

5
lej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**ELABORACION DE UN ATLAS DE DIAGRAMAS DE ALGUNOS
CACIONES CON EDTA Y SU APLICACION
AL TRABAJO TECNICO INDUSTRIAL**

T E S I S

Que para obtener el Titulo de
INGENIERO QUIMICO

presenta

ANA MARIA PETRA BARRERA ORTIZ

Director de Tesis: M. en C. **ALBERTO ROJAS HERNANDEZ**

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1988.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

I N D I C E

TEMA	Página
Introducción	1
Capítulo I. Fundamentos Teóricos	2
1.-Los equilibrios y esquemas de uso más frecuente en Química Analítica.	2
2.-Los criterios y métodos de la Química Analítica.	16
3.-Los métodos Gráficos en la Química Analítica.	21
Capítulo II. Explicación de las técnicas de Análisis Químico.	26
1.-Determinación de Calcio y Magnesio en aguas	26
2.-Valoración de Lantano con EDTA en presencia de Naranja de Xilenol como indicador.	32
3.-Determinación de Calcio en aleaciones base Magnesio mediante titulación con EDTA.	36
4.-Determinación de Cromo en ladrillos y escoria de Cromo utilizando EDTA.	41
 APENDICES.	
1.-Diagramas	47
2.-Generalidades del Acido Etilendiamino-tetracético (EDTA).	118
3.-Generalidades de los cationes.	121
a). Calcio	121
b). Cromo	122
c). Magnesio	123
d). Lantano	124
4.-Técnicas de Análisis Químico.	
a). Determinación de Calcio y Magnesio en aguas	125

b). Valoración de Lantano con EDTA en presencia de Naranja de Xilenol como indicador.	128
c). Determinación de Calcio en aleaciones base Magnesio mediante titulación con EDTA.	129
d). Determinación de Cromo en ladrillos y escoria de Cromo.	132
5.-Programas Computacionales	134
a). Para el cálculo de fracciones de diagramas de distribución.	134
b). Para el cálculo de constantes condicionales.	142
c). Para el cálculo de constantes bicondicionales.	151
Conclusiones	171
Bibliografía	172

INTRODUCCION

Los métodos gráficos son de gran importancia en diferentes áreas de la ciencia debido a que representan en una o varias dimensiones el comportamiento de los sistemas en estudio en términos de las diferentes variables que intervienen en los procesos.

En este trabajo presentamos un método gráfico de la Química Analítica para el estudio de los equilibrios en solución, que puede aplicarse a diferentes áreas tales como: Metalurgia Extractiva, Control de Procesos, Control de Corrosión, Fertilizantes, Separación de Cationes, etc.

La utilidad de este método se observa en la explicación y justificación de técnicas de Análisis Químico que consideran la determinación de los cationes: Calcio, Magnesio, Cromo y Lantano con EDTA. Tales técnicas se encuentran dentro de los rubros: Aguas, Aleaciones y Determinación de Tierras Raras.

A pesar de que el método se basa en un apoyo teórico muy fuerte, (como se observa en el Capítulo I) debido a que se estudian los equilibrios en solución en sistemas bajo amortiguamiento en una o varias especies, se pretende proporcionar un apoyo a los técnicos de laboratorio de tal forma que puedan entender fácilmente los equilibrios químicos que ocurren y ayudarles a optimizar condiciones.

Con estas inquietudes decidimos resumir el comportamiento en solución acuosa de los cationes mencionados en un Atlas de Diagramas, los cuales fueron construidos a las condiciones que marcan las técnicas seleccionadas y el resaltar su utilidad constituye el objetivo principal de este estudio.

De esta importancia y con el fin de agilizar el trabajo, debido a que se evalúan funciones matemáticas complejas, surge la implementación de un método computacional que nos proporciona información de los sistemas en estudio. Dicha información está disponible a nivel de tablas de datos para Diagramas de Distribución de Especies Solubles, para Constantes Condicionales y Bicondicionales. Los datos de estos dos últimos sistemas pueden extrapolarse a Diagramas de zonas de predominio.

en donde L representa a la partícula,
 M representa al polirreceptor,
 ML_i a ML_{i-1} representan a los anfolitos y
 ML_n representa al polidoador del sistema.

Para poder entender el comportamiento químico de este tipo de sistemas es necesario establecer un conjunto de equilibrios químicos que permitan obtener sus condiciones. En el caso de sistemas que llegan al equilibrio es conveniente un conjunto de equilibrios químicos que permitan obtener sus condiciones de equilibrio termodinámico.

Sin embargo, los posibles equilibrios químicos presentes en el sistema son muy numerosos, por lo que se debe elegir una base de equilibrios linealmente independientes para determinar el estado de equilibrio termodinámico del sistema.

Por supuesto, la base de equilibrios linealmente independientes no es única y, en primer lugar, debe elegirse una base de equilibrios que permita estudiar el sistema (1,2).

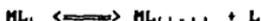
Dentro de la Escuela Francesa de Química Analítica (3) es frecuente utilizar cuatro tipos de equilibrio que son:

- Los equilibrios globales de disociación que pueden representarse como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, n\}$.

- los equilibrios sucesivos de disociación que pueden representarse como



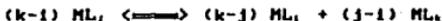
siendo $i \in \{1, 2, \dots, n\}$.

- los equilibrios globales parciales de disociación que pueden representarse como



siendo $i \in \{0, 1, 2, \dots, (j-2)\}$ y $j \in \{3, 4, \dots, n\}$ y

- los equilibrios de dismutación que pueden representarse como



siendo $i \in \{0, 1, 2, \dots, (j-1)\}$, $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}$ y $k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}$.

Los métodos de estudio de los equilibrios en las disoluciones surtidos dentro de la Escuela Francesa de Química Analítica llevan a la selección de una base de equilibrios más adecuada para un juego de constantes de equilibrio bien determinado y, en la medida de lo posible, permiten obtener un conjunto simplificado de condiciones de equilibrio por el uso de un conjunto de equilibrios menor al de la base requerida para resolver el sistema, pero de importancia preponde-

rante en el mismo. (Debe hacerse mención especial del desarrollo de estas ideas en México por el profesor J. Franco Pérez Arévalo, (4)).

En todos los casos en que en un sistema se introducen especies químicas de diferentes sistemas polidonadores de la misma partícula, las reacciones químicas pueden interpretarse como procesos de intercambio de la partícula, con la ayuda de este modelo.

1.1.2.-ESTUDIO DE LOS SISTEMAS POLIMERIZABLES DE M.

Aunque los procesos de polimerización o polinucleación de muchas sustancias no son despreciables, es de notar que en los libros de Química Analítica elemental (y aun en muchos libros no elementales) no se explica la realización de un estudio sistemático para el análisis e interpretación de este tipo de equilibrios.

Generalmente se establecen los criterios cuantitativos para saber bajo qué condiciones la formación de especies polinucleares es despreciable, lo que se conoce como muro mononuclear de una sustancia (5).

También se conoce desde hace mucho tiempo (cerca de 40 años) la representación gráfica de especies polinucleares (6,7,8).

Sin embargo, la Escuela Francesa de Química Analítica no propone un conjunto de equilibrios a partir de los que pueda tomarse la base de equilibrios linealmente independientes para resolver el sistema.

El esquema de comportamiento de la formación de especies polinucleares puede resumirse como



en donde M representa al monómero,
 M_n a M_{n-1} , representan a los oligómeros y
 M_n representa al polímero.

En esencia, los equilibrios generalmente utilizados para analizar e interpretar los equilibrios de polimerización son del tipo:



siendo $i \in \{2, 3, \dots, n\}$.

Sin embargo, en un método desarrollado en México (9), se sugiere elegir la base de equilibrios más adecuada para el estudio de la polinucleación a partir de las siguientes clases de equilibrios:

* equilibrios globales de polimerización representados como



siendo $i \in \{2, 3, \dots, n\}$,

* equilibrios sucesivos de polimerización representados como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, (m-1)\}$,

- * equilibrios globales parciales de polimerización representados como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, (j-2)\}$ y $j \in \{3, 4, \dots, m\}$ y

- * equilibrios de autorreacción representados como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, (j-1)\}$, $j \in \{2, 3, \dots, (m-1)\}$ y $k \in \{(j+1), (j+2), \dots, m\}$.

La estructura matemática de los equilibrios que describen la polinucleación es diferente a la de los equilibrios que describen la polidnación.

No obstante es posible encontrar alguna similitud entre ambos grupos de reacciones si se define a M como una autopartícula dentro de los equilibrios de polinucleación.

De esta forma, se pueden introducir los

- * equilibrios sucesivos de formación de especies polinucleares con la autopartícula representados como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, (m-1)\}$.

Con este nuevo conjunto de equilibrios se puede reinterpretar el comportamiento de los fenómenos de polinucleación, aprovechando la sistematización de la Escuela Francesa de Química Analítica, considerándolos como procesos de intercambio de autopartículas.

1.1.3.-ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE M CON FORMACION DE UNA NUEVA FASE.

En muchos casos, el comportamiento químico de los sistemas está relacionado con la formación de una nueva fase. En estos casos, si bien es cierto que aumenta el número de componentes en el sistema, también ocurre que la aparición de la nueva fase disminuye el número de grados de libertad (si se encuentra en equilibrio con la disolución).

En este caso, el conjunto de equilibrios linealmente independiente que es conveniente elegir para el sistema es el de los equilibrios de solubilidad o de formación de la nueva fase.

Así, en sistemas en los que sólo hay polinucleación de M y la formación de una nueva fase de composición M_{i+1} , puede pensarse en el esquema



en donde el subíndice (s) representa que M_s forma otra fase.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS TEORICOS

LOS METODOS DE ESTUDIO DE LA QUIMICA ANALITICA.

Una de las herramientas de estudio más poderosas para el diseño, predicción e interpretación de técnicas de análisis es precisamente la Química Analítica.

Parte de su éxito se debe al grado de sistematización alcanzado en el estudio de los diferentes procesos fisicoquímicos que se presentan en los sistemas analizadores. Este progreso resulta muy evidente en el caso de los equilibrios químicos en disolución.

Las técnicas que resultan el principal tema de estudio de este trabajo deben analizarse de acuerdo a diferentes etapas, que son:

- identificar el tipo de equilibrios involucrados en cada técnica así como su importancia relativa y sus esquemas de comportamiento,
- justificar las condiciones de trabajo haciendo uso de criterios y métodos deducidos en Química Analítica y
- elaborar los apoyos gráficos necesarios para su mejor comprensión.

A continuación se procederá a desarrollar brevemente algunos de los tópicos más relevantes relacionados con estas etapas de estudio.

1.-LOS EQUILIBRIOS Y ESQUEMAS DE USO MAS FRECUENTE EN QUIMICA ANALITICA.

1.1.-SISTEMAS SIN AMORTIGUAMIENTO QUIMICO.

Las reacciones químicas como procesos de intercambio de partículas.

La Química Analítica contemporánea estudia los equilibrios en disolución considerando a las sustancias de acuerdo a una clasificación que involucra diferentes rubros, tales como partículas, donadores y receptores de esas partículas y anfóteros (que tienen una función ambivalente).

Es así que, según sea la sustancia que se defina en un sistema como la partícula, se pueden tener equilibrios:

- ácido-base (en el sentido de Brönsted) si se considera al protón como dicha partícula,
- redox si es el electrón el que se considera como la partícula,
- de formación de sustancias complejas (o simplemente complejos) en el caso de que se considere otra molécula, átomo o ion como la partícula.

1.1.1.-ESTUDIO DE LOS SISTEMAS POLIDONADORES DE PARTICULA L.

Muchos de estos equilibrios, en mayor o menor medida, siguen un esquema de comportamiento que puede resumirse:



El conjunto de equilibrios de solubilidad en este caso se representa como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ y generalmente $\lambda \geq m$.

La solubilidad de la especie que forma la nueva fase ($S_{n,1,1}$) resulta ser la concentración máxima de la suma de todas las especies de M en el sistema.

1.1.4.-ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO QUIMICO DEL SISTEMA GENERAL M-L EN DISOLUCION.

En sistemas en donde existe intercambio de la partícula L además de la polinucleación de M junto con la formación de nuevas fases el comportamiento del sistema corresponde a esquemas mucho más complicados que los anteriormente señalados y puede escribirse como:



siendo $i \in \{0, 1, \dots, m\}$, $k \in \{0, 1, \dots, m\}$, en tanto que $j[i]$ y $l[k]$ indican que el conjunto de valores de los números estequiométricos j y l depende de los números estequiométricos i y k respectivamente.

Es evidente que los sistemas de polidonación monoméricos, de polinucleación pura y formación de una nueva fase respecto de M, presentados en las secciones anteriores son casos particulares del último esquema de comportamiento químico presentado.

Sin embargo, el tratamiento combinado de los sistemas de polidonación, polinucleación y formación de nuevas fases, con los principios y métodos que pueden deducirse para los casos particulares anteriormente descritos, lleva a una descripción completa del comportamiento químico del sistema general de M y L.

Esto es, el estado de equilibrio del sistema general M-L en disolución puede considerarse como una combinación de intercambio de partículas de L por especies de M con polinucleación de M y L y formación de nuevas fases $M_i L_{i,1,1,1}$.

1.1.5.-ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CON EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES.

Dentro de la Química Analítica, el estudio del reparto entre fases resulta esencial, para establecer los fundamentos teóricos de múltiples operaciones de separación.

Dentro de estos procesos es clásico el estudio de los repartos de extracción líquido-líquido, intercambio iónico y adsorción.

Aunque los equilibrios de reparto entre fases que se establecen en los procesos anteriormente mencionados tienen una estructura formal diferente, es un hecho bien sabido en Química Analítica que cuando estos equilibrios de reparto se establecen en condiciones límite, su estructura formal viene a ser la misma. Este hecho se resaltarán más adelante en este mismo capítulo pero a continuación se desarrollarán los aspectos más relevantes del reparto en sistemas no amortiguados.

1.1.6.-ESTUDIO DE LOS REPARTOS SIMPLES.

Se procederá a repasar muy brevemente los equilibrios simples de reparto que pueden utilizarse para describir los fenómenos de reparto entre fases en sistemas más complejos.

ESTUDIO DEL REPARTO SIMPLE DE M ENTRE DOS FASES.

Si M es una sustancia capaz de sufrir un reparto entre dos fases inmiscibles o parcialmente miscibles que se encuentran en contacto, de manera que el reparto puede ser descrito de acuerdo al esquema



y al equilibrio:



se dice que M sufre un reparto simple entre esas fases.

En este caso M representa a la sustancia M en una de las fases mientras que \bar{M} representa a la sustancia M en la otra fase.

Equilibrios de reparto simples se encuentran frecuentemente en los procesos de extracción líquido-líquido y menos frecuentemente en los de intercambio iónico.

ESTUDIO DEL INTERCAMBIO SIMPLE DE M Y N ENTRE DOS FASES.

Sean M y N dos sustancias capaces de repartirse entre dos fases de acuerdo al esquema:



y al proceso:



se dice entonces que M y N sufren un intercambio simple entre esas fases.

Es claro que si M y N presentan en ese sistema procesos de reparto simple, se puede definir uno de intercambio simple, pero que no es independiente de ellos. Sin embargo, si M y N no pueden sufrir reparto simple en ese sistema esto no implica que no puedan presentar un intercambio simple.

El ejemplo clásico de intercambio simple que no está asociado a reparto simple es el intercambio iónico.

1.1.7.-ESTUDIO DE LOS REPARTOS COMPLEJOS.

Rara vez suele ocurrir que en un sistema se presenten procesos de reparto simples porque el comportamiento de las sustancias en cada fase generalmente se ve complicado por una serie de procesos.

Si cada una de las fases que contiene a M se deja llegar al equilibrio por separado, el estado de equilibrio de cada sistema depende de los procesos que M pueda tener en cada fase. Al momento de poner en contacto ambas fases, el número de grados de libertad del sistema disminuye porque deben equilibrarse los procesos de reparto entre fases.

A continuación se estudiarán algunos de los procesos de reparto complejos que pueden encontrarse con frecuencia.

ESTUDIO DEL REPARTO/POLIMERIZACION DE M ENTRE DOS FASES.

Si M puede presentar polinucleación en ambas fases, pueden proponerse equilibrios de reparto que consideren esta polimerización dentro del conjunto de equilibrios independientes que describen el comportamiento químico y de reparto del sistema, los cuales pueden representarse con el esquema:



y según los procesos:



siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ y $j \in \{1, 2, \dots, \bar{m}\}$.

ESTUDIO DEL REPARTO/POLIMERIZACION/POLIDONACION DE M-L ENTRE DOS FASES.

Todavía puede ocurrir que cuando M y L se encuentran presentes en una o ambas fases en donde el reparto se puede establecer, para llegar al equilibrio de reparto del sistema, deben satisfacerse también las condiciones de equilibrio de polimerización y polidonación en cada fase.

En este caso, dentro de la base de equilibrios independientes deben encontrarse equilibrios del tipo:



siendo $i \in \{0, 1, \dots, m\}$, $k \in \{0, 1, \dots, b\}$ y $x \in \{0, 1, \dots, \bar{m}\}$;

o bien equilibrios tales como:



siendo $i \in \{0, 1, \dots, m\}$, $k \in \{0, 1, \dots, \bar{b}\}$ y $x \in \{0, 1, \dots, \bar{m}\}$.

Desgraciadamente no es raro encontrar este tipo de repartos ya que muchas veces se introduce un componente diferente a M para poder obtener condiciones de reparto óptimas para él.

Es de notar también como todos los repartos descritos anteriormente han quedado incluidos en este último esquema, con todas las consecuencias que esto trae consigo.

1.1.6.-ESTUDIO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES DEL TIPO M-L-Z-Y-X-...

Para terminar de complicar las cosas, es poco frecuente que en un sistema de interés práctico sólo haya dos componentes (como M y L) además de los disolventes, lo que ya debe dar una idea del grado de complejidad alcanzado y de su crecimiento en progresión geométrica cada vez que se introduce un nuevo componente.

Sin embargo, también es frecuente que muchos sistemas de interés práctico sean controlados por la imposición experimental de algunas variables y no es raro que algunas de las variables impuestas sean de naturaleza química; esto es, que la composición de algunos componentes y sustancias del sistema se mantenga inalterable.

La imposición de estas variables lleva a una disminución de los grados de libertad del sistema y a una simplificación de sus esquemas químicos de comportamiento. El secreto de la simplificación consiste en hacer uso adecuado de las variables que han sido impuestas.

En la siguiente sección se describen los esquemas de comportamiento de los componentes de un sistema cuando se imponen condiciones de amortiguamiento químico.

1.2.- SISTEMAS CON UN SOLO AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO.

¿En qué consiste el amortiguamiento químico?

Un sistema multivariable siempre es difícil de estudiar, tanto por procedimientos teóricos como experimentales. La forma metodológica más conveniente para emprender su estudio es disminuir el número de grados de libertad del sistema.

La disminución de los grados de libertad de un sistema multicomponente y multirreaccionante puede hacerse imponiendo una o varias de sus propiedades; en particular puede imponerse la concentración de uno o varios de sus componentes durante el transcurso de algunos de sus procesos, tales como reacciones químicas, formación de nuevas fases, reparto entre fases, etc.

Cuando la concentración de una o varias especies químicas se mantiene constante durante el curso de algunos procesos que ocurren en un sistema se dice que éste está amortiguado en esa o esas especies.

1.2.1.- DEFINICION DE ESPECIES GENERALIZADAS.

En Química es común hacer abstracciones tendientes a englobar los comportamientos fisicoquímicos de algunas especies, de acuerdo a una norma o clasificación. Tal es el caso de los conceptos de isótopo y de estado de oxidación.

Esta abstracción permite resumir las características más importantes de un comportamiento químico en particular a través de interacciones que se describen con modelos matemáticos de estructura más simple que en el caso en que no fuera posible realizar dicha abstracción.

Cuando en un sistema polidonor de partícula L con esquema



se impone la concentración de la partícula L, puede demostrarse que las fracciones molares $\xi_{ML_i(L)}$ adquieren un valor único. (9)

Este hecho puede utilizarse para definir una especie generalizada de M (M') de manera que

$$|M'| = |M|\alpha_{ML(L)} = |ML|\alpha_{ML(L)} = \dots = |ML_n|\alpha_{ML_n(L)}$$

La función única de L $\alpha_{ML(L)}$, se conoce como coeficiente de complejación de Schwarzenbach de M que depende de L y las funciones $\alpha_{ML_i(L)}$ pueden interpretarse en forma similar a ella. También es de notar la relación

$$\xi_{ML_i(L)} = [\alpha_{ML_i(L)}]^{-1}$$

La abundancia relativa de las especies ML, en el sistema sólo depende del valor de |L| impuesto en el mismo y su distribución está completamente contenida en el conjunto de fracciones molares $\xi_{ML_i(L)}$ o en el conjunto de coeficientes de complejación $\alpha_{ML_i(L)}$.

Formalmente, la especie generalizada M' guarda la misma relación con las especies ML, a |L| impuesta que un isótopo de un elemento dado con los átomos que lo definen.

Es claro que para un sistema polidonador de L con el esquema anteriormente descrito, la concentración de la especie generalizada M' puede identificarse con la concentración total de M, por lo que esta definición puede parecer trivial.

Sin embargo, en sistemas con más componentes y más equilibrios la identificación ya no es posible, como se explica a continuación.

1.2.2.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS GENERALIZADOS POLIDONADORES DE L' BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO EN X.

Sistemas M-L-X pueden dar lugar a una gran cantidad de especies al combinarse químicamente.

Sin embargo, si se amortigua |X| en ese sistema se observa una disminución en sus grados de libertad.

Si se piensa en definir especies generalizadas por la formación de conjuntos en donde la relación estequiométrica de M con L sea constante en tanto que la de X se deje variar se tiene

$$|L'| = |L|\alpha_{L(X)} = |LX|\alpha_{L(X)} = \dots = |LX_n|\alpha_{L(X)}$$

y

$$|ML_j'| = |ML_j|\alpha_{ML_j(X)} = |ML_jX|\alpha_{ML_j(X)} = \dots = |ML_jX_n|\alpha_{ML_j(X)}$$

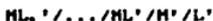
siendo $j \in \{0, 1, \dots, n\}$.

Como se explicó en la sección anterior, si |X| no cambia durante los procesos que ocurren en el sistema, todos los coeficientes de complejación definidos anteriormente son constantes.

La constancia de los coeficientes de complejación señalada anteriormente permite concluir dos cosas. La primera de ellas es que las

concentraciones de las especies generalizadas sigue una proporcionalidad directa con la de cada una de las especies químicas que se utilizan en su definición si y sólo si la $|X|$ se impone en el sistema. La segunda es que esta proporcionalidad permite demostrar la existencia de un isomorfismo en el esquema de los sistemas polidonadores de la partícula L con otro sistema en donde las especies generalizadas definidas anteriormente sustituyen a las especies químicas del esquema simple.

Así, bajo condiciones de amortiguamiento en X se puede decir que el intercambio de partículas L sigue un esquema



Pueden definirse entonces equilibrios generalizados sucesivos, globales, globales parciales y de dismutación para sistemas M-L-X con X impuesto.

1.2.3.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE POLIMERIZABLES DE M BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO EN X.

Sistemas del tipo M-X también pueden dar lugar a una gran cantidad de especies al combinarse.

Si se amortigua la concentración de X en el sistema pueden definirse las siguientes especies generalizadas

$$|M_i'| = |M_i| \alpha_{i(1,2)}$$

siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$.

Pueden definirse entonces los equilibrios generalizados sucesivos, globales, globales parciales y de autorreacción de polimerización para sistemas M-X con X impuesto.

1.2.4.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS DE M CON FORMACION DE UNA NUEVA FASE BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO EN X.

Para sistemas M-X con formación de una nueva fase y amortiguamiento en X, además de las especies generalizadas solubles definidas en el apartado anterior, pueden definirse también especies generalizadas insolubles de manera que

$$M_{(i)}' = \text{la más insoluble entre las fases } M_{(i)}, M_X(i), \dots, M_X(i_1, i_2)$$

De esta forma, puede proponerse la existencia de equilibrios generalizados de solubilidad, que pueden representarse como



siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ y generalmente $a \geq m$.

1.2.5.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CON EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO EN X.

Así como pueden definirse especies generalizadas tanto para especies solubles como insolubles, es posible hacerlo para las diferentes fases que se encuentran en equilibrio de reparto.

Por lo tanto, para sistemas M-X que pueden presentar reparto entre dos fases, pueden definirse las especies generalizadas

$$|M_i'| = |M_i| \alpha_{M_i, X}$$

siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$, así como

$$|\bar{M}_i'| = |\bar{M}_i| \alpha_{\bar{M}_i, X}$$

siendo $i \in \{1, 2, \dots, \bar{m}\}$.

Nótese cómo en el coeficiente de complejación de las especies \bar{M}_i' se establece una dependencia de la $|X|$ en la otra fase. Esto es posible tanto en el caso en que sólo pueda haber X en la fase representada como si X sufre un equilibrio de reparto simple del tipo



porque en todo caso la diferencia entre $|X|$ y $|\bar{X}|$ es una constante.

De esta forma, pueden establecerse equilibrios generalizados de reparto simple, de intercambio simple y de reparto polimerización bajo condiciones de amortiguamiento en X.

1.2.6.- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FISICOQUIMICO DEL SISTEMA GENERAL M-L-X EN DISOLUCION, INCLUYENDO EL REPARTO ENTRE FASES, BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO EN X.

En apartados anteriores se estudió el caso del sistema polidador de L' bajo condiciones de amortiguamiento en X.

En el caso de este sistema general, además de las especies generalizadas L' y ML', pueden definirse las especies generalizadas en otras fases, tanto por su formación como por el reparto; esto es

$$|M_i L_j \dots'| = \text{la más insoluble entre las fases } M_i L_j \dots X \dots$$

o bien

$$|\bar{L}'| = |\bar{L}| \alpha_{L, X}$$

y

$$|\bar{ML}_i'| = |\bar{ML}_i| \alpha_{ML_i, X}$$

Así, pueden definirse equilibrios generalizados de solubilidad o de reparto/polidonación que relacionan las concentraciones de equilibrio de estas especies generalizadas.

1.3.- SISTEMAS CON AMORTIGUAMIENTO QUIMICO MULTIPLE.

Hasta el momento se ha descrito muy rápidamente la situación de sistemas del tipo M-L-X bajo condiciones de amortiguamiento en X.

Se ha insistido en el hecho de que el amortiguamiento en X reduce el número de grados de libertad del sistema y, mediante la definición de especies y equilibrios generalizados, pueden encontrarse esquemas de comportamiento ya conocidos para los sistemas M-L.

Sin embargo, en la realidad, los procesos fisicoquímicos de inte-

rés práctico rara vez se encuentran en presencia de un solo amortiguamiento.

La variable que más frecuentemente se amortigua para controlar los procesos fisicoquímicos que involucran disoluciones acuosas es el pH; pero es bien sabido que para regular el pH debe contarse con un sistema regulador o "buffer"; esto implica necesariamente la existencia de dos amortiguamientos químicos, el de pH y el del sistema regulador.

¿Qué ocurre entonces en los sistemas de tipo M-L-Y-X cuando se impone más de un amortiguamiento químico? Este es el tema de estudio del siguiente apartado.

1.3.1.- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FISICOQUIMICO DE LOS SISTEMAS CON AMORTIGUAMIENTO EN X Y Y'.

Suponga que se tiene un sistema de tipo M-L-Y-X. Como se ha visto en la sección anterior, si se impone amortiguamiento en X pueden definirse especies generalizadas con la ayuda de los coeficientes de complejación que sólo dependen de [X], lo que lleva a una disminución de los grados de libertad del sistema. En particular se define la especie generalizada Y'.

Si en el sistema se escogen condiciones tales que también se impone un amortiguamiento en [Y'] se dice que el sistema está bajo condiciones de doble amortiguamiento (en X y en Y') o bajo amortiguamiento a segundo orden.

Puede demostrarse que las condiciones de doble amortiguamiento fijan las fracciones molares de un cierto número de especies químicas, agrupadas en conjuntos definidos adecuadamente (10).

De esta forma, se definen especies generalizadas (solubles) a través de coeficientes de complejación hasta de segundo orden, dependientes de X y Y', tales que

$$|L''| = |L'| \alpha_{L',Y'} = |L| \alpha_{L,XY} \alpha_{L',Y'}$$

y

$$|ML_1''| = |ML_1'| \alpha_{ML_1',Y'} = |ML_1| \alpha_{ML_1,XY} \alpha_{ML_1',Y'}$$

Nótese que las especies generalizadas L'' y ML₁'' se han distinguido con doble apóstrofe para subrayar el hecho de que se necesita doble amortiguamiento para que exista una proporcionalidad directa entre su concentración respectiva y las [L] y [ML₁] (lo que permite interpretarlas precisamente como especies generalizadas).

