zonas de predominio de especies.</p> <p>3.4. Predicción cualitativa de las reacciones redox. Cálculo de la constante de equilibrio. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción.</p> <p>3.5. Cálculo de potenciales de equilibrio de oxidantes, reductores, anfolitos y mezclas. Reacciones de anfolización y de dismutación.</p> <p>3.6. Evolución del potencial en el transcurso de una reacción redox y su representación gráfica.</p>
4	Equilibrios Simples Ácido Base	<p>4.3. Predicción cualitativa de reacciones de intercambio protónico y establecimiento de los correspondientes equilibrios.</p> <p>4.4. Cálculo de las constantes de equilibrio. Relación con la cuantitatividad.</p> <p>4.5. Cálculos de pH: ácidos fuertes, bases fuertes, ácidos débiles, bases débiles y sus mezclas, anfolitos, buffers.</p> <p>4.6. Evolución del pH en el transcurso de las reacciones ácido-base y trazo rápido de las curvas de valoración.</p>
5	Equilibrio de Intercambio de Partículas	<p>5.2. Modelo generalizado de intercambio de partículas, par donador-receptor. Definición de p (partícula) (pL, pM). Fuerza relativa de donadores y receptores. Escala de p (partícula) para la predicción de reacciones. Analogías y diferencias con la escala de pH. Zona de predominio de especies.</p> <p>5.3. Reacciones de intercambio de ligantes o de núcleo metálico.</p> <p>5.4. Equilibrios de formación y de disociación de complejos. Formación de complejos sucesivos. Constantes parciales y globales. Cálculo de estas constantes. Relación de la constante y la cuantitatividad de la reacción.</p> <p>5.5. Variación de p (partícula) en reacciones con ligantes polidentados.</p> <p>5.6. Evolución del pP en el transcurso de una reacción de complejación.</p> <p>5.7. Importancia analítica de los complejos en la selectividad: Enmascaramiento.</p>
6	Equilibrios Heterogéneos	<p>6.1. Equilibrios que involucran más de una fase: solubilidad / precipitación, y reparto entre disolventes. Importancia de estos equilibrios como base de las técnicas de separación.</p> <p>6.2. Solubilidad y precipitación. Solubilidad de compuestos iónicos y no iónicos.</p> <p>6.3. Solubilidad y producto de solubilidad. Influencia de la fuerza iónica. Efecto del ion común. Precipitación controlada como método de separación.</p>

⁹ (Facultad de Química UNAM, 2005)



6.4. Introducción a los sistemas líquido-líquido. Coeficiente de distribución. Influencia de la relación de fases. Cálculo de las fracciones extraída y remanente en extracciones simples y sucesivas.

Anexo B Plan de Estudio QA-II FQ UNAM

Química Analítica II Plan de estudios 2005, clave 1504, Facultad de Química, UNAM:¹⁰

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Estudio del Efecto del Medio de Reacción Sobre el Desplazamiento de los Equilibrios.	<p>1.1. Principio de LeChatelier y desplazamiento del equilibrio químico.</p> <p>1.2. Efecto directo provocado por la variación de concentración de una especie secundaria. Constante de equilibrio y constante aparente de equilibrio.</p> <p>1.3. Efecto provocado por la presencia de un solo tipo de equilibrios simultáneos al equilibrio principal.</p> <p>1.4. Tratamiento simplificado del conjunto de equilibrios mediante un equilibrio aparente. Constante aparente de equilibrio.</p> <p>1.5. Relación entre la concentración de la especie, su concentración aparente y la concentración analítica del elemento.</p>
2	Complejos y Ácido-Base	<p>2.1. Efecto del pH del medio sobre la estabilidad de complejos con ligantes básicos o con núcleo metálico ácido. Influencia del pKa y el pKd.</p> <p>2.2. Equilibrio condicional de disociación del complejo. Constante condicional de disociación.</p> <p>2.3. Representación gráfica de la variación de estabilidad del complejo con el pH. Zonas de predominio de especies. Predicciones cualitativas.</p> <p>2.4. Cuantitatividad de las reacciones de formación o de disociación de complejos en función del pH del medio</p> <p>2.5. Reacciones de intercambio de partícula. Constante aparente de equilibrio y su variación con el pH.</p> <p>2.6. Modificación de la cuantitatividad de las reacciones de intercambio de partícula por ajuste del pH del medio.</p> <p>2.7. Variación de la fuerza de ácidos y bases provocada por reacciones simultáneas de complejación. Constante aparente de acidez.</p>
3	Óxido-Reducción y Ácido-Base.	<p>3.1. Variación de la fuerza de oxidantes y reductores con el pH cuando en el equilibrio redox intervienen protones o iones hidroxilo. Potencial normal aparente.</p> <p>3.2. Variación de las propiedades redox con el pH cuando el oxidante y/o el reductor son ácidos o bases débiles. Equilibrio redox aparente y potencial normal aparente.</p> <p>3.3. Diagramas potencial-pH y su importancia en la predicción de reacciones redox.</p> <p>3.4. Cuantitatividad de las reacciones redox. Constante aparente de equilibrio y su dependencia del pH.</p> <p>3.5. Efecto del pH en la estabilidad de los anfolitos redox. Diagramas de Pourbaix y zonas de predominio de las especies.</p> <p>3.6. Diagrama potencial-pH del agua.</p> <p>3.7. Aplicaciones en el análisis cualitativo y cuantitativo.</p>
4	Óxido-Reducción y Complejos	<p>4.1. Variación de las propiedades redox en presencia de especies complejantes. Equilibrio redox aparente. Potencial normal aparente.</p> <p>4.2. Diagramas potencial-pX y su uso en la predicción de reacciones redox.</p> <p>4.3. Cuantitatividad de las reacciones redox en presencia de complejantes. Constante condicional de equilibrio y su variación con el pX.</p>

¹⁰ (Facultad de Química UNAM, 2005)



		4.4. Estabilidad de anfolitos redox en presencia de complejantes. Diagramas potencial-pX de los sistemas redox involucrados y zonas de predominio de las especies. 4.5. Aplicaciones en el análisis cualitativo y cuantitativo.
5	Solubilidad y Precipitación; Influencia del Medio de Reacción.	5.2. Predicción de formación de precipitados, inicio y fin de precipitación, cuantitatividad de precipitación, efecto de un exceso de reactivo. 5.3. Precipitaciones sucesivas a concentración de reactivo precipitante controlada. Diseño de separaciones simples. Desplazamiento del equilibrio de solubilidad por un equilibrio simultáneo ácido-base o de complejación. 5.4. Equilibrio aparente de solubilidad y expresión de la solubilidad en función del pH para compuestos no iónicos con propiedades ácido-base. 5.5. Equilibrio de solubilidad aparente y producto de solubilidad aparente para sales poco solubles. 5.6. Diagramas $\log s=f(\text{pH})$ y $\log s=f(\text{pX})$ para sales poco solubles. Zonas de existencia de los precipitados y de los iones. 5.7. Separaciones por precipitación o por redisolución selectiva a pH o pX controlado. Predicción de condiciones para separaciones simples.
6	Intercambio iónico Extracción Líquido-Líquido	6.1. Conceptos básicos: equilibrio de reparto entre disolventes, coeficiente de reparto, relación de fases, rendimiento y error de extracción. 6.2. Optimización del rendimiento de extracción por variación de la relación de fases y por extracciones sucesivas. 6.3. Desplazamiento del equilibrio de reparto por efecto de un equilibrio simultáneo. Equilibrio aparente de reparto y razón de reparto. 6.4. Extracción de ácidos y bases débiles.

Anexo C Plan de Estudio QA-II FQ UNAM

Química Analítica III Plan de estudios 2005, clave 1604, Facultad de Química, UNAM¹¹

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Constantes Condicionales en Medio Homogéneo.	<p>1.1. Relación entre constante de equilibrio y cuantitatividad de reacción.</p> <p>1.2. Generalización del concepto de constante condicional - Efecto de reacciones parásitas sobre reactivos y producto de la reacción principal.</p> <p>1.3. Coeficientes de equilibrios parásitos en medio amortiguado: cálculo y representaciones gráficas - Coeficiente global de equilibrios parásitos</p> <p>1.4. Cálculo de la constante condicional, gráfica $\log K' = f(\text{pH})$.</p> <p>1.5. Equilibrios parásitos controlados como medio para modificar la cuantitatividad de las reacciones por ajuste de las condiciones del medio reaccional - Enmascaramiento.</p> <p>1.6. <i>Aplicaciones a las titulaciones Complejométricas.</i></p> <p>1.7. <i>Constantes condicionales de equilibrios consecutivos.</i></p> <p>1.8. Equilibrios de oxidorreducción y reacciones parásitas: Potencial redox condicional - Dismutación -Aplicaciones.</p>
2	Aplicaciones Analíticas de las Reacciones de Precipitación.	<p>2.1. Producto de solubilidad condicional: Cálculo y gráfica $\text{pKps}' = f(\text{pH})$.</p> <p>2.2. Producto iónico condicional - Predicción de la precipitación.</p> <p>2.3. Solubilidad condicional: Cálculo y gráfica $\log S' = f(\text{pH})$ - Efecto de ion común.</p> <p>2.4. Precipitación y solubilidad de los hidróxidos metálicos.</p> <p>2.5. Precipitación en condiciones controladas mediante ajuste del pH, de la concentración de reactivo precipitante y de reactivos auxiliares. - Cuantitatividad de la precipitación.</p> <p>2.6. Principio de las separaciones por precipitación en medio controlado - selectividad de reactivos precipitantes usuales - incremento de la selectividad mediante el control del medio reaccional - aplicaciones.</p> <p>2.7. Pureza teórica de los precipitados - Factores prácticos que afectan la pureza de los precipitados.</p>
3	Aplicaciones Analíticas de las Reacciones de Extracción.	<p>3.1. Terminología. Equilibrio de reparto líquido-líquido Disolventes de empleo común en extracción líquido-líquido y sus propiedades.</p> <p>3.2. Cociente de reparto, factores influyentes sobre el cociente de reparto - Relación cociente de reparto y solubilidad</p> <p>3.3. Cociente de distribución - Distribución de solutos con propiedades ácido-base - Aplicaciones a las separaciones por control del pH de la fase acuosa.</p> <p>3.4. <i>Efecto de la polimerización del soluto extraído en la fase orgánica.</i></p> <p>3.5. Separaciones por extracción líquido-líquido: Factor de separación, factor de enriquecimiento, rendimiento de extracción, pureza.</p> <p>3.6. <i>Extracción de quelatos metálicos - Cociente de distribución de la especie metálica - Rendimiento de extracción de quelatos en función del pH, efecto de otros factores influyentes, control de separaciones por enmascaramiento. Introducción al diseño de separaciones. Aplicaciones de la extracción de quelatos - Preconcentración de trazas. (Oxina 2 metodologías)</i></p>

¹¹ (Facultad de Química UNAM, 2005)



4

Reacciones Químicas en
Disolventes no Acuosos.

- 5.1. Propiedades generales de los disolventes usuales.
- 5.2. Reacciones ácido-base en disolventes moleculares disociantes –Acidez y basicidad del disolvente – Efecto nivelador – Efecto de la constante dieléctrica. Propiedades de mezclas de disolventes hidro-orgánicos.
- 5.3. Curvas de titulaciones ácido-base en disolventes Anfiprotónicos
- 5.4. Comparación y correlación entre las escalas de acidez en disolventes varios. Escala general de acidez.
- 5.5. Introducción a los disolventes poco disociantes.
- 5.6. Aplicación de los disolventes en el análisis químico titulométrico.

**Anexo D Plan de Estudio 1417 QA-I FES-C UNAM**

Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1417, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM:¹²

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Equilibrio en Acido Base.	1.3 Escala de pH, Predicción de reacciones. 1.4 Fuerza de ácidos y bases. 1.5 Calculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación. 1.6 Uso de equivalente químico en ácido - base. 1.7 Cálculos de pH: ácidos y bases solos, mezclas con ácidos y bases 1.8 Soluciones amortiguadoras 1.9 Poliácidos polibases y anfolitos. 1.10 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de protones. 1.11 Zonas de predominio.
2	Equilibrio Químico en Complejos.	2.3 Escala de pX, predicción de reacciones. 2.4 Estabilidad de donadores y receptores. 2.5 Cálculo de la Constante de equilibrio partiendo de las constantes de disociación. 2.6. Cálculo de pX, y concentraciones al equilibrio, en donadores, receptores y mezclas. 2.7. Soluciones amortiguadoras 2.8 Polidonadores, polirreceptores y anfolitos. 2.8.1 Calculo de la constante de dismutación de un anfolito. (KD) (K_{dism}) 2.9 Diagrama de distribución de especies para un sistema bidonador de partículas. 2.10 Zonas de predominio.
3	Equilibrio Químico en Solubilidad y Precipitación.	3.1 Definiciones: Solubilidad iónica y solubilidad molecular. 3.2 Constante del producto de solubilidad termodinámica. 3.3 Relación entre solubilidad y la constante del producto de solubilidad. 3.4 Aplicaciones prácticas de la solubilidad. 3.4.1 Al inicio de la precipitación. 3.4.2 Al final de la precipitación (considerando margen de error). 3.4.3 En el punto estequiométrico. 3.5 Solubilidad en presencia de un ión común y de un ión no común 3.6 Precipitación de sales, condiciones de precipitación. 3.7 Producto iónico, fuerza iónica y coeficiente de actividad.
4	Equilibrio Químico En Oxido Reducción	4.1 Definiciones: Donador, receptor y partícula. 4.2 Equilibrio electroquímico (planteamiento y balanceo). 4.3 Papel del disolvente (agua). 4.4 Escala de potenciales normales (E^0) Predicción de reacciones y zonas de predominio. 4.5 Fuerza de oxidantes y reductores. 4.6 Ley de Nernst. 4.7 Cálculo de la constante de equilibrio partiendo de la expresión de la ley de Nernst para los pares redox involucrados. 4.8 Cálculo de potencial y concentraciones al equilibrio en las mezclas. 4.9 Soluciones amortiguadoras.

¹² (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, 2004)



4.10 Polidadores, polirreceptores y anfolitos.
4.10.1 Calculo de la Constante de dismutación de un anfolito
(KD)(K_{dism})

**Anexo E Plan de Estudio 1518 QA-II FES-C UNAM**

Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1518, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM:¹³

Unidad	Tema	Subtemas importantes
2	Técnicas Instrumentales.	2.1. Potenciometría a intensidad nula. 2.1.1 Electrodos indicadores y de referencia. 2.1.2 Potenciómetro. 2.1.3 Mediciones potenciométricas. 2.1.4 Ecuación de Nerst. 2.1.5 Curvas de calibración (TVMC). 2.3 Conductimetría. 2.3.1 Ley de Ohm. 2.3.2 Conductímetro. 2.3.3 Mediciones conductimétricas. 2.3.4 Curvas de calibración.
3	Valoraciones Representadas por una Ecuación Química.	3.1 Valoraciones de Precipitación. 3.1.1 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM). 3.1.2 Curvas de Valoración seguidas por potenciometría. 3.1.3 Indicadores Químicos. 3.2 Valoraciones Ácido – Base. 3.2.1 Valoración de un Ácido monoprótico según su estabilidad. 3.2.2 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM). 3.2.3 Curvas de Valoración Seguidas por pH-metría. 3.2.4 Indicadores Químicos. 3.3 Valoración de un Ion Metálico por un Ligando (o Agente Complejante). 3.3.1 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM). 3.3.2 Curvas de Valoración Seguidas por Espectrofotometría cuando absorbe sólo una especie química. 3.3.3 Curvas de Valoración Seguidas por Espectrofotometría cuando absorben dos especies químicas. 3.4 Valoración de Oxido – Reducción. 3.4.1 Tabla de Variación de Concentraciones Molares (TVCM). 3.4.2 Curvas de Valoración seguidas por Potenciometría . 3.4.3 Indicadores químicos.
3	Valoraciones de Sistemas Que se Representan por Mas de una Ecuación Química.	4.1 Introducción (Modelo de Perturbaciones Aditivas). 4.2 Valoraciones del sistema que pertenecen a un esquema monoprótico. 4.3 Valoraciones de sistemas que pertenecen a un sistema diprótico. 4.4 Valoraciones de Mezclas.