Así, las especies químicas del tipo M', L', ML₁' se dice que son especies generalizadas a primer orden (porque son definidas considerando sólo el amortiguamiento a primer orden) en tanto que las especies químicas del tipo M'', L'', ML₁'' se dice que son especies generalizadas a segundo orden (ya que se definen tomando en cuenta amortiguamientos a segundo orden).

Es posible también definir un coeficiente de complejación bicondional según la ecuación

$$\alpha_{ML_1'',Y'} = \alpha_{ML_1',Y'} \alpha_{ML_1',Y'}$$

siendo $i \in \{0, 1, \dots, m\}$, $k \in \{0, 1, \dots, m\}$, en tanto que $\{i\}$ y $\{k\}$ indican que el conjunto de valores de los números estequiométricos j y l depende de los números estequiométricos i y k respectivamente.

Otro esquema frecuente puede ser el de reparto/polimerización/polidación, representado como



siendo $i \in \{0, 1, \dots, m\}$ y $x \in \{0, 1, \dots, \bar{m}\}$, en tanto que los coeficientes estequiométricos j e l dependen de los coeficientes i y j respectivos.

En este mismo sistema, en caso de imponer $(\tau + 1)$ amortiguamientos químicos, los esquemas de comportamiento se simplifican a la polimerización con formación de nuevas fases



y al reparto/polimerización



Nótese cómo en estos esquemas de comportamiento fisicoquímico aparecen especies generalizadas de orden τ o $(\tau + 1)$ para sistemas con $(\tau + 2)$ componentes M-L-X...-Y-Z en esquemas de comportamiento isomorfos con sistemas de dos componentes (M-L) o de uno solo (M). Este isomorfismo existe por el amortiguamiento químico de los τ o $(\tau + 1)$ componentes adecuados en el sistema de interés con los coeficientes de complejación τ o $(\tau+1)$ -condicionales que consideran a su vez coeficientes de complejación hasta de orden τ o $(\tau + 1)$ según la ecuación general

$$\alpha \text{ MILj}\{i\}(X, \dots, Y^{(\tau+1)}, Z^{(\tau+1)}) = (\alpha \text{ MILj}\{i\}(X)) \dots (\alpha \text{ MILj}\{i\}^{(\tau+1)}(Z^{(\tau+1)}))$$

1.3.4.- UNA OBSERVACION SOBRE EL ESTUDIO DE LOS SISTEMAS BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO QUIMICO MULTIPLE.

Las conclusiones que pueden obtenerse del estudio de sistemas bajo condiciones de amortiguamiento químico múltiple son:

- * Una selección adecuada de las variables químicas que se van a amortiguar en un sistema multicomponente y multirreaccionante disminuye el número de grados de libertad en el sistema.
- * En sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, la definición de especies y equilibrios generalizados a través de coeficientes de complejación que sólo dependen de las condiciones de amortiguamiento permite encontrar un isomorfismo del comportamiento fisicoquímico de esos sistemas con el de sistemas más simples (en componentes y reacciones), lo que justifica el estudio de esquemas simples que después pueden generalizarse.
- * Los esquemas que aparecen frecuentemente en la Química Analítica en disolución son: la polimerización, la polimerización/polidación, la polimerización/polidación con aparición de nuevas

fases, el reparto simple, el reparto/polimerización y el reparto/polimerización/polidonación.

2.- LOS CRITERIOS Y LOS METODOS DE LA QUIMICA ANALITICA.

2.1.- CRITERIOS EN CUANTO AL COMPORTAMIENTO CINETICO DE LOS ESQUEMAS DE USO MAS FRECUENTE EN QUIMICA ANALITICA.

Aunque los esquemas de comportamiento discutidos en la sección anterior son aplicables a los estudios cinéticos de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, desgraciadamente todavía no se han logrado sistematizar criterios y métodos de estudio que contemplen tal generalidad.

Es por ello que el comportamiento cinético de los sistemas de interés para la Química Analítica es sólo particular a algunas reacciones o sistemas.

Información útil para algunos sistemas se puede encontrar en las siguientes referencias (3,11,12).

2.2.- CRITERIOS EN CUANTO AL COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS ESQUEMAS DE USO MAS FRECUENTE EN QUIMICA ANALITICA SIN AMORTIGUAMIENTO QUIMICO.

Por el contrario, la Química Analítica en Disolución ha avanzado mucho en cuanto a la comprensión del comportamiento termodinámico de los esquemas que más frecuentemente utiliza.

En primer lugar, existen criterios para la estabilidad de una especie química en un sistema y también los hay para el avance de un proceso fisicoquímico (tales como reacciones, formación de fases o repartos).

Por otra parte, estos criterios siempre toman en cuenta dos estados del sistema: el estado inicial y el estado de equilibrio.

CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Frecuentemente los procesos de interés para la Química Analítica de las Disoluciones ocurren a temperatura y presión constantes. Es por ello que generalmente el estado de equilibrio de los sistemas estudiados por esta disciplina se rige por los cambios en la función termodinámica conocida como energía libre de Gibbs (1,2).

Sin embargo, rara vez se trabaja en Química Analítica directamente con la energía libre de Gibbs; generalmente se elige un método basado en la aplicación de las constantes de equilibrio utilizadas a los procesos utilizados en los esquemas de comportamiento descritos con anterioridad.

Por otra parte, como muchas veces las condiciones fijadas en operaciones usuales en Química Analítica mantienen una fuerza iónica fija, generalmente las constantes de equilibrio utilizadas no se expresan en términos de actividades, sino en términos de concentraciones.

En lo sucesivo se adoptarán los convenios aceptados por la IUPAC (13) para la nomenclatura de constantes de equilibrio. Sin embargo, por la cantidad de equilibrios presentes en los sistemas que constituyen la materia fundamental de estudio de este trabajo, se utilizará

también una nomenclatura más precisa sugerida por varios autores (5).

Así, sea el equilibrio



su constante de equilibrio puede ser representada como

$$K_{aA, bB, \dots}^{xX, yY, \dots} = \frac{|X|^x |Y|^y \dots}{|A|^a |B|^b \dots}$$

en donde se utilizan concentraciones molares a menos que otra cosa se indique.

En los casos en que no haya una ambigüedad y con el fin de agilizar la lectura de este trabajo se harán simplificaciones sobre la nomenclatura ya acordada.

A continuación se hace un resumen de los parámetros cuantitativos que se emplean en la Química Analítica en los tratamientos de Charlot (3) y Pérez Arevalo (4) para la estabilidad de las especies y el avance de los procesos fisicoquímicos.

2.2.1.- CRITERIOS DE ESTABILIDAD DE ESPECIES QUÍMICAS EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES Y MULTIRREACCIONANTES.

En los estudios de Química Analítica se llama estabilidad de una especie química a su resistencia al cambio por medio de la comparación del estado de equilibrio del sistema con respecto a un estado inicial del mismo en el que estuviera presente sólo esa misma especie en un medio dado.

Ahora bien, de acuerdo a los esquemas descritos en la sección anterior, las especies químicas pueden clasificarse como polidadores, anfólitos, polirreceptores, partículas, polímeros, oligómeros, monómeros y nuevas fases.

La estabilidad de las especies anteriormente mencionadas puede ser complicada, pues de acuerdo a los mismos esquemas ya descritos es de esperarse que sea interdependiente; esto es: la estabilidad de una especie en particular generalmente depende de la presencia de las demás especies del sistema y del tipo de esquema que describe su comportamiento.

Las diferentes escuelas de Química Analítica conocen y presentan este hecho de acuerdo a diferentes métodos. Sin embargo, dentro de la escuela de Charlot (3) existe una particularidad en la definición y en el uso de los anfólitos y los equilibrios de dismutación (4), que se generaliza en la definición y en el uso de los oligómeros y los equilibrios de autorreacción en el estudio de los sistemas polimerizables de M (8); las constantes de equilibrio de los equilibrios de dismutación y autorreacción son un parámetro cuantitativo de estabilidad de anfólitos y oligómeros en un sistema.

Dicho de otra forma, un anfólitico o un oligómero es menos estable conforme su tendencia a autorreaccionar es mayor, lo que ocurre cuando

al menos una de sus constantes de dismutación o autorreacción se va alejando de su valor unitario. En el caso límite, si una constante de dismutación o de autorreacción de una especie en un sistema dado es muy grande, el avance de su autorreacción es tal que prácticamente no puede encontrarse en ese sistema y entonces se dice que esa especie es inestable.

Por el contrario, si un anfolito o un oligómero tiene constantes asociadas a todos sus procesos de dismutación o de autorreacción mucho menores que su valor unitario no se puede afirmar que la especie en cuestión es estable en ese sistema, pues entonces hay que tomar en cuenta una serie de factores extrínsecos que también afectan a su estabilidad (tal como esta ha sido definida) según las condiciones iniciales y los esquemas de comportamiento fisicoquímico de ese sistema.

En conclusión y en cuanto a los anfolitos y oligómeros se refiere puede decirse que independientemente de las condiciones iniciales de un sistema puede saberse cuando éstos son inestables por sus procesos de dismutación o autorreacción, pero de no ser así el problema de su estabilidad es un problema más complicado.

Por otra parte, para otro tipo de especies, tales como polidionadores, polirreceptores, polímeros, monómeros y nuevas fases tampoco se puede encontrar un criterio simple para analizar su estabilidad.

Tratamientos adecuados para resolver estos problemas de estabilidad han sido sugeridos por Prigogine (14) y desarrollados por Pérez Arévalo (4), mediante la definición de parámetros asociados a un cierto número de equilibrios linealmente independientes y en donde algunos de ellos pueden asociarse con la estabilidad de una especie química en particular.

En el modelo de perturbaciones ampliado y perfeccionado por Pérez Arévalo (4) se estudia un conjunto de casos límite que pueden resolverse analíticamente con el objeto de acotar la solución real a problemas que quedan comprendidos entre ellos.

Para los casos límite de uso más frecuente existen una serie de criterios de estabilidad para polidionadores, polímeros y nuevas fases que en los casos más simples se expresan como un producto de la constante de equilibrio a considerar y concentraciones correspondientes al sistema inicial, que se compara contra valores límites que marcan la frontera entre tres posibilidades: estabilidad, semiestabilidad o inestabilidad. Para un estudio detallado revisar: Charlot (3) y Pérez Arévalo (4).

2.2.2.- CRITERIOS DE AVANCE DE PROCESOS FISICOQUÍMICOS EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES Y MULTIRREACCIONANTES.

Los mismos tratamientos de Prigogine (14) y Pérez Arévalo (4) propios para estudiar los problemas de estabilidad de especies químicas sirven para analizar el avance de los procesos fisicoquímicos de interés, desde el punto de vista termodinámico, pues como se ha dicho anteriormente en ellos se definen parámetros asociados al conjunto de equilibrios linealmente independientes empleados para definir el estado de equilibrio del sistema.

El problema del avance de un proceso en particular en un sistema es similar al de estabilidad de una especie química en que depende de

factores extrínsecos tales como las condiciones iniciales y los esquemas del comportamiento fisicoquímico del sistema.

También en este caso es posible acotar el conjunto de soluciones del problema por la identificación y estudio de algunos casos límite, como pueden ser el caso del avance de una sola reacción en un sistema monorreaccionante, el avance de un reparto en un sistema con sólo un reparto simple o un intercambio simple, el avance de la formación de una nueva fase en sistemas con polimerización, etc.

También aquí los criterios de estudio de los casos límite suelen tener la forma de un producto de la constante de equilibrio en cuestión multiplicado por concentraciones iniciales, que se compara contra valores límite que marcan la frontera entre: avance nulo, avance regular (o poca cuantitatividad) y gran avance (o mucha cuantitatividad). Para un estudio detallado revisar: Charlot (3) y Pérez Arévalo (4).

2.3.- CRITERIOS EN CUANTO AL COMPORTAMIENTO TERMODINAMICO DE LOS ESQUEMAS DE USO MAS FRECUENTE EN QUIMICA ANALITICA CON AMORTIGUAMIENTO QUIMICO.

Como se ha deducido en la sección anterior, el imponer un número de amortiguamientos τ en un sistema disminuye considerablemente sus grados de libertad.

La selección adecuada de las variables a amortiguar permite disminuir al máximo los grados de libertad, definiendo especies y equilibrios generalizados a través de los coeficientes de complejación que sólo dependen del amortiguamiento químico.

En este apartado se da la forma explícita de algunos coeficientes de complejación y se explica rápidamente como se establecen los parámetros cuantitativos que se utilizan como criterios de estabilidad de especies y avance de procesos fisicoquímicos en sistemas con amortiguamiento químico.

2.3.1.- FORMA EXPLICITA DE ALGUNOS COEFICIENTES DE COMPLEJACION Y DEFINICION DE CONSTANTES CONDICIONALES BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO QUIMICO MULTIPLE.

En condiciones de un amortiguamiento de primer orden en un sistema de tres componentes del tipo M-L-X se pueden definir las especies generalizadas monoméricas de primer orden

$$ML_n' / \dots / ML' / M' / L'$$

tales que

$$|ML_n'| = |ML_n| \alpha_n \dots$$

siendo $i \in \{0, 1, \dots, n\}$ y

$$|L'| = |L| \alpha_L \dots$$

Para encontrar la forma explícita de los coeficientes de complejación debe buscarse una relación funcional entre las diferentes especies que pueden formarse y el amortiguamiento.

Partiendo de los equilibrios de formación

$ML_i + j X \rightleftharpoons ML_i X_j$
con constantes de equilibrio

$$K_{ML_i X_j}^{jX} = \frac{|ML_i X_j|}{|ML_i| |X|^j}$$

siendo $j \in \{0, 1, \dots, j_{max}(i)\}$ y



con constantes de equilibrio

$$K_{LX_k}^{kX} = \frac{|LX_k|}{|L| |X|^k}$$

es posible demostrar que

$$\alpha_{ML_i}(X) = 1 + \sum_{j=1}^{j_{max}(i)} (K_{ML_i X_j}^{jX} |X|^j)$$

y que

$$\alpha_{L}(X) = 1 + \sum_{k=1}^{k_{max}} (K_{LX_k}^{kX} |X|^k)$$

De esta forma, para los equilibrios generalizados de formación



se pueden definir las constantes condicionales

$$K_{ML_i'}^{(i-1)L} = K_{ML_i} \frac{(1-i)L}{\alpha_{ML_i}(X) [\alpha_L(X)]^{i-1}}$$

con $i \in \{0, 1, \dots, (n-1)\}$ y $j \in \{(i+1), (i+2), \dots, n\}$.

Si ahora, además del amortiguamiento en X se impusiera un amortiguamiento en Y en un sistema de cuatro componentes del tipo M-L-X-Y se puede manejar el mismo esquema pero con especies generalizadas a segundo orden, equilibrios generalizados a segundo orden y constantes bicondicionales cuya funcionalidad es igual que la anterior pero con coeficientes de complejación bicondicionales que incluyen coeficientes de complejación hasta de segundo orden (los cuales involucran constantes (mono)condicionales y especies generalizadas a primer orden).

En general puede decirse que para un sistema de $(\tau + 2)$ componentes del tipo M-L-X...-Y-Z con τ amortiguamientos (en X, ..., Y^(1- τ), Z^(1- τ)) pueden definirse especies generalizadas de orden τ relacionadas por equilibrios generalizados, también de orden τ , cuyas constantes τ -condicionales tienen la estructura de producto ya señalada, pero con coeficientes de complejación τ -condicionales de estructura multi-

plicativa que incluyen coeficientes de complejación hasta de orden τ (los cuales involucran constantes $(\tau-1)$ -condicionales y especies generalizadas de orden $(\tau - 1)$).

Para mayor información es necesario consultar el trabajo de Rojas Hernández et al (10).

2.3.2.- CRITERIOS DE ESTABILIDAD DE ESPECIES QUÍMICAS Y DE AVANCE DE PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES Y MULTIRREACCIONANTES BAJO CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO MÚLTIPLE.

De lo expuesto en el apartado anterior puede deducirse que existe un isomorfismo entre los criterios de estabilidad de especies generalizadas bajo condiciones de amortiguamiento y el de las especies químicas simples de sistemas de menos componentes, así como entre los criterios de avance de procesos fisicoquímicos generalizados y el de procesos fisicoquímicos que también involucran menos componentes.

Es así como la estabilidad intrínseca de anfolitos y oligómeros generalizados bajo condiciones de amortiguamiento está directamente relacionada con sus constantes condicionales de dismutación o autorreacción (generalizadas).

Para la estabilidad de otro tipo de especies generalizadas y el avance de procesos fisicoquímicos generalizados es posible extender los tratamientos de Prigogine (14) y de Pérez Arévalo (4), con el uso de constantes condicionales adecuadamente definidas para que sólo dependan del amortiguamiento.

3.- LOS METODOS GRAFICOS EN LA QUÍMICA ANALÍTICA.

Los esquemas de comportamiento y los criterios utilizados en Química Analítica pueden parecer complicados y abstractos por la gran cantidad de parámetros y especies que pueden estar involucrados.

Es por ello que los especialistas en Química Analítica han entendido desde siempre la importancia de recurrir a apoyos gráficos que permitan explicar el comportamiento fisicoquímico de los sistemas de estudio con mayor claridad.

A continuación se desarrollarán brevemente los fundamentos de construcción de tres herramientas gráficas de uso común en Química Analítica que son: los diagramas de distribución de especies, los diagramas de zonas de predominio y las escalas de predicción de reacciones.

3.1.- DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES.

3.1.1.- SISTEMAS SIN AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO.

La información de las especies participantes en los esquemas de comportamiento fisicoquímico analizados anteriormente puede representarse graficando sus fracciones molares en términos de una o varias variables químicas, según sea la dependencia natural de las mismas.

Por ejemplo, para sistemas polidionadores de la partícula L, con esquema

..page

$ML_n / \dots / ML/M/L$

las fracciones molares de las especies ML, sólo dependen del valor de pL del sistema, a temperatura y presión constantes.

De esta forma puede construirse un diagrama de distribución de las especies de ML, graficando estas fracciones molares en términos del pL (15, 16, 17).

Si alguno de los anfolitos del sistema tiene al menos una constante de dismutación mayor o igual que la unidad, su fracción molar correspondiente siempre es menor o igual que alguna otra de las demás especies del mismo.

El diagrama de distribución reúne toda la información concerniente a la importancia relativa de las especies ML, para un valor de pL dado.

Para un esquema de polimerización del tipo



es posible realizar un diagrama de distribución de las especies M_i , graficando sus fracciones molares en términos de los valores de pM o de pM_i (donde $|M_i|$ representa la concentración molar total de las especies de M en el sistema) (6, 9, 15).

También en este caso, si alguno de los oligómeros del sistema tiene al menos una constante de autorreacción mayor o igual a la unidad, su fracción molar correspondiente siempre es menor o igual que alguna otra de las demás especies del mismo.

Este diagrama de distribución reúne toda la información concerniente a la importancia relativa de las especies M_i para un valor de pM o de pM_i dado.

Es frecuente representar los diagramas de distribución de este tipo de sistemas, en forma normal o logarítmica, para tener una idea del comportamiento general de las especies en sistemas que presentan ciertos esquemas de comportamiento fisicoquímico. Inclusive existen métodos que permiten realizar cálculos bastante precisos a partir de ellos para ciertas concentraciones de los sistemas en equilibrio (6, 15, 16).

3.1.2.- SISTEMAS CON AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO.

En sistemas que presentan una o varias condiciones de amortiguamiento químico, la definición de especies generalizadas puede utilizarse para realizar un diagrama de distribución que represente la importancia relativa de las diferentes especies generalizadas presentes en el sistema pero con igual interpretación que en el caso de los diagramas de distribución de especies químicas simples.

Los diagramas de distribución de especies generalizadas pueden comprenderse con mayor facilidad al ser combinados con diagramas de distribución de las especies químicas simples que definen una especie generalizada en particular.

3.2.- DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO.

3.2.1.- SISTEMAS SIN AMORTIGUAMIENTO QUIMICO.

La información completa que los diagramas de distribución presentan gráficamente puede ser en ocasiones demasiado exhaustiva y puede desembocar en un panorama complicado cuando participan muchas especies en ciertos esquemas de comportamiento fisicoquímico del sistema.

Ocasionalmente es conveniente tener una visión del conjunto de especies más importantes para ciertas condiciones del sistema, aunque sea una simplificación del panorama general de su comportamiento.

Este conjunto de especies predominantes puede utilizarse para obtener descripciones aproximadas del estado de equilibrio del sistema, que pueden lograrse en forma muy simple; lo que constituye un método de estudio semicuantitativo de su comportamiento fisicoquímico.

Sin embargo, antes de continuar es necesario precisar la definición de lo que se entiende por predominio de una especie.

Dentro del conjunto de especies participantes en algún esquema de comportamiento de un sistema se dice que una de ellas predomina cuando su fracción molar o su concentración molar se hace más grande que las correspondientes a las demás especies consideradas dentro del esquema.

Es común pensar que cada especie perteneciente a un esquema de comportamiento fisicoquímico de un sistema puede llegar a predominar en un conjunto de condiciones particulares del mismo y que este predominio varía gradualmente con algunas de sus variables.

Por ejemplo, en un esquema de policondación de L del tipo



es de esperar que, habiendo partido de un sistema con concentración muy pequeña para L, el predominio de las especies ML_n se vaya dando en el orden M, ML, ML₂, ..., ML_n conforme el sistema se va concentrando en la partícula L.

Sin embargo, en la realidad el predominio de las especies en este esquema también depende de la estabilidad intrínseca de los anfolitos. Así, si algunos de los anfolitos presentan al menos un equilibrio de dismutación con constante de equilibrio mayor o igual a su valor unitario no pueden predominar en el sistema (tal como se puede constatar del diagrama de distribución correspondiente). Esto hace que esos anfolitos que no pueden predominar sean en general especies que contribuyen menos al comportamiento fisicoquímico de ese sistema.

Lo mismo puede concluirse para oligómeros con constantes de autorreacción mayores o iguales a su valor unitario en esquemas de comportamiento de policondación o polimerización.

Aprovechando la relación existente entre los valores de las constantes de dismutación y autorreacción y la estabilidad intrínseca de anfolitos y oligómeros, junto con una condición de igualdad de concentraciones sobre una propiedad fisicoquímica del sistema, es posible generar algoritmos que permiten obtener diagramas de zonas de predominio sin tener que construir los diagramas de distribución correspon-

dientes (17).

De esta forma, la información más importante del sistema (que se concentra en sus especies predominantes) puede ser representada y asimilada a través de los diagramas de zonas de predominio, que en cierta forma constituyen un resumen de la información presentada en los diagramas de distribución.

3.2.2.- SISTEMAS CON AHORTIGUAMIENTO QUIMICO.

Así como se define el predominio de una especie química simple dentro de ciertos esquemas de comportamiento fisicoquímico, también puede definirse el predominio de especies generalizadas, aprovechando los mismos criterios y algoritmos antes mencionados.

Es claro que un diagrama de zonas de predominio de especies generalizadas debe ser polidimensional, en tanto que la definición de especies generalizadas se hace para un número dado de amortiguamientos (lo mismo que para sus correspondientes diagramas de distribución).

Sin embargo, cortes de estos diagramas polidimensionales pueden ser representados para un conjunto particular de condiciones y amortiguamientos (10).

3.3.- ESCALAS DE PREDICION DE AVANCE DE PROCESOS FISICOQUIMICOS.

3.3.1.- SISTEMAS SIN AHORTIGUAMIENTO QUIMICO.

Una pregunta clásica en Química está relacionada con el avance de las reacciones químicas o de los procesos fisicoquímicos en general.

Termodinámicamente hablando, el avance de los procesos fisicoquímicos está relacionado con la variación de la entropía desde un estado inicial hasta el de equilibrio (1).

Para procesos que se desarrollan a temperatura y presión constantes el avance de los procesos fisicoquímicos que ocurren dentro de un sistema depende de la variación de energía libre de Gibbs del sistema desde un estado inicial hasta el de equilibrio (1).

Sin embargo, en Química Analítica es frecuente hacer una estimación del avance de los procesos fisicoquímicos a temperatura y presión constante con un parámetro transformado relacionado con la variación de la energía libre de Gibbs estándar; el parámetro transformado se llama generalmente constante de equilibrio (1).

Las estimaciones del avance de procesos fisicoquímicos en base a constantes de equilibrio es una buena aproximación cuando su valor es muy grande (procesos muy cuantitativos) o cuando es muy pequeño (procesos muy poco cuantitativos) con respecto a su valor unitario y a temperatura y presión constantes, ya que entonces el signo de la variación de la energía libre de Gibbs prácticamente queda determinado por la variación de la energía libre de Gibbs estándar.

En el caso de sistemas con múltiples procesos fisicoquímicos es posible definir grados de avance para cada una de los procesos linealmente independientes que se estén considerando dentro de la base de trabajo en la interpretación de su comportamiento fisicoquímico (2, 14).

Es así que el conjunto de constantes asociadas a la base de equilibrios linealmente independientes debe usarse para estudiar el avance de cada uno de estos procesos, los cuales son interdependientes.

Cualquier método gráfico que represente en una u otra forma el conjunto de constantes de una base de equilibrios independientes en un sistema se llama escala de predicción de avance de procesos fisicoquímicos.

En la literatura científica hay varios ejemplos de estas escalas de avance de procesos fisicoquímicos; tal es el caso de los diagramas de Frost y de Latimer en el estudio de los procesos redox.

La Escuela Francesa de Química Analítica ha desarrollado un método gráfico de predicción de reacciones para sistemas polidonadores del tipo



a través de escalas de pL (o de potencial en el caso de las reacciones redox) en donde la colocación de pares donador-receptor conjugados de un mismo conjunto de especies dentro del esquema se hace de acuerdo al mismo algoritmo que la construcción del diagrama de zonas de predominio correspondiente (considerando el posible predominio de anfolitos y puntos de pL que marcan igualdad de concentraciones).

Dentro del modelo de perturbaciones se encuentran criterios basados en distancias límite para el avance de procesos en esos sistemas. (4).

Algoritmos similares pueden establecerse para otros esquemas de comportamiento fisicoquímico de un sistema, tales como sistemas de polimerización, sistemas de intercambio simple, sistemas de reparto/polidonación, etc (9).

3.3.2.- SISTEMAS CON AMORTIGUAMIENTO QUÍMICO.

Como se ha visto hasta ahora, también los métodos gráficos de predicción de avance de procesos fisicoquímicos son generalizables a sistemas con amortiguamiento químico; sólo hay que trabajar con especies generalizadas y sus constantes condicionales exclusivamente dependientes de las variables químicas amortiguadas.

Cabe aclarar que desde este punto de vista, las constantes condicionales que sólo dependen del amortiguamiento químico, guardan relación con potenciales termodinámicos transformados que se convierten en los criterios más adecuados de espontaneidad y equilibrio considerando todas las variables amortiguadas. (9).

CAPITULO II

EXPLICACION DE LAS TECNICAS...

EXPLICACION DE LAS TECNICAS DE ANALISIS QUIMICO

En este capítulo se presentan algunas técnicas de Análisis Químico que involucran la determinación de los cationes Calcio, Magnesio, Cromo y Lantano con EDTA. Se eligieron estas especies en función de la importancia de su análisis en aguas, aleaciones, tierras raras, etc. y se muestra su comportamiento en solución mediante los diagramas de distribución, de zonas de predominio y de existencia-predominio, tratando de considerar todas las interacciones entre especies en el sistema.

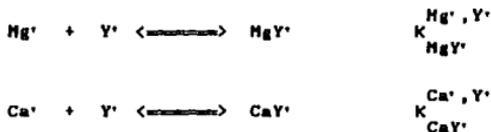
Técnica 1.- Determinación de Calcio y Magnesio en Aguas (Ver apéndice 4)

Introducción: Las sales de Calcio y Magnesio constituyen la dureza del agua y son las causas principales de la producción de depósitos que con frecuencia causan fallas en los equipos o disminuyen la eficiencia de los procesos.

Dentro de la dureza también se consideran algunos cationes polivalentes, pero generalmente se encuentran a nivel de trazas, de manera que las especies más importantes son Calcio y Magnesio.

Este procedimiento es aplicable a agua cruda, agua tratada y agua para caldera que están limpias en apariencia y libres de complejos tratamientos químicos.

De acuerdo a este procedimiento, en la primera parte se realiza la valoración de Calcio y Magnesio con EDTA, de manera que pueden proponerse las reacciones de valoración generalizadas:

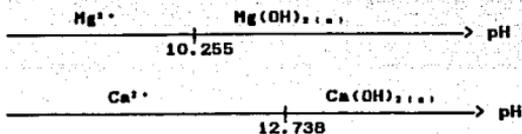


Esta notación indica que el sistema se encuentra bajo condición de amortiguamiento, en este caso, se impone un pH de diez con una solución buffer amonio-amoniaco dando un pNH₃⁺ de 0.4 (pNH₃⁺ = -log[NH₃⁺], [NH₃⁺] = [NH₂] + [NH₄⁺]), es decir, bajo doble condición de amortiguamiento.

Considerando los datos de constantes termodinámicas reportadas en la literatura y corregidas a la fuerza iónica del sistema, se construyeron los diferentes diagramas con la finalidad de justificar las condiciones de trabajo de la técnica.

Así pues, para la hidrólisis de los cationes (8,17) tenemos las figuras 1 y 2 para las condiciones límite que marca la técnica [Ca] = 10^{-2.7} y [Mg] = 10^{-3.01} y podemos proponer los siguientes diagramas de zonas de predominio lineales:

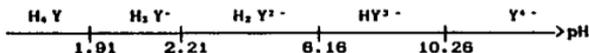
Explicación de las Técnicas 27



En donde se observa que para estos niveles de concentración el Magnesio comienza a precipitar a pH 10.26 y el Calcio a pH 12.74, por lo cual es muy importante fijar el pH en 10 para mantenerlos en solución.

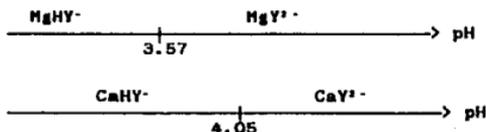
Pero además el amortiguador de pH (NH_3/NH_4) forma complejos con Magnesio, pero no forma con Calcio (17), por lo que es conveniente trazar un diagrama donde aparezcan las dos variables principales, pNH_3 y pH, para decidir cuales son las especies predominantes, figuras 3 y 4. De acuerdo a esto las especies predominantes son Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Por otra parte el EDTA presenta equilibrios ácido-base (18), explicándose su comportamiento mediante un diagrama de distribución, figura 6, de donde se obtiene el siguiente diagrama de zonas de predominio lineal:



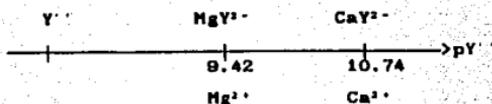
El amortiguamiento en NH_3 no afecta al EDTA, como puede verse en la figura 6 así pues, la especie predominante a pH 10 es HY^{3-} .

Los complejos Calcio-EDTA y Magnesio-EDTA también presentan equilibrios ácido-base, representándose su comportamiento mediante los diagramas de distribución, y los diagramas de zonas de predominio en dos dimensiones figuras 7 y 8, de donde obtenemos los siguientes diagramas de zonas de predominio lineales:

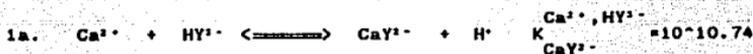


y las especies predominantes son CaY^{2-} y MgY^{2-} .

Considerando a las especies en una escala de predicción de reacciones:



y las reacciones de valoración son:



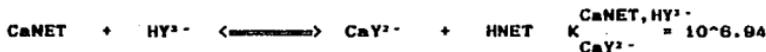
Estas reacciones se pueden representar en el plano $pY = f(\text{pH})$ como se observa en la figura 9.

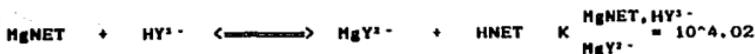
Para detectar el punto final de la titulación, se agregó el indicador Negro de Eriocromo T (NET), el cual forma complejos con Calcio y Magnesio de acuerdo a las siguientes reacciones generalizadas(5):



Dado que el indicador presenta equilibrios ácido-base, seguimos el procedimiento anterior para encontrar a la especie predominante a las condiciones del sistema, figura 10, y representamos las reacciones de este con los cationes en el plano $\text{pMg} = f(\text{pH})$ y $\text{pCa} = g(\text{pH})$, figuras 11 y 12. De estas figuras se observa que el complejo Mg-NET es más estable que el complejo Ca-NET, por lo que es necesario tener en solución al Magnesio a cierto nivel de concentración para asegurarnos la aparición del color rojo asociado al complejo Mg-NET.

Después de la valoración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , el EDTA reacciona con los complejos Ca-NET y Mg-NET de acuerdo con las siguientes equilibrios:





De tal manera que en el punto final de la valoración el HY^{2-} desplaza al complejo MgNET de color rojo, dejando al indicador en su forma libre HNET que presenta una coloración azul. Como el cambio de coloración se da cuando varía el pMg , construimos la curva de valoración $\text{pMg} = f(\text{volumen del valorante})$, figura 13 y localizamos el pMg de transición del indicador (5).

El porcentaje de precisión del indicador considerando el volumen cuando cambia de rojo a un color intermedio (5) es del 95% (no es una buena precisión), pero el viraje del color intermedio a azul puro da una precisión del 99.9% que es muy buena.

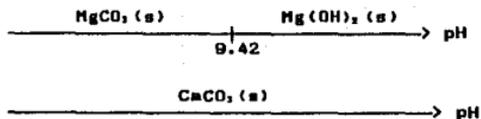
En la segunda parte de la técnica se realiza la valoración con EDTA a $\text{pH} 12.5$. Existen datos de constantes termodinámicas (5,19) que muestran la posibilidad de formación de precipitados como: $\text{CaCO}_3(\text{s})$ y $\text{MgCO}_3(\text{s})$, lo cual es factible que ocurra dada la alcalinidad del agua expresada en términos de la concentración de carbonatos totales presentes. Las figuras 14 y 15 muestran los equilibrios de interconversión de los diferentes sólidos, graficados en el plano $\text{pCO}_2 = f(\text{pH})$ de donde, si consideramos que la alcalinidad es igual a la dureza:

$$[\text{CO}_3] = [\text{Ca}] + [\text{Mg}] = 10^{-2.7} + 10^{-3.01} = 10^{-2.52}$$

y el

$$\text{pCO}_2 = 2.52$$

podemos proponer los siguientes diagramas de existencia-predominio lineales:



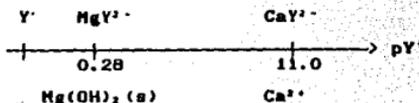
y el estudio de la solubilidad, se presenta en las figuras 16 y 17, observándose que a $\text{pH} 12.5$ el Magnesio se encuentra precipitado en forma de hidróxido y que el Calcio, a la alcalinidad del sistema, puede precipitar como carbonato.

No se tienen datos de la cinética de reacción entre Calcio y Carbonatos, pero de observaciones experimentales, se ha visto que si la valoración se completa inmediatamente después de agregar el indicador y el hidróxido de sodio, el carbonato no precipita al Calcio. Es evidente que la formación del Carbonato de Calcio depende del pCO_2 , es decir, de la alcalinidad del agua como puede observarse en la figura 15, por lo que para alcalinidades altas deben eliminarse

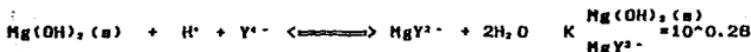
Explicación de las Técnicas 30

los carbonatos o diluir la muestra.

A continuación proponemos la escala de predicción de reacciones con especies predominantes a pH 12.5:

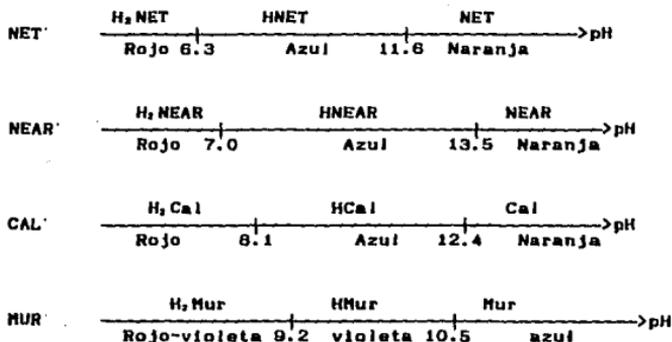


y las reacciones de valoración son:



la segunda reacción es poco cuantitativa, pero además se agrega un indicador de punto final, que vira cuando cambia el pCa, por lo que no hay interferencia por parte del Magnesio.

En esta valoración se sugiere utilizar cualquiera de los siguientes indicadores: Negro de Eriocromo azul R (NEAR), Murexida (Mur), Calmagita (Cal) y Negro de Eriocromo T (NET), cuyos diagramas de zonas de predominio lineales en función del pH son:



para localizar el pCa' de transición de estos indicadores que se resumen en la en la tabla 1, construimos la curva de valoración pCa = f (volumen del valorante), figura 18, de donde se observa lo siguiente:

El porcentaje de precisión del Negro de Eriocromo Azul R cuando el sistema vira de rojo a un color intermedio es muy baja, pero el cambio del color intermedio a azul puro da un porcentaje de precisión del 99.7% que es buena.

La Murexida da un porcentaje de precisión del 99.4 y el cambio de coloración es de rojo a azul, lo que para un indicador visual es importante.

La Calmagita da un porcentaje de precisión del 99.9, pero el inconveniente que tiene es que el viraje se da de rojo a naranja, lo que puede ocasionar que no se note el cambio brusco y por lo tanto el error en la valoración sea mayor.

El Negro de Eriocromo T da una precisión del 99.7%, que es aceptable, pero el viraje es también de rojo a naranja.

De acuerdo a lo anterior pueden utilizarse preferentemente los indicadores: Negro Azul de Eriocromo R y Murexida.

La figura 19 representa la reacción entre Calcio y Negro Azul de Eriocromo R, de donde observamos lo siguiente: la valoración no puede efectuarse a pHs bajos dado que el complejo Calcio-Negro de Eriocromo Azul R es menos estable en esa región, lo que puede traer como consecuencia la no aparición del color rojo asociado a este complejo, pero además el Magnesio puede interferir; también nos ilustra el comportamiento del NEAR como indicador ácido-base y como indicador de Calcio.

Tabla 1: pCa de transición a pH 12.5 para varios indicadores calculados según Ringbom (5).

INDICADOR	pCa _{trans}
NEAR	4.3
NET	5.35
CAL	5.8
MUR	5.0

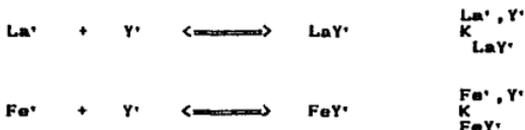
Explicación de las Técnicas 32

Técnica 2.- Valoración de Lantano con EDTA en presencia de Naranja de Xilenol como indicador (ver apéndice 4).

Introducción: este procedimiento se aplica para la estandarización de disoluciones de lantánidos, particularmente para Lantano, que posteriormente se utilizan para construir una curva de adiciones patrón con el fin de determinar el contenido de Lantano en una aleación mediante espectrofotometría. También se sigue para la determinación de Lantánidos en aleaciones, comprendiendo un proceso de extracción con metil isobutil cetona para eliminar elementos interferentes tales como Hierro (III).

A pesar de que sólo hacemos el tratamiento teórico para la estandarización de las disoluciones de Lantano, debido a que no se reportan datos de constantes termodinámicas para la extracción de Hierro (III), analizamos también la influencia de éste, cuyo efecto solo se presenta en el análisis de la aleación.

Las reacciones de valoración que pueden proponerse en el sistema, considerando que el Hierro (III) está presente son:



recordamos que el superíndice τ indica que el sistema se encuentra bajo condición de amortiguamiento. Imponemos el pH en 5.5 con un amortiguador mixto acetato de amonio, dando:

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-1.63}$$

$$[\text{Aco}^-] = 10^{-1.58}$$

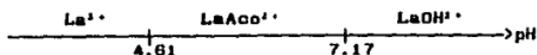
Corregimos las constantes termodinámicas, calculando la fuerza iónica del sistema que es aproximadamente 0.07 y a partir de este valor estimamos los coeficientes de actividad utilizando la ecuación de Davies (20,21).

Con estos datos construimos varios diagramas que consideran los amortiguamientos impuestos.

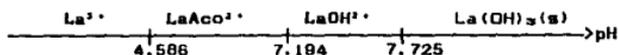
La figura 20 representa el comportamiento en solución del Lantano en términos de la formación de hidroxocomplejos y complejos con Acetato. Se observa cómo cambia la estabilidad del anfolito LaAco^{\pm} , en función del pH, de tal manera que se llega a un punto (pH=7.6, $\text{pAco}^- = 1.7$) donde ya no puede predominar, entonces a pHs superiores a 7.6 y para todo pAco^- , el equilibrio que gana importancia es la disociación global:



De este diagrama , a $pAc = 1.58$, se obtiene el siguiente diagrama de zonas de predominio lineal:



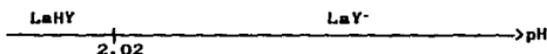
A partir de este diagrama se hizo el estudio de la solubilidad del Hidróxido de Lantano , figura 21 , de donde obtenemos el siguiente diagrama de zonas de predominio lineal:



y la figura 22 representa la influencia del amoniaco sobre el sistema del Lantano , de esta figura , a pH 5.5 la especie predominante es $LaAco^{2+}$.

Para encontrar la especie predominante del EDTA construimos un diagrama de distribución , figura 23 , y para ilustrar la influencia del amoniaco y del acetato , tenemos las figuras 24 y 25 , de donde la especie predominante es H_2Y^{2-} .

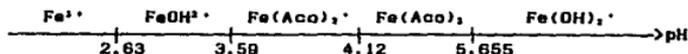
El Complejo Lantano-EDTA presenta equilibrios ácido-base , representándose el comportamiento de sus diferentes especies en el diagrama de distribución , figura 26 , de aquí su diagrama de zonas de predominio lineal es:



y como el pAc y el pNH_4^+ no influyen sobre sus especies , la forma predominante es LaY^- .

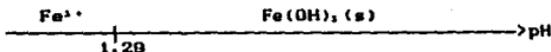
Para encontrar la especie predominante del Hierro (III) , representamos primero las reacciones entre este y el ión acetato , figura 27 , observándose la influencia del pH sobre la estabilidad de los anfólitos $FeAco^{2+}$ y $Fe(Aco)_2^+$ (22).

Así pues , a $pAc = 1.58$ se tiene el siguiente diagrama de zonas de predominio lineal en una dimensión:



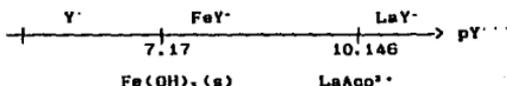
con ayuda de este diagrama , se propone el estudio de la solubilidad del Hidróxido Férrico , figura 28 , de donde para los niveles de concentración de $Fe(III)$ (aproximadamente 10^{-4} M) se tienen las

siguientes especies predominantes:

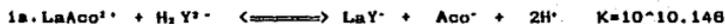


el amoníaco no influye sobre los compuestos del Hierro, ya que no forma complejos, figura 29, así pues, la especie predominante a pH 5.5 es $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$.

En una escala de predicción de reacciones, los pares donador-receptor quedan colocados de la siguiente manera:



las reacciones de valoración son:



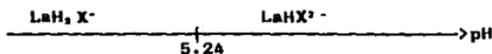
Equilibrio de interferencia:



estas reacciones pueden representarse en el plano $\text{pY} = f(\text{pH})$, figuras 30 y 31.

El punto final de la titulación se detecta con el indicador Naranja de Xilenol (X). Para encontrar la especie predominante de este, se traza la figura 32, de donde la especie predominante es HX^{2-} , ya que los amortiguamientos en amoníaco y acetato no la afectan.

El Lantano forma complejos con el indicador, los cuales presentan equilibrios ácido-base, como se muestra en la figura 33 y bajo condición de amortiguamiento, se tiene el siguiente diagrama de zonas de predominio en una dimensión:

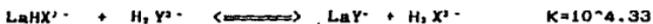


entonces la reacción entre Lantano y Naranja de Xilenol a pH = 5.5, $\text{pAco} = 1.58$ y $\text{pNH}_3 = 1.63$ es la siguiente:



esta reacción está representada en la figura 34, de donde observamos el comportamiento del Naranja de Xilenol como indicador de Lantano e indicador Ácido-base.

La reacción entre el complejo LaHX^{2-} y EDTA, marca el cambio de coloración de rojo a amarillo debido a que este último desplaza al indicador dejándolo en su forma libre H_2X^{2-} . La reacción que representa este proceso es:



Dado que $10^4.33 < 10^7.17 < 10^{10.148}$ indican que el Hierro (III) influye en el volumen de punto de equivalencia del Lantano, ya que el indicador cambia de color cuando el Hierro ya reaccionó con EDTA (si esta última no es cinéticamente lenta).

De las figuras 30, 31 y 34 podemos decir lo siguiente: el complejo Lantano-EDTA se hace menos estable a pHs bajos, a pHs altos puede ocurrir la formación del sólido $\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})$. A pHs superiores a 5.5 e inferiores a 7.7 la reacción entre Lantano y EDTA se hace más cuantitativa, dado que el valor de la constante de reacción aumenta y la reacción entre Hierro y EDTA se hace menos cuantitativa. El inconveniente de aumentar el pH es que no se observaría el cambio de color, ya que el indicador en su forma libre también es rojo.

La figura 35 representa la curva de valoración $\text{pLa} = f(\text{volumen del valorante})$. Para los niveles de cantidad de Hierro (III) presentes, no interfiere en la cuantitatividad de la reacción de valoración de Lantano, debido a que el equilibrio de interferencia no es importante. De aquí que cuando se haga el análisis de la aleación, debe repetirse el proceso de extracción de Hierro (III), para mantenerlo en tales niveles.

El valor de 5.94 en la curva de valoración, corresponde al pLa de transición del indicador, dando un porcentaje de precisión del 99.9 que es muy buena.

Cabe mencionar que en todo el estudio anterior no se consideraron especies polinucleares de Hierro y Lantano que pueden formarse.

Técnica 3: Determinación de Calcio en aleaciones base Magnesio mediante titulación con EDTA (Ver apéndice 4).

Introducción: el método se aplica para determinar Calcio en porcentajes mayores al 5%. Para aleaciones que contienen Calcio por abajo del 5%, generalmente se analizan por espectrofotometría de flama. Si la aleación contiene Hierro y aluminio, estos representan cierta interferencia en el análisis, pero pueden separarse como benzoatos. El Bario y Estroncio también interfieren, pero las aleaciones de Magnesio generalmente no los contienen. En este caso seguiremos la parte "A" del diagrama de flujo de la técnica, dado que no se reportan datos de constantes termodinámicas de los benzoatos de Hierro y Aluminio.

El procedimiento consiste en precipitar cuantitativamente al Calcio en forma de tungstato sin precipitar al Magnesio. Posteriormente se separa el tungstato de Calcio, se redissuelve adicionando Hidróxido de sodio y EDTA en exceso, en seguida se valora el exceso de EDTA con una disolución estándar de Calcio, pudiendo proponer la siguiente reacción generalizada:



donde Ca^{2+} , WO_4^{2-} , CaWO_4 representan a las especies generalizadas bajo condición de amortiguamiento. Se impone el pH en 9.7 con el amortiguador $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Además en la alícuota tomada (ver diagrama de flujo, Apéndice 3) se tienen las siguientes concentraciones de especies:

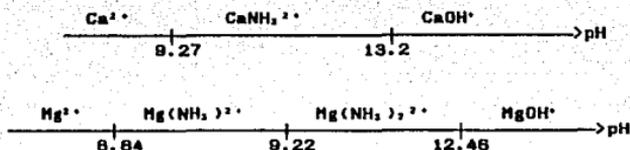
$$\begin{aligned} [\text{Ca}] &= 0.0163 \text{ M} & [\text{NH}_3] &= 2.2843 \text{ M} \\ [\text{Mg}] &= 0.0845 \text{ M} & [\text{WO}_4^{2-}] &= 0.03423 \text{ M} \\ [\text{Cl}] &= 0.2755 \text{ M} & \text{pNH}_3 &= -0.36 & \text{pWO}_4^{2-} &= 1.465 \end{aligned}$$

Cabe mencionar que el Magnesio no precipita en forma de tungstato, pero es necesario que no precipite como hidróxido a las condiciones del análisis, ya que si ocurre esto, la separación no sería cuantitativa.

Para encontrar las especies predominantes que participan en la reacción anterior y para demostrar que el Magnesio no precipita, realizamos varios diagramas que ilustran el comportamiento de estas especies en solución. Estos diagramas se hicieron con datos de constantes termodinámicas corregidas a la fuerza iónica de la disolución que es aproximadamente de 0.7.

La influencia del moniaco sobre Calcio y Magnesio (5) se ilustra en las figuras 36 y 37, de donde se observa como cambia la estabilidad de los anfólitos en función del pH, de tal manera que para ciertos valores de pH ya no pueden predominar. Así pues, a $\text{pNH}_3 = -0.36$ tenemos los siguientes diagramas de zonas de predominio

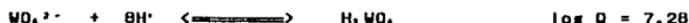
lineales:



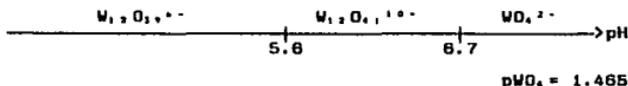
A partir de estos diagramas y sabiendo que los iones cloruro no forman complejos con Calcio y Magnesio (17), realizamos los diagramas $pCl = f(pH)$, figuras 38 y 39, de donde a $pH=9.7$ las especies predominantes son $CaNH_4^{2+}$ y $Mg(NH_3)_2^{2+}$.

Para encontrar las especies predominantes de tungstato, se construyó un diagrama de especies polinucleares (41) $-\log C = f(pH)$ partiendo de las siguientes constantes (8):

Condiciones $T = 50^\circ C$ Medio : 3M LiCl



De esta figura obtenemos el siguiente diagrama de zonas de predominio lineal:



la influencia del amoníaco y cloruros sobre este sistema se observa en la figura 42, de donde a $pH= 9.7$ la especie predominante es WO_4^{2-} .

Por lo tanto, a estas condiciones, la reacción representativa de precipitación es:



la cual puede representarse gráficamente en el plano $pCa-pH$, figura 43.

La figura 44 representa el equilibrio de solubilidad del hidró-

xido de Magnesio.

De éstas dos últimas figuras observamos lo siguiente:

Dadas las condiciones iniciales $[Ca] = 10^{-1.788}$ y $[Mg] = 10^{-1.19}$ a pH 9.7 el Calcio se encuentra precipitado como tungstato, de tal forma que la concentración de Calcio en solución en equilibrio con el sólido es de $10^{-6.45}$. En el caso del Magnesio a pH 9.7 se encuentra soluble en forma de $Mg(NH_4)_2^{2+}$, pero es muy importante el control de pH, porque si puede precipitar en forma de hidróxido.

De acuerdo a lo anterior, cuando se efectúa el proceso de separación, en la fase sólida se encuentra el Calcio y en la líquida el Magnesio. El lavado del sólido tiene que hacerse con una solución amoniacal para mantener el pNH_4 y el pH, ya que como se observa en la figura $pCa = f(pH)$, puede destruirse el sólido por el efecto del pH.

El tungstato de Calcio separado, se redissuelve posteriormente en presencia de hidróxido de sodio y un exceso de EDTA. Las condiciones experimentales en esta etapa son:

$$pH = 13.9$$

$$[Y] = 0.0133 \text{ M}$$

$$[Y]_{\text{ex}} = 0.0133 - [Ca] = 10^{-2.45}$$

$$\text{fuerza iónica} = 0.9$$

La redisolución del sólido se muestra haciendo un estudio de su solubilidad. Las ecuaciones para evaluar esta propiedad no son simples, son las siguientes:

$$f(s) = s^{11} - s^{11} K \frac{CaWO_4(s)}{WO_4} (\alpha_{Ca(OH)} + K \frac{Y}{CaY} \frac{\alpha_{CaY(OH)} [Y]}{\alpha_{Y(OH)}}) \alpha_{WO_4(H)}$$

$$-8s^8 = K \frac{8CaWO_4(s)}{W_8O_{24}(OH)^{2-}} (\alpha_{Ca(OH)} + K \frac{Y}{CaY} \frac{\alpha_{CaY(OH)} [Y]}{\alpha_{Y(OH)}}) [H^+]^8$$

$$-12 K \frac{6CaWO_4(s)}{W_{12}O_{36}^{10-}} [H^+]^{12} (\alpha_{Ca(OH)} + K \frac{Y}{CaY} \frac{\alpha_{CaY(OH)} [Y]}{\alpha_{Y(OH)}})^{12} \alpha_{W_{12}O_{36}^{10-}(H)}$$

....Ecuación 1.

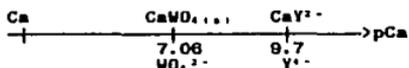
Resolviendo la ecuación 1 en términos del pH y para $pY = 2.45$ obtenemos los puntos representados en la figura 45. Entonces a pH 13.9 la solubilidad del tungstato es $10^{-0.095}$ y como la concentración total de Calcio es 10^{-2} , observamos que se encuentra soluble

en forma del complejo Edetato de Calcio.

El equilibrio representativo de solubilidad es :



El EDTA en exceso (que no reacciona con Calcio) se valora con una solución estándar de Calcio. Es evidente que el Calcio agregado puede reaccionar con el EDTA y con el tungstato presentes. Colocando estos pares donador-receptor en una escala de predicción de reacciones tenemos:



y la reacción de valoración que nos interesa, para determinar indirectamente Calcio es:



Para saber si el tungstato interfiere sobre esta reacción, trazamos la línea de solubilidad del tungstato de Calcio e hidróxido de Calcio para un volumen de valorante agregado igual a 15 ml, (superior al volumen del punto de equivalencia, VPE=10.8) figura 46, observándose que para este volumen el valorante precipita como tungstato, debido a que :

$$[\text{Ca}] = 10^{-2.994} > s = 10^{-3.56}$$

Haciendo un cálculo puntual para un volumen de valorante igual a 12 ml, nos damos cuenta que no precipita el Calcio ya que:

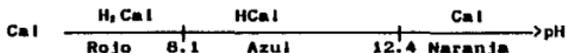
$$[\text{Ca}] = 10^{-3.5} < s = 10^{-3.25}$$

por lo tanto el tungstato no interfiere sobre esta reacción.

Por otra parte, para detectar el punto final de la titulación, se adiciona un indicador colorido que cambia con el pCa del sistema.

La figura 47 representa la curva de valoración pCa = f(volumen del valorante).

Las líneas trazadas sobre esta corresponden a los pCa de transición de los indicadores: Calmagita (CaL), Murexida (Mur), Negro de Eriocromo T (NET), que tienen los siguientes diagramas de zonas de predominio en una dimensión en función del pH :





Estos indicadores forman complejos de color rojo con Calcio. En este caso elegimos a la Murexida como indicador, dado que el cambio de coloración es muy brusco de azul a rojo, lo cual es muy importante para una detección visual. Además nos da una precisión del 99.78%. Los otros indicadores viran de rojo a naranja.

La figura 48 representa la reacción entre Calcio y Murexida. De aquí observamos que para la concentración inicial de Calcio (libre), no se forma el complejo Ca-Mur y el sistema toma una coloración azul debida al indicador en su forma libre. A medida que disminuya el pCa, existe mayor probabilidad de que se forme el complejo Ca-Mur de tal manera que a valores de pCa inferiores a 4.46, aparece el color rojo asociado a dicho complejo, detectándose así el punto de equivalencia.

El contenido de Calcio en la aleación se calcula por diferencia entre la concentración del EDTA total agregado y el exceso valorado con la disolución estándar de Calcio.

Nota: como el valorante se preparó en ácido clorhídrico, ocurre una modificación del pH en el transcurso de la titulación, de tal manera que para $V_e = 12$ ml el pH es 13.73.

Técnica 4: Determinación de Cromo en ladrillos de Cromo y escoria de Cromo utilizando EDTA.

Introducción: el Cromo reacciona sólo muy lentamente con EDTA a temperatura ambiente y en medio ácido (pH de 2 a 4), sin embargo después de hervir la solución (10 min) se forma un complejo color violeta intenso que es visible para una concentración de Cromo de 1 mg/lit y presenta un máximo de absorción a 550 nm como se observa en la siguiente figura:

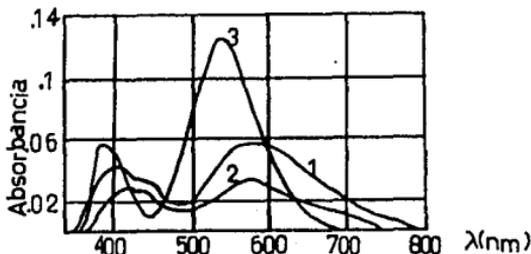


Figura: Curvas de absorbancia de sales de Cromo y complejos de Cromo-EDTA contra agua.

Curva 1: Complejo Cr(III) , pH 11.1 (25 ml de solución de sulfato de Cromo (III) con 0.786 mg de Cromo/25ml mezclado con 5ml de solución de sal disódica de EDTA (13.3 g/lit) hervida por 3 min., enfriar y ajustar el volumen a 25ml con agua y usando una solución de NaOH diluida para obtener un pH de 11.1.

Curva 2: sulfato de Cromo(III), solución acuosa, 0.786 mgCr/25ml.

Curva 3: Complejo Cr(III)-EDTA , pH 2 (preparada como la solución de la curva 2, pero sin adición de NaOH).

Celdas de 1cm.

El procedimiento consiste en determinar Cromo, complejándolo con EDTA y midiendo su absorbancia. El Hierro y Aluminio interfieren en la determinación, por lo que son separados por precipitación con 8-quinolina (oxina), complejando al Cromo con EDTA. Posteriormente se extrae el exceso de precipitante con tetracloruro de carbono y se mide la absorbancia del complejo Cr-EDTA. El contenido de Cromo se lee de una curva de calibración.