¹³ (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, 2004)



Anexo F Plan de Estudio 1616 QA-III FES-C UNAM

Química Analítica III Plan de estudios 2004, clave 1616, Licenciatura en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM:¹⁴

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Equilibrio Químico en Medio Homogéneo Bajo Amortiguamiento.	1.1 Especies y equilibrios generalizados. 1.2 Constantes condicionales a primer orden. (s') 1.3 Equilibrios químicos representativos. (ZP) 1.4 Diagramas de zonas de predominio bidimensionales. (L' vs pH) 1.5 Escalas de predicción de reacciones. 1.6 Estabilidad de especies generalizadas a primer orden. (K') 1.7 Constantes condicionales a segundo orden. (solubilidad bicondicional) 1.8 Diagramas de zonas de predominio tridimensionales. 1.9 Estabilidad de especies generalizadas a segundo orden. (K'') 1.10 Enmascaramiento. 1.11 Aplicación de los Diagramas de Zonas de Predominio Bajo Múltiple Amortiguamiento en Valoraciones Complejométricas. (DUZP)
2	Equilibrio Químico en Solubilidad y Precipitación Bajo Amortiguamiento.	2.1 Especies y equilibrios generalizados en solubilidad y precipitación. 2.2 Constantes condicionales de solubilidad de especies generalizadas. 2.3 Diagramas de Existencia Predominio. (solubilidad bicondicional) 2.4 Predicción de precipitación. 2.5 Separación de cationes por medio de precipitación selectiva. 2.6 Especies y equilibrios generalizados de solubilidad a segundo orden. (solubilidad bicondicional) 2.7 Diagramas de Fases Condensadas. 2.8 Predicción de precipitación bajo doble amortiguamiento. 2.9 Enmascaramiento. 2.10 Separación de cationes bajo amortiguamiento múltiple.
3	Equilibrio Redox Bajo Amortiguamiento.	3.1 Especies y equilibrio redox generalizados. 3.2 Potenciales estándar condicionales y potenciales condicionales. 3.3 Diagramas Tipo Pourbaix. 3.4 Estabilidad de diferentes estados de oxidación generalizados. 3.5 Diagramas Tipo Pourbaix bajo múltiple amortiguamiento. 3.6 Aplicación de los Diagramas Tipo Pourbaix a la construcción de electrodos indicadores y al ataque de muestras.

¹⁴ (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, 2004)



Anexo G Plan de Estudio 1425 QA-I FES-C UNAM

Química Analítica I Plan de estudios 2004, clave 1425, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM:¹⁵

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Reacciones Ácido-Base	1.1. Reacciones ácido-base, en solución acuosa, que pertenecen al esquema monoprótico. 1.1.1. El agua desde la perspectiva de la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry 1.1.2. Solución acuosa de un ácido monoprótico 1.1.3. Solución acuosa de la sal de una monobase 1.1.4. Mezcla de un ácido monoprótico con una base fuerte 1.1.5. Mezcla de un ácido fuerte con la sal de una monobase 1.1.6. Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte 1.1.6.1. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{HA}^{OH})$ y hojas de cálculo 1.2. Reacciones ácido-base, en solución acuosa, que pertenecen al esquema diprótico 1.2.1. Introducción 1.2.2. Solución acuosa de un ácido diprótico 1.2.3. Solución acuosa de la sal de un anfólito 1.2.4. Solución acuosa de la sal de una dibase 1.2.5. Mezcla de un ácido diprótico con una base fuerte 1.2.6. Valoración de un ácido diprótico con una base fuerte 1.2.6.1. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{H_2A}^{OH})$ y hojas de cálculo 1.3. Valoraciones de ácidos polipróticos con una base fuerte 1.3.1. Generalización de la resolución de estos sistemas por el método de inducción. 1.3.2. Valoración de un ácido triprótico con una base fuerte 1.3.2.1. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{H_nA}^{OH})$ y hojas de cálculo
2	Reacciones Entre Un Ion Metálico Y $[OH^-]$	2.1. Solubilidad Iónica 2.1.1. Equilibrio de Solubilidad 2.1.2. Constante de Solubilidad 2.1.3. Cálculo de Solubilidad 2.1.4. Solubilidad en presencia de un ión común 2.1.5. Equilibrio de precipitación y predicción 2.1.6. Cálculos de cantidades al equilibrio 2.2. Formación de hidroxocomplejos 2.2.1. Aplicación de la metodología desarrollada en los sistemas ácido base para la resolución de estos sistemas 2.2.2. Curvas de valoración 2.2.3. Diagramas de distribución de especies en función del pH. 2.3. Formación de precipitados 2.3.1. Equilibrio de solubilidad iónica 2.3.2. Efecto del pH 2.4. Formación simultánea de hidroxocomplejos y precipitados. 2.4.1. Diagrama logarítmico de la solubilidad en función del pH 2.4.1.1. pH de inicio de precipitación 2.4.1.2. pH de máxima precipitación 2.4.1.3. pH de redisolución
3	Reacciones de Formación de Complejos Entre Iones Metálicos y Ligandos	3.2. Formación de complejos del tipo ML 3.2.1. Formación de complejos con el EDTA a un valor fijo de pH.

¹⁵ (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, 2004)



		3.2.1.1. Diagramas de distribución de especies en función de pL
		3.2.1.2. Técnicas para seguir las valoraciones químicas: espectrofotometría y potenciometría
		3.2.2. Formación de complejos del tipo ML ₂
		3.2.2.1. Reacciones sucesivas
		3.2.2.2. Reacciones simultáneas
		3.3. Diagramas de distribución y formación de complejos del tipo ML _n
		4.2. Semi-reacciones de óxido-reducción y equilibrios electroquímicos.
		4.3. Ecuaciones químicas de óxido-reducción simples
		4.3.1. Ley de Nernst
		4.3.2. Escala de predicción de reacciones
		4.3.3. Balanceo de ecuaciones
		4.3.4. Estado de equilibrio
		4.3.5. Parámetro relacionado con el grado de conversión de la reacción
4	Reacciones de Óxido-Reducción	4.4. Valoraciones
		4.4.1. Curvas de valoración seguidas espectrofotométricamente
		4.4.2. Curvas de valoración seguidas potenciométricamente
		4.5. Reacciones de sistemas poli-oxidantes y poli-reductores
		4.5.1. Estabilidad de anfolitos y dismutación
		4.5.2. Reacciones sucesivas
		4.5.3. Reacciones simultáneas
		4.6. Efecto del pH



Anexo H Plan de Estudio 1523 QA-II FES-C UNAM

Química Analítica II Plan de estudios 2004, clave 1523, Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM:¹⁶

Unidad	Tema	Subtemas importantes
1	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base y Formación de Complejos	1.2. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la disolución de un ácido monoprótico del tipo HL. 1.2.1. Definición del sistema 1.2.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier 1.2.3. Descripción algebraica del sistema: ecuación de balance de materia, ecuación de balance de carga y ley de acción de masas 1.2.4. Método general de cálculo 1.3. Efecto del amortiguamiento del componente M y la formación del complejo ML sobre el esquema monoprótico HL/L 1.3.1. Simplificación del método general de cálculo 1.3.2. Especie química generalizada (LI) 1.3.3. Constante de acidez condicional 1.3.4. Aplicación de los polinomios de tercer grado del esquema monoprótico al sustituir la constante de acidez termodinámica por la constante condicional 1.3.5. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{HA}^{OH})$ y hojas de cálculo 1.4. Efecto que tiene la formación de un complejo del tipo ML sobre la mezcla de una ácido diprótico (H_2L) con una base fuerte 1.4.1. Definición del sistema 1.4.2. Descripción cualitativa y principio de LeChatelier 1.4.3. Descripción algebraica del sistema 1.4.4. Método general de cálculo 1.4.5. Amortiguamiento en el componente M 1.4.5.1. Especies generalizadas y constantes de acidez condicional 1.4.5.2. Dismutación del anfolito HL 1.4.5.3. Aplicación de los polinomios de cuarto grado del esquema diprótico al sustituir la constantes de acidez termodinámica por las constantes condicionales 1.4.5.4. Curvas de valoración $pH=f(\phi_{H_2A}^{OH})$ y hojas de cálculo
2	Reacciones Simultáneas de Ácido-Base, Precipitación y Formación de Complejos	2.2. Mezclas de dos iones metálicos con OH 2.2.1. Reacciones simultáneas de formación de hidroxocomplejos y precipitados 2.2.2. Elaboración del diagrama de distribución de especies y diagrama de la solubilidad (forma logarítmica) en función de pH 2.2.3. Aplicación de los diagramas para la posible separación de los cationes por efecto del pH 2.3. Mezclas entre un ion metálico y EDTA a un pH impuesto. 2.3.1. Definición del sistema 2.3.2. Diagrama logarítmico de la solubilidad en función del pH en un sistema amortiguado en amoniaco (o en acetato) 2.3.3. Definición de especies generalizadas de M y L 2.3.4. Ecuación química generalizada de la formación del complejo bajo un amortiguamiento y a pH impuesto

¹⁶ (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 2004)



	2.3.5. Diagrama de la constante condicional bajo un amortiguamiento y en función de pH
	2.3.6. Valor de la constante condicional bajo un amortiguamiento y a pH impuesto
	2.3.6.1. Curvas de valoración $pY'=f(\phi_{H_nA}^{OH})$ y hojas de cálculo
	3.2. Reacciones de óxido-reducción bajo condiciones de un solo amortiguamiento (pH).
	3.2.1. Efecto del pH sin que ocurran reacciones simultáneas ácido-base
	3.2.2. Reacciones simultáneas de óxido-reducción y ácido-base.
	3.2.2.1. Especies generalizadas
	3.2.2.2. Potencial condicional
	3.2.2.3. Escalas de potencial condicional
	3.2.2.4. Ecuación química generalizada
	3.2.2.5. Diagramas de Pourbaix
	3.2.2.6. Valoraciones químicas y hojas de cálculo
	3.3. Reacciones de óxido-reducción bajo condiciones de un doble amortiguamiento (pH y pL)
	3.3.1.1. Especies generalizadas
	3.3.1.2. Potencial condicional
	3.3.1.3. Escalas de potencial condicional
	3.3.1.4. Ecuación química generalizada
	3.3.1.5. Diagramas de Pourbaix
	3.3.1.6. Valoraciones químicas y hojas de cálculo
	3.4. Disolución de metales
3	Reacciones Simultáneas de Óxido-Reducción, Ácido-Base, Precipitación Y Formación De Complejos



HOJAS DE CALCULO



Hector Daniel Rincon Verduzco
 Equilibrio químico en medio homogéneo. Sistema ácido - base.
 Resolución Problema 1-A "EDTA con H⁺"

Polisistema		H ₆ Y ²⁺ H ₅ Y ⁺ H ₄ Y H ₃ Y ⁻ H ₂ Y ²⁻ HY ³⁻ Y ⁴⁻					
Y ⁴⁻ H	Log β ₀	Log β ₁	Log β ₂	Log β ₃	Log β ₄	Log β ₅	Log β ₆
	0	10.4	16.5	19.2	21.2	22.7	22.8
Concentraciones							
C _{0 NaHY}	0.10	mol/L					
C _{0 HCl}	0.20	mol/L					

Polinomios	
$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[Y^{4-}] = \log C_0 + \log \phi_0$
$\phi_1 = \frac{10^{10.4-pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[HY^{3-}] = \log C_0 + \log \phi_1$
$\phi_2 = \frac{10^{16.5-2pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[H_2Y^{2-}] = \log C_0 + \log \phi_2$
$\phi_3 = \frac{10^{19.2-3pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[H_3Y^{-}] = \log C_0 + \log \phi_3$
$\phi_4 = \frac{10^{21.2-4pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[H_4Y] = \log C_0 + \log \phi_4$
$\phi_5 = \frac{10^{22.7-5pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[H_5Y^+] = \log C_0 + \log \phi_5$
$\phi_6 = \frac{10^{22.8-6pH}}{1 + 10^{10.4-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{19.2-3pH} + 10^{21.2-4pH} + 10^{22.7-5pH} + 10^{22.8-6pH}}$	$\log[H_6Y^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_6$
	$\log [H^+]_T - C_{H^+} = f(pH)$

pH	α _{Y(OH)}	φ ₀	φ ₁	φ ₂	φ ₃	φ ₄	φ ₅	φ ₆	log Y ⁴⁻	log H ₁ Y ³⁻	log H ₂ Y ²⁻	log H ₃ Y ⁻	log H ₄ Y	log H ₅ Y ⁺	log H ₆ Y ²⁺	C _{H+}	[H ⁺] _T	[H ⁺] _T -C _{H+}	lg([H ⁺] _T -C _{H+})	log[H]	log[OH]
0	1.15E+23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.44	0.55	-24.06	-13.66	-7.56	-4.86	-2.86	-1.36	-1.26	1.55	0.20	-1.35	0.13	0.00	-14.00
0.05	6.08E+22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.46	0.52	-23.78	-13.43	-7.38	-4.73	-2.78	-1.33	-1.28	1.44	0.20	-1.24	0.09	-0.05	-13.95
0.1	3.23E+22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.49	0.49	-23.51	-13.21	-7.21	-4.61	-2.71	-1.31	-1.31	1.34	0.20	-1.14	0.06	-0.10	-13.90
0.15	1.73E+22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.52	0.46	-23.24	-12.99	-7.04	-4.49	-2.64	-1.29	-1.34	1.25	0.20	-1.05	0.02	-0.15	-13.85
0.2	9.25E+21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.54	0.43	-22.97	-12.77	-6.87	-4.37	-2.57	-1.27	-1.37	1.17	0.20	-0.97	-0.01	-0.20	-13.80
0.25	4.97E+21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.57	0.40	-22.70	-12.55	-6.70	-4.25	-2.50	-1.25	-1.40	1.10	0.20	-0.90	-0.05	-0.25	-13.75
0.3	2.69E+21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.59	0.37	-22.43	-12.33	-6.53	-4.13	-2.43	-1.23	-1.43	1.03	0.20	-0.83	-0.08	-0.30	-13.70
0.35	1.46E+21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.61	0.34	-22.16	-12.11	-6.36	-4.01	-2.36	-1.21	-1.46	0.98	0.20	-0.78	-0.11	-0.35	-13.65
0.4	7.93E+20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.63	0.32	-21.90	-11.90	-6.20	-3.90	-2.30	-1.20	-1.50	0.92	0.20	-0.72	-0.14	-0.40	-13.60
0.45	4.34E+20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.65	0.29	-21.64	-11.69	-6.04	-3.79	-2.24	-1.19	-1.54	0.88	0.20	-0.68	-0.17	-0.45	-13.55
0.5	2.38E+20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.67	0.27	-21.38	-11.48	-5.88	-3.68	-2.18	-1.18	-1.58	0.84	0.20	-0.64	-0.20	-0.50	-13.50
0.55	1.31E+20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.68	0.24	-21.12	-11.27	-5.72	-3.57	-2.12	-1.17	-1.62	0.80	0.20	-0.60	-0.22	-0.55	-13.45
0.6	7.25E+19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.69	0.22	-20.86	-11.06	-5.56	-3.46	-2.06	-1.16	-1.66	0.76	0.20	-0.56	-0.25	-0.60	-13.40
0.65	4.03E+19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.70	0.20	-20.61	-10.86	-5.41	-3.36	-2.01	-1.16	-1.71	0.73	0.20	-0.53	-0.27	-0.65	-13.35
0.7	2.25E+19	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11	0.71	0.18	-20.35	-10.65	-5.25	-3.25	-1.95	-1.15	-1.75	0.70	0.20	-0.50	-0.30	-0.70	-13.30
0.75	1.26E+19	0.00	0.00	0.00	0.01	0.13	0.71	0.16	-20.10	-10.45	-5.10	-3.15	-1.90	-1.15	-1.80	0.68	0.20	-0.48	-0.32	-0.75	-13.25
0.8	7.08E+18	0.00	0.00	0.00	0.01	0.14	0.71	0.14	-19.85	-10.25	-4.95	-3.05	-1.85	-1.15	-1.85	0.66	0.20	-0.46	-0.34	-0.80	-13.20
0.85	4.00E+18	0.00	0.00	0.00	0.01	0.16	0.71	0.13	-19.60	-10.05	-4.80	-2.95	-1.80	-1.15	-1.90	0.64	0.20	-0.44	-0.36	-0.85	-13.15



Hector Daniel Rincon Verduzco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Sistema Coordinación-complejos
 Resolución Problema 1-B "Cu con NH₃"

Polisistema	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₃] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺	[Cu(NH ₃)] ²⁺	Cu
	log β ₀	Log β ₁	Log β ₂	Log β ₃	Log β ₄
Cu(II) NH ₃	0	4.1	7.6	10.5	12.6

C _{0 Cu(II)}	0.01	mol/L
C _{0 NH₃}	0.02	mol/L

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

$$\phi_1 = \frac{10^{4.1-pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

$$\phi_2 = \frac{10^{7.6-2pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

$$\phi_3 = \frac{10^{10.5-3pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

$$\phi_4 = \frac{10^{12.6-4pNH_3}}{1 + 10^{4.1-pNH_3} + 10^{7.6-2pNH_3} + 10^{10.5-3pNH_3} + 10^{12.6-4pNH_3}}$$

Polinomios

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}$$

$$\phi_1 = \frac{10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}$$

$$\phi_2 = \frac{10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}$$

$$\phi_3 = \frac{10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}$$

$$\phi_4 = \frac{10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}{1 + 10^{4.1} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^1 + 10^{7.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^2 + 10^{10.5} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^3 + 10^{12.6} \left(\frac{C_{NH_3}}{\alpha_{NH_3(H)}}\right)^4}$$

$\log[Cu^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_0$
 $\log[[Cu(NH_3)]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_1$
 $\log[[Cu(NH_3)_2]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_2$
 $\log[[Cu(NH_3)_3]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_3$
 $\log[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = \log C_0 + \log \phi_4$
 $\log|[NH_3]_T - C_{NH_3}| = f(pNH_3)$

pNH ₃	φ ₀	φ ₁	φ ₂	φ ₃	φ ₄	log Cu ²⁺	g [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₃] ²⁺	[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺	[Cu(NH ₃)] ²⁺	Cu ²⁺	Cu(NH ₃)	Cu(NH ₃) ₂	Cu(NH ₃) ₃	Cu(NH ₃) ₄	C _{NH₃}	[NH ₃] _T	[NH ₃] _T - C _{NH₃}	log [NH ₃] _T - C _{NH₃}	α _{Cu(II)} (NH ₃)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-14.76	-10.66	-7.16	-4.26	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	1.03	0.02	-1.01	0.00	4.01E+12	
0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-14.56	-10.51	-7.06	-4.21	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.92	0.02	-0.90	-0.05	2.53E+12	
0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-14.36	-10.36	-6.96	-4.16	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.82	0.02	-0.80	-0.10	1.60E+12	
0.15	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-14.16	-10.21	-6.86	-4.11	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.74	0.02	-0.71	-0.15	1.01E+12	
0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-13.96	-10.06	-6.76	-4.06	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.66	0.02	-0.64	-0.20	6.39E+11	
0.25	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-13.76	-9.91	-6.66	-4.01	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.59	0.02	-0.57	-0.24	4.04E+11	
0.30	0.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-13.56	-9.76	-6.56	-3.96	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.53	0.02	-0.51	-0.29	2.55E+11	
0.35	0.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-13.36	-9.61	-6.46	-3.91	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.47	0.02	-0.45	-0.34	1.61E+11	
0.40	0.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-13.16	-9.46	-6.36	-3.86	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.43	0.02	-0.40	-0.39	1.02E+11	
0.45	0.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-12.96	-9.31	-6.26	-3.81	-2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.38	0.02	-0.36	-0.44	6.45E+10	
0.50	0.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-12.77	-9.17	-6.17	-3.77	-2.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.34	0.02	-0.32	-0.49	4.08E+10	
0.55	0.00	0.00	0.00	0.03	0.97	-12.57	-9.02	-6.07	-3.72	-2.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.31	0.02	-0.29	-0.54	2.58E+10	



Hector Daniel Rincon Verduzco

Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral.

Resolución Problema 2-C "Fe²⁺/Fe³⁺ con EDTA"

Polisistema		Fe ²⁺ + Y ⁴⁻ → [FeY] ²⁻				
Sistema	Log β ₀	Log β ₁	Log β ₂	Log β ₃	Log β ₄	
Y ⁴⁻ H ⁺	0	11	17.3	20	22	
Fe ³⁺ OH ⁻	0	12	21	31	—	
Fe ²⁺ OH ⁻	0	5.5	10	10	8.5	
Fe ²⁺ Y ⁴⁻	0	14.3				
Fe ³⁺ Y ⁴⁻	0	25.1				

	Log k _{f1}	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}	
[FeY] ²⁻ H ⁺	0	2.7	11	6.3	2.7	2
[FeY] ²⁻ H ⁺	0	1.4	12	9	10	—
[FeY] ²⁻ OH ⁻	0	6.5				

pH	log β ₁ ^{Fe(II)Y}	α _{FeY(H)}}	α _{Fe(OH)(H)}}	α _{Y(H)}}	α _{(FeY)(H)}}	α _{Fe(OH)(OH)}}	log β ₁ ^{Fe(III)Y}
0.00	-5.00	502.19	1.00	1.01E+22	26.12	1.01E+00	4.51
0.05	-4.85	447.68	1.00	6.38E+21	23.39	1.01E+00	4.66
0.10	-4.70	399.11	1.00	4.03E+21	20.95	1.01E+00	4.81
0.15	-4.55	355.81	1.00	2.55E+21	18.78	1.01E+00	4.96
0.20	-4.41	317.23	1.00	1.61E+21	16.85	1.02E+00	5.11
0.25	-4.26	282.84	1.00	1.02E+21	15.13	1.02E+00	5.26
0.30	-4.11	252.19	1.00	6.44E+20	13.59	1.02E+00	5.42
0.35	-3.96	224.87	1.00	4.07E+20	12.22	1.02E+00	5.57
0.40	-3.81	200.53	1.00	2.58E+20	11.00	1.03E+00	5.72
0.45	-3.66	178.83	1.00	1.63E+20	9.91	1.03E+00	5.87
0.50	-3.51	159.49	1.00	1.03E+20	8.94	1.03E+00	6.02
0.55	-3.36	142.25	1.00	6.54E+19	8.08	1.04E+00	6.18
0.60	-3.21	126.89	1.00	4.14E+19	7.31	1.04E+00	6.33
0.65	-3.07	113.20	1.00	2.63E+19	6.62	1.04E+00	6.48
0.70	-2.92	101.00	1.00	1.67E+19	6.01	1.05E+00	6.64
0.75	-2.77	90.13	1.00	1.06E+19	5.47	1.06E+00	6.79
0.80	-2.62	80.43	1.00	6.71E+18	4.98	1.06E+00	6.94
0.85	-2.47	71.79	1.00	4.27E+18	4.55	1.07E+00	7.10
0.90	-2.33	64.10	1.00	2.71E+18	4.16	1.08E+00	7.25

Polinomios

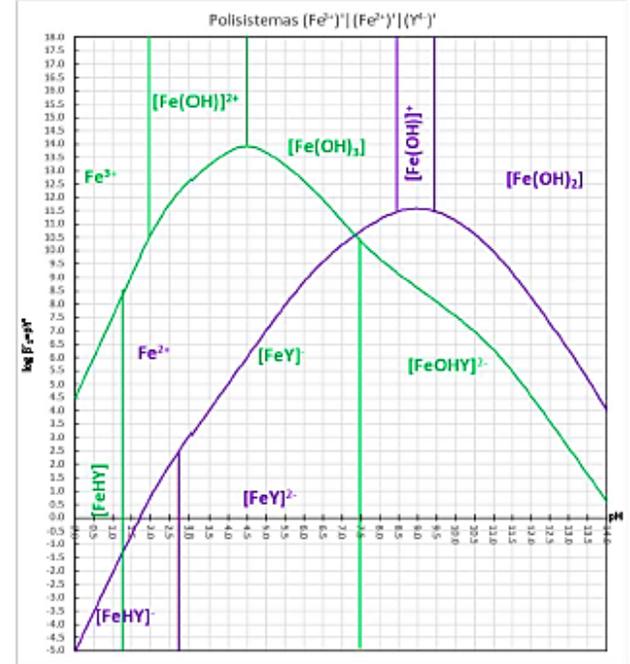
$$\log \beta_1^{Fe^{2+}Y} = \log \beta_1^{Fe^{2+}Y} + \log \left(\frac{\alpha_{[FeY]^{2-}(H)}}{\alpha_{Fe^{2+}(H)} \alpha_{Y^{4-}(H)}} \right) \quad \alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H)} = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$$

$$\log \beta_1^{Fe^{3+}Y} = \log \beta_1^{Fe^{3+}Y} + \log \left(\frac{\alpha_{[FeY]^{-}(H)}}{\alpha_{Fe^{3+}(H)} \alpha_{Y^{4-}(H)}} \right) \quad \alpha_{[FeY]^{-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH} + 10^{pH-7.5}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$$





Hector Daniel Rincon Verduzco

Condicionabilidad química en medio heterogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral.

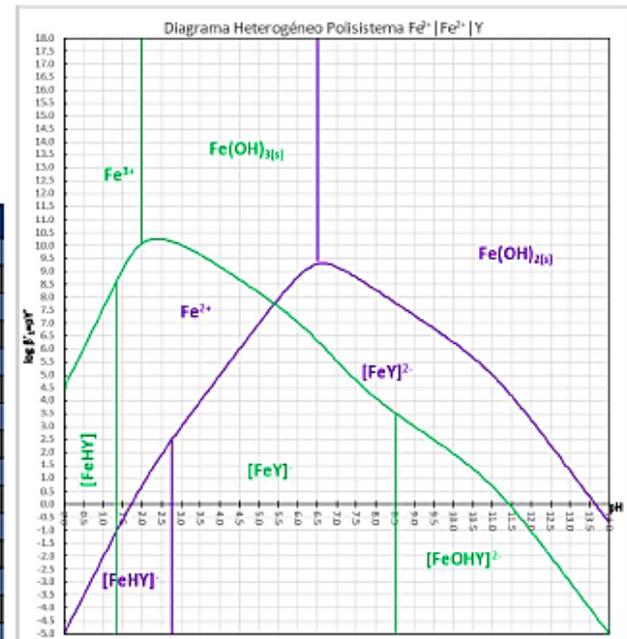
Resolución Problema 2-C "Fe²⁺/Fe³⁺ con EDTA"

Polisistema		Fe ²⁺ + Y ⁴⁻ → [FeY] ²⁻			
Sistema	Log β ₀	Log β ₁	Log β ₂	Log β ₃	Log β ₄
Y ⁴⁻ H ⁺	0	11	17.3	20	22
Fe ³⁺ OH ⁻	0	12	21	31	-
Fe ²⁺ OH ⁻	0	5.5	10	10	8.5
Fe ²⁺ Y ⁴⁻	0	14.3			
Fe ³⁺ Y ⁴⁻	0	25.1			

	Log k _n	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pKa ₄	
[FeY] ²⁻ H ⁺	0	2.7	11	6.3	2.7	2
[FeY] ³⁻ H ⁺	0	1.4	12	9	10	-
[FeY] ²⁻ OH ⁻	0	6.5				
pKps	15	Fe(OH) ₂				
pKps	38.6	Fe(OH) ₃				
C0	0.01					

Polinomios	
$\log \beta_1^{Fe^{2+} Y} = \log \beta_1^{Fe^{2+} Y} + \log \alpha_{[FeY]^{2-}}(H) - \log \overline{\alpha_{Fe^{2+}}}(H) - \log \alpha_{Y^{4-}}(H)$	
$\log \beta_1^{Fe^{3+} Y} = \log \beta_1^{Fe^{3+} Y} + \log \alpha_{[FeY]^{3-}}(H, OH) - \log \overline{\alpha_{Fe^{3+}}}(H) - \log \alpha_{Y^{4-}}(H)$	
$\overline{\alpha_{Fe^{2+}}}(H) = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-10} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5} + C_0 10^{-pKps-20+2pH}$	
$\alpha_{Y^{4-}}(H) = 1 + 10^{11-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20-3pH} + 10^{22-4pH}$	
$\alpha_{[FeY]^{2-}}(H) = 1 + 10^{2.7-pH}$	$\alpha_{[FeY]^{3-}}(H, OH) = 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}$
$\overline{\alpha_{Fe^{3+}}}(H) = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} + C_0 10^{-pKps-42+3pH}$	

pH	log β ₁ ^{Fe(II) Y}	α _{FeY(H)}}	α _{Fe(OH)(OH)}	α [*] Fe(II)(H)2	α _{Y(H)}}	log s [*]	log β ₁ ^{Fe(II)}	α _{[FeY]-(H)}}	α [*] Fe(OH)(H)	α _{Fe(OH)(OH)}
0.00	-5.01	502.19	1.00	1.01E+00	1.01E+22	-2.00E+00	4.51	26.12	1.01E+00	1.01E+00
0.05	-4.86	447.68	1.00	1.01E+00	6.38E+21	-2.00E+00	4.66	23.39	1.01E+00	1.01E+00
0.10	-4.71	399.11	1.00	1.01E+00	4.03E+21	-2.00E+00	4.81	20.95	1.01E+00	1.01E+00
0.15	-4.56	355.81	1.00	1.01E+00	2.55E+21	-2.00E+00	4.96	18.78	1.01E+00	1.01E+00
0.20	-4.41	317.23	1.00	1.01E+00	1.61E+21	-2.00E+00	5.11	16.85	1.02E+00	1.02E+00
0.25	-4.26	282.84	1.00	1.01E+00	1.02E+21	-2.00E+00	5.26	15.13	1.02E+00	1.02E+00
0.30	-4.11	252.19	1.00	1.01E+00	6.44E+20	-2.00E+00	5.42	13.59	1.02E+00	1.02E+00
0.35	-3.96	224.87	1.00	1.01E+00	4.07E+20	-2.00E+00	5.57	12.22	1.02E+00	1.02E+00
0.40	-3.81	200.53	1.00	1.01E+00	2.58E+20	-2.00E+00	5.72	11.00	1.03E+00	1.03E+00
0.45	-3.66	178.83	1.00	1.01E+00	1.63E+20	-2.00E+00	5.87	9.91	1.03E+00	1.03E+00
0.50	-3.52	159.49	1.00	1.01E+00	1.03E+20	-2.00E+00	6.02	8.94	1.03E+00	1.03E+00
0.55	-3.37	142.25	1.00	1.01E+00	6.54E+19	-2.00E+00	6.18	8.08	1.04E+00	1.04E+00
0.60	-3.22	126.89	1.00	1.01E+00	4.14E+19	-2.00E+00	6.33	7.31	1.04E+00	1.04E+00
0.65	-3.07	113.20	1.00	1.01E+00	2.63E+19	-2.00E+00	6.48	6.62	1.05E+00	1.04E+00
0.70	-2.92	101.00	1.00	1.01E+00	1.67E+19	-2.00E+00	6.64	6.01	1.05E+00	1.05E+00



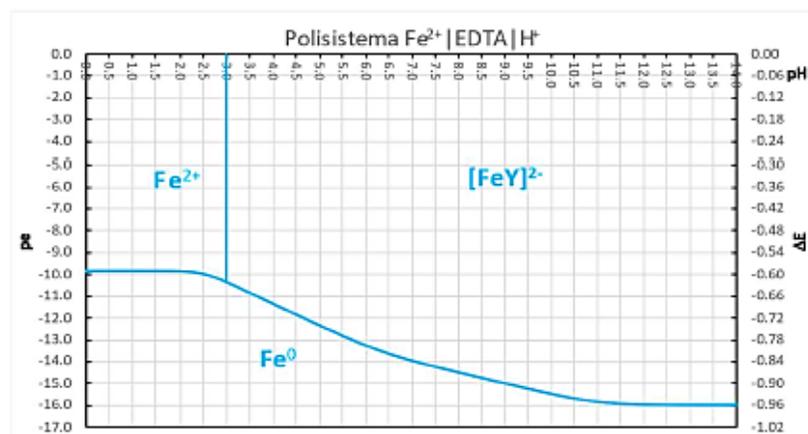


Hector Daniel Rincon Verdusco

Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas redox – coordinación colateral – acidez colateral.