Siguiendo el procedimiento, después de la fusión alcalina, se disuelve la muestra en ácido clorhídrico, teniéndose las siguientes condiciones:

$$[H^+] = [Cl^-] = 3.39 \text{ M}$$

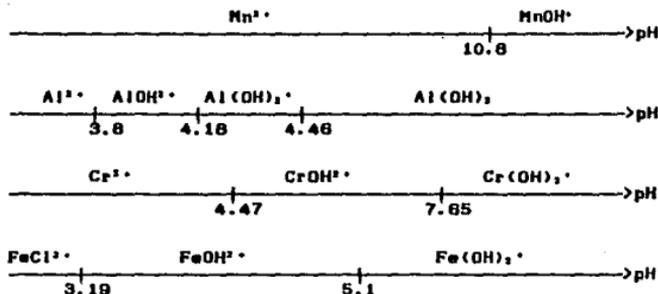
$$[Cr] = 0.0481 \text{ M}$$

fuerza

iónica=2.53

Para ilustrar la influencia de los cloruros y el pH sobre los cationes Cromo(III), Manganeso(II), Aluminio(III) y Hierro(III) presentes en la muestra, construimos varios diagramas, figuras 48, 49, 50 y 51, a partir de las constantes termodinámicas reportadas (17). Dichas constantes no se corrigieron debido a que no se tienen correlaciones para el cálculo de coeficientes de actividad a fuerza iónica tan alta.

Entonces a $pCl=0.22$, que es el valor que nos sirve para estudiar la influencia de las especies cuya concentración se impone posteriormente, tenemos los siguientes diagramas de zonas de predominio:



Posteriormente se adiciona EDTA en exceso, se alcaliniza la disolución con amoníaco y se agrega oxina en exceso. En esta etapa tenemos las siguientes condiciones:

$$[NH_4^+] = 0.735 \text{ M}$$

$$[NH_3] = 0.08067 \text{ M}$$

$$pNH_3 = 0.1$$

$$[Ac^-] = 0.1357 \text{ M}$$

$$[Cr] = 0.012 \text{ M}$$

$$pH = 8.27, pCl = 0.22$$

$$\text{fuerza iónica} = 0.7$$

Para ilustrar el comportamiento de los cationes con EDTA trazamos varios diagramas con datos de constantes termodinámicas corregidas a fuerza iónica 0.7, Figuras 52, 53, 54 y 55. A pesar de que se

reportan datos termodinámicos para la formación de complejos Manganeso-EDTA, no se considera su formación debido a que el análisis se efectúa a temperatura aproximada de 100 °C y estos complejos se destruyen con la temperatura, ya que su DH de formación es negativo.

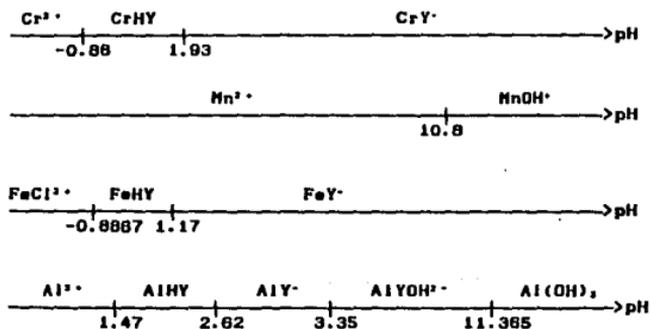
El DH de formación de los complejos Cr-EDTA y Al-EDTA es positivo, por lo que se favorece su formación con el aumento de temperatura (18).

En el caso del Hierro(III)-EDTA no reportan su DH de formación, pero suponemos que sí se forma.

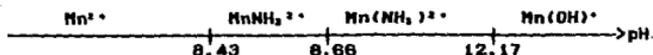
De dichas figuras, podemos ver que el complejo Cromo(III)-EDTA es el más estable a las condiciones de análisis. Así pues a pH 8.27 las reacciones entre EDTA y los cationes son:



Ahora, suponiendo que la concentración de EDTA libre es 10^{-2} , trazamos varios diagramas de zonas de predominio lineales en función del pH:

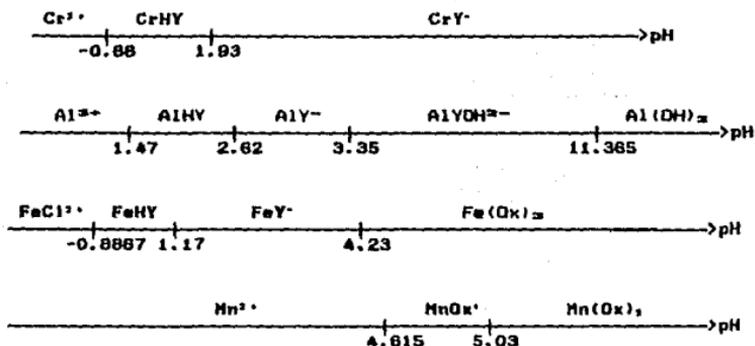


Ayudándonos de estos diagramas estudiamos la influencia del amoníaco sobre los cationes, trazando las figuras 56 y 57. Y para la condición de $pNH_4^+ = 0.1$, el amoníaco solo influye sobre el Manganeso, de tal manera que su diagrama de zonas de predominio en una dimensión es:



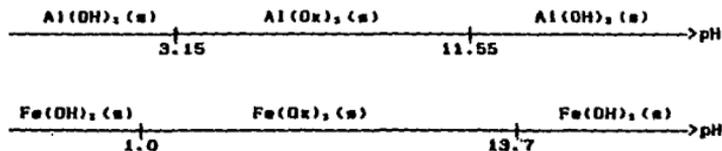
Los diagramas lineales de Cromo(III), Fe(III) y Al(III) son similares a los anteriores.

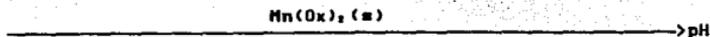
Con ayuda de los cuatro diagramas lineales anteriores, procedemos a estudiar los equilibrios de disociación de los complejos metal-oxina (24, 25 y 26), figuras 58, 59 y 60. De donde, si consideramos que la concentración de oxina al equilibrio es $10^{-1}M$, tenemos los siguientes diagramas lineales:



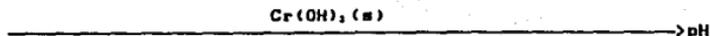
y como también se impone un $pAco=0.87$ al sistema, procedemos a considerar la influencia de esta especie sobre los cationes, figuras 61 y 62. De aquí observamos que los complejos $Fe-Aco$, pueden formarse sólo en condiciones muy específicas (figura 61), por lo que al $pAco$ impuesto no hay influencia sobre las diferentes especies.

Las reacciones de interconversión de sólidos oxinatos-hidróxidos se presentan en las figuras 63,64,65 y 66, de donde para la concentración de oxina de $10^{-1}M$ podemos proponer los siguientes diagramas en una dimensión:





y como el Cromo no precipita como oxinato, su diagrama lineal en función del pH es:



El estudio de la solubilidad de los hidróxidos y oxinatos (5, 19, 25) en términos del pH se presenta en las figuras 67, 68, 69 y 70.

De estos diagramas podemos decir lo siguiente:

El Cromo es muy soluble a pH 8.27, la especie predominante es CrY^- cuya concentración es aproximadamente 10^{-2} .

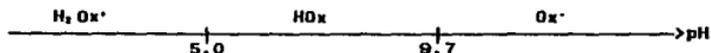
Bajo estas condiciones la concentración de hierro (III) en solución en equilibrio con el sólido es $10^{-6.5M} = [Fe(Ox)_3]$. La precisión de la separación dependerá de las condiciones iniciales de concentración de este, si se encuentra aproximadamente 10^{-2M} , la precisión será mayor del 99.9%.

El Manganeso puede precipitar, dando una concentración de equilibrio de $10^{-13.2} = [Mn(Ox)_2]$ lo cual indica que a las condiciones de análisis, se encuentra casi totalmente en la fase sólida. En la técnica sólo indican que precipitan Aluminio y Hierro.

De la figura 70 observamos que el Aluminio precipita como oxinato de tal forma que su concentración en solución en equilibrio con el sólido es 10^{-7} , siendo la especie predominante $AlY(OH)^{2-}$.

Entonces al llevar a cabo la filtración, en solución tenemos al Cromo aproximadamente 10^{-2} y trazas de los otros cationes y en la fase sólida tendremos al Hierro, Aluminio, Manganeso y trazas de Cromo.

Después del proceso de separación, se ajusta el pH a 8 en el filtrado, se diluye y se efectúa la eliminación del precipitante (oxina) por extracción con tetracloruro de carbono. El diagrama de zonas de predominio lineal de la oxina es el siguiente:



y la figura 71 muestra el proceso de reparto de la Oxina entre tetracloruro de Carbono y agua ($\log D_{ox} = f(pH)$) observándose que a pH 8 la especie predominante es HOx y el coeficiente de reparto tiene un valor máximo ($10^{2.1}$), lo que indica que HOx se encuentra preferentemente en fase orgánica, eliminándose así de la fase acuosa.

Al ajustar a 3.5 el pH de la solución, el complejo Cr-EDTA es estable (ver figura S2), teniéndose el equilibrio:

Explicación de las Técnicas 46



Determinándose así el Cromo, como complejo con EDTA mediante espectrofotometría a 550 nm.

El contenido de Cromo se lee de una curva de calibración.

APENDICES

I. DIAGRAMAS

Referencias para Diagramas: (27,28,29)

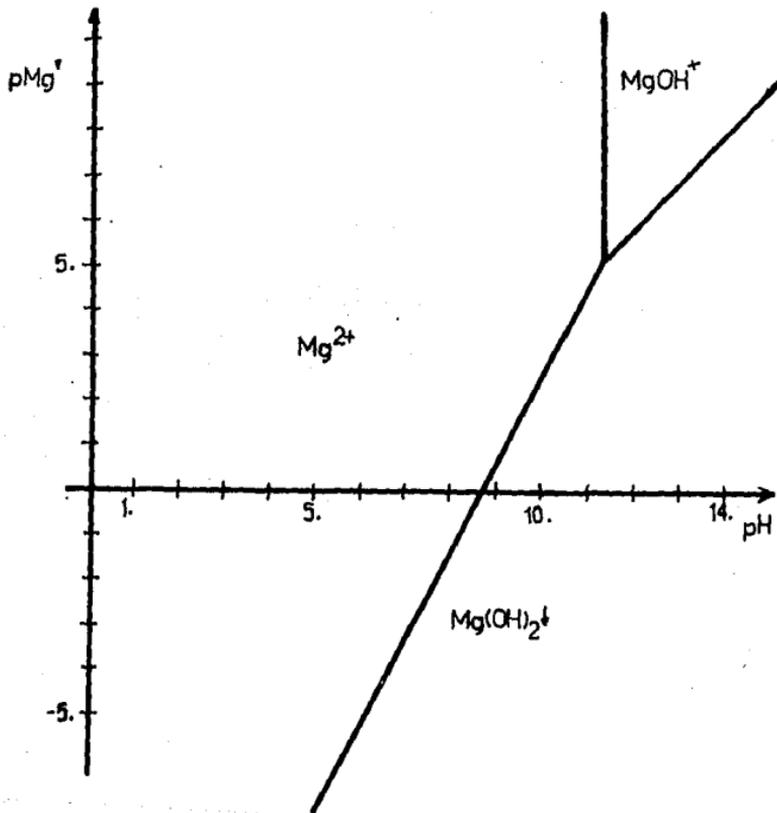
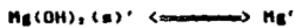


Figura 1: Diagrama de Existencia-Predominio $pMg' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disolución



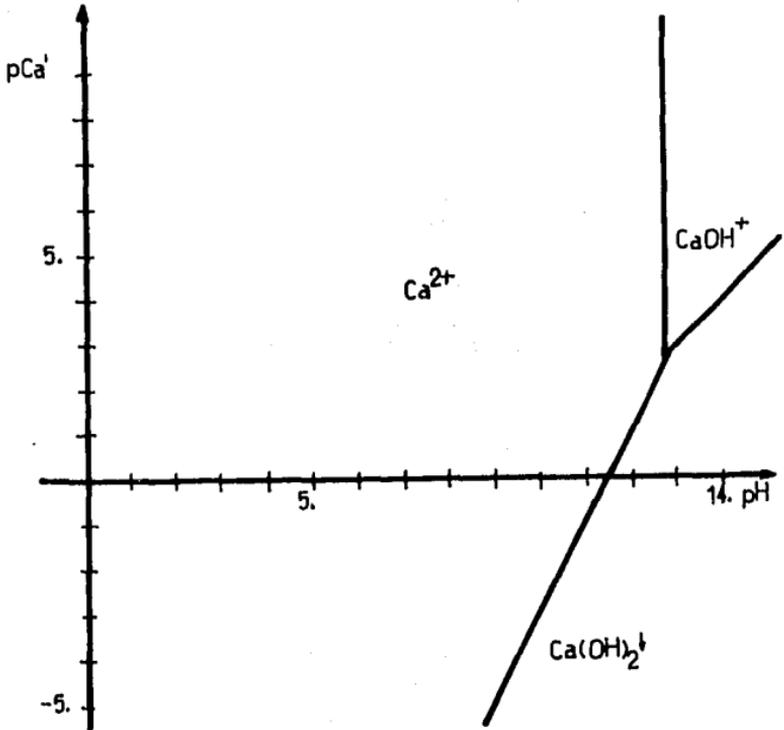
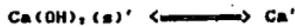


Figura 2: Diagrama de Existencia-Predominio $pCa' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disolución.



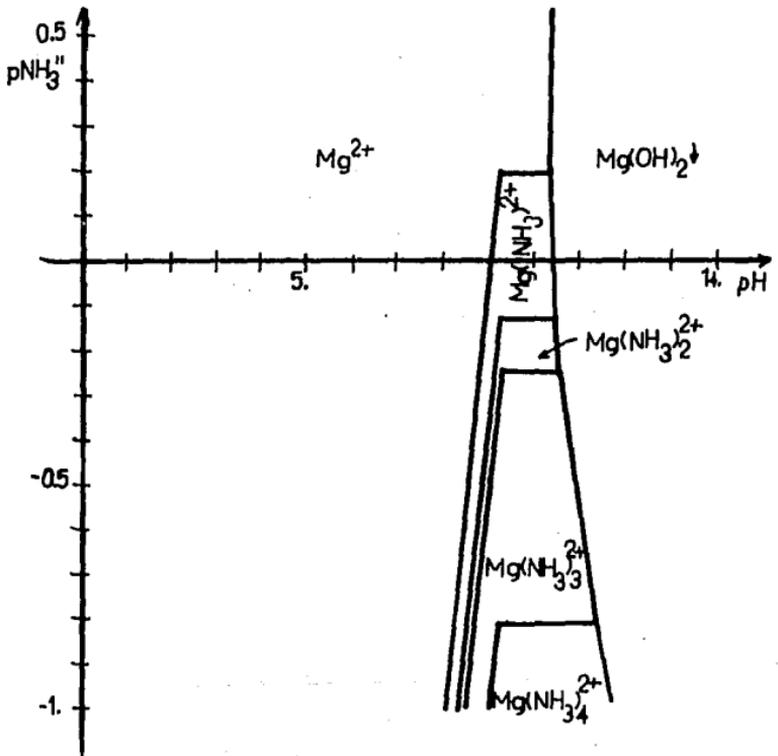


Figura 3: Diagrama $pNH_3'' = f (pH)$ para las siguientes especies generalizadas.



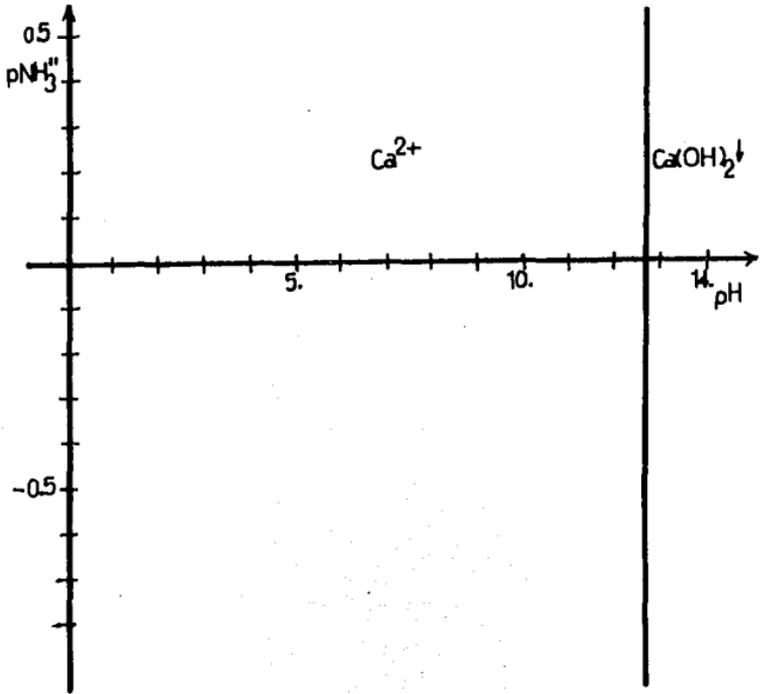


Figura 4: Diagrama $pNH_3'' = f(pH)$ para las especies Calcio- NH_3

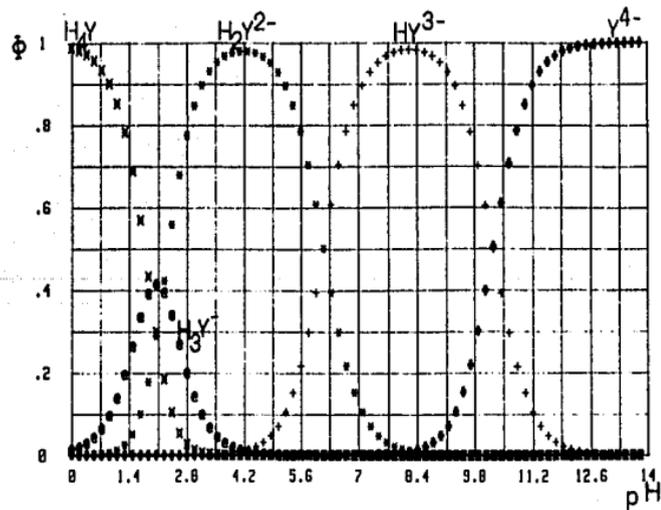


Figura 5: Diagrama de distribución de las especies del EDTA en función del pH.

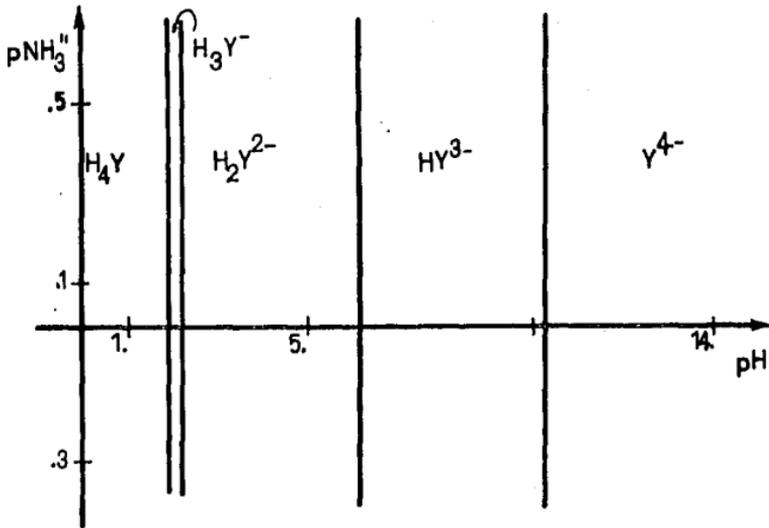


Figura 6: Diagrama $pNH_3 = f(pH)$ para las especies EDTA- NH_3

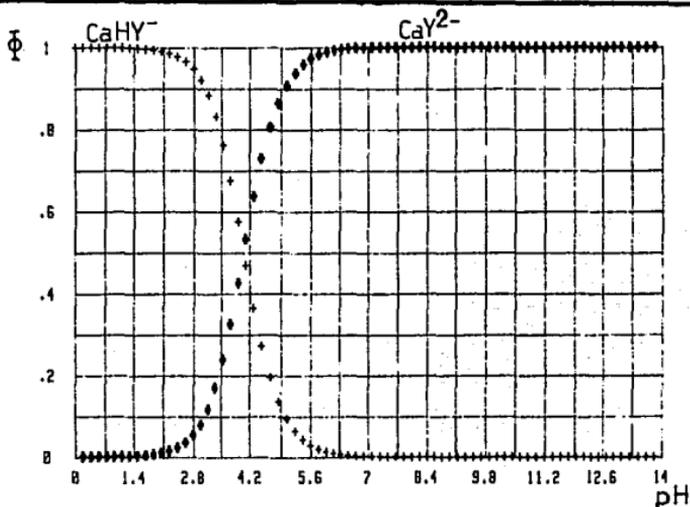


Figura 7:

- a). Diagrama de distribución de los complejos Ca-EDTA en función del pH.
- b). Diagrama $\text{pNH}_2'' = f(\text{pH})$ para los complejos Ca-EDTA.

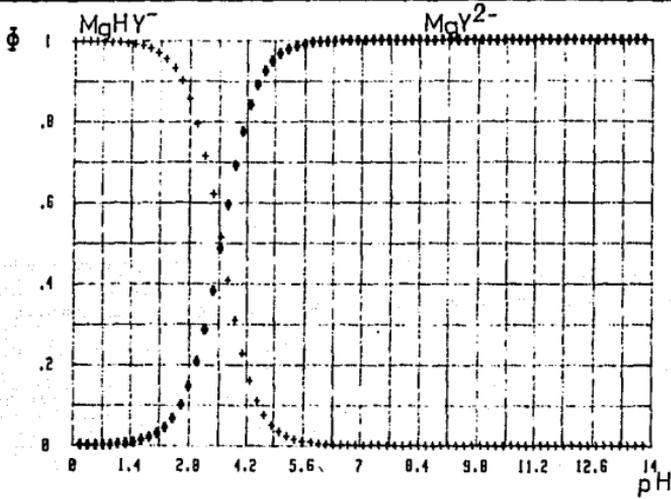


Figura 8:

- a). Diagrama de distribución de los complejos Mg-EDTA en función del pH.
- b). Diagrama $\text{pNH}_3'' = f(\text{pH})$ para los complejos Mg-EDTA.

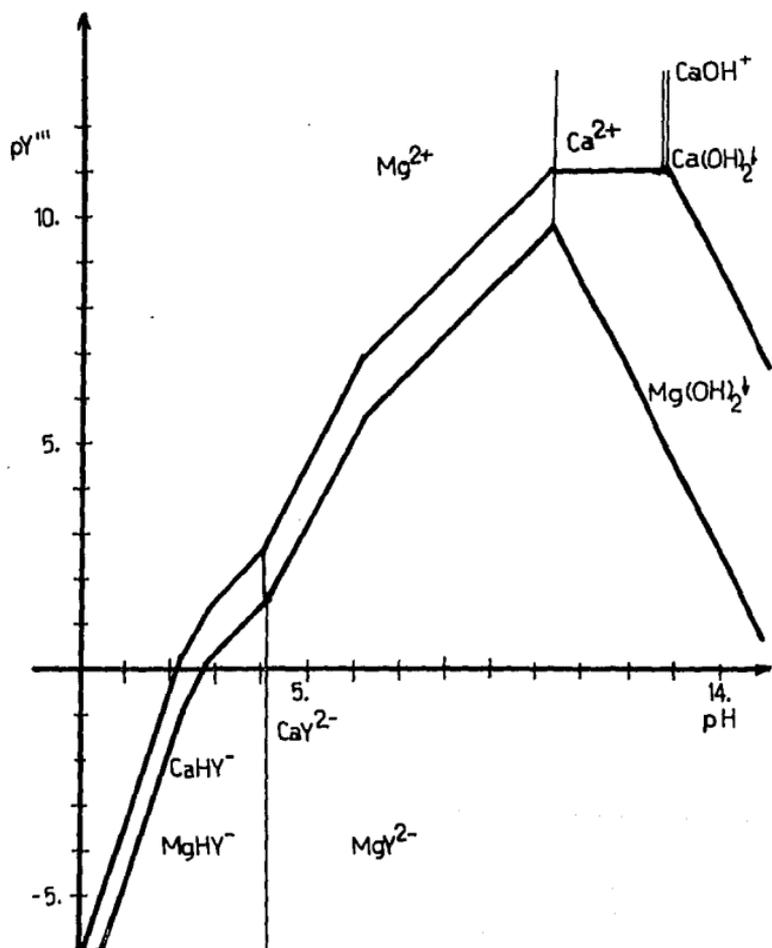
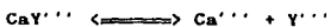
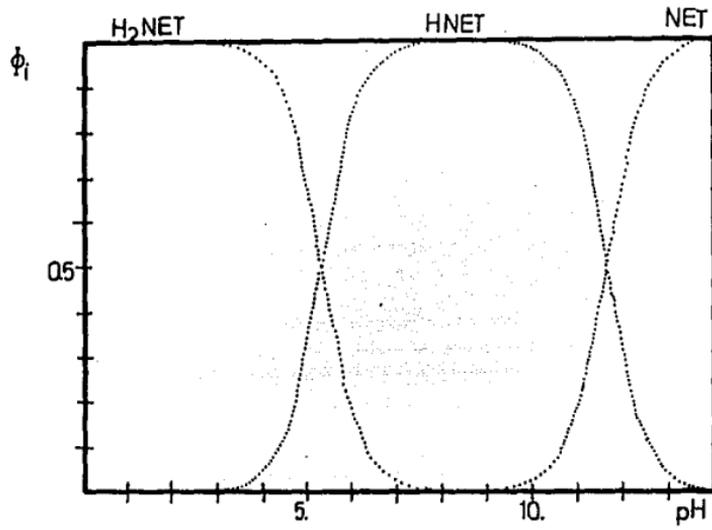


Figura 9: Diagramas $pY''' = f(pH)$ para los equilibrios:





(a)



(b)

Figura 10:
 a). Diagrama de distribución de las especies del Negro de Eriocromo T (NET) en función del pH.
 b). Diagrama de zonas de predominio lineal de las especies del NET en función del pH.