Resolución Problema 2-C "Fe²⁺/Fe⁰ con EDTA"

Polisistema		(Fe ²⁺) ⁺ + 2e ⁻ → Fe ⁰				
Sistema	log β ₀	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	
Y H ⁺	0	11	17.3	20	22	
Fe(II) OH	0	5.5	10	10	8.5	
Fe(II) Y	0	14.3				
		log K _{r1}				
[FeY] H	0	2.7	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	pKa ₄
		log β _{1,1,1}	11	6.3	2.7	2
Fe H Y	0	17				
C _{Fe(NO3)2}	0.00001	mol/L				pKr
C _{Mn2H2Y-H2O}	1.00E-02	mol/L	E ⁰ Fe ⁰ /Fe ²⁺	-0.441	V vs ENH	-14.70



pH	α _{Y(H)}}	[Y ⁴⁻]	pY	α _{Fe(OH)(Y)}	α _{Fe(OH)(OH)}	α _{Fe(OH)(Y)(OH)}	α global	pE _(Fe0/Fe2)	ΔE _(Fe0/Fe2)	Polinomios utilizados
0	1.01E+22	9.90E-25	2.40E+01	1.00E+00	1.00E+00	9.90E-08	1.00E+00	-9.85	-0.59	$pe = \frac{1}{2} pK_r + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{\alpha_{Fe^{2+}}(H) + \alpha_{Fe^{2+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{2+}}(H,Y)} \right)$ $\alpha_{Fe^{2+}}(Y) = 1 + 10^{14.3-pY} \quad Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$ $E^0 = -0.440 \text{ V vs E.N.H.}$ $\alpha_{Fe^{2+},Y}(H) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} M Y} [H^+][Y^{4-}]$ $\alpha_{Fe^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$ $\log K_{Fe^{2+}}^{Fe^0} = -15.0 = pK_r(Fe^0/Fe^{2+})$ $pe = pK_r + \log \alpha_{globales}$ $\alpha_{globales} = \frac{\alpha_{Fe^{2+}}(H) + \alpha_{Fe^{2+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y}(H)}{\alpha_{Fe^{2+}}(H) + \alpha_{Fe^{2+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y}(H) + \alpha_{Fe^{2+},Y}(OH)}$ $\alpha_{Fe^{2+},Y}(H) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} M Y} [H^+][Y^{4-}] \quad \alpha_{Fe^{2+}}(Y) = 1 + 10^{14.3-pY}$ $\alpha_{Fe^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5}$ $\alpha_{Fe^{2+},Y}(OH) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} OH Y} [OH^-][Y^{4-}]$ $\alpha_{Fe^{2+}}(Y) = 1 + 10^{15.1-pY} \quad \alpha_{Fe^{2+},Y}(H) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+} M Y} [H^+][Y^{4-}]$ $\alpha_{Fe^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11}$
0.02	8.40E+21	1.19E-24	2.39E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.14E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.04	6.99E+21	1.43E-24	2.38E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.30E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.06	5.82E+21	1.72E-24	2.38E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.50E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.08	4.84E+21	2.06E-24	2.37E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.72E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.1	4.03E+21	2.48E-24	2.36E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.97E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.12	3.36E+21	2.98E-24	2.35E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.26E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.14	2.79E+21	3.58E-24	2.34E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.59E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.16	2.32E+21	4.30E-24	2.34E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.98E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.18	1.93E+21	5.17E-24	2.33E+01	1.00E+00	1.00E+00	3.42E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.2	1.61E+21	6.21E-24	2.32E+01	1.00E+00	1.00E+00	3.92E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.22	1.34E+21	7.46E-24	2.31E+01	1.00E+00	1.00E+00	4.50E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.24	1.12E+21	8.96E-24	2.30E+01	1.00E+00	1.00E+00	5.16E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.26	9.29E+20	1.08E-23	2.30E+01	1.00E+00	1.00E+00	5.92E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.28	7.73E+20	1.29E-23	2.29E+01	1.00E+00	1.00E+00	6.79E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.3	6.44E+20	1.55E-23	2.28E+01	1.00E+00	1.00E+00	7.79E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.32	5.36E+20	1.87E-23	2.27E+01	1.00E+00	1.00E+00	8.93E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59	
0.34	4.46E+20	2.24E-23	2.26E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.02E-06	1.00E+00	-9.85	-0.59	



Polisistema		(Fe ²⁺) + 2e ⁻ → Fe ⁰							
Sistema	log β ₀	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄				
Y H ⁺	0	11	17.3	20	22				
Fe(II) OH	0	5.5	10	10	8.5				
Fe(II) Y	0	14.3							
		Log k _{r1}							
[FeY] ⁻ H	0	2.7	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃				
		Log b _{1,1,1}	11	6.3	2.7				
Fe H Y	0	17							
CFe(NO ₃) ₂	0.00001	mol/L			pK _r				
CNa ₂ H ₂ Y·H ₂ O	1.00E-02	mol/L	E°Fe ⁰ /Fe ²⁺	-0.441 V vs ENH	-14.70				
pK _{ps}	15								
pH	α _{Y(pH)}	[Y ⁴⁻]	pY	α _{Fe(OH)(Y)}	α _{Fe(OH)(H)}	α _{Fe(OH)(Y)(H)}	α global	pE _(Fe0/Fe2)	ΔE _(Fe0/Fe2)
0	1.01E+22	9.90E-25	2.40E+01	1.00E+00	1.00E+00	9.90E-08	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.02	8.40E+21	1.19E-24	2.39E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.14E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.04	6.99E+21	1.43E-24	2.38E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.30E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.06	5.82E+21	1.72E-24	2.38E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.50E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.08	4.84E+21	2.06E-24	2.37E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.72E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.1	4.03E+21	2.48E-24	2.36E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.97E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.12	3.36E+21	2.98E-24	2.35E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.26E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.14	2.79E+21	3.58E-24	2.34E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.59E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.16	2.32E+21	4.30E-24	2.34E+01	1.00E+00	1.00E+00	2.98E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.18	1.93E+21	5.17E-24	2.33E+01	1.00E+00	1.00E+00	3.42E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.2	1.61E+21	6.21E-24	2.32E+01	1.00E+00	1.00E+00	3.92E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.22	1.34E+21	7.46E-24	2.31E+01	1.00E+00	1.00E+00	4.50E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.24	1.12E+21	8.96E-24	2.30E+01	1.00E+00	1.00E+00	5.16E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.26	9.29E+20	1.08E-23	2.30E+01	1.00E+00	1.00E+00	5.92E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.28	7.73E+20	1.29E-23	2.29E+01	1.00E+00	1.00E+00	6.79E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.3	6.44E+20	1.55E-23	2.28E+01	1.00E+00	1.00E+00	7.79E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.32	5.36E+20	1.87E-23	2.27E+01	1.00E+00	1.00E+00	8.93E-07	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.34	4.46E+20	2.24E-23	2.26E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.02E-06	1.00E+00	-9.85	-0.59
0.36	3.71E+20	2.69E-23	2.26E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.18E-06	1.00E+00	-9.85	-0.59

Polinomios

$$\alpha_{globales} = \frac{\bar{\alpha}_{Fe^{2+}}(H) + \alpha_{Fe^{2+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y}(H)}{\bar{\alpha}_{Fe^{3+}}(H) + \alpha_{Fe^{3+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{3+},Y}(H) + \alpha_{Fe^{3+},Y}(OH)}$$

$$pe = pK_r + \log \alpha_{globales} \quad pe = pK_r + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} + \log \alpha_{globales}$$

$$\bar{\alpha}_{Fe^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18} + 10^{3pH-32} + 10^{4pH-47.5} + C_0 10^{-pK_{ps}-28+2pH}$$

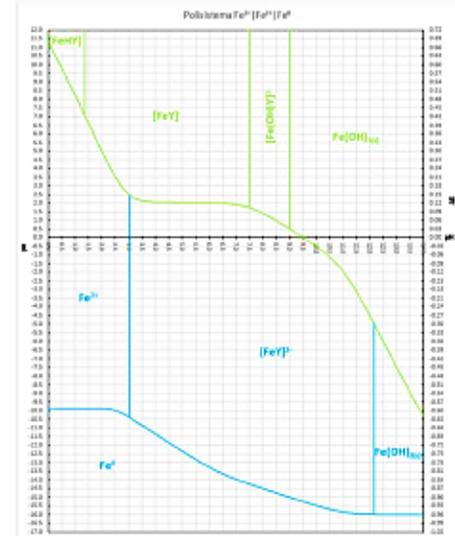
$$\alpha_{Fe^{2+},Y}(H) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{2+}|H|Y} [H^+][Y^{4-}] \quad \alpha_{Fe^{3+},Y}(OH) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|OH|Y} [OH^-][Y^{4-}]$$

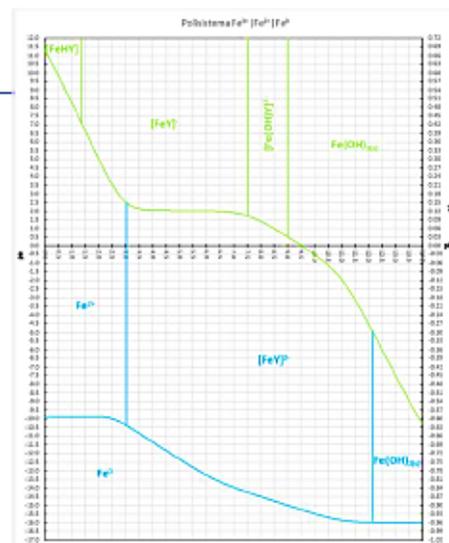
$$\alpha_{Fe^{2+}}(Y) = 1 + 10^{14.3-pY} \quad \alpha_{Fe^{3+}}(Y) = 1 + 10^{25.1-pY}$$

$$\alpha_{Fe^{3+},Y}(H) = \beta_{1,1,1}^{Fe^{3+}|H|Y} [H^+][Y^{4-}]$$

$$\bar{\alpha}_{Fe^{3+}}(H) = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} + C_0 10^{-pK_{ps}-42+3pH}$$

$$pe = \frac{1}{2} pK_r + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{\bar{\alpha}_{Fe^{2+}}(H) + \alpha_{Fe^{2+}}(Y) - 1 + \alpha_{Fe^{2+},Y}(H)} \right)$$





Polisistema		$(Fe^{3+})_t + e^- \rightarrow (Fe^{2+})_t$			
Sistema	$\log \beta_0$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
$Y H^+$	0	11	17.3	20	22
$Fe(II) OH$	0	5.5	10	10	8.5
$Fe(III) OH$	0	12	21	31	
$Fe(II) Y$	0	14.3			
$Fe(III) Y$	0	25.1			
				$\text{Log } \beta_{1,1,1}$	
				pK_{a1}	pK_{a2}
				11	6.3
				pK_{a3}	pK_{a4}
					2.7
					2
		$\text{Log } K_{r1}$	$Fe(II) H Y$	0	17
$[FeY]^{2-} H$	0	2.7	$Fe(III) H Y$	0	26.5
$[FeY^+] H$	0	1.4	$Fe(III) OH Y$	0	31.6
$[FeY^-] OH$	0	6.5	$C_{Fe(NO3)2}$	0.0001	mol/L
pK_{ps}	38.6		$C_{Na2H2Y \cdot H2O}$	1.00E-03	mol/L
					-3
				$E^{\circ} Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0.77 V vs ENH
				$C_{Fe(NO3)3}$	0.0001 mol/L
					pK_r
					12.83

pH	$\alpha_{Fe(II)}$	$[Y^+]$	pY	$\alpha_{Fe(II)(Y)}$	$\alpha_{Fe(III)(OH)}$	$\alpha_{Fe(III)(YOH)}$	pe	ΔE							
0	1.01E+22	9.90E-26	25.00	1.00E+00	1.00E+00	9.90E-09	1.00E+00	2.25E+00	1.01E+00	3.13E+01	3.94E-08	3.36E+01	11.31	0.68	
0.02	8.40E+21	1.19E-25	24.92	1.00E+00	1.00E+00	1.14E-08	1.00E+00	2.50E+00	1.01E+00	3.59E+01	4.96E-08	3.84E+01	11.25	0.67	
0.04	6.99E+21	1.43E-25	24.84	1.00E+00	1.00E+00	1.30E-08	1.00E+00	2.80E+00	1.01E+00	4.12E+01	6.24E-08	4.40E+01	11.19	0.67	
0.06	5.82E+21	1.72E-25	24.76	1.00E+00	1.00E+00	1.50E-08	1.00E+00	3.16E+00	1.01E+00	4.73E+01	7.85E-08	5.05E+01	11.13	0.67	
0.08	4.84E+21	2.06E-25	24.69	1.00E+00	1.00E+00	1.72E-08	1.00E+00	3.60E+00	1.01E+00	5.43E+01	9.88E-08	5.79E+01	11.07	0.66	
0.1	4.03E+21	2.48E-25	24.61	1.00E+00	1.00E+00	1.97E-08	1.00E+00	4.12E+00	1.01E+00	6.23E+01	1.24E-07	6.64E+01	11.01	0.66	
0.12	3.36E+21	2.98E-25	24.53	1.00E+00	1.00E+00	2.26E-08	1.00E+00	4.75E+00	1.01E+00	7.15E+01	1.56E-07	7.63E+01	10.95	0.66	
0.14	2.79E+21	3.58E-25	24.45	1.00E+00	1.00E+00	2.59E-08	1.00E+00	5.51E+00	1.01E+00	8.20E+01	1.97E-07	8.76E+01	10.89	0.65	
0.16	2.32E+21	4.30E-25	24.37	1.00E+00	1.00E+00	2.98E-08	1.00E+00	6.42E+00	1.01E+00	9.41E+01	2.48E-07	1.01E+02	10.83	0.65	
0.18	1.93E+21	5.17E-25	24.29	1.00E+00	1.00E+00	3.42E-08	1.00E+00	7.51E+00	1.02E+00	1.08E+02	3.11E-07	1.16E+02	10.77	0.65	
0.2	1.61E+21	6.21E-25	24.21	1.00E+00	1.00E+00	3.92E-08	1.00E+00	8.82E+00	1.02E+00	1.24E+02	3.92E-07	1.33E+02	10.71	0.64	
0.22	1.34E+21	7.46E-25	24.13	1.00E+00	1.00E+00	4.50E-08	1.00E+00	1.04E+01	1.02E+00	1.42E+02	4.93E-07	1.53E+02	10.65	0.64	
0.24	1.12E+21	8.96E-25	24.05	1.00E+00	1.00E+00	5.16E-08	1.00E+00	1.23E+01	1.02E+00	1.63E+02	6.20E-07	1.75E+02	10.59	0.64	
0.26	9.29E+20	1.08E-24	23.97	1.00E+00	1.00E+00	5.92E-08	1.00E+00	1.46E+01	1.02E+00	1.87E+02	7.80E-07	2.02E+02	10.53	0.63	
0.28	7.73E+20	1.29E-24	23.89	1.00E+00	1.00E+00	6.79E-08	1.00E+00	1.73E+01	1.02E+00	2.15E+02	9.81E-07	2.32E+02	10.47	0.63	
0.3	6.44E+20	1.55E-24	23.81	1.00E+00	1.00E+00	7.79E-08	1.00E+00	2.06E+01	1.02E+00	2.46E+02	1.23E-06	2.67E+02	10.41	0.62	
0.32	5.36E+20	1.87E-24	23.73	1.00E+00	1.00E+00	8.93E-08	1.00E+00	2.45E+01	1.02E+00	2.82E+02	1.55E-06	3.07E+02	10.35	0.62	
0.34	4.46E+20	2.24E-24	23.65	1.00E+00	1.00E+00	1.02E-07	1.00E+00	2.92E+01	1.02E+00	3.24E+02	1.95E-06	3.53E+02	10.29	0.62	
0.36	3.71E+20	2.69E-24	23.57	1.00E+00	1.00E+00	1.18E-07	1.00E+00	3.49E+01	1.02E+00	3.72E+02	2.46E-06	4.07E+02	10.22	0.61	

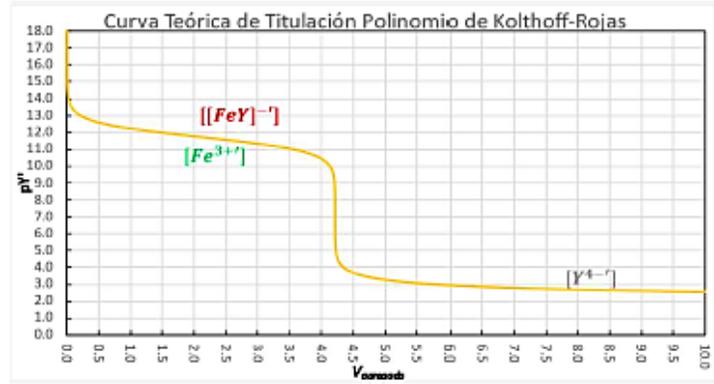
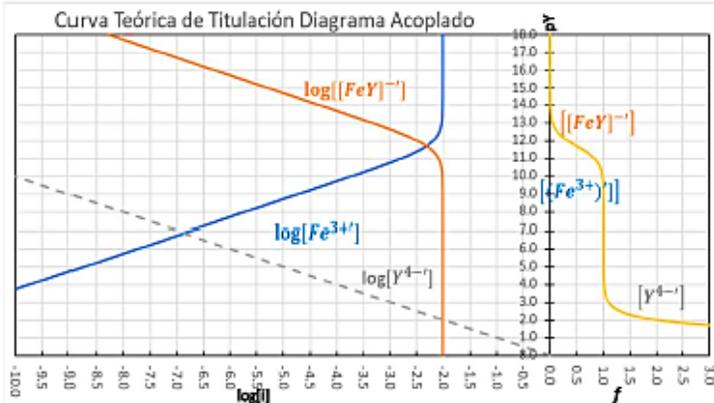


Hector Daniel Rincon Verdusco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación
 Resolución Problema 2-C "Caso Fe³⁺"

$\log \beta_1^{FeY}$	11.72
$(Fe^{3+}) / (Y^{4-})$	

pH de amortiguamiento	2.5
-----------------------	-----

C ₀	0.01
C _{EDTA}	0.0095
V ₀	4
V _{agua}	4



pY'	(φ ⁰)'	(φ ¹)'	log [Fe ³⁺]'	log [[FeY] ⁻]'	log [Y ⁴⁻]'	f	F'	V[ml]	V*[ml]
0.00	0.00	1.00	-13.72	-2.00	0.00	101.00	101.00	-8.12	#N/D
0.10	0.00	1.00	-13.62	-2.00	-0.10	80.43	80.43	-8.15	#N/D
0.20	0.00	1.00	-13.52	-2.00	-0.20	64.10	64.10	-8.19	#N/D
0.30	0.00	1.00	-13.42	-2.00	-0.30	51.12	51.12	-8.24	#N/D
0.40	0.00	1.00	-13.32	-2.00	-0.40	40.81	40.81	-8.30	#N/D
0.50	0.00	1.00	-13.22	-2.00	-0.50	32.62	32.62	-8.38	#N/D
0.60	0.00	1.00	-13.12	-2.00	-0.60	26.12	26.12	-8.48	#N/D
0.70	0.00	1.00	-13.02	-2.00	-0.70	20.95	20.95	-8.61	#N/D
0.80	0.00	1.00	-12.92	-2.00	-0.80	16.85	16.85	-8.78	#N/D
0.90	0.00	1.00	-12.82	-2.00	-0.90	13.59	13.59	-9.00	#N/D
1.00	0.00	1.00	-12.72	-2.00	-1.00	11.00	11.00	-9.28	#N/D
1.10	0.00	1.00	-12.62	-2.00	-1.10	8.94	8.94	-9.66	#N/D
1.20	0.00	1.00	-12.52	-2.00	-1.20	7.31	7.31	-10.16	#N/D
1.30	0.00	1.00	-12.42	-2.00	-1.30	6.01	6.01	-10.86	#N/D
1.40	0.00	1.00	-12.32	-2.00	-1.40	4.98	4.98	-11.83	#N/D
1.50	0.00	1.00	-12.22	-2.00	-1.50	4.16	4.16	-13.24	#N/D
1.60	0.00	1.00	-12.12	-2.00	-1.60	3.51	3.51	-15.43	#N/D
1.70	0.00	1.00	-12.02	-2.00	-1.70	3.00	3.00	-19.10	#N/D
1.80	0.00	1.00	-11.92	-2.00	-1.80	2.58	2.58	-26.27	#N/D

Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY'} + v_1 C_1 \phi_1' [FeY]^-}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

$$\phi_0' = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-}} \quad \log [Fe^{3+}] = \log C_0 + \log \phi_0'$$

$$\phi_1' = \frac{\beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-}} \quad \log [[FeY]^-] = \log C_0 + \log \phi_1'$$

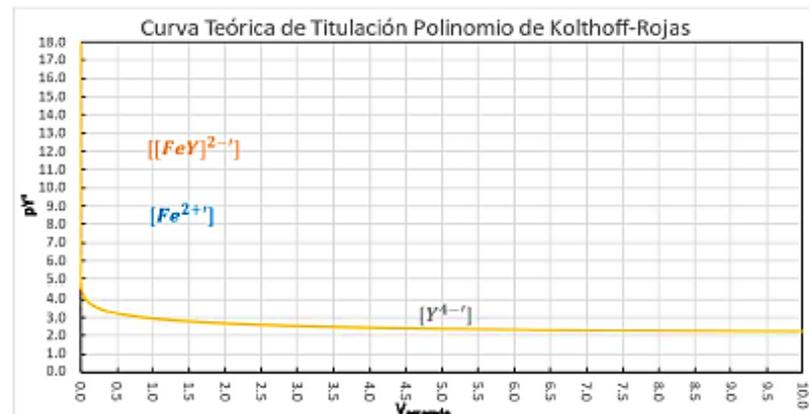
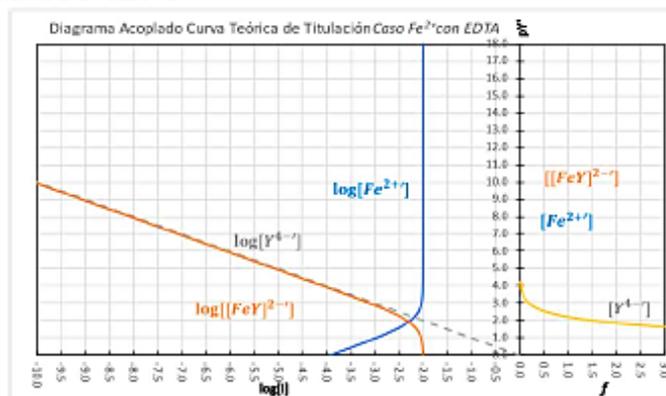


Hector Daniel Rincon Verduzco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación
 Resolución Problema 2-C "Caso Fe²⁺"

$(Fe^{2+}) / (Y^{4-})$	$\log \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}}$
	1.92

pH de amortiguamiento	2.5
-----------------------	-----

C_0	0.01	mol/L
C_{EDTA}	0.01	mol/L
V_0	4	mL
V_{agua}	1	mL



pY'	$(\phi^0)'$	$(\phi^1)'$	$\log [Fe^{2+}]'$	$\log [[FeY]^{2-}]'$	$\log [Y^{4-}]'$	f	f^*	$V[mL]$	$V^*[mL]$
0.00	0.01	0.99	-3.93	-2.01	0.00	100.99	100.99	-5.09	#N/D
0.10	0.01	0.99	-3.83	-2.01	-0.10	80.42	80.42	-5.11	#N/D
0.20	0.02	0.98	-3.73	-2.01	-0.20	64.08	64.08	-5.14	#N/D
0.30	0.02	0.98	-3.63	-2.01	-0.30	51.10	51.10	-5.18	#N/D
0.40	0.03	0.97	-3.54	-2.01	-0.40	40.78	40.78	-5.23	#N/D
0.50	0.04	0.96	-3.44	-2.02	-0.50	32.59	32.59	-5.29	#N/D
0.60	0.05	0.95	-3.34	-2.02	-0.60	26.07	26.07	-5.37	#N/D
0.70	0.06	0.94	-3.25	-2.03	-0.70	20.90	20.90	-5.46	#N/D
0.80	0.07	0.93	-3.15	-2.03	-0.80	16.78	16.78	-5.59	#N/D
0.90	0.09	0.91	-3.06	-2.04	-0.90	13.50	13.50	-5.75	#N/D
1.00	0.11	0.89	-2.97	-2.05	-1.00	10.89	10.89	-5.95	#N/D
1.10	0.13	0.87	-2.88	-2.06	-1.10	8.81	8.81	-6.22	#N/D
1.20	0.16	0.84	-2.80	-2.08	-1.20	7.15	7.15	-6.58	#N/D
1.30	0.19	0.81	-2.72	-2.09	-1.30	5.82	5.82	-7.05	#N/D
1.40	0.23	0.77	-2.64	-2.11	-1.40	4.75	4.75	-7.71	#N/D
1.50	0.27	0.73	-2.56	-2.14	-1.50	3.89	3.89	-8.66	#N/D
1.60	0.32	0.68	-2.49	-2.17	-1.60	3.19	3.19	-10.10	#N/D
1.70	0.37	0.63	-2.43	-2.20	-1.70	2.62	2.62	-12.54	#N/D
1.80	0.43	0.57	-2.37	-2.24	-1.80	2.16	2.16	-17.45	#N/D

Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_0 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY'} + v_1 C_1 \phi'_{[Fe^{2+}]}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

$$\phi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} [(Y^{4-})']} \quad \log [(Fe^{2+})'] = \log C_0 + \log \phi'^0$$

$$\phi'_1 = \frac{\beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} [(Y^{4-})']}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} [(Y^{4-})']} \quad \log [[FeY]^{2-}]' = \log C_0 + \log \phi'^1$$



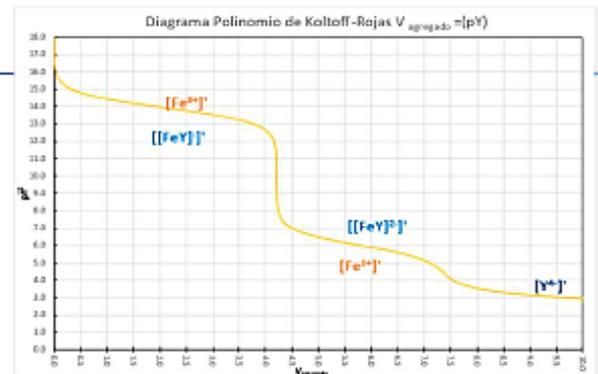
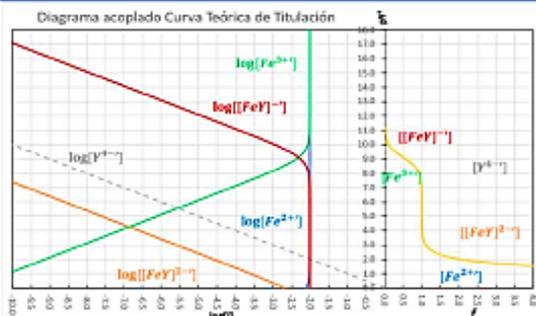
Hector Daniel Rincon Verduzco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación

Resolución Problema 2-C "Caso mezcla Fe³⁺/Fe²⁺"

$(Fe^{2+})' / (V^+)'$	$\log \beta_1^{FeY}$	$(Fe^{3+})' / (V^+)'$	$\log \beta_1^{FeY}$
	-0.60		9.11

pH de amortiguamiento	1.5
-----------------------	-----

Efecto de la dilución			
C ₀	0.01 mol/L	C ₁	0.0095 mol/L
C _{EDTA}	0.0095 mol/L	C ₂	0.01 mol/L
V _{buffer}	5 mL	C ₃	0.01 mol/L
V ₂	3 mL		
V ₃	4 mL		



Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_2 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}Y} 10^{-pY'}} \right) + C_3 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}Y} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY'} + v_2 C_2 \phi_1^{(Fe^{2+})} + v_3 C_3 \phi_1^{(Fe^{3+})}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

pY'	(φ ⁰)' Fe ²⁺	(φ ¹)' [FeY] ²⁻	(φ ⁰)' Fe ³⁺	(φ ¹)' [FeY] ⁻	log [Fe ²⁺]'	log [[FeY] ²⁻]'	log [Fe ³⁺]'	log [[FeY] ⁻]'	log [V ⁴⁺]'	f	f [#]	V[ml]	V ⁴ [ml]
0.00	0.80	0.20	0.00	1.00	-2.10	-2.70	-11.11	-2.00	0.00	101.20	101.20	-12.16	#N/D
0.10	0.83	0.17	0.00	1.00	-2.08	-2.78	-11.01	-2.00	-0.10	80.60	80.60	-12.20	#N/D
0.20	0.86	0.14	0.00	1.00	-2.06	-2.86	-10.91	-2.00	-0.20	64.23	64.23	-12.25	#N/D
0.30	0.89	0.11	0.00	1.00	-2.05	-2.95	-10.81	-2.00	-0.30	51.23	51.23	-12.32	#N/D
0.40	0.91	0.09	0.00	1.00	-2.04	-3.04	-10.71	-2.00	-0.40	40.90	40.90	-12.40	#N/D
0.50	0.93	0.07	0.00	1.00	-2.03	-3.13	-10.61	-2.00	-0.50	32.70	32.70	-12.51	#N/D
0.60	0.94	0.06	0.00	1.00	-2.03	-3.23	-10.51	-2.00	-0.60	26.18	26.18	-12.64	#N/D
0.70	0.95	0.05	0.00	1.00	-2.02	-3.32	-10.41	-2.00	-0.70	21.00	21.00	-12.82	#N/D
0.80	0.96	0.04	0.00	1.00	-2.02	-3.42	-10.31	-2.00	-0.80	16.89	16.89	-13.04	#N/D
0.90	0.97	0.03	0.00	1.00	-2.01	-3.51	-10.21	-2.00	-0.90	13.62	13.62	-13.33	#N/D
1.00	0.98	0.02	0.00	1.00	-2.01	-3.61	-10.11	-2.00	-1.00	11.02	11.02	-13.71	#N/D
1.10	0.98	0.02	0.00	1.00	-2.01	-3.71	-10.01	-2.00	-1.10	8.96	8.96	-14.21	#N/D
1.20	0.98	0.02	0.00	1.00	-2.01	-3.81	-9.91	-2.00	-1.20	7.33	7.33	-14.88	#N/D
1.30	0.99	0.01	0.00	1.00	-2.01	-3.90	-9.81	-2.00	-1.30	6.02	6.02	-15.80	#N/D
1.40	0.99	0.01	0.00	1.00	-2.00	-4.00	-9.71	-2.00	-1.40	4.99	4.99	-17.09	#N/D
1.50	0.99	0.01	0.00	1.00	-2.00	-4.10	-9.61	-2.00	-1.50	4.17	4.17	-18.97	#N/D
1.60	0.99	0.01	0.00	1.00	-2.00	-4.20	-9.51	-2.00	-1.60	3.52	3.52	-21.87	#N/D
1.70	1.00	0.00	0.00	1.00	-2.00	-4.30	-9.41	-2.00	-1.70	3.00	3.00	-26.75	#N/D