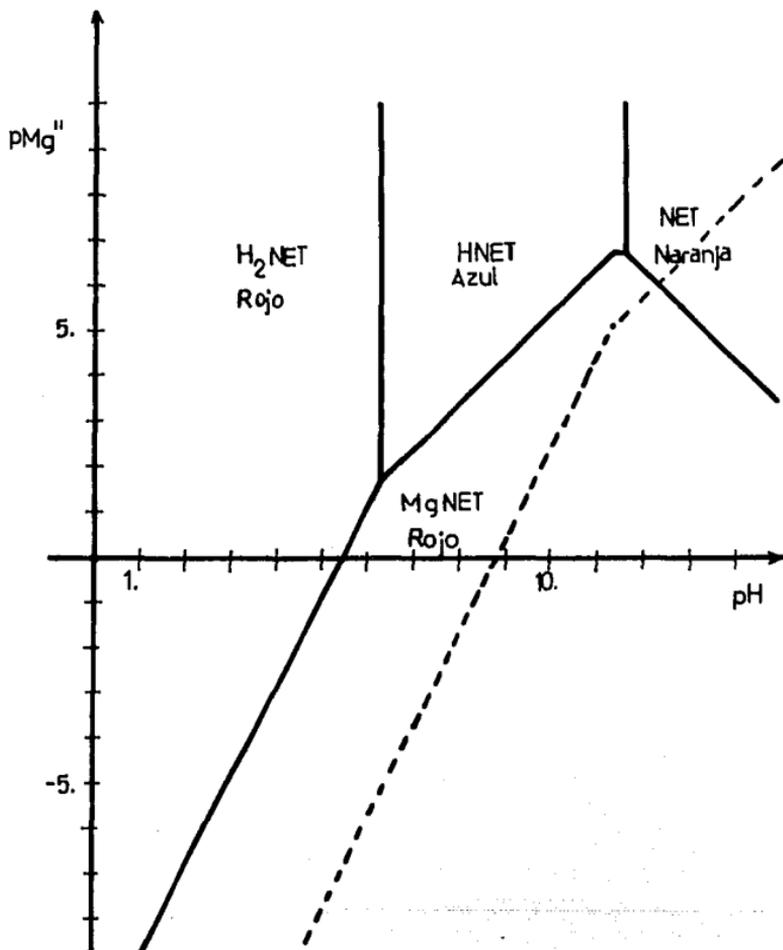


Figura 11: — Diagrama $pMg'' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:
 $MgNET'' \rightleftharpoons Mg'' + NET''$
 --- Línea de Saturación para el equilibrio:
 $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg''$

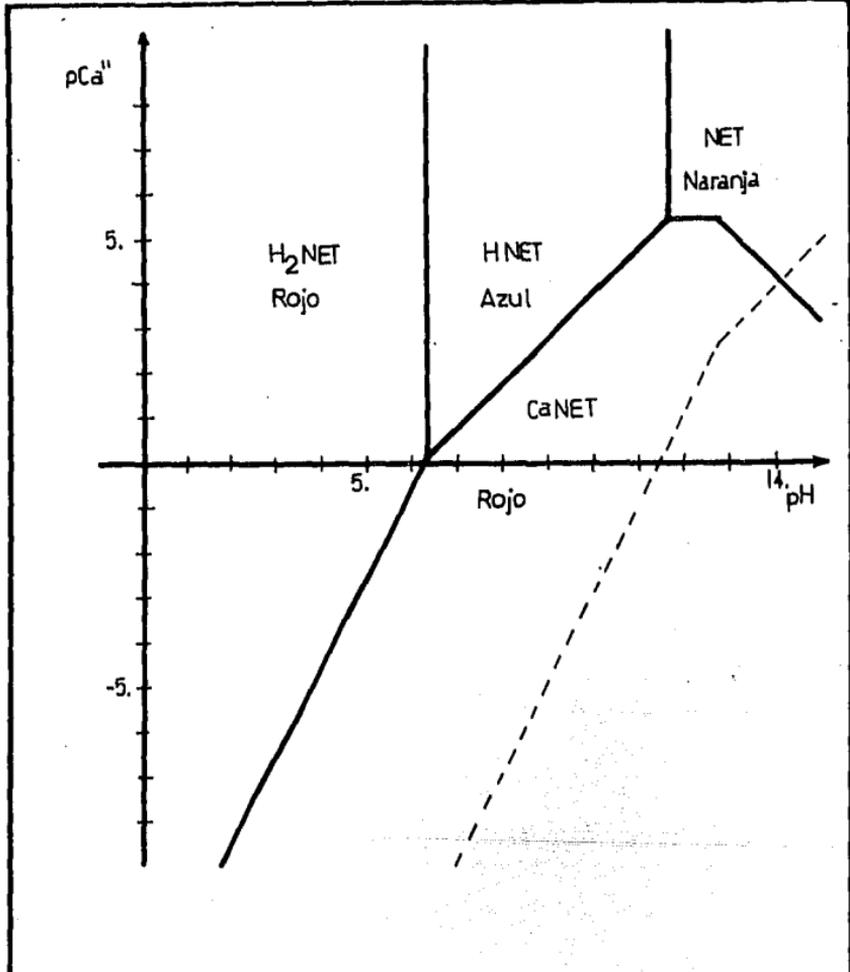


Figura 12: — Diagrama $pCa'' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:
 $CaNET'' \rightleftharpoons Ca'' + NET''$
 --- Línea de Saturación para el equilibrio:
 $Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca''$

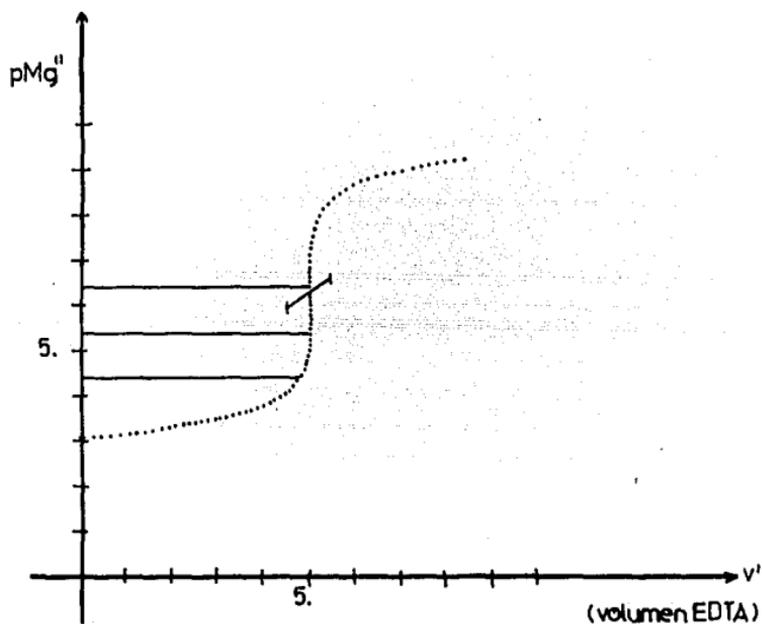


Figura 13: Curva de Valoración del Magnesio por EDTA a pH 10.

v' = volumen de EDTA agregado - volumen de EDTA agregado para alcanzar el primer punto de equivalencia.

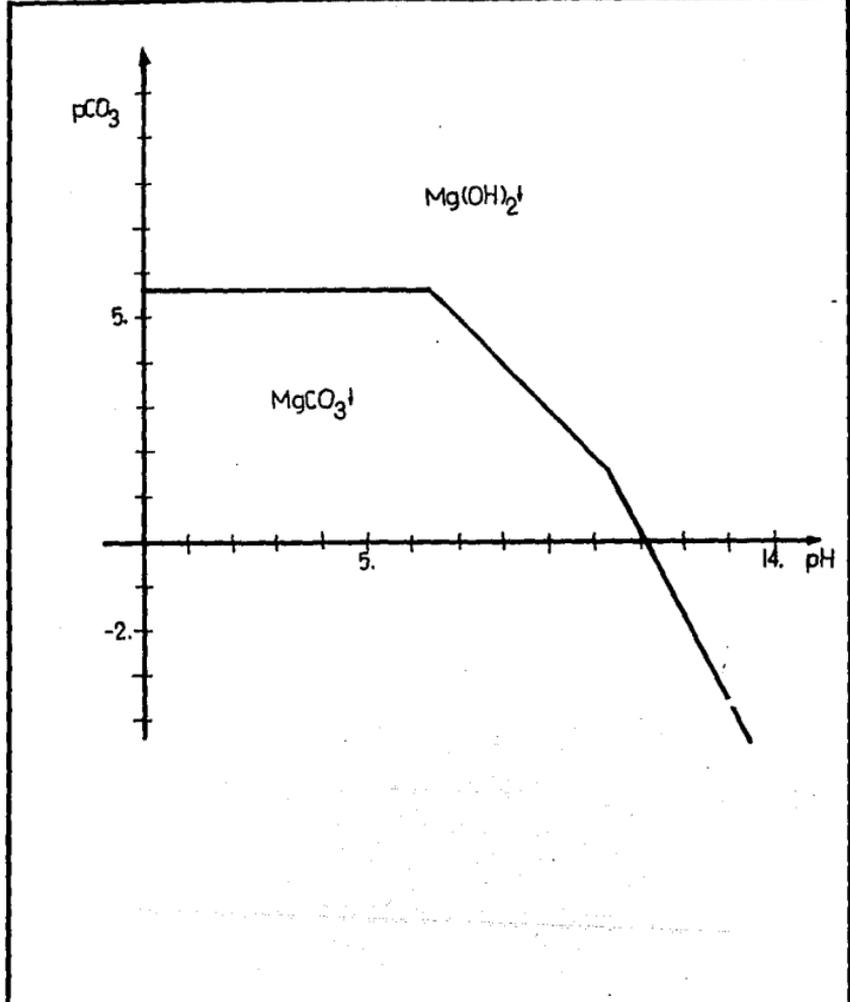


Figura 14: Diagrama pCO_2 vs pH para la interconversión de los sólidos Carbonato de Magnesio ($MgCO_3(s)$) e Hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2(s)$).

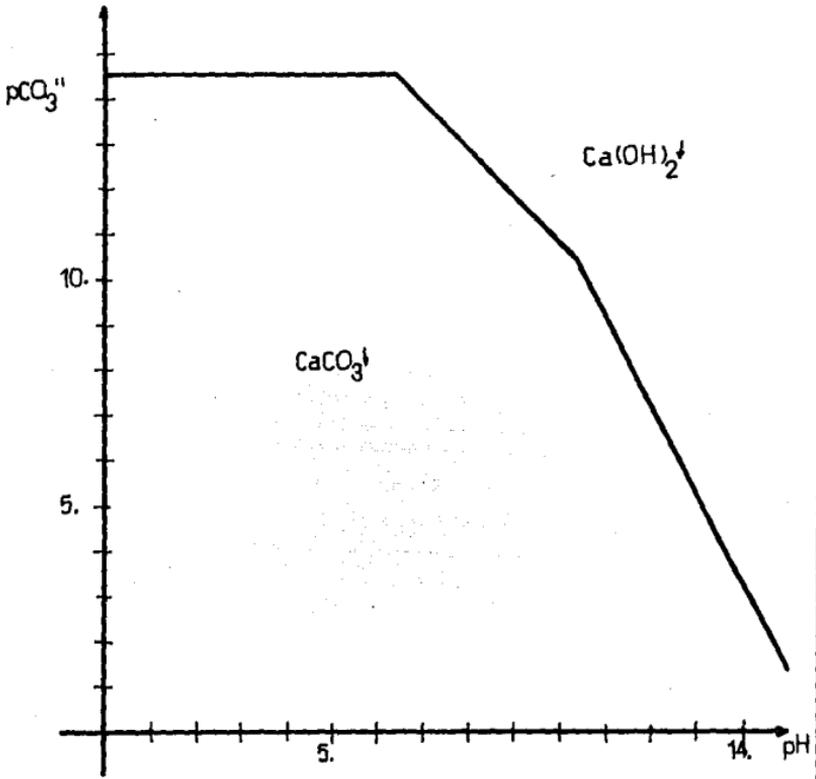


Figura 15: Diagrama pCO_2 = f(pH) para la interconversión de los sólidos Carbonato de Calcio ($CaCO_3(s)$) e Hidróxido de Calcio ($Ca(OH)_2(s)$).

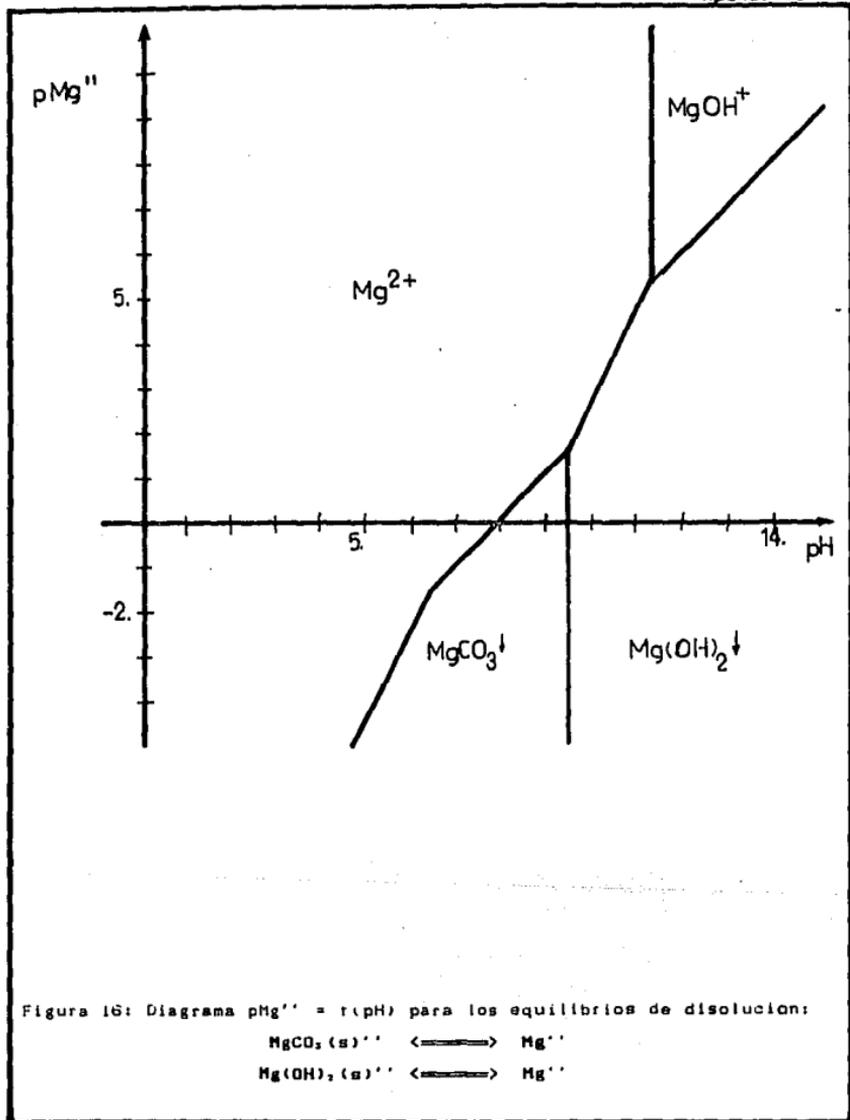
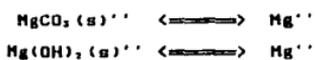


Figura 16: Diagrama $pMg'' = f(pH)$ para los equilibrios de disolución:



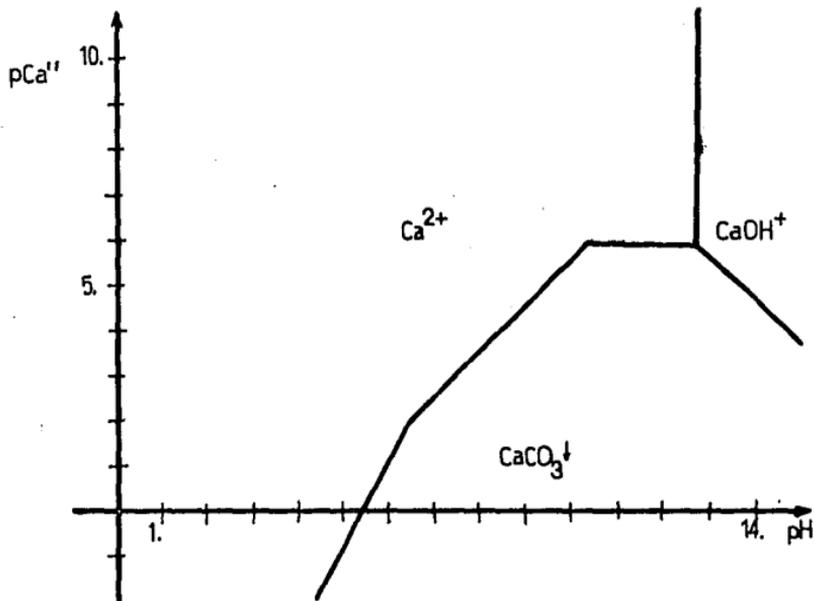


Figura 17: Diagrama $pCa'' = f(pH)$ para los equilibrios de disolución $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}$

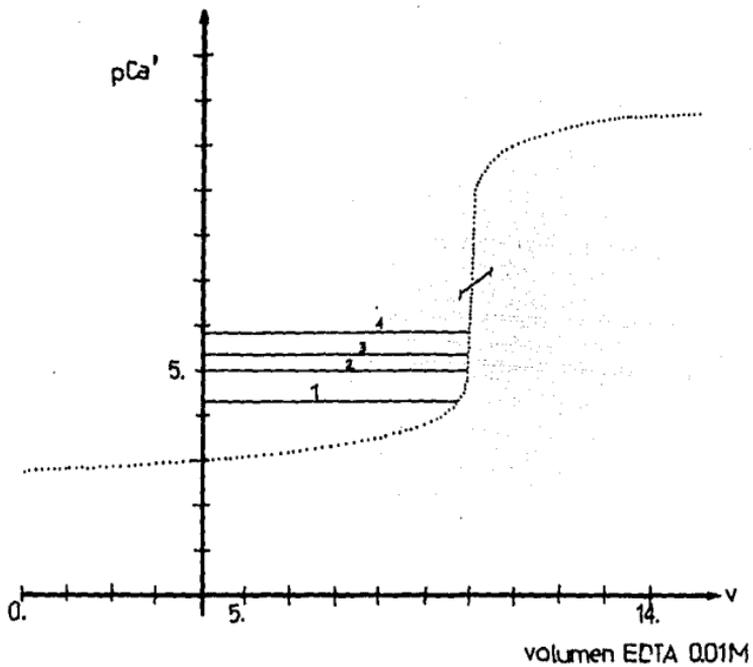


Figura 18: Curva de valoración de Calcio por EDTA a pH 12.5 pCa,.... de los indicadores:

1. Negro Azul de Eriocromo R
2. Murexida
3. Negro de Eriocromo T
4. Calmagita

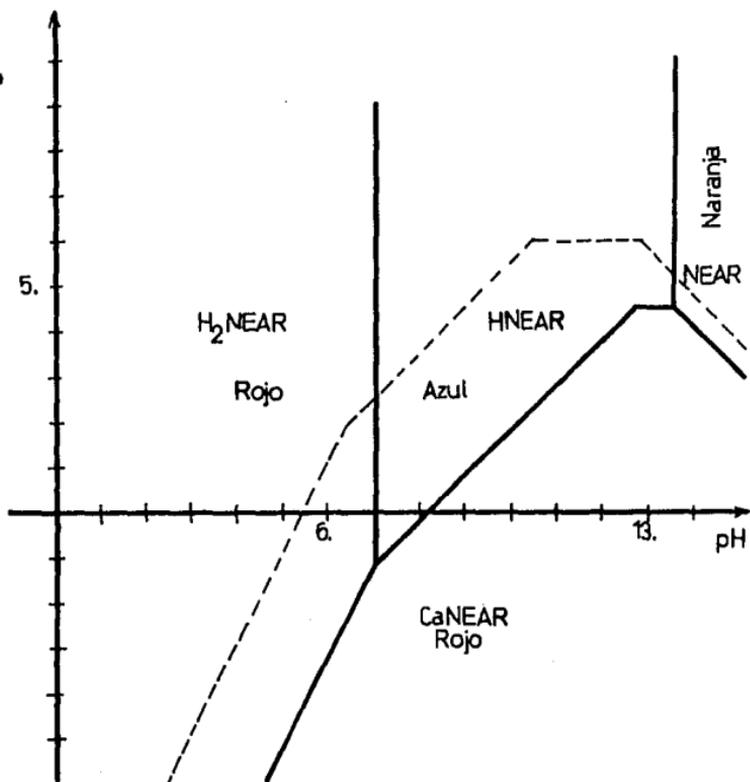


Figura 19: — Diagrama $pCa'' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación



--- Línea de Saturación para el equilibrio de disolución:



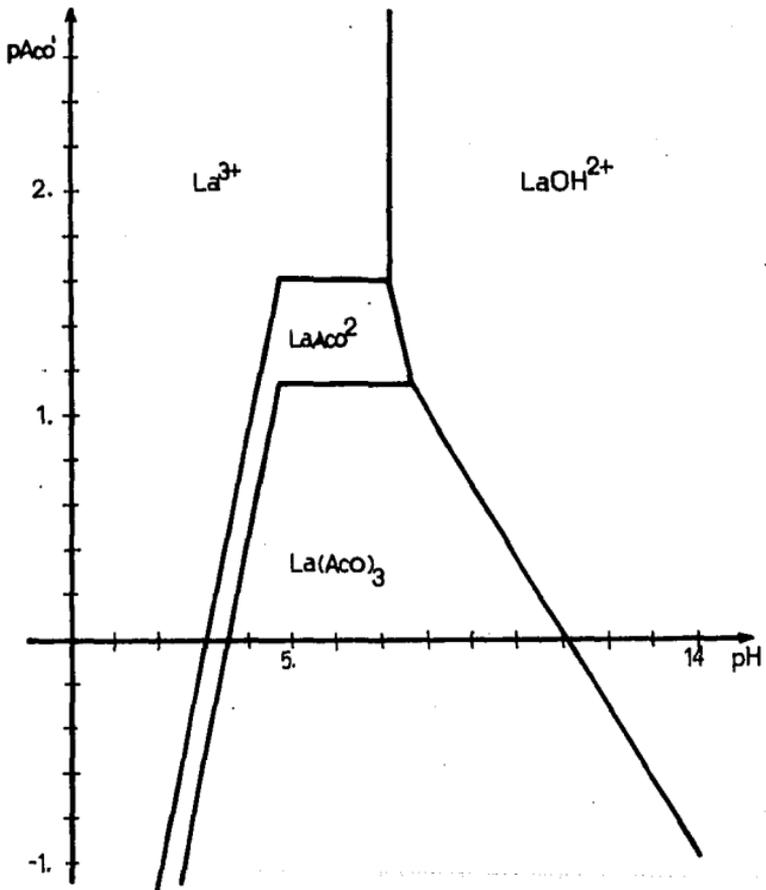


Figura 20: Diagrama $pAco' = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $La(Aco)_3$ / $LaAco^2$ / La^3+ / Aco'

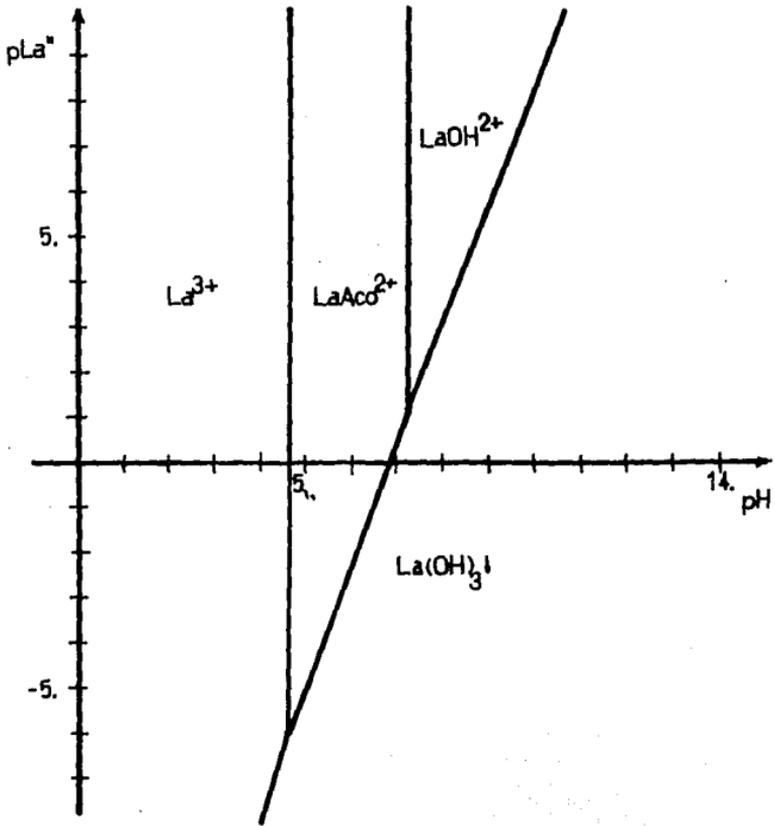


Figura 21: Diagrama de Existencia-Predominio para el equilibrio generalizado de disolución:



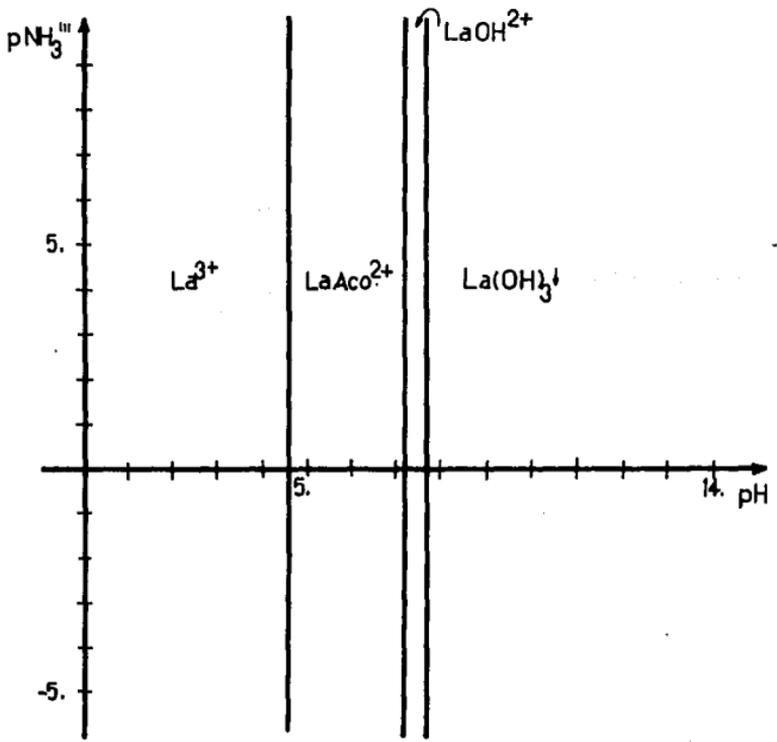


Figura 22: Diagrama $pNH_3''' = f(pH)$ para las especies del Lantano.

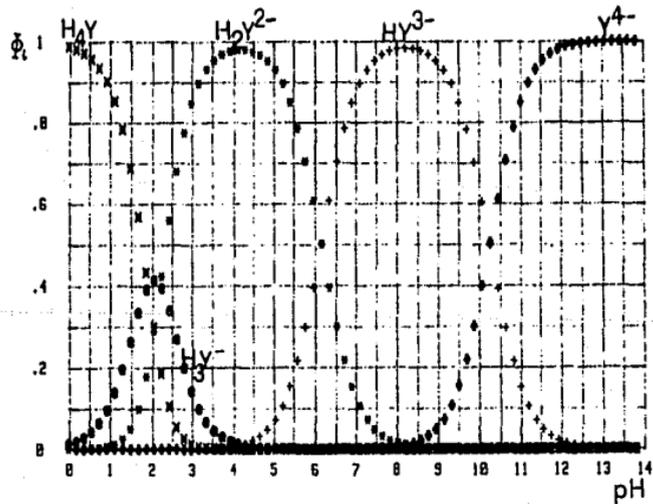


Figura 23: Diagrama de distribución para las especies del EDTA en función del pH.

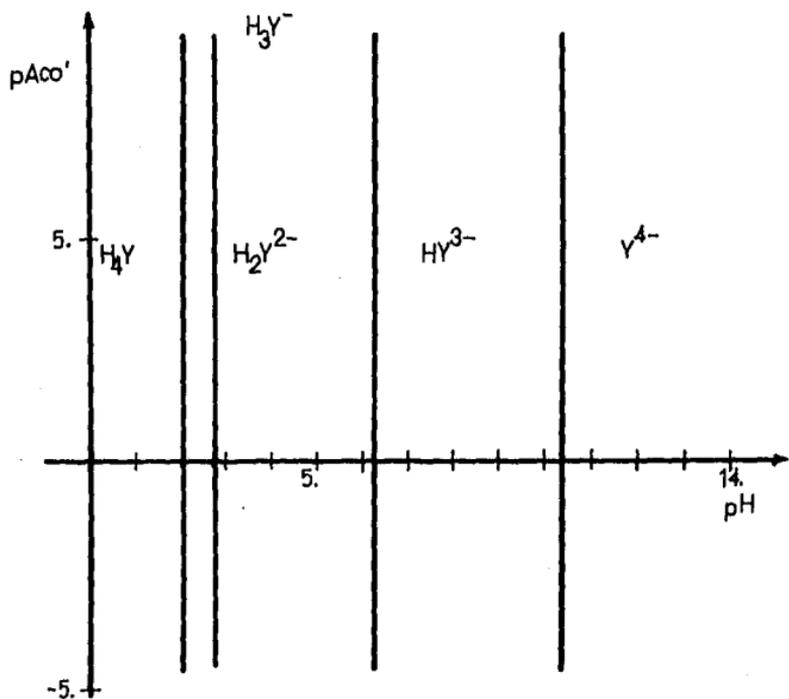


Figura 24: Diagrama de zonas de predominio $pAco' = f(pH)$ para las especies del EDTA.

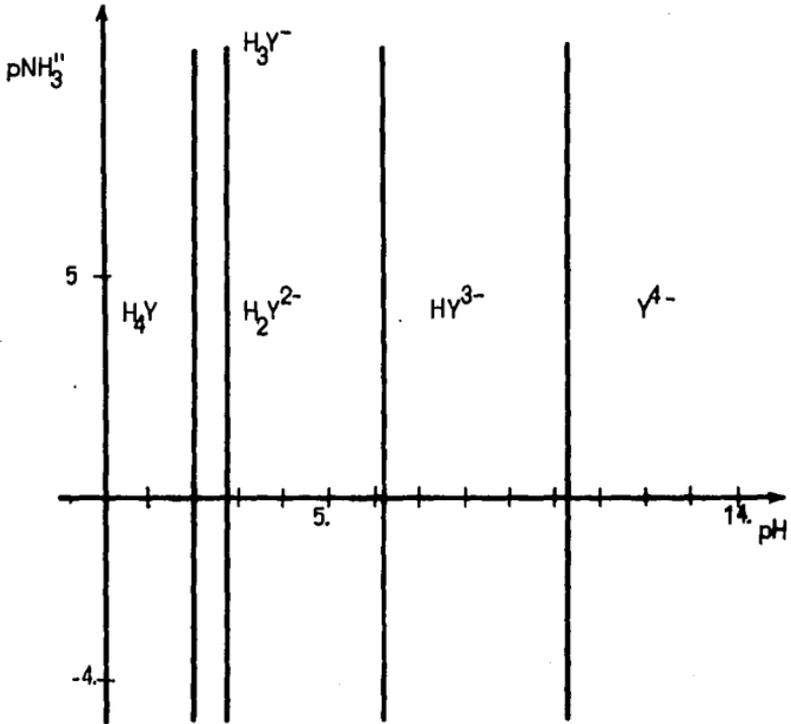


Figura 25: Diagrama de zonas de predominio $pNH_3'' = f(pH)$ para las especies del EDTA.