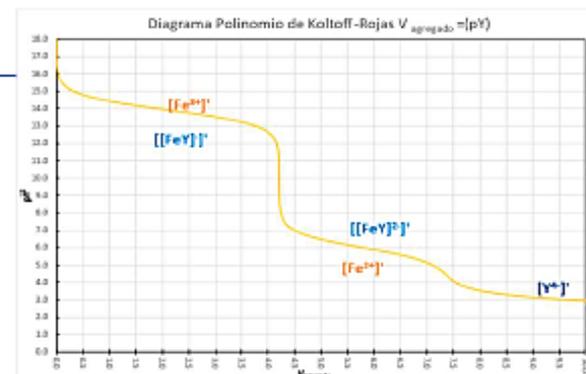
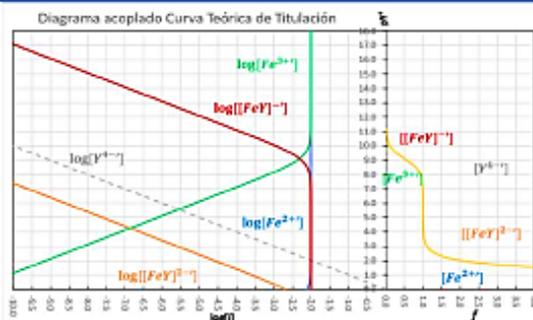


Hector Daniel Rincon Verduzco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación
 Resolución Problema 2-C "Caso mezcla Fe³⁺/Fe²⁺"

	$\log \beta_1^{FeY}$		$\log \beta_1^{FeY}$
$(Fe^{3+})' (Y^{4-})'$	5.99	$(Fe^{3+})' (Y^{4-})'$	13.92

pH de amortiguamiento	4.5
-----------------------	-----

Efecto de la dilución			
C_0	0.01 mol/L		
C_{EDTA}	0.0095 mol/L	C_1	0.0095 mol/L
V_{buffer}	5 mL		
V_2	3 mL	C_2	0.01 mol/L
V_3	4 mL	C_3	0.01 mol/L



Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_2 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}} Y^{4-} 10^{-pY'}} \right) + C_3 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}} Y^{4-} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}} Y^{4-} 10^{-pY'}} \right)}{C_0}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY'} + v_2 C_2 \phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3 C_3 \phi'_{[FeY]^{-}}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

pY'	$(\phi^0)' Fe^{2+}$	$(\phi^1)' [FeY]^{2-}$	$(\phi^0)' Fe^{3+}$	$(\phi^1)' [FeY]^{-}$	$\log [Fe^{2+}]'$	$\log [[FeY]^{2-}]'$	$\log [Fe^{3+}]'$	$\log [[FeY]^{-}]'$	$\log [Y^{4-}]'$	f	f'	V[ml]	V*[ml]
0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.99	-2.00	-15.92	-2.00	0.00	102.00	102.00	-12.19	#N/D
0.10	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.89	-2.00	-15.82	-2.00	-0.10	81.43	81.43	-12.23	#N/D
0.20	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.79	-2.00	-15.72	-2.00	-0.20	65.10	65.10	-12.30	#N/D
0.30	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.69	-2.00	-15.62	-2.00	-0.30	52.12	52.12	-12.37	#N/D
0.40	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.59	-2.00	-15.52	-2.00	-0.40	41.81	41.81	-12.47	#N/D
0.50	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.49	-2.00	-15.42	-2.00	-0.50	33.62	33.62	-12.60	#N/D
0.60	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.39	-2.00	-15.32	-2.00	-0.60	27.12	27.12	-12.76	#N/D
0.70	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.29	-2.00	-15.22	-2.00	-0.70	21.95	21.95	-12.97	#N/D
0.80	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.19	-2.00	-15.12	-2.00	-0.80	17.85	17.85	-13.23	#N/D
0.90	0.00	1.00	0.00	1.00	-7.09	-2.00	-15.02	-2.00	-0.90	14.59	14.59	-13.58	#N/D
1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.99	-2.00	-14.92	-2.00	-1.00	12.00	12.00	-14.03	#N/D
1.10	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.89	-2.00	-14.82	-2.00	-1.10	9.94	9.94	-14.63	#N/D
1.20	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.79	-2.00	-14.72	-2.00	-1.20	8.31	8.31	-15.43	#N/D
1.30	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.69	-2.00	-14.62	-2.00	-1.30	7.01	7.01	-16.53	#N/D
1.40	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.59	-2.00	-14.52	-2.00	-1.40	5.98	5.98	-18.07	#N/D
1.50	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.49	-2.00	-14.42	-2.00	-1.50	5.16	5.16	-20.32	#N/D
1.60	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.39	-2.00	-14.32	-2.00	-1.60	4.51	4.51	-23.78	#N/D
1.70	0.00	1.00	0.00	1.00	-6.29	-2.00	-14.22	-2.00	-1.70	4.00	4.00	-29.60	#N/D

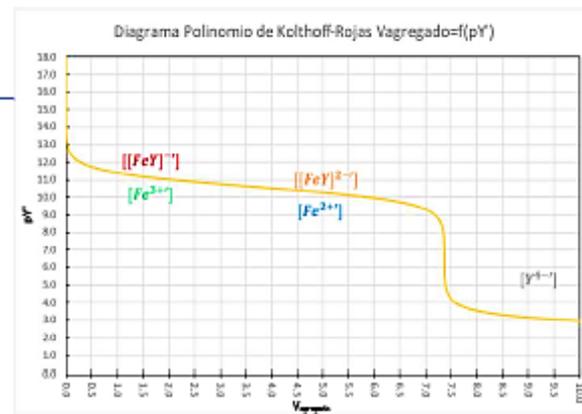
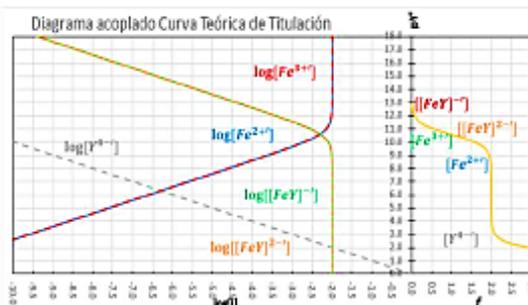


Hector Daniel Rincon Verdusco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación
 Resolución Problema 2-C "Caso mezcla Fe³⁺/Fe²⁺"

$\log \beta_1^{FeY}$	$\log \beta_1^{FeY}$
$(Fe^{2+})'(Y^{4-})'$ 10.58	$(Fe^{3+})'(Y^{4-})'$ 10.60

pH de amortiguamiento	7.38
-----------------------	------

Efecto de la dilución			
C ₀	0.01 mol/L		
C _{EDTA}	0.0095 mol/L	C ₁	0.0095 mol/L
V _{buffer}	5 mL		
V ₂	3 mL	C ₂	0.01 mol/L
V ₃	4 mL	C ₃	0.01 mol/L



Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY'} + C_2 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}Y} 10^{-pY'}} \right) + C_3 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}Y} 10^{-pY'}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}Y} 10^{-pY'}} \right)}{C_0} \quad v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY'} + v_2 C_2 \phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3 C_3 \phi'_{[FeY]^{-}}}{(C_0 - 10^{-pY'})}$$

pY'	(ϕ^0)' Fe ²⁺	(ϕ^1)' [FeY] ²⁻	(ϕ^0)' Fe ³⁺	(ϕ^1)' [FeY] ⁻	log [Fe ²⁺]'	log [[FeY] ²⁻]'	log [Fe ³⁺]'	log [[FeY] ⁻]'	log [Y ⁴⁻]'	f	f#	V[ml]	V*[ml]	
0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.58	-2.00	-12.60	-2.00	0.00	102.00	102.00	-12.19	#N/D
0.10	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.48	-2.00	-12.50	-2.00	-0.10	81.43	81.43	-12.23	#N/D
0.20	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.38	-2.00	-12.40	-2.00	-0.20	65.10	65.10	-12.30	#N/D
0.30	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.28	-2.00	-12.30	-2.00	-0.30	52.12	52.12	-12.37	#N/D
0.40	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.18	-2.00	-12.20	-2.00	-0.40	41.81	41.81	-12.47	#N/D
0.50	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-12.08	-2.00	-12.10	-2.00	-0.50	33.62	33.62	-12.60	#N/D
0.60	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.98	-2.00	-12.00	-2.00	-0.60	27.12	27.12	-12.76	#N/D
0.70	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.88	-2.00	-11.90	-2.00	-0.70	21.95	21.95	-12.97	#N/D
0.80	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.78	-2.00	-11.80	-2.00	-0.80	17.85	17.85	-13.23	#N/D
0.90	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.68	-2.00	-11.70	-2.00	-0.90	14.59	14.59	-13.58	#N/D
1.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.58	-2.00	-11.60	-2.00	-1.00	12.00	12.00	-14.03	#N/D
1.10	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.48	-2.00	-11.50	-2.00	-1.10	9.94	9.94	-14.63	#N/D
1.20	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.38	-2.00	-11.40	-2.00	-1.20	8.31	8.31	-15.43	#N/D
1.30	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.28	-2.00	-11.30	-2.00	-1.30	7.01	7.01	-16.53	#N/D
1.40	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.18	-2.00	-11.20	-2.00	-1.40	5.98	5.98	-18.07	#N/D
1.50	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-11.08	-2.00	-11.10	-2.00	-1.50	5.16	5.16	-20.32	#N/D
1.60	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-10.98	-2.00	-11.00	-2.00	-1.60	4.51	4.51	-23.78	#N/D
1.70	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	-10.88	-2.00	-10.90	-2.00	-1.70	4.00	4.00	-29.60	#N/D

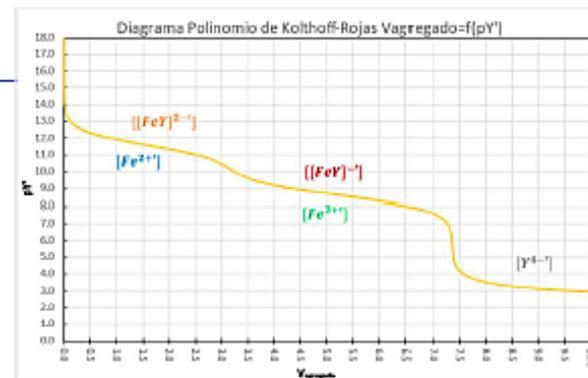
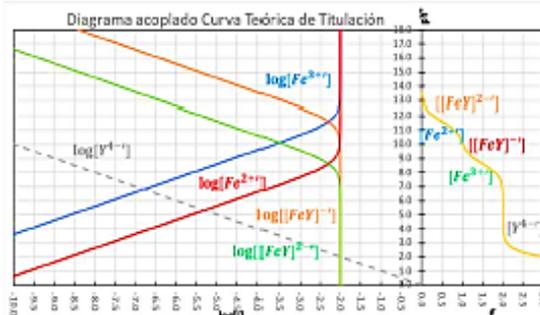


Hector Daniel Rincon Verduzco
 Reactividad Química en Medio Homogéneo. Curva teórica de Titulación
 Resolución Problema 2-C "Caso mezcla Fe³⁺/Fe²⁺"

	$\log \beta_1^{FeY}$		$\log \beta_1^{FeY}$
$(Fe^{2+}) \cdot (Y^{4-})$	11.58	$(Fe^{3+}) \cdot (Y^{4-})$	8.61

pH de amortiguamiento	9
-----------------------	---

Efecto de la dilución			
C ₀	0.01 mol/L		
C _{EDTA}	0.0095 mol/L	C ₁	0.0095 mol/L
V _{buffer}	5 mL		
V ₂	3 mL	C ₂	0.01 mol/L
V ₃	4 mL	C ₃	0.01 mol/L



Polinomios

$$f = \frac{10^{-pY} + C_2 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{2+}} Y 10^{-pY}}{1 + \beta_1^{Fe^{2+}} Y 10^{-pY}} \right) + C_3 \left(\frac{\beta_1^{Fe^{3+}} Y 10^{-pY}}{1 + \beta_1^{Fe^{3+}} Y 10^{-pY}} \right)}{C_0}$$

$$v = \frac{(v_0 + v_1) 10^{-pY} + v_2 C_2 \phi'_{[FeY]^{2-}} + v_3 C_3 \phi'_{[FeY]^{-}}}{(C_0 - 10^{-pY})}$$

pY	$(\phi^0) Fe^{2+}$	$(\phi^1) [FeY]^{2-}$	$(\phi^0) Fe^{3+}$	$(\phi^1) [FeY]^{-}$	$\log [Fe^{2+}]$	$\log [[FeY]^{2-}]$	$\log [Fe^{3+}]$	$\log [[FeY]^{-}]$	$\log [Y^{4-}]$	f	f*	V[ml]	V*[ml]
0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.58	-2.00	-10.61	-2.00	0.00	102.00	102.00	-12.19	#N/D
0.10	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.48	-2.00	-10.51	-2.00	-0.10	81.43	81.43	-12.23	#N/D
0.20	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.38	-2.00	-10.41	-2.00	-0.20	65.10	65.10	-12.30	#N/D
0.30	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.28	-2.00	-10.31	-2.00	-0.30	52.12	52.12	-12.37	#N/D
0.40	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.18	-2.00	-10.21	-2.00	-0.40	41.81	41.81	-12.47	#N/D
0.50	0.00	1.00	0.00	1.00	-13.08	-2.00	-10.11	-2.00	-0.50	33.62	33.62	-12.60	#N/D
0.60	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.98	-2.00	-10.01	-2.00	-0.60	27.12	27.12	-12.76	#N/D
0.70	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.88	-2.00	-9.91	-2.00	-0.70	21.95	21.95	-12.97	#N/D
0.80	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.78	-2.00	-9.81	-2.00	-0.80	17.85	17.85	-13.23	#N/D
0.90	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.68	-2.00	-9.71	-2.00	-0.90	14.59	14.59	-13.58	#N/D
1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.58	-2.00	-9.61	-2.00	-1.00	12.00	12.00	-14.03	#N/D
1.10	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.48	-2.00	-9.51	-2.00	-1.10	9.94	9.94	-14.63	#N/D
1.20	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.38	-2.00	-9.41	-2.00	-1.20	8.31	8.31	-15.43	#N/D
1.30	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.28	-2.00	-9.31	-2.00	-1.30	7.01	7.01	-16.53	#N/D
1.40	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.18	-2.00	-9.21	-2.00	-1.40	5.98	5.98	-18.07	#N/D
1.50	0.00	1.00	0.00	1.00	-12.08	-2.00	-9.11	-2.00	-1.50	5.16	5.16	-20.32	#N/D
1.60	0.00	1.00	0.00	1.00	-11.98	-2.00	-9.01	-2.00	-1.60	4.51	4.51	-23.78	#N/D
1.70	0.00	1.00	0.00	1.00	-11.88	-2.00	-8.91	-2.00	-1.70	4.00	4.00	-29.60	#N/D



Hector Daniel Rincon Verduzco

Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácido – base – coordinación colateral.

Resolución Problema 3-A "Caso Ca^{2+}/PO_4^{3-} "

Polisistema	$H_3PO_4 H_2PO_4^- HPO_4^{2-} PO_4^{3-}$			
	$\log \beta_0$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
$PO_4^{3-} H^+$	0	11.7	18.5	20.5
$Ca^{2+} OH^-$	0	1.3		23
$PO_4^{3-} Ca^{2+} H^+$	0	13.4	$\log \beta_{1,1}$	
C_0		0.1 mol/L		
$p(Ca^{2+})'$		0	pK_{a1}	pK_{a2}
$p(PO_4^{3-})'$		1	11.7	6.8
				2

Polinomios	
$\log s' = -\frac{23}{2} + \log(1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH})$	
$\phi_0 = \frac{1}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\log[PO_4^{3-}] = \log(\phi_0) + \log C_0$
$\phi_1 = \frac{10^{11.7-pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\log[HPO_4^{2-}] = \log(\phi_1) + \log C_0$
$\phi_2 = \frac{10^{20.5-3pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\log[H_2PO_4^-] = \log(\phi_2) + \log C_0$
$\phi_3 = \frac{10^{18.5-2pH}}{1 + 10^{11.7-pH} + 10^{18.5-2pH} + 10^{20.5-3pH}}$	$\log[H_3PO_4] = \log(\phi_3) + \log C_0$

pH	$\log s'$ ter	$\log s'$ ter	$\log s'$	$\log s'$	$\alpha_{Ca(H)}$	$\alpha_{PO_4(H)}$	$\alpha_{PO_4, Ca(H)}$	$\log[H^+]$	$\log[OH^-]$	ϕ_0	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	$\log [PO_4]$	$\log [HPO_4]$	$\log [H_2PO_4]$
0	9.00432141	-1	9.0043214	-1	1	3.194E+20	2.51189E+13	0	-14	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.50	-9.80	-3.00
0.05	8.85484577	-1	8.8548457	-1	1	2.264E+20	2.23872E+13	-0.05	-13.95	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.35	-9.70	-2.95
0.1	8.70543337	-1	8.7054333	-1	1	1.605E+20	1.99526E+13	-0.1	-13.9	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.21	-9.61	-2.91
0.15	8.55609172	-1	8.5560917	-1	1	1.138E+20	1.77828E+13	-0.15	-13.85	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.06	-9.51	-2.86
0.2	8.40682922	-1	8.4068291	-1	1	8.069E+19	1.58489E+13	-0.2	-13.8	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.91	-9.41	-2.81
0.25	8.25765521	-1	8.2576551	-1	1	5.723E+19	1.41254E+13	-0.25	-13.75	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.76	-9.31	-2.76
0.3	8.10858014	-1	8.10858	-1	1	4.061E+19	1.25893E+13	-0.3	-13.7	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.61	-9.21	-2.71
0.35	7.95961558	-1	7.9596154	-1	1	2.881E+19	1.12202E+13	-0.35	-13.65	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.46	-9.11	-2.66
0.4	7.81077444	-1	7.8107742	-1	1	2.045E+19	1E+13	-0.4	-13.6	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.31	-9.01	-2.61
0.45	7.66207104	-1	7.6620708	-1	1	1.452E+19	8.91251E+12	-0.45	-13.55	0.00	0.00	0.03	0.97	-20.16	-8.91	-2.56
0.5	7.51352126	-1	7.5135209	-1	1	1.032E+19	7.94328E+12	-0.5	-13.5	0.00	0.00	0.03	0.97	-20.01	-8.81	-2.51
0.55	7.3651427	-1	7.3651423	-1	1	7.331E+18	7.07946E+12	-0.55	-13.45	0.00	0.00	0.03	0.97	-19.87	-8.72	-2.47
0.6	7.21695483	-1	7.2169543	-1	1	5.211E+18	6.30957E+12	-0.6	-13.4	0.00	0.00	0.04	0.96	-19.72	-8.62	-2.42
0.65	7.06897911	-1	7.0689785	-1	1	3.707E+18	5.62341E+12	-0.65	-13.35	0.00	0.00	0.04	0.96	-19.57	-8.52	-2.37
0.7	6.92123924	-1	6.9212384	-1	1	2.638E+18	5.01187E+12	-0.7	-13.3	0.00	0.00	0.05	0.95	-19.42	-8.42	-2.32
0.75	6.77376125	-1	6.7737602	-1	1	1.878E+18	4.46684E+12	-0.75	-13.25	0.00	0.00	0.05	0.95	-19.27	-8.32	-2.27
0.8	6.62657369	-1	6.6265724	-1	1	1.338E+18	3.98107E+12	-0.8	-13.2	0.00	0.00	0.06	0.94	-19.13	-8.23	-2.23
0.85	6.47970781	-1	6.4797062	-1	1	9.543E+17	3.54813E+12	-0.85	-13.15	0.00	0.00	0.07	0.93	-18.98	-8.13	-2.18
0.9	6.33319768	-1	6.3331957	-1	1	6.811E+17	3.16228E+12	-0.9	-13.1	0.00	0.00	0.07	0.93	-18.83	-8.03	-2.13
0.95	6.18708033	-1	6.1870778	-1	1	4.865E+17	2.81838E+12	-0.95	-13.05	0.00	0.00	0.08	0.92	-18.69	-7.94	-2.09
1	6.04139588	-1	6.0413927	-1	1	3.479E+17	2.51189E+12	-1	-13	0.00	0.00	0.09	0.91	-18.54	-7.84	-2.04
1.05	5.89618759	-1	5.8961837	-1	1	2.49E+17	2.23872E+12	-1.05	-12.95	0.00	0.00	0.10	0.90	-18.40	-7.75	-2.00



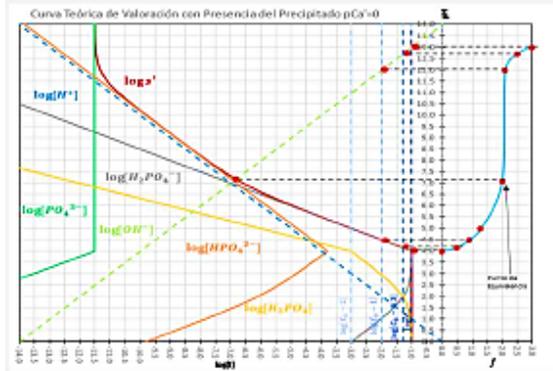
Hector Daniel Rincon Verdusco

Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas ácido – base – coordinación colateral.

Resolución Problema 3-A "Titulación Caso $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ "

$(\text{Ca}^{2+})_0 / (\text{PO}_4^{3-})_0$	$\log \beta_1^{\text{PO}_4/\text{H}}$	$\log \beta_2^{\text{PO}_4/\text{H}}$	$\log \beta_3^{\text{PO}_4/\text{H}}$
	11.70	18.5	20.50
	11.7	18.5	20.5

pCa de amortiguamiento	0
Efecto de la dilución	
C_0	0.1 mol/L
C_{NaOH}	0.1 mol/L
V_0	4 mL
V_{agua}	4 mL



Polinomios	
Valor operacional f	Coordenada del pH
$f = 0$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log[\text{HPO}_4^{2-}]$
$f = 0.5$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log[\text{HPO}_4^{2-}] = pK_{a2}$
$f = 0.9$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log C_0 - 1$
$f = 1.0$ y $f' = 0.0$	$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cap \log[\text{PO}_4^{3-}]$
$f = 1.1$ y $f' = 0.1$	$\log[\text{PO}_4^{3-}] \cap \log C_0 - 1$
$f = 1.5$ y $f' = 0.5$	$\log[\text{HPO}_4^{2-}] \cap \log[\text{PO}_4^{3-}] = pK_{a3}$
$f = 1.9$ y $f' = 0.9$	$\log[\text{HPO}_4^{2-}] \cap \log C_0 - 1$
$f = 2.0$ y $f' = 1.0$	$\log[\text{PO}_4^{3-}] \cap \log[\text{OH}^-]$
$f = 2.1$ y $f' = 1.1$	$\log[\text{OH}^-] \cap \log C_0 - 1$
$f = 2.5$ y $f' = 1.5$	$\log[\text{OH}^-] \cap \log C_0 - 0.3$
$f = 3.0$ y $f' = 2.0$	$\log[\text{OH}^-] \cap \log C_0$

pH	log C0-2	log C0-0.3	log C0-1	Log C0	(ϕ_0) PO ₄ ³⁻	(ϕ_1) HPO ₄ ²⁻	(ϕ_2) H ₂ PO ₄ ⁻	(ϕ_3) H ₃ PO ₄	log [PO ₄ ³⁻]	log [HPO ₄ ²⁻]	log [H ₂ PO ₄ ⁻]	log [H ₃ PO ₄]	[OH ⁻]	log [OH ⁻]
0.00	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.50	-9.80	-3.00	-1.00	0.00	-14.00
0.10	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.99	-21.21	-9.61	-2.91	-1.01	0.00	-13.90
0.20	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.91	-9.41	-2.81	-1.01	0.00	-13.80
0.30	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.61	-9.21	-2.71	-1.01	0.00	-13.70
0.40	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.02	0.98	-20.31	-9.01	-2.61	-1.01	0.00	-13.60
0.50	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.03	0.97	-20.01	-8.81	-2.51	-1.01	0.00	-13.50
0.60	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.04	0.96	-19.72	-8.62	-2.42	-1.02	0.00	-13.40
0.70	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.05	0.95	-19.42	-8.42	-2.32	-1.02	0.00	-13.30
0.80	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.06	0.94	-19.13	-8.23	-2.23	-1.03	0.00	-13.20
0.90	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.07	0.93	-18.83	-8.03	-2.13	-1.03	0.01	-13.10
1.00	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.09	0.91	-18.54	-7.84	-2.04	-1.04	0.01	-13.00
1.10	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.11	0.89	-18.25	-7.65	-1.95	-1.05	0.01	-12.90
1.20	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.14	0.86	-17.96	-7.46	-1.86	-1.06	0.01	-12.80
1.30	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.17	0.83	-17.68	-7.28	-1.78	-1.08	0.01	-12.70
1.40	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.20	0.80	-17.40	-7.10	-1.70	-1.10	0.01	-12.60
1.50	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.24	0.76	-17.12	-6.92	-1.62	-1.12	0.01	-12.50
1.60	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.28	0.72	-16.85	-6.75	-1.55	-1.15	0.01	-12.40
1.70	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.33	0.67	-16.58	-6.58	-1.48	-1.18	0.01	-12.30
1.80	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.39	0.61	-16.31	-6.41	-1.41	-1.21	0.01	-12.20
1.90	-3.00	-1.30	-2.00	-1.00	0.00	0.00	0.44	0.56	-16.05	-6.25	-1.35	-1.25	0.01	-12.10



Hector Daniel Rincon Verduzco

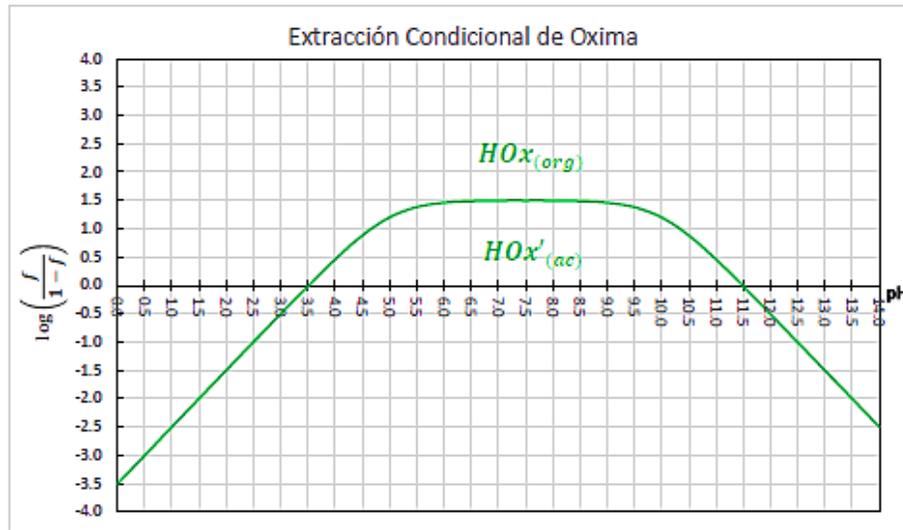
Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.

Resolución Problema 5-A "Extracción Condicional $H_2Ox^+/HOx/Ox^-$ "

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Ox H	10	15
kD	316.227766	
Vor	30	
Vac	300	
p(Vo/Vac)	1	

pH	$\log(f/1-f)$	$\alpha_{HOx(H)}$
0	-3.50	100001.00
0.1	-3.40	79433.82
0.2	-3.30	63096.73
0.3	-3.20	50119.72
0.4	-3.10	39811.72
0.5	-3.00	31623.78
0.6	-2.90	25119.86
0.7	-2.80	19953.62
0.8	-2.70	15849.93
0.9	-2.60	12590.25
1	-2.50	10001.00
1.1	-2.40	7944.28
1.2	-2.30	6310.57
1.3	-2.20	5012.87
1.4	-2.10	3982.07
1.5	-2.00	3163.28
1.6	-1.90	2512.89
1.7	-1.80	1996.26

Polinomios		
$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx}(H)) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$	$0 \leq pH \leq 5$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -3.0 + pH$
$\alpha_{HOx}(H) = \frac{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}{10^{10-pH}}$	$5 \leq pH \leq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2.0$
$p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 0.5$	$pH \geq 10$	$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 12.0 - pH$

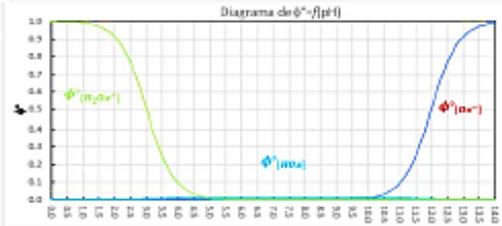
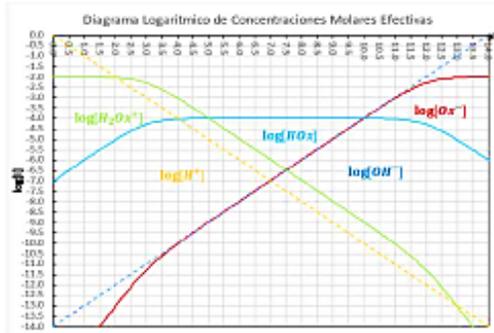




Hector Daniel Rincon Verduzco
 Condicionabilidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.
 Resolución Problema 5-A "Extracción Condicional $H_2Ox^+/HOx/Ox^-$ "