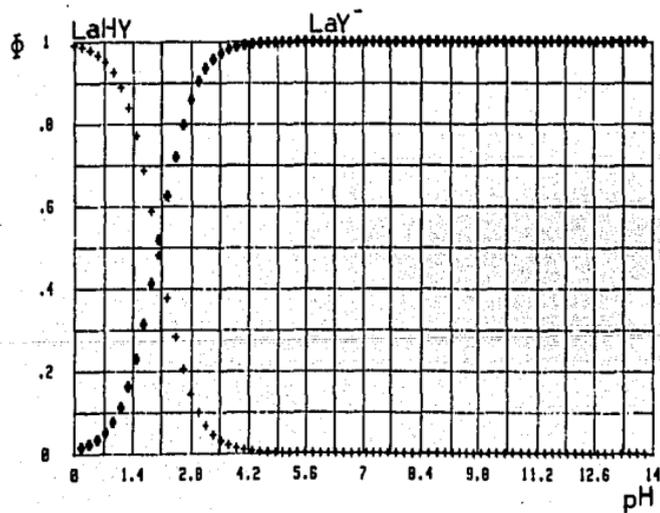


Figura 26: Diagrama de distribución para los complejos de Lantano con EDTA en función del pH.

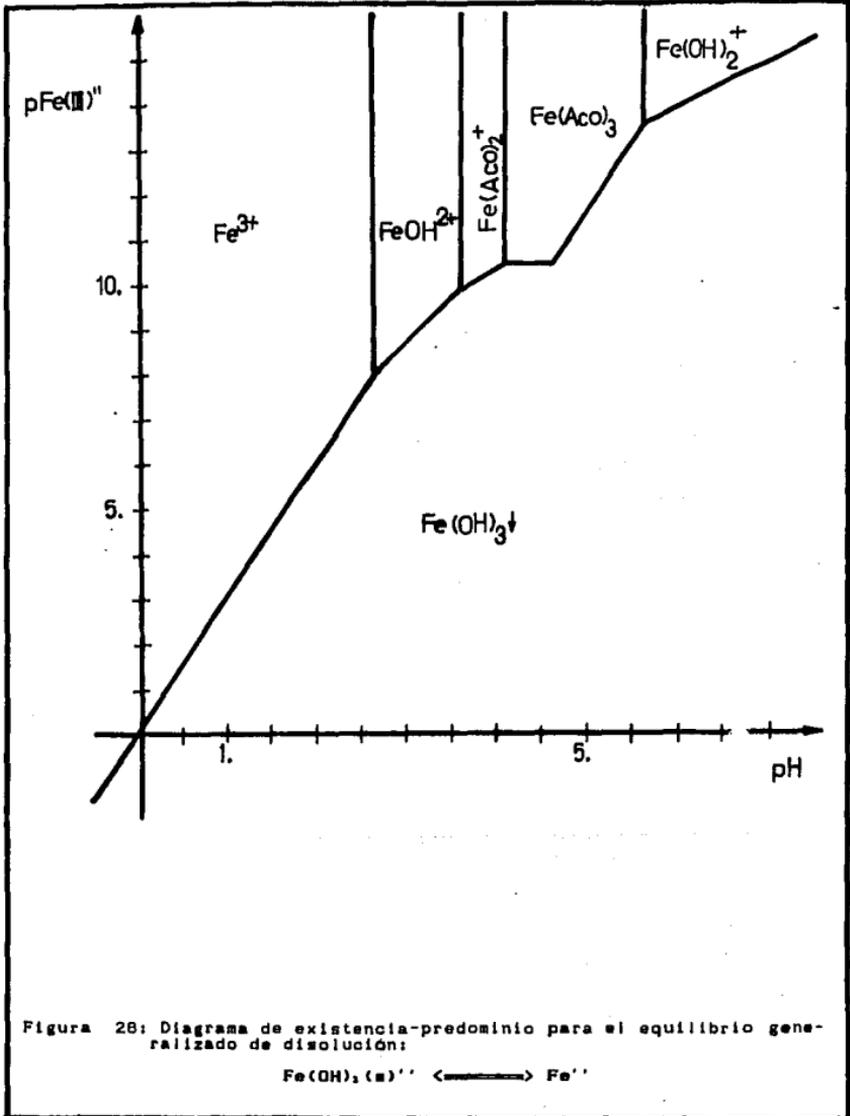
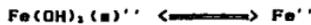


Figura 28: Diagrama de existencia-predominio para el equilibrio generalizado de disolución:



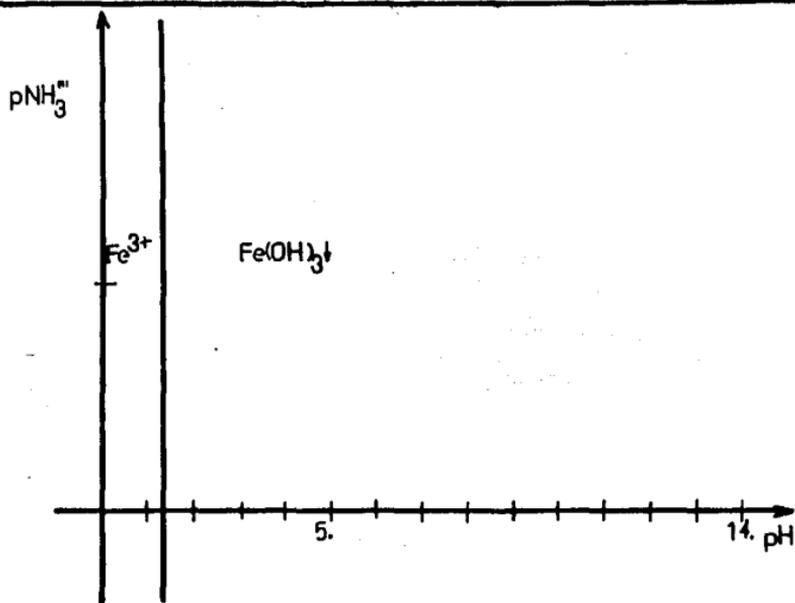


Figura 29: Diagrama de zonas de predominio $pNH_3''' = f(pH)$ para las especies del Hierro(III).

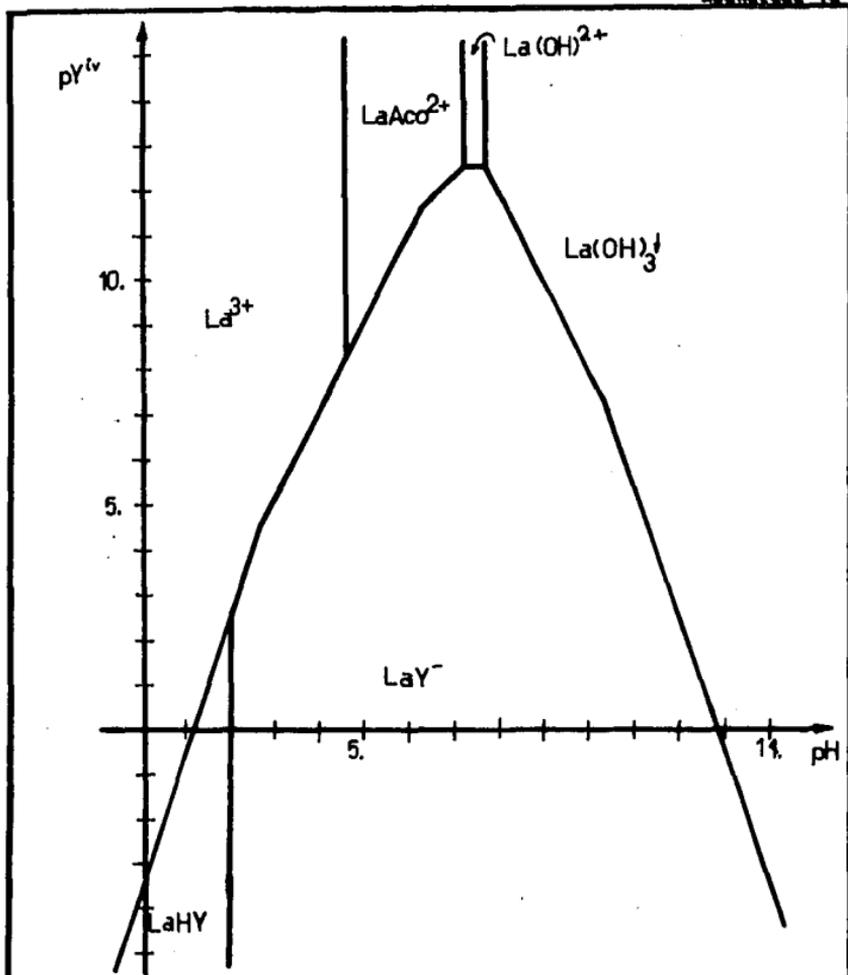


Figura 30: Diagrama $pY'^v = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:



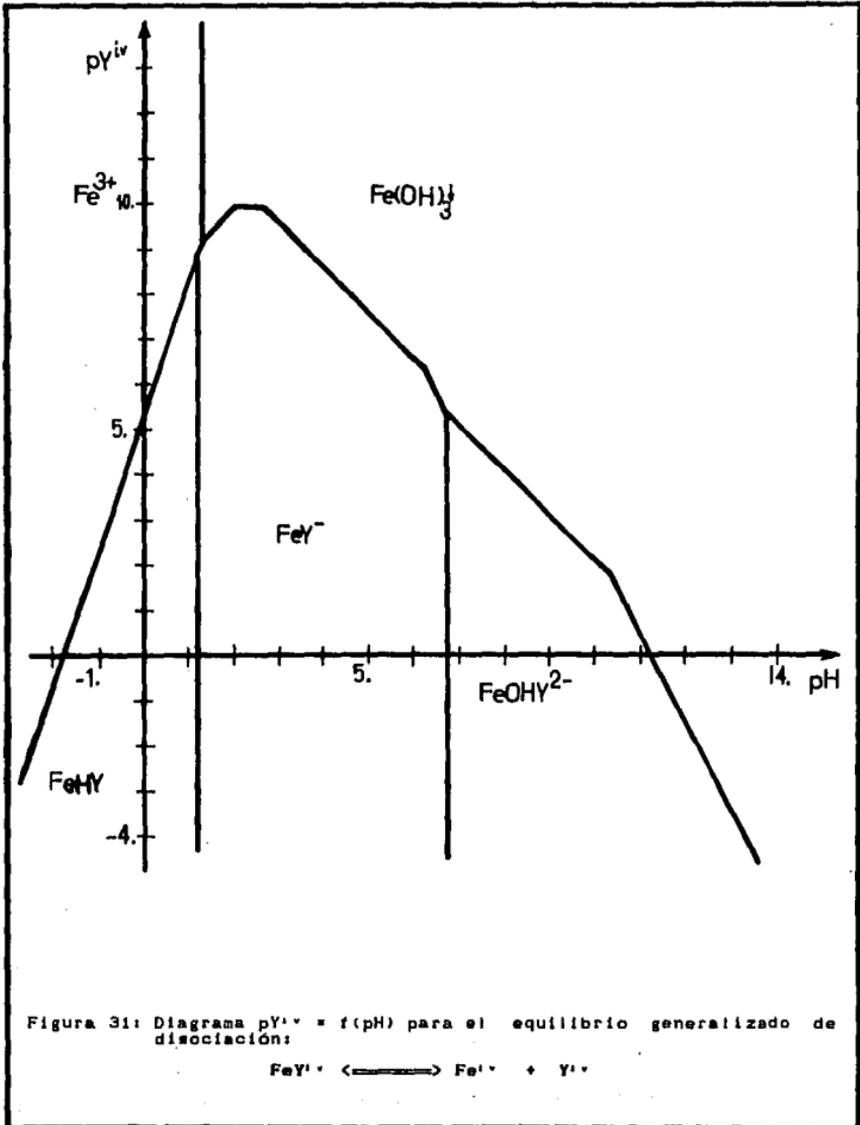


Figura 31: Diagrama $pY^{iv} = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:



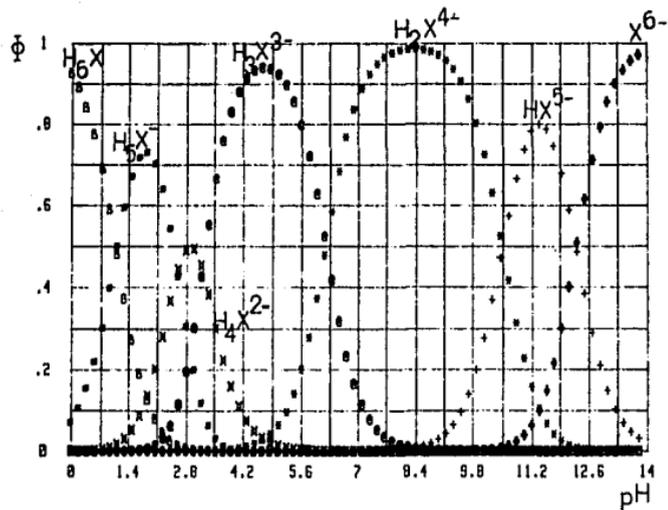


Figura 32: Diagrama de distribución para las especies del Naranja de Xilenol en función del pH.

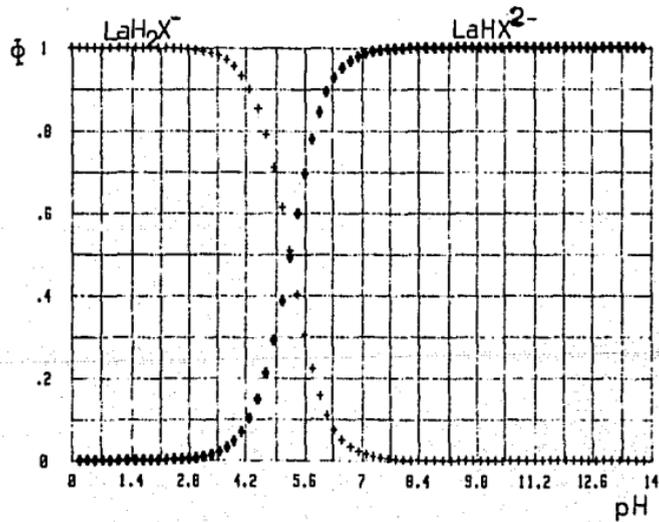


Figura 33: Diagrama de distribución para los complejos Lantano-Naranja de Xileno(X) en función del pH.

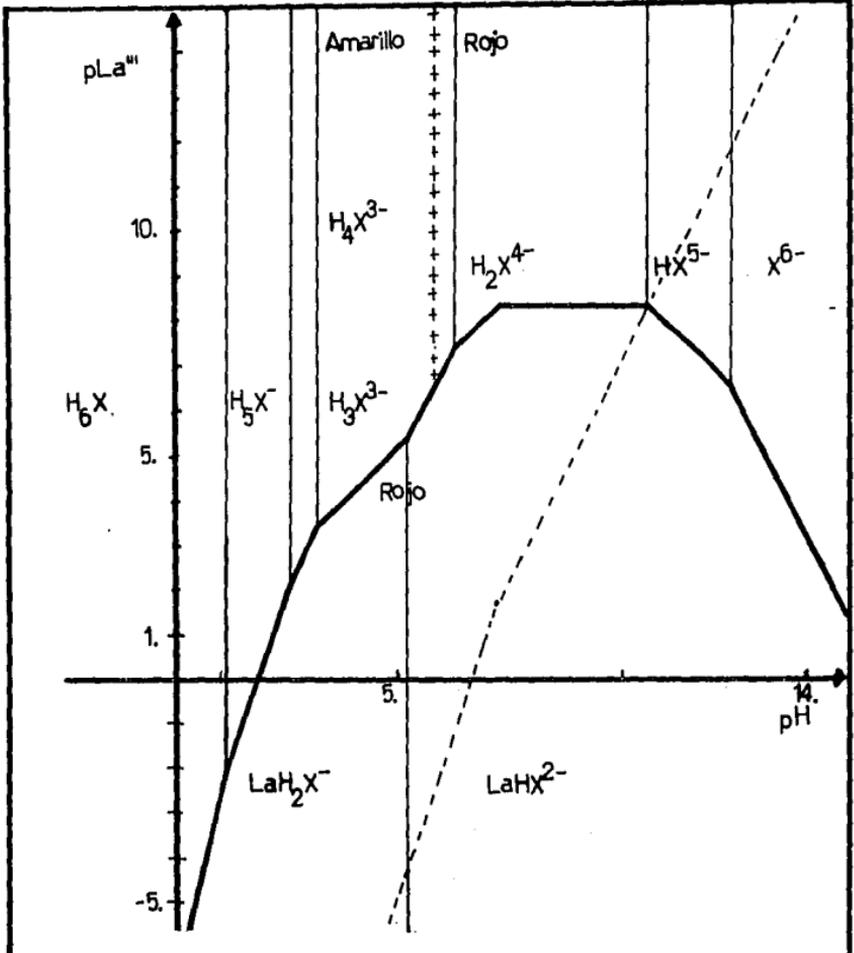


Figura 34: — Diagrama $pLa''' = f(pH)$ para las especies del Lantano en presencia de Naranja de Xilenol.

--- Línea de Saturación para el equilibrio generalizado:



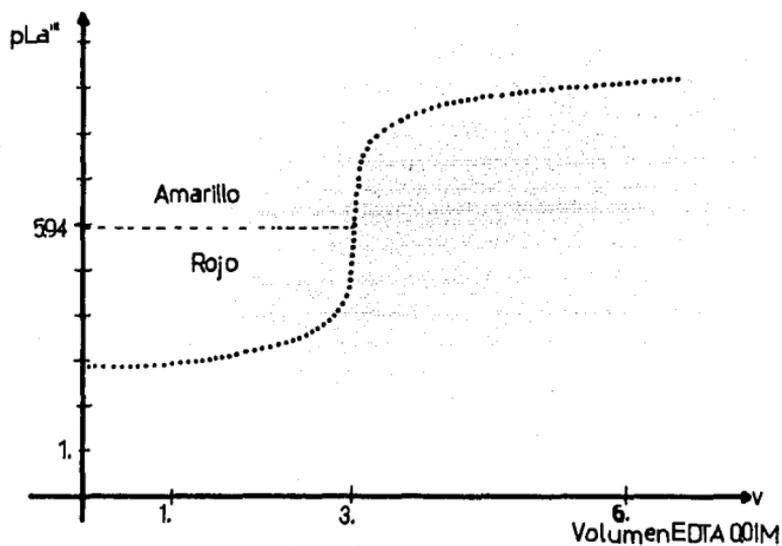


Figura 35: Curva de Valoración de Lantano(III) por EDTA.

$pL_{La^{III}} = 5.94$ para el indicador Naranja de Xilenol.

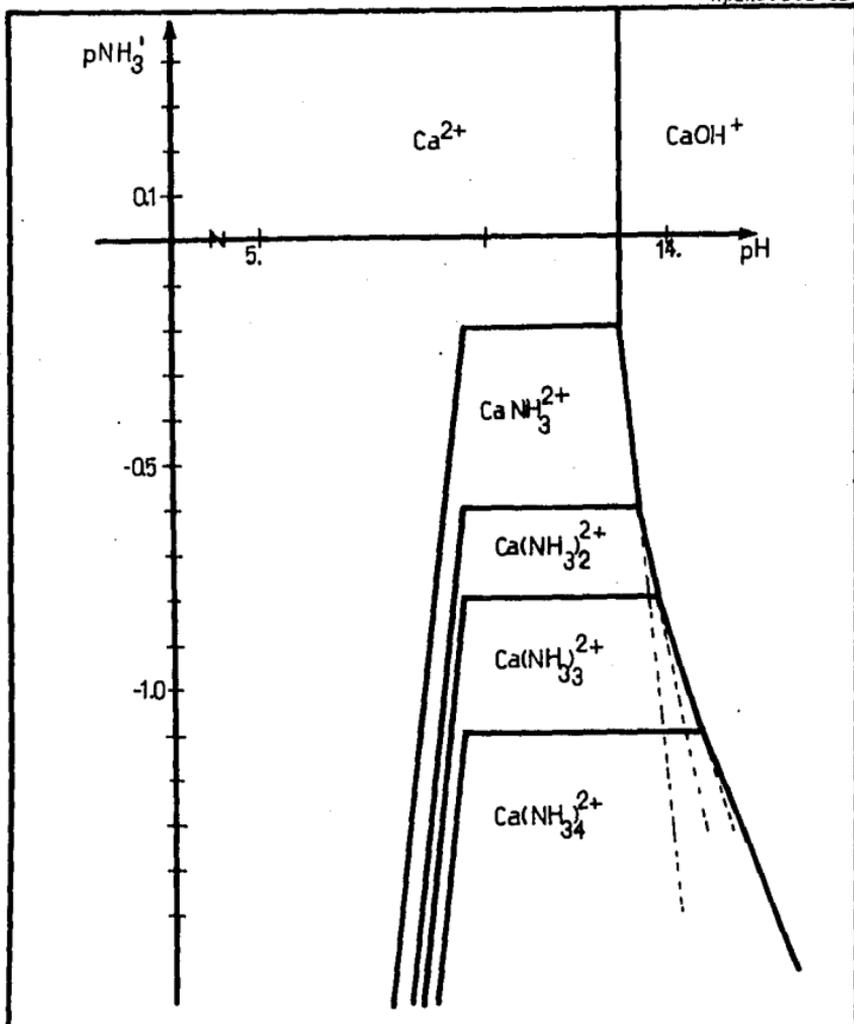


Figura 36: Diagrama $p\text{NH}_3' = f(\text{pH})$ para las especies generalizadas: $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Ca}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Ca}(\text{NH}_3)_2^{2+} / \text{CaNH}_3^{2+} / \text{Ca}^{2+} / \text{NH}_3'$

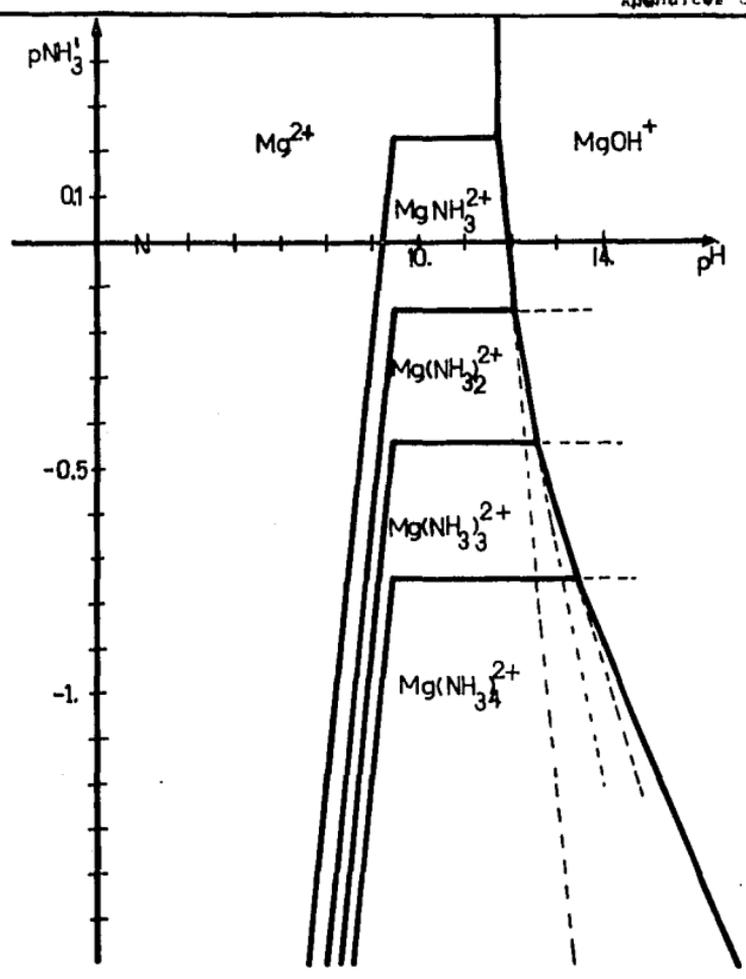


Figura 37: Diagrama $pNH_3' = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $Mg(NH_3)_0^{2+} / Mg(NH_3)_1^{2+} / Mg(NH_3)_2^{2+} / Mg(NH_3)_3^{2+} / Mg(NH_3)_4^{2+} / MgOH^+ / NH_3'$

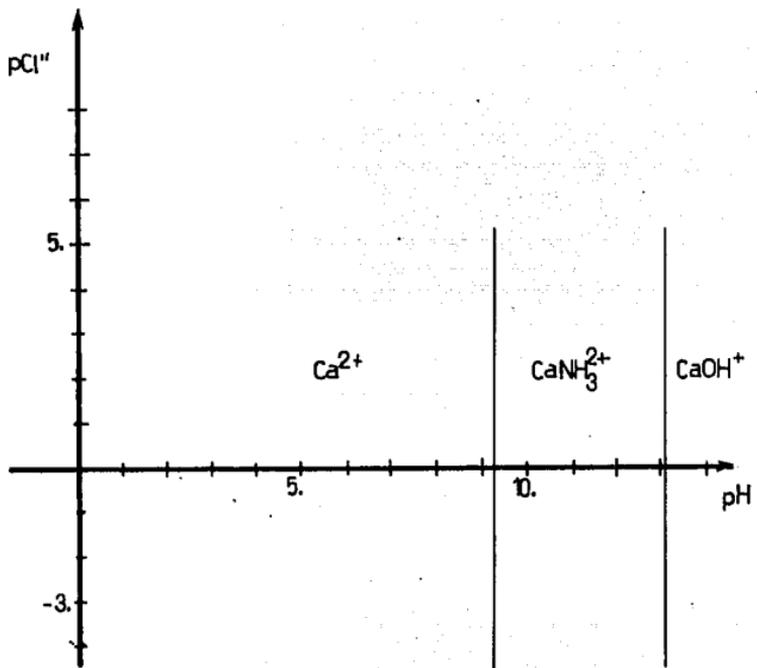


Figura 3d: Diagrama $pCl'' = f(pH)$ para las especies del Calcio en presencia de Cloruros.

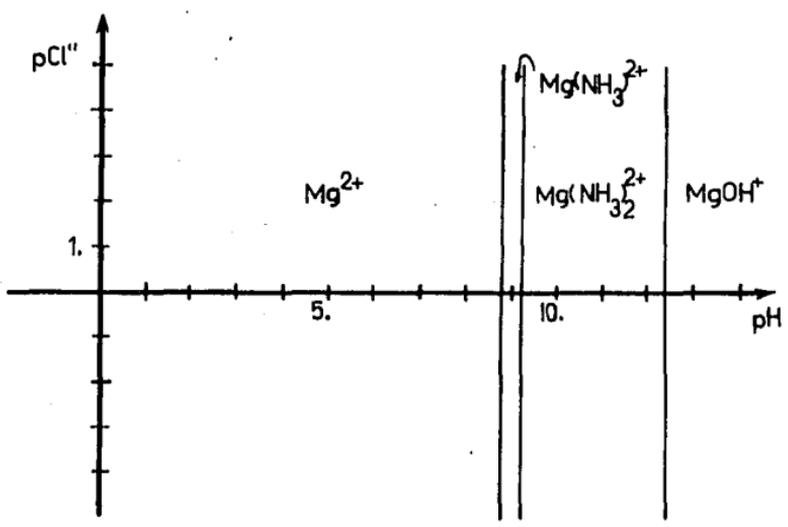


Figura 39: Diagrama $pCl'' = f(pH)$ para las especies del Magnesio en presencia de Cloruros.