$(HOx)_{ac}/(HOx)$	
KD	316.2278
log KD	2.5000
C_0 (mol/L)	0.0100000
V_{ac} (mL)	30.0
V_{ac} (mL)	100.0
$p(V_{ac}/V_{ac})$	0.5

log β_1	log β_2
10	15



Polinomios

$$\log[Ox^-] = \log C_0 - \log(\alpha_{Ox})_T \quad \phi_0^o = \frac{C_0}{10^{(\alpha_{Ox})_T}}$$

$$\log[HOx] = \log C_0 - \log(\alpha_{HOx})_T \quad \phi_1^o = \frac{C_0}{10^{(\alpha_{HOx})_T}}$$

$$\log[H_2Ox^+] = \log C_0 - \log(\alpha_{H_2Ox})_T \quad \phi_2^o = \frac{C_0}{10^{(\alpha_{H_2Ox})_T}}$$

$$\varphi_{H_2Ox} = \varphi_2 = \frac{10^{15-2pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

$$\varphi_{HOx} = \varphi_1 = \frac{10^{10-pH}}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

$$\varphi_{Ox} = \varphi_0 = \frac{1}{1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH}}$$

pH	ϕ_0	ϕ_1	ϕ_2	$\alpha_{(Ox^-)}$	$\alpha_{(HOx)}$	$\alpha_{(H_2Ox)}$	$\alpha_{(Ox)}$	$\alpha_{(HOx)}$	$\alpha_{(H_2Ox)}$	log[Ox]	log[HOx]	log[H ₂ Ox]	log[H ⁺]	log[OH ⁻]	ϕ_0^o	ϕ_1^o	ϕ_2^o
0.0	1.00E-15	1.00E-05	1.00E+00	1.00E+15	1.00E+05	1.00E+00	9.49E+11	9.49E+01	9.49E-04	-1.70E+01	-7.00E+00	-2.00E+00	0.00	-14.00	9.99E-16	9.99E-06	9.99E-01
0.1	1.58E-15	1.26E-05	1.00E+00	6.31E+14	7.94E+04	1.00E+00	7.54E+11	9.49E+01	1.19E-03	-1.68E+01	-6.90E+00	-2.00E+00	-0.10	-13.90	1.58E-15	1.26E-05	9.99E-01
0.2	2.51E-15	1.58E-05	1.00E+00	3.98E+14	6.31E+04	1.00E+00	5.99E+11	9.49E+01	1.50E-03	-1.66E+01	-6.80E+00	-2.00E+00	-0.20	-13.80	2.51E-15	1.58E-05	9.98E-01
0.3	3.98E-15	2.00E-05	1.00E+00	2.51E+14	5.01E+04	1.00E+00	4.75E+11	9.49E+01	1.89E-03	-1.64E+01	-6.70E+00	-2.00E+00	-0.30	-13.70	3.97E-15	1.99E-05	9.98E-01
0.4	6.31E-15	2.51E-05	1.00E+00	1.58E+14	3.98E+04	1.00E+00	3.78E+11	9.49E+01	2.38E-03	-1.62E+01	-6.60E+00	-2.00E+00	-0.40	-13.60	6.29E-15	2.51E-05	9.98E-01
0.5	1.00E-14	3.16E-05	1.00E+00	1.00E+14	3.16E+04	1.00E+00	3.00E+11	9.49E+01	3.00E-03	-1.60E+01	-6.50E+00	-2.00E+00	-0.50	-13.50	9.97E-15	3.15E-05	9.97E-01
0.6	1.58E-14	3.98E-05	1.00E+00	6.31E+13	2.51E+04	1.00E+00	2.38E+11	9.49E+01	3.78E-03	-1.58E+01	-6.40E+00	-2.00E+00	-0.60	-13.40	1.58E-14	3.97E-05	9.96E-01
0.7	2.51E-14	5.01E-05	1.00E+00	3.98E+13	2.00E+04	1.00E+00	1.89E+11	9.49E+01	4.75E-03	-1.56E+01	-6.30E+00	-2.00E+00	-0.70	-13.30	2.50E-14	4.99E-05	9.95E-01
0.8	3.98E-14	6.31E-05	1.00E+00	2.51E+13	1.58E+04	1.00E+00	1.50E+11	9.49E+01	5.99E-03	-1.54E+01	-6.20E+00	-2.00E+00	-0.80	-13.20	3.96E-14	6.27E-05	9.94E-01
0.9	6.31E-14	7.94E-05	1.00E+00	1.59E+13	1.26E+04	1.00E+00	1.19E+11	9.49E+01	7.54E-03	-1.52E+01	-6.10E+00	-2.00E+00	-0.90	-13.10	6.26E-14	7.88E-05	9.92E-01
1.0	1.00E-13	1.00E-04	1.00E+00	1.00E+13	1.00E+04	1.00E+00	9.49E+10	9.49E+01	9.49E-03	-1.50E+01	-6.00E+00	-2.00E+00	-1.00	-13.00	9.91E-14	9.91E-05	9.91E-01
1.1	1.58E-13	1.26E-04	1.00E+00	6.31E+12	7.94E+03	1.00E+00	7.54E+10	9.49E+01	1.19E-02	-1.48E+01	-5.91E+00	-2.01E+00	-1.10	-12.90	1.57E-13	1.24E-04	9.88E-01
1.2	2.51E-13	1.58E-04	1.00E+00	3.98E+12	6.31E+03	1.00E+00	5.99E+10	9.49E+01	1.50E-02	-1.46E+01	-5.81E+00	-2.01E+00	-1.20	-12.80	2.47E-13	1.56E-04	9.85E-01
1.3	3.98E-13	1.99E-04	1.00E+00	2.51E+12	5.01E+03	1.00E+00	4.75E+10	9.49E+01	1.89E-02	-1.44E+01	-5.71E+00	-2.01E+00	-1.30	-12.70	3.91E-13	1.96E-04	9.81E-01
1.4	6.31E-13	2.51E-04	1.00E+00	1.59E+12	3.98E+03	1.00E+00	3.78E+10	9.49E+01	2.38E-02	-1.42E+01	-5.61E+00	-2.01E+00	-1.40	-12.60	6.16E-13	2.45E-04	9.76E-01
1.5	1.00E-12	3.16E-04	1.00E+00	1.00E+12	3.16E+03	1.00E+00	3.00E+10	9.49E+01	3.00E-02	-1.40E+01	-5.51E+00	-2.01E+00	-1.50	-12.50	9.71E-13	3.07E-04	9.71E-01
1.6	1.58E-12	3.98E-04	1.00E+00	6.31E+11	2.51E+03	1.00E+00	2.38E+10	9.49E+01	3.78E-02	-1.38E+01	-5.42E+00	-2.02E+00	-1.60	-12.40	1.53E-12	3.83E-04	9.63E-01
1.7	2.51E-12	5.01E-04	9.99E-01	3.98E+11	2.00E+03	1.00E+00	1.89E+10	9.49E+01	4.75E-02	-1.36E+01	-5.32E+00	-2.02E+00	-1.70	-12.30	2.40E-12	4.78E-04	9.54E-01



Hector Daniel Rincon Verduzco

Condicionalidad química en medio heterogéneo. Sistemas distribución – ácido base colateral.

Resolución Problema 5-B "Extracción de Cationes Metálicos Fe^{3+}/Cu^{2+} "

	$(HOx)_{ad}/(HOx)_{or}$
KD	1000.00
log KD	3.00

	$(HOx)_{ad}/(HOx)_{or}$
KD	1000.00
log KD	3.00

C_0 (mol/L)	0.01	log KE	26
V_{or} (mL)	300.00	C_L	1
V_{ac} (mL)	30.00	CO (mol/L)	1.00E-06
$p(V_{or}/V_{ac})$	-1.00		

C_0 (mol/L)	0.01	log KE	42
V_{or} (mL)	100.00	CL	1
V_{ac} (mL)	30.00	CO (mol/L)	1.00E-06
$p(V_{or}/V_{ac})$	-0.52		

	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
Ox H	10	15	//	//
Cu OH	6	11	14	16

	log β_1	log β_2	log β_3
Ox H	10	15	//
Fe OH	12	21	31

Protocolo A			
Cu2+ con oxina		Fe3+ con oxina	
pH	log(f/1-f)	pH2	log(f/1-f)3
0.00	-3.08	0.00	-2.13
0.05	-2.89	0.05	-1.84
0.10	-2.70	0.10	-1.56
0.15	-2.51	0.15	-1.28
0.20	-2.33	0.20	-1.00
0.25	-2.14	0.25	-0.72
0.30	-1.96	0.30	-0.45
0.35	-1.78	0.35	-0.17
0.40	-1.59	0.40	0.10
0.45	-1.42	0.45	0.36
0.50	-1.24	0.50	0.63
0.55	-1.06	0.55	0.89
0.60	-0.89	0.60	1.15
0.65	-0.72	0.65	1.40
0.70	-0.55	0.70	1.65
0.75	-0.39	0.75	1.89

Protocolo B			
Cu2+ con oxina		Fe3+ con oxina	
pH	log(f/1-f)	pH2	log(f/1-f)3
0.00	-5.00	0.00	-4.01
0.05	-4.80	0.05	-3.71
0.10	-4.60	0.10	-3.41
0.15	-4.40	0.15	-3.11
0.20	-4.20	0.20	-2.81
0.25	-4.00	0.25	-2.51
0.30	-3.80	0.30	-2.21
0.35	-3.60	0.35	-1.91
0.40	-3.40	0.40	-1.61
0.45	-3.20	0.45	-1.32
0.50	-3.00	0.50	-1.02
0.55	-2.80	0.55	-0.72
0.60	-2.60	0.60	-0.42
0.65	-2.40	0.65	-0.12
0.70	-2.20	0.70	0.17
0.75	-2.00	0.75	0.47

Polinomios

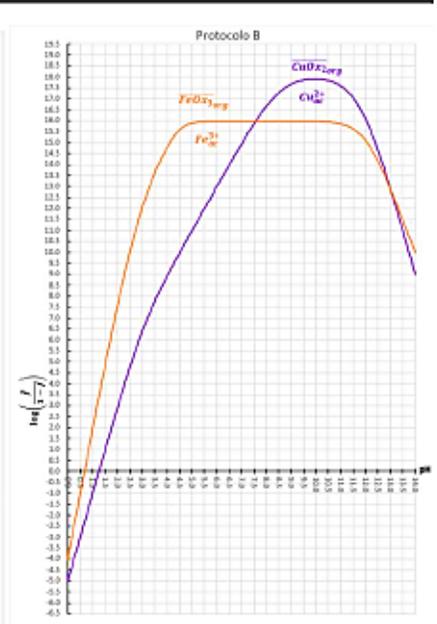
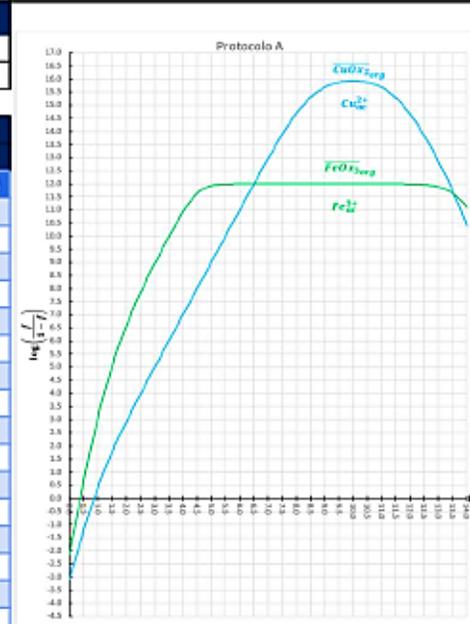
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_E - \log(\alpha_{Cu^{2+}}(H)) - 2 \log(\alpha_{Ox})_T + 2 \log C_L - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

$$(\alpha_{Ox})_T = 1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + 10^{13-pH} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) \quad p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = p\left(\frac{300 \text{ mL}}{30 \text{ mL}}\right) = -1$$

$$\alpha_{Cu^{2+}}(H) = 1 + 10^{pH-8} + 10^{2pH-17} + 10^{3pH-28} + 10^{4pH-40}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_E - \log(\alpha_{Fe^{3+}}(H)) - 3 \log(\alpha_{Ox})_T + 3 \log C_L - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$

$$\alpha_{Fe^{3+}}(H) = 1 + 10^{pH-2} + 10^{2pH-7} + 10^{3pH-11} \quad p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = p\left(\frac{30 \text{ mL}}{300 \text{ mL}}\right) = +1$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D - \log(\alpha_{HOx}(H)) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)$$




Bibliografía Consultada

Baeza, A. (2011). *Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones químicas.* Ciudad de México: S y G.

Baeza, A., & García Mendoza, A. d. (2008). Justificación y trazo de la curva teórica de titulación de una solución de ácido oxálico ($F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$) con NaOH ($F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$). *QUÍMICA ANALÍTICA I*, 1-5.

Baeza-Reyes , J. A., & García-Mendoza , A. (2021). *Química Analítica I-II-III. Reacciones químicas en solución y en las interfaces en condiciones de amortiguamiento múltiple. Cálculos algebraicos y gráficos. Principios y Operaciones Analíticas.* Ciudad de México: Editorial Ulloa. doi:ISBN: 978-607-99579-0-2

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. (2004). *Planes de Estudio.* Obtenido de Programa de Estudio Química Analítica II Ingeniería Química:
https://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/ing_quimica/descargas/1523_08_quimica_analitica_II.pdf

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. (2004). *Planes de estudio Ingeniería Química.* Obtenido de Programa de Estudio Química Analítica II:
https://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/ing_quimica/descargas/1523_08_quimica_analitica_II.pdf

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. (2004). *Oferta Académica .* Obtenido de Programa de Estudios Química Analítica I:
https://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/quimica/descargas/1417_quimica_analitica_I.pdf

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. (2004). *Planes de Estudio.* Obtenido de Programas de Estudio Química Analítica I Ingeniería Química:
https://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/ing_quimica/descargas/1425_08_quimica_analitica_I.pdf

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. (2004). *Planes de Estudio.* Obtenido de Programa de Estudio Química Analítica III:
https://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/quimica/descargas/1616_quimica_analitica_III.pdf

Facultad de Química UNAM. (2005). *Facultad de Química Oferta Académica.* Obtenido de Programa de Estudio Química Analítica II: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/03/1504qnaliticados.pdf>



- Facultad de Química UNAM. (2005).** *Facultad de Química Oferta Académica*. Obtenido de Plan de Estudios Química Analítica 1: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/03/1402qnaliticauno.pdf>
- Facultad de Química UNAM. (2005).** *Facultad de Química Planes de Estudio*. Obtenido de Programa de Estudio Química Analítica III: <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/03/1604qanaliticatres.pdf>
- García, J. L. (enero-marzo de 2021).** Hacia un equilibrio químico verdaderamente analítico. *Educación Química*, 32(1), 113-146.
doi:<http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.2021.1.75075>
- Kahlert, H. &. (2013).** *Acid-Base Digrams*. Springer Science & Business Media.
- Levie, D. (2001).** *How to Use Excel in Analytical Chemistry And in General Scientific Data Analysis*. Cambridge University Press.
- Ringbom, A. (1963).** *Complexation in Analytical Chemistry (Second Edition ed.)*. Interscience Publishers.
- Rojas Hernández, A., Ramírez Silva, M., & González, I. (1993).** Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species: part I. Systems with mixed complexes. *Anal. Chim. Acta.*, 278.
- Rojas Hernández, A., Ramírez, M., González, I., & Ibañez, J. (1995).** Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry: dismutation Processes in Two-Component Systems (M-L). *J. Chem. Educ.*
- Rojas-Hernández, A. (1995).** El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el estudio de sistemas químicos en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento: Teoría y algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez Silva, A., Galano, J. F., & J.F. Pérez Arévalo. (2010).** La Ecuación de Charlot, la gráfica de Flood y la gráfica de Gourdu. *Edu. Quím.* 21.
- Schwarzenbach, G. (1969).** *Complexometric titrations*. Methuen, London.
- Silva, M., & Barbosa, J. (2008).** *Equilibrios Iónicos y sus aplicaciones analíticas*. Madrid, España: Editorial Síntesis.
- Skoog, D., & West, D. (2000).** *Fundamentos de Química Analítica*. España: Reverté S.A.
- Vicente-Pérez, S. d. (1979).** *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos (First ed.)*. Madrid, España: Alhambra.