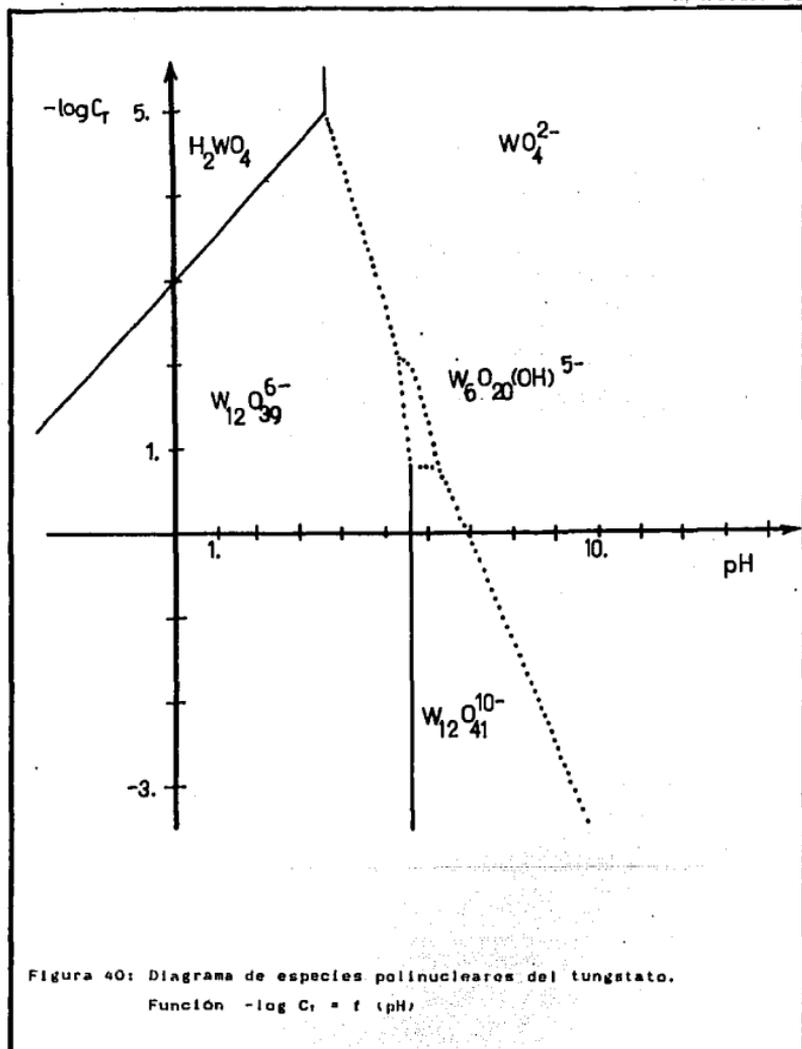


Figura 40: Diagrama de especies polinucleares del tungstato.
 Función $-\log C_T = f(\text{pH})$

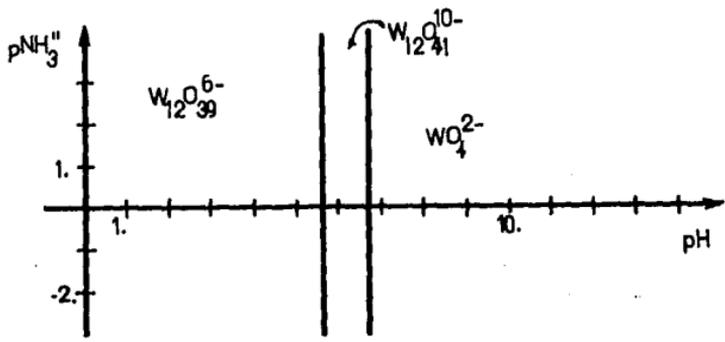
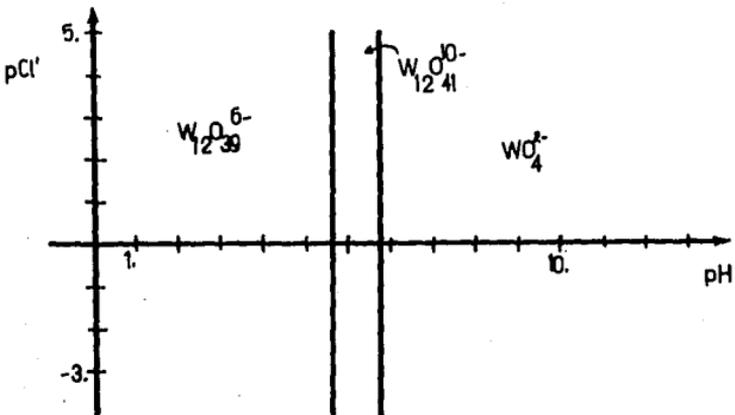


Figura 41:
 a). Diagrama $pCl' = f(pH)$
 b). Diagrama $pNH_3'' = f(pH)$
 para las especies del tungstato.

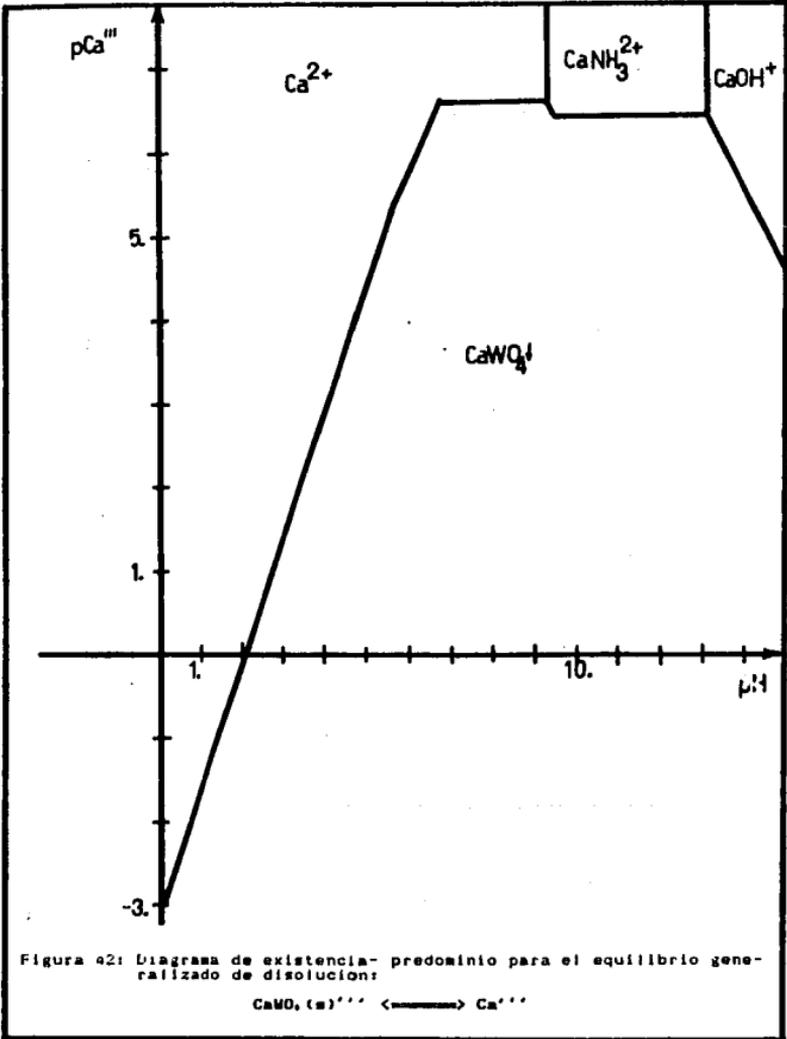


Figura 42: Diagrama de existencia- predominio para el equilibrio generalizado de disolución:
 $CaWO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}$

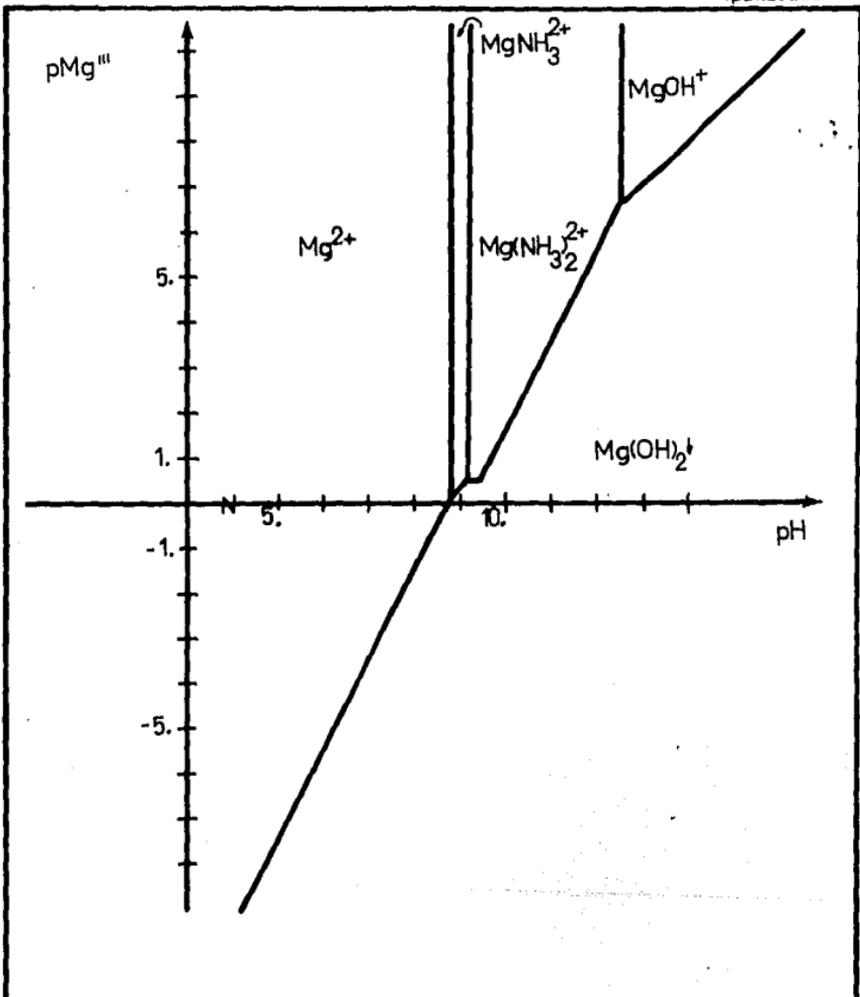
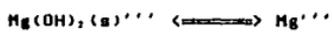


Figura 43: Diagrama de existencia-predominio para el equilibrio generalizado de disolución:



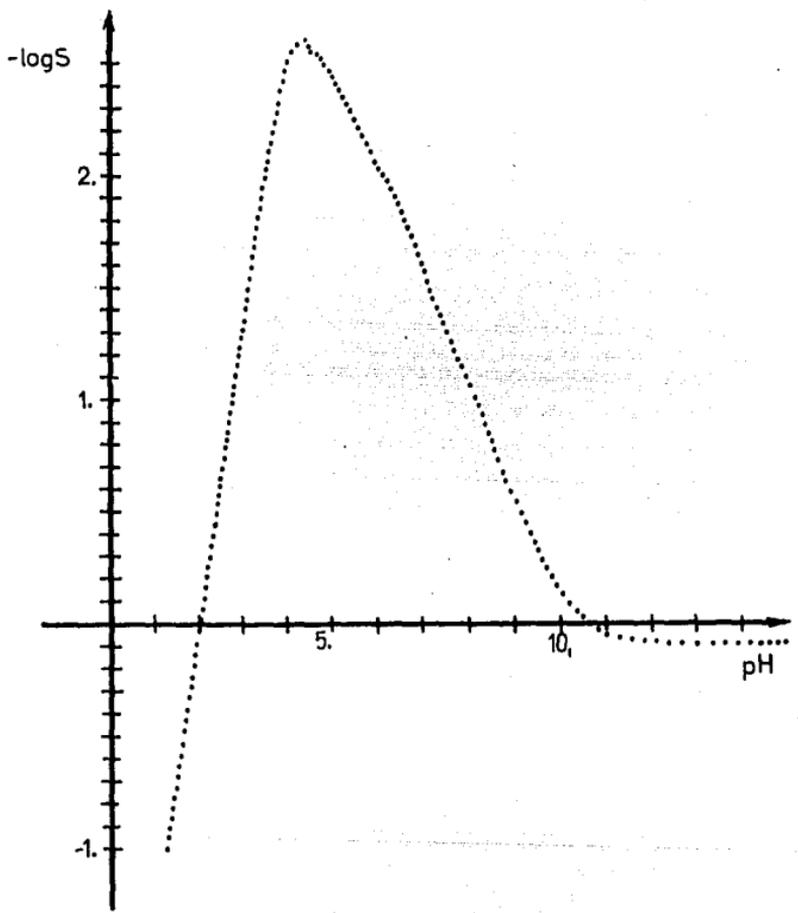


Figura 401: Diagrama $-\log S(\text{solubilidad}) = f(\text{pH})$ del tungstato de Calcio a $pY=2.45$.

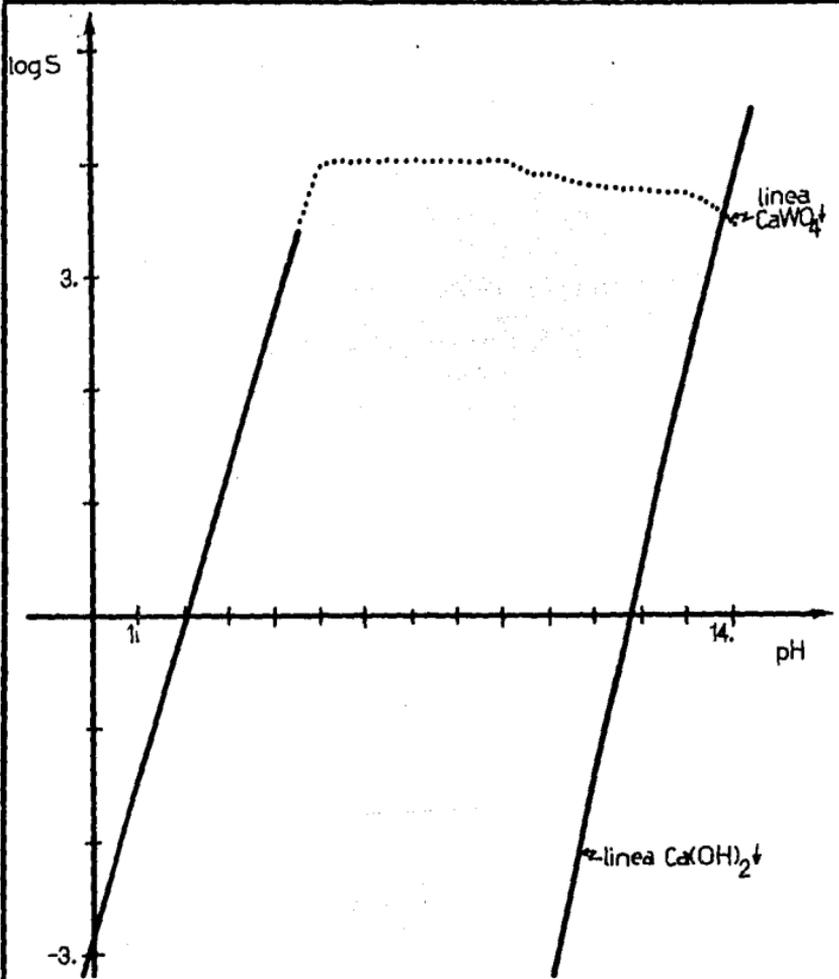


Figura 45: Diagrama $-\log S(\text{solubilidad}) = f(\text{pH})$ del tungstato de Calcio a $\text{p}^{\circ} = 10.3$.

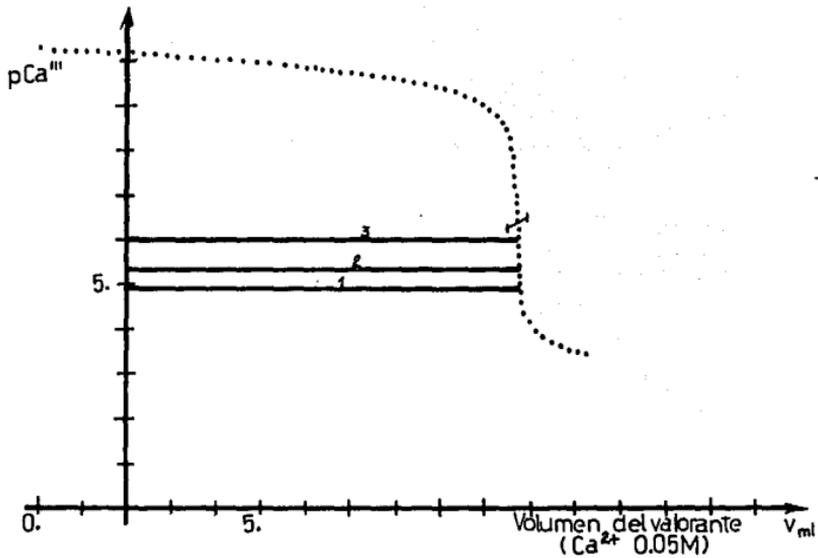


Figura 46: Curva de valoración del EDTA por Calcio a pH 13.8.

pCa_{\dots} de los indicadores:

1. Murexida
2. Negro de Eriocromo T
3. Calmagita

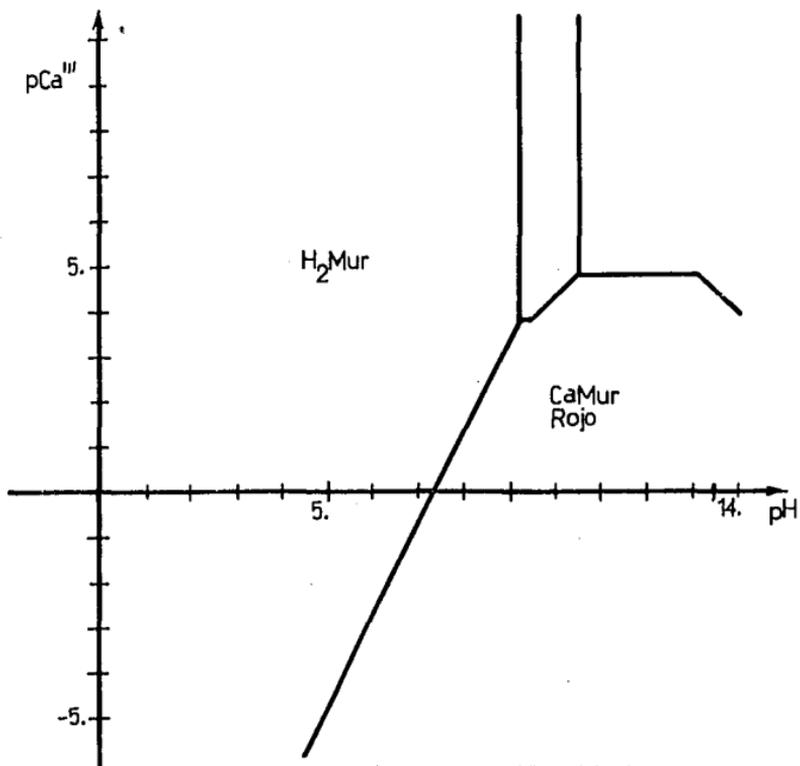


Figura 47: Diagrama $pCa''' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:



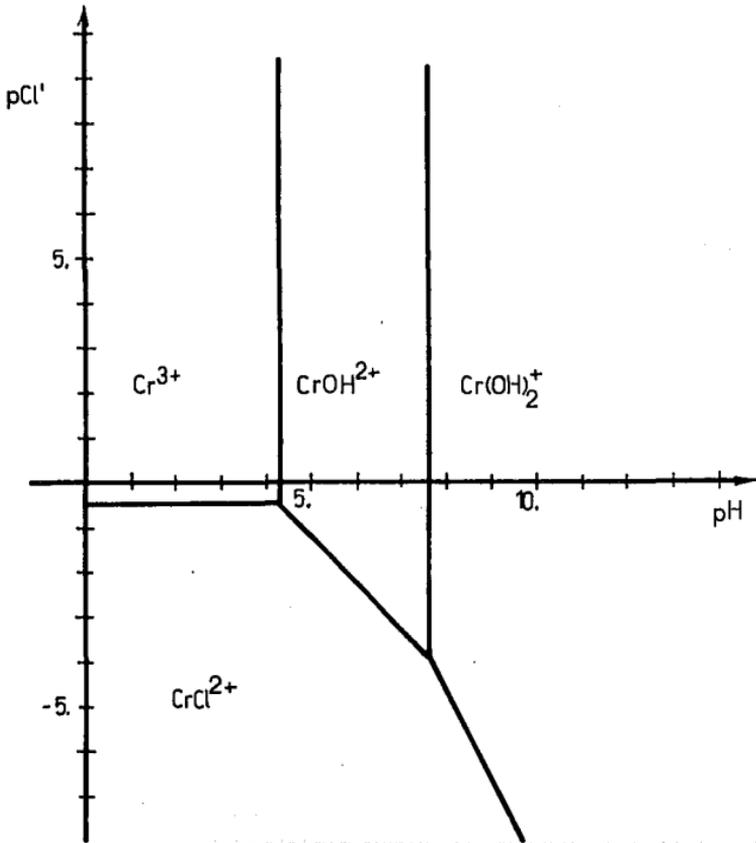


Figura 46: Diagrama $pCl' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación



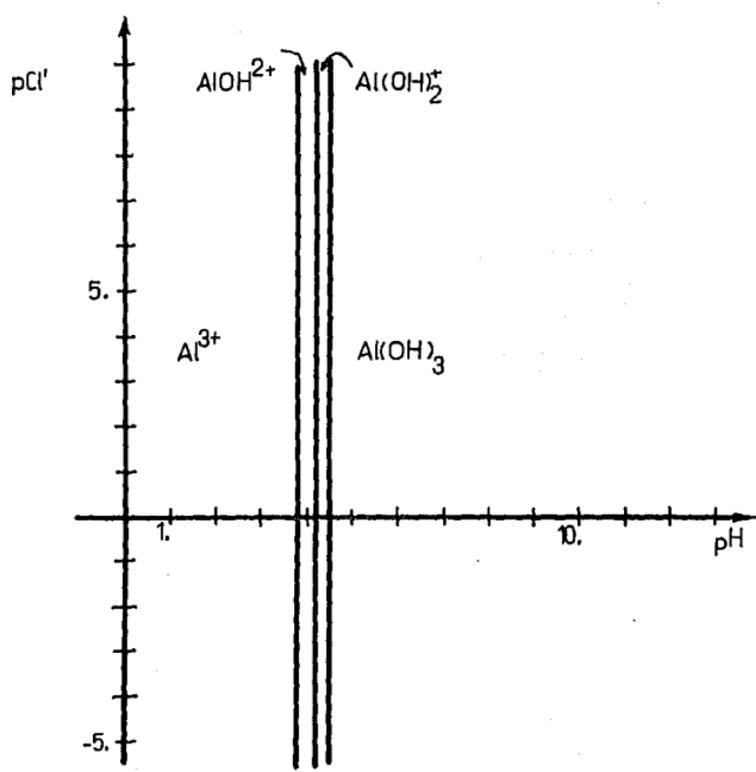


Figura 49: Diagrama $pCl' = f(pH)$ para las especies del Aluminio en presencia de cloruros.

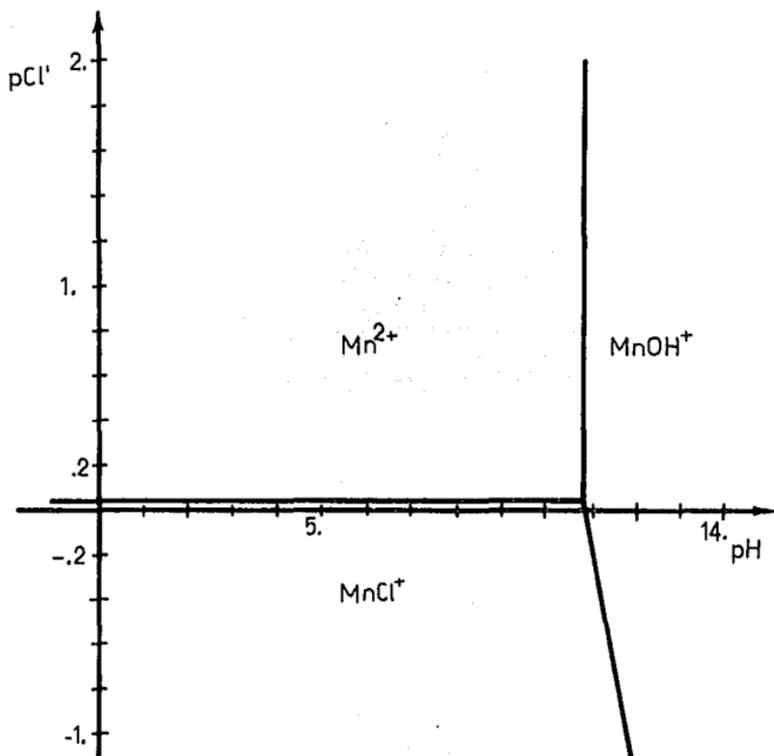


Figura 5a: Diagrama $pCl' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación



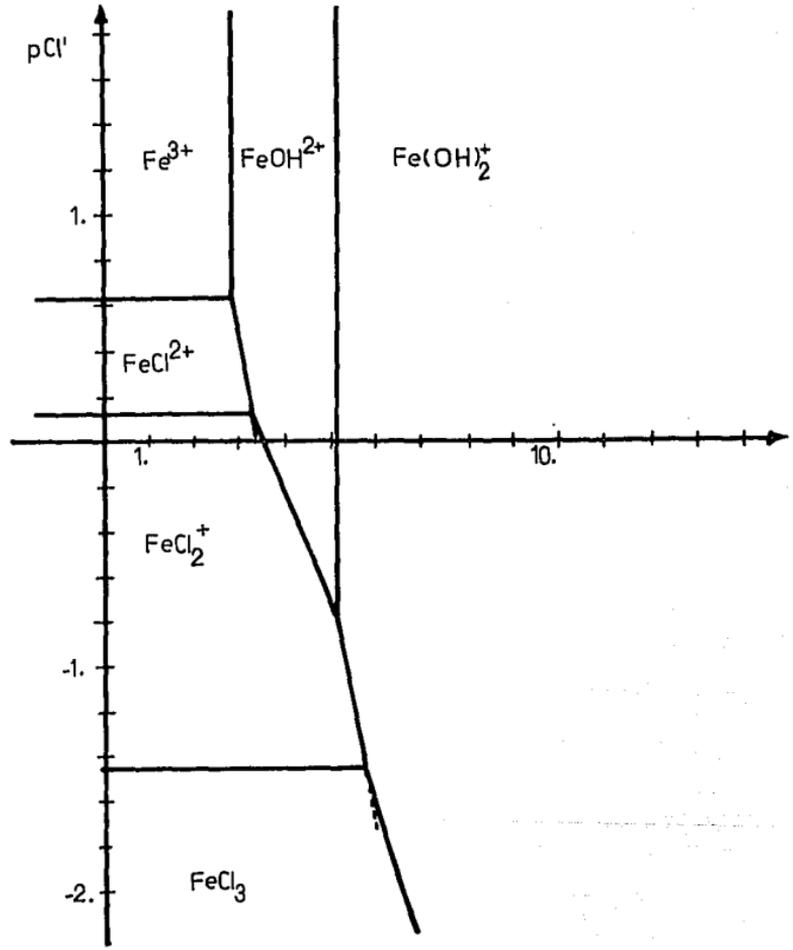


Figura 51: Diagrama $pCl' = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $FeCl_3 / FeCl_2 / FeCl^+ / Fe^{3+} / Cl^-$

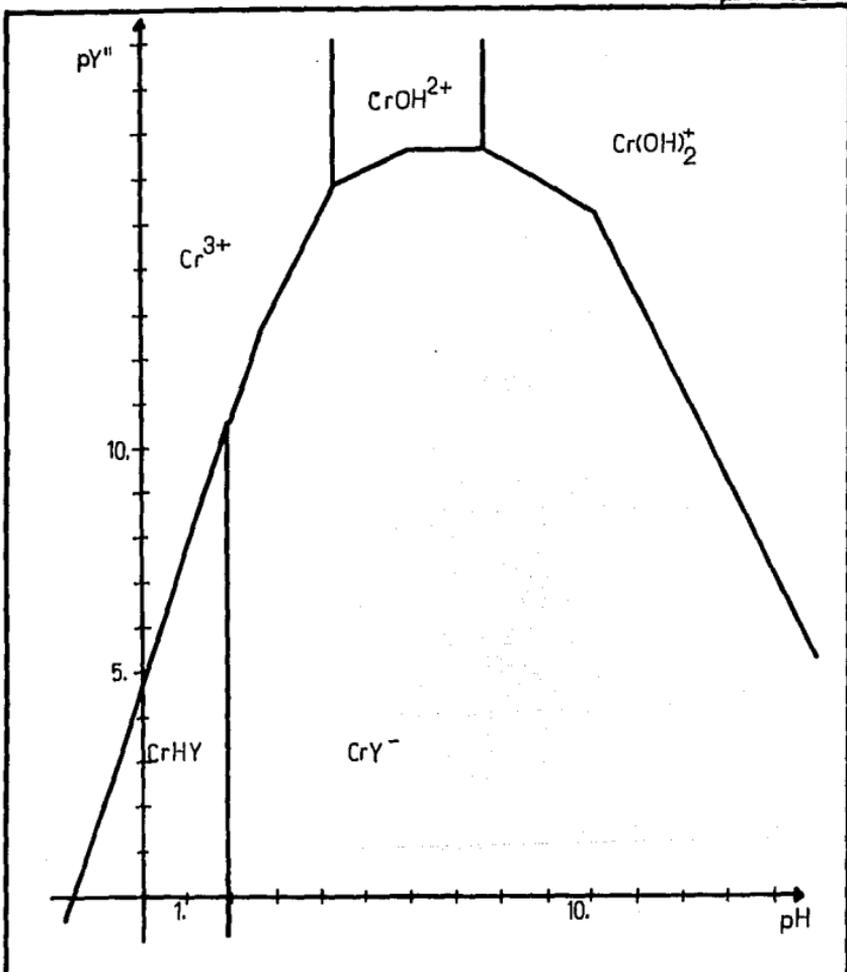


Figura 52: Diagrama $pY'' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:



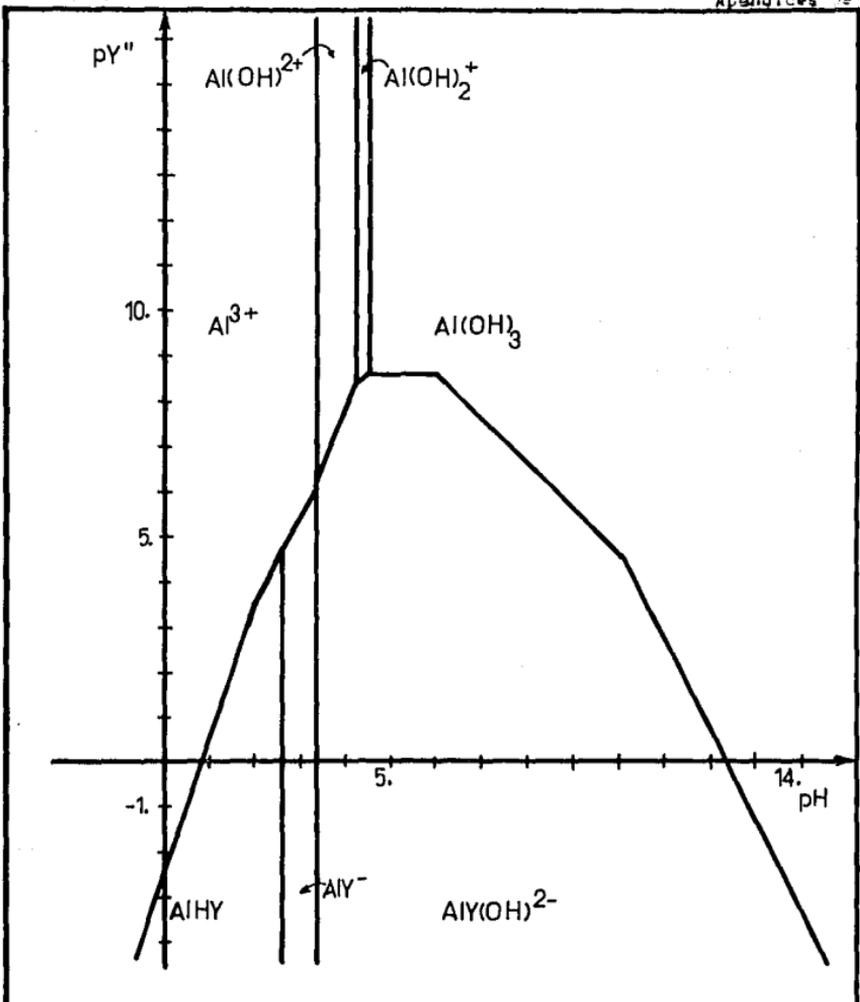
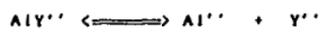


Figura 53: Diagrama $pY'' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disociación:



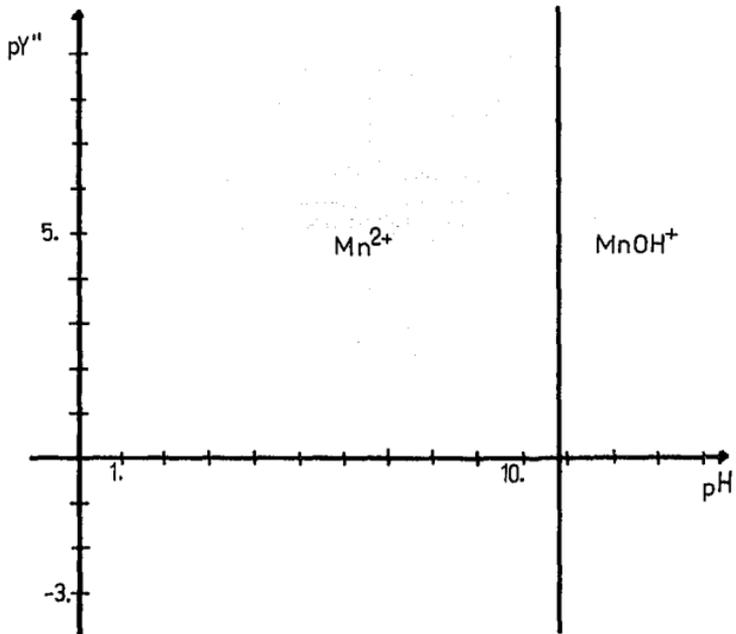


Figura 54: Diagrama $pY'' = f(pH)$ para las especies del Manganese en presencia de EDTA.

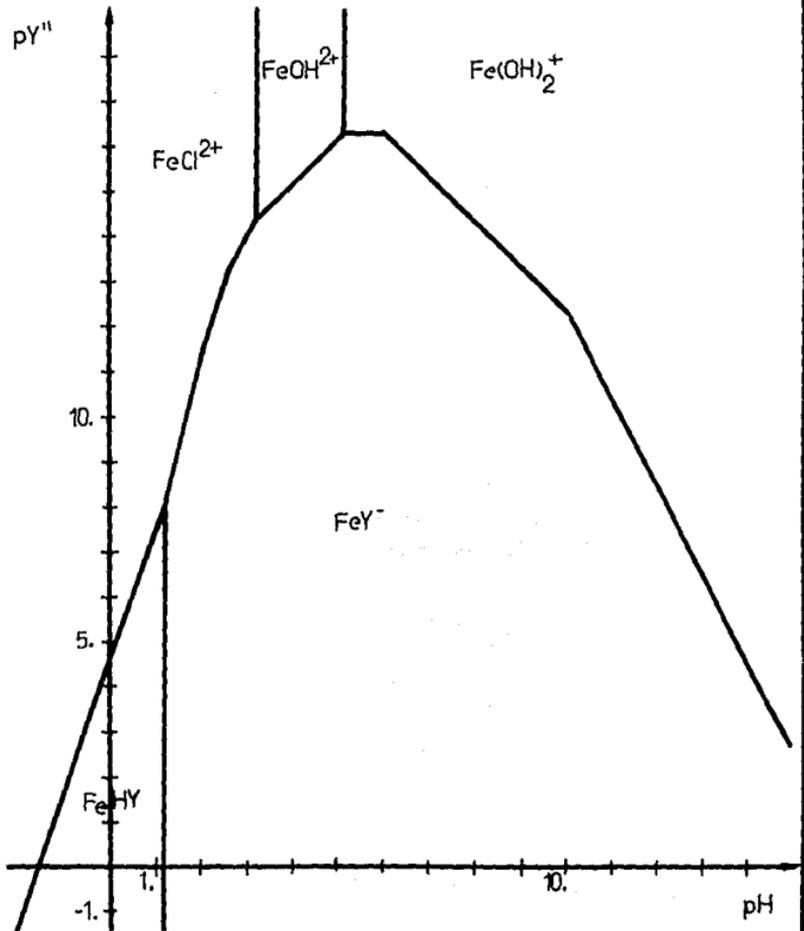


Figura 55: Diagrama $pY'' = f(pH)$ para equilibrio generalizado de disociación:



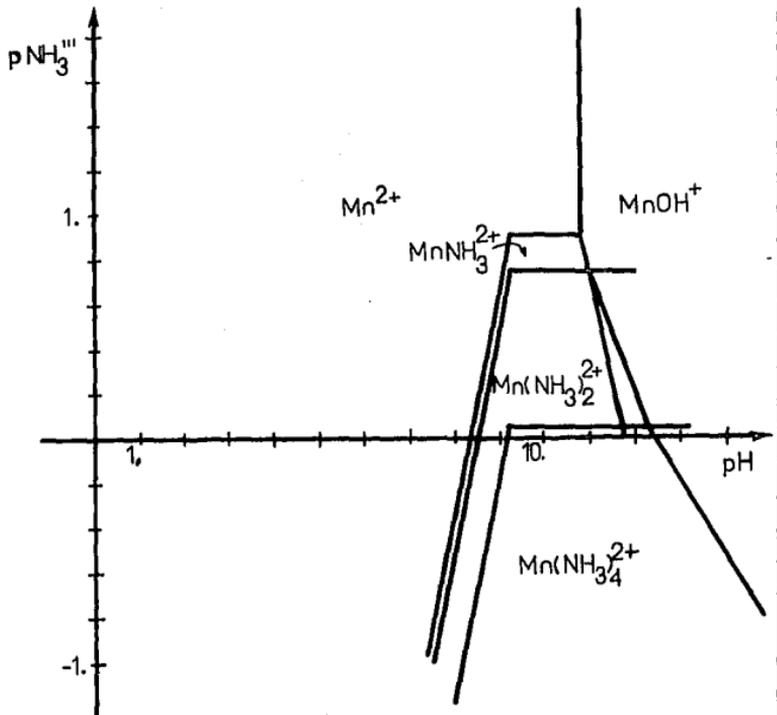


Figura 56: Diagrama $pNH_3''' = f(pH)$ para las especies generalizadas: $Mn(NH_3)_4^{2+} / Mn(NH_3)_3^{2+} / Mn(NH_3)_2^{2+} / MnNH_3^{2+} / Mn^{2+} / NH_3'''$

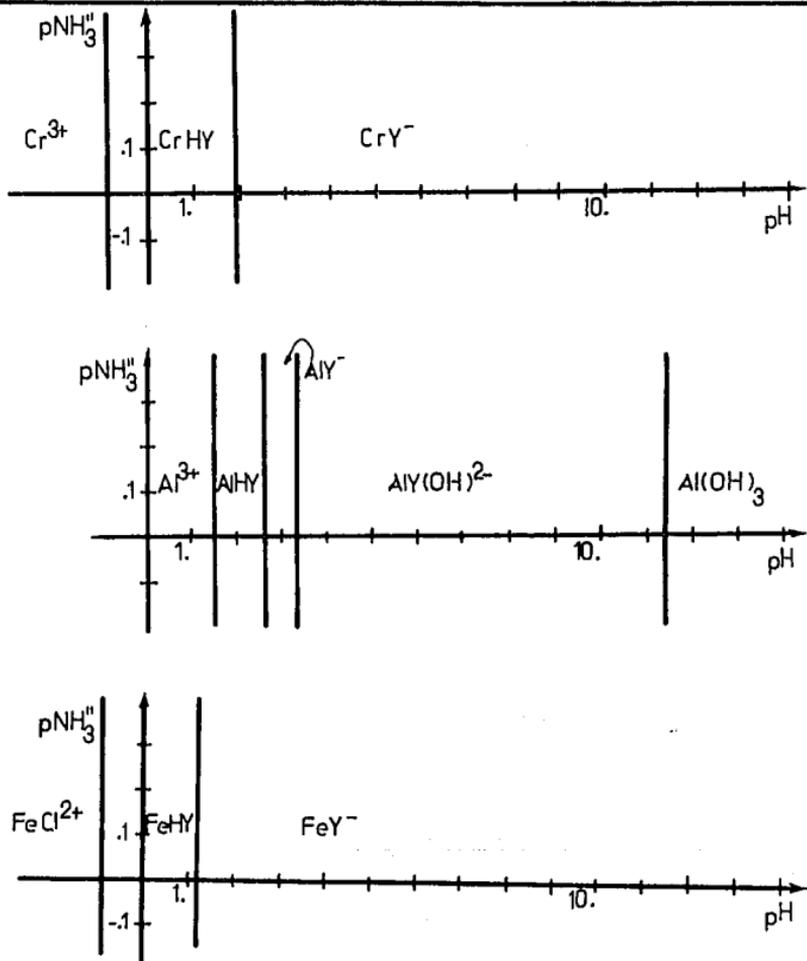


Figura 57: Diagrama $pNH_3^{III} = f(pH)$ para los sistemas:
 a). del Cromo (III)
 b). del Aluminio (III)
 c). del Hierro (III)

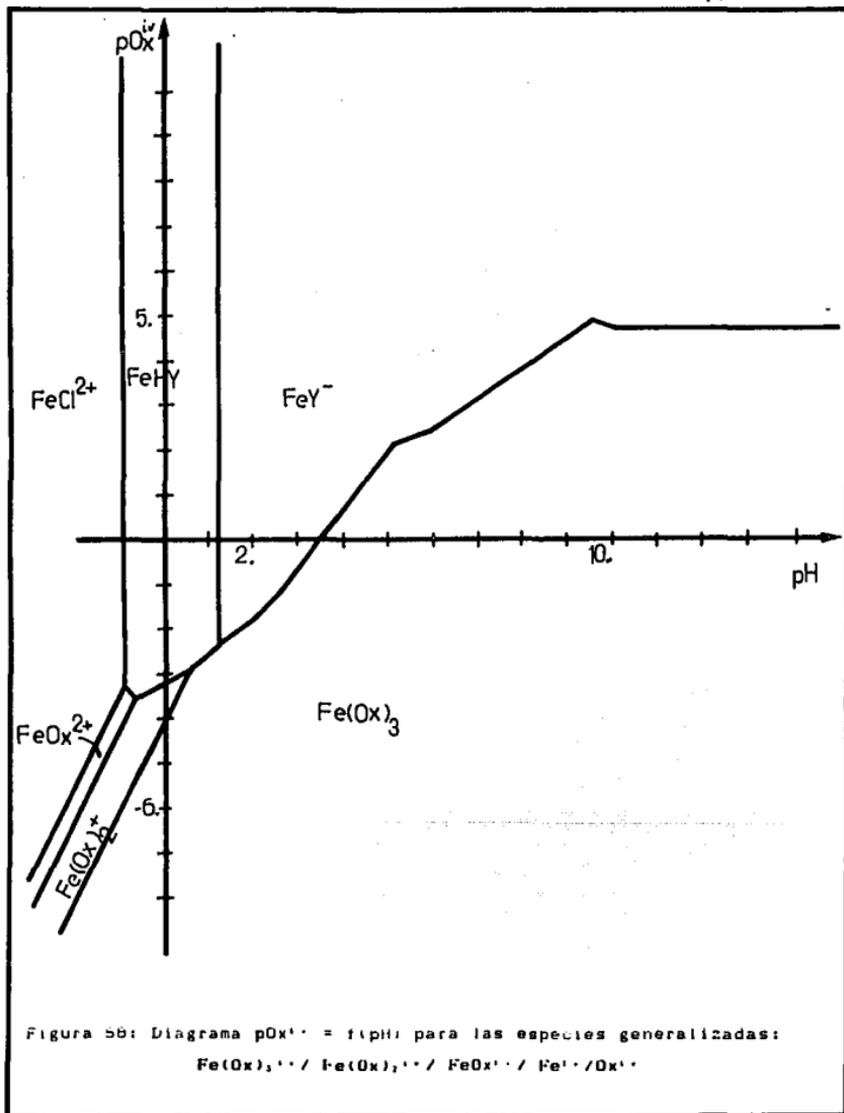


Figura 59: Diagrama $pOx^{iv} = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $Fe(Ox)_3 / Fe(Ox)_2^+ / FeOx^{2+} / Fe^{2+} / Ox^{iv}$

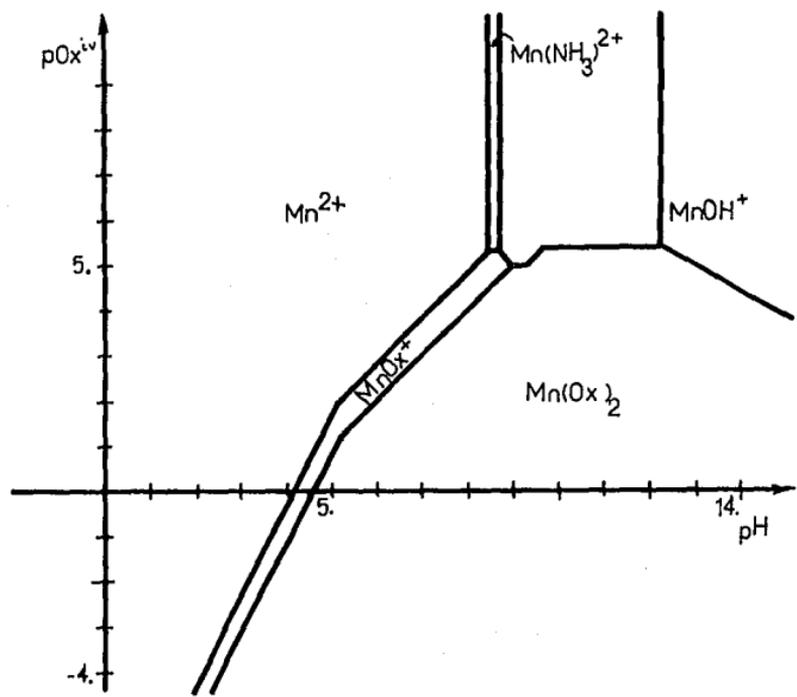


Figura 59: Diagrama $pOx^{iv} = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $Mn(Ox)_2^{2+} / MnOx^+ / Mn^{2+} / Ox^{2-}$

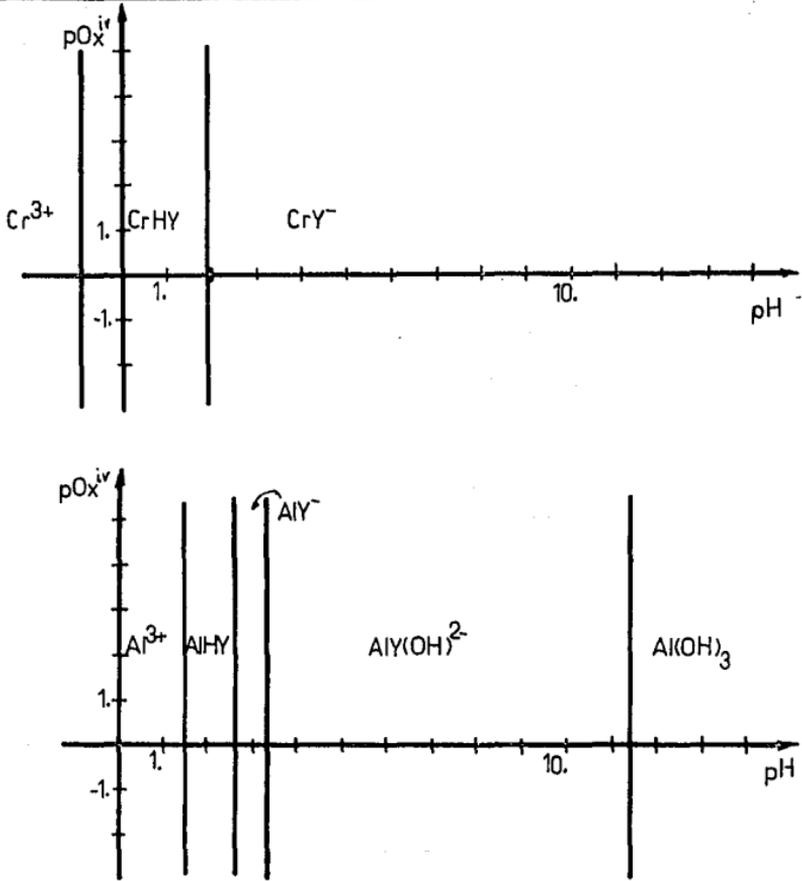


Figura 60: Diagrama $pOx^{iv} = f(pH)$ para los sistemas del Cromo y Aluminio en presencia de uxiua.

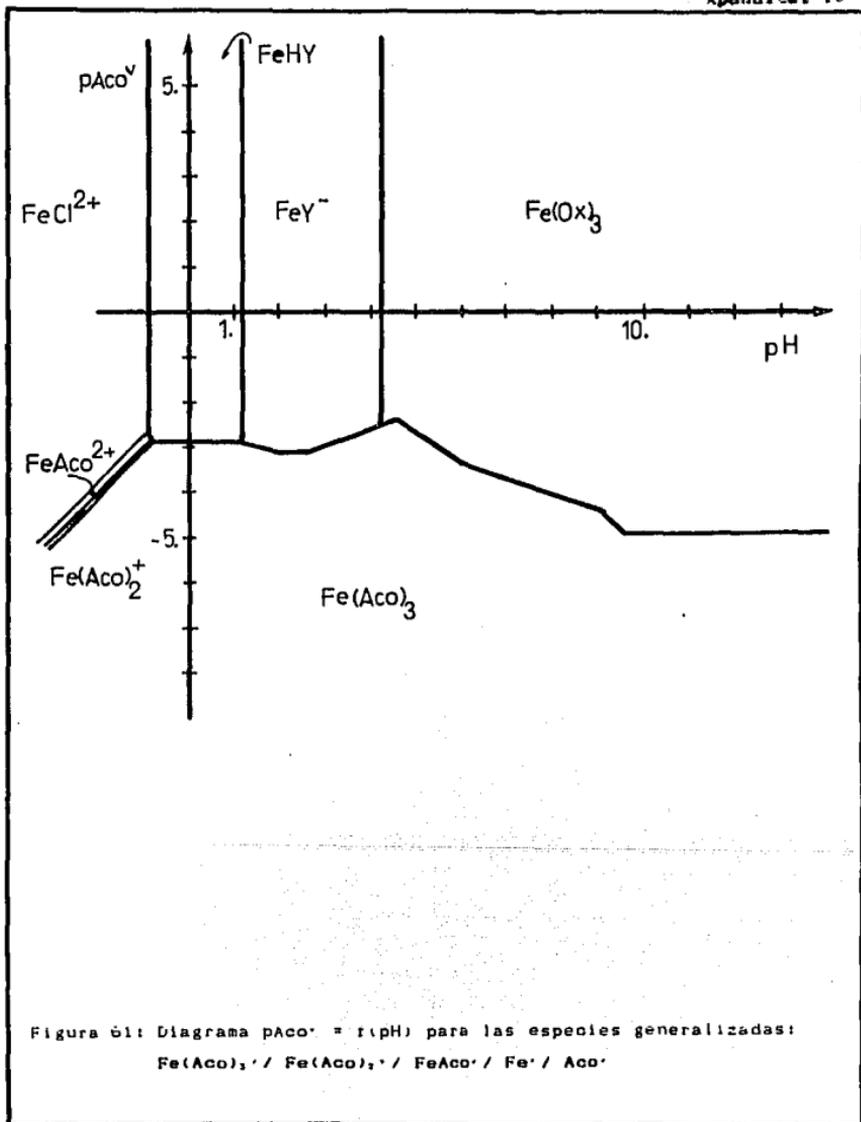


Figura 61: Diagrama $pAco^v = f(pH)$ para las especies generalizadas:
 $Fe(Aco)_3 / Fe(Aco)_2 / FeAco / Fe / Aco$

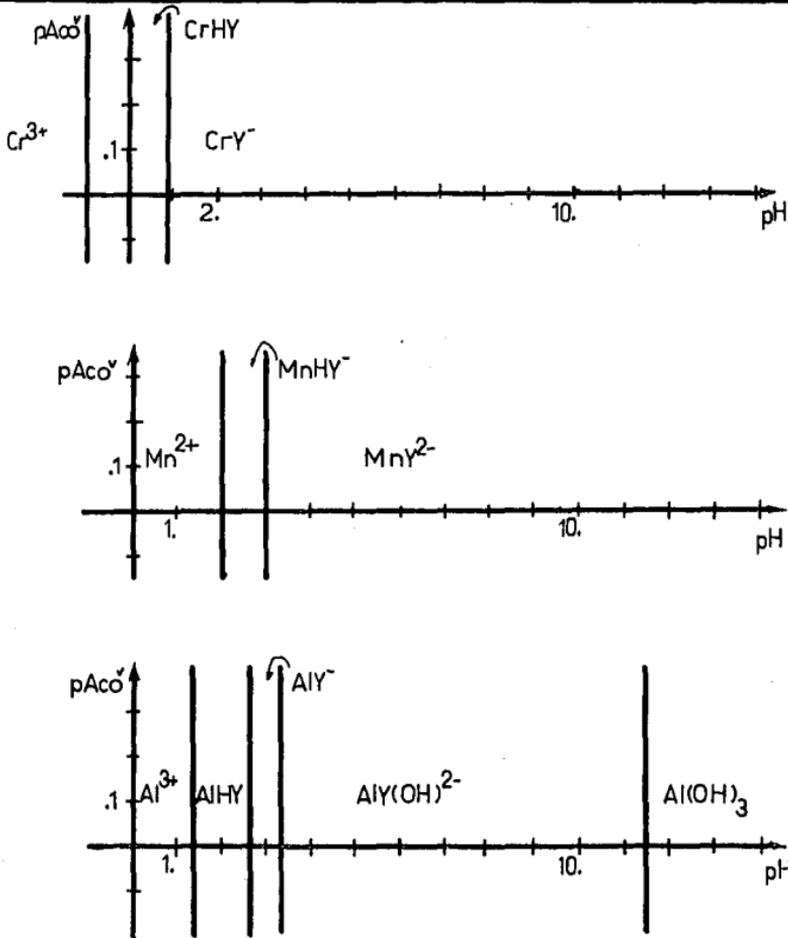


Figura 62: Diagrama $pAcO^- = f(pH)$ para los sistemas del Cromo, Manganeso y Aluminio en presencia de iones Acetato.

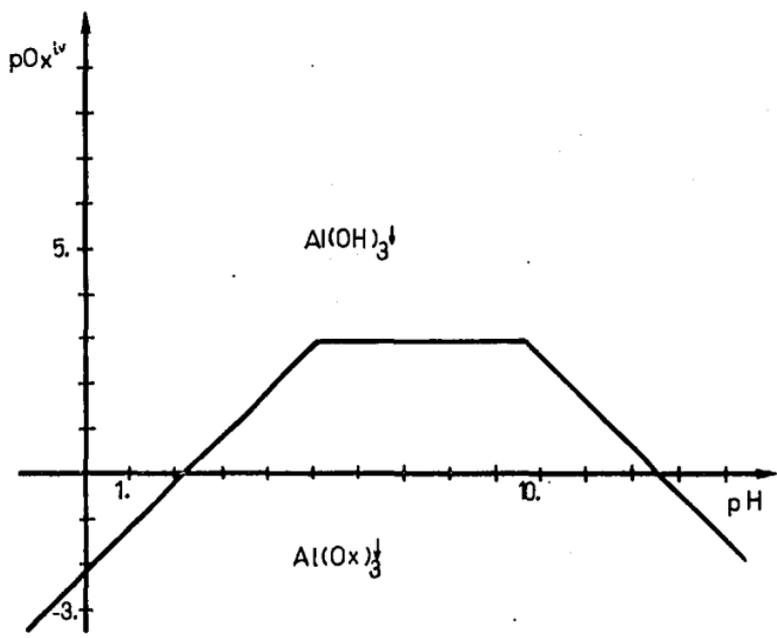


Figura 63: Diagrama $pOx^{iv} = f(pH)$ para la interconversión de los sólidos Oxinato de Aluminio ($Al(Ox)_3$, (s)) e Hidróxido de Aluminio ($Al(OH)_3$, (s)).

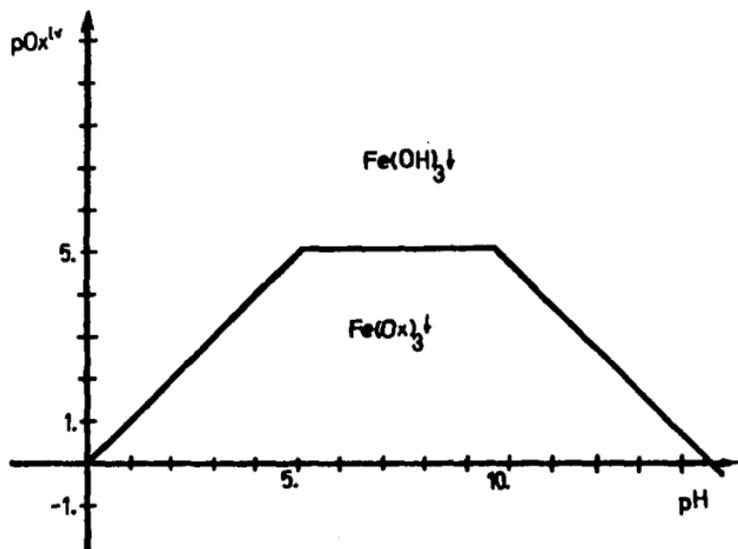


Figura 64: Diagrama $pOx^{IV} = f(pH)$ para la interconversión de los sólidos Oxinato de Hierro ($Fe(Ox)_3$, (s)) e Hidróxido de Hierro ($Fe(OH)_3$, (s)).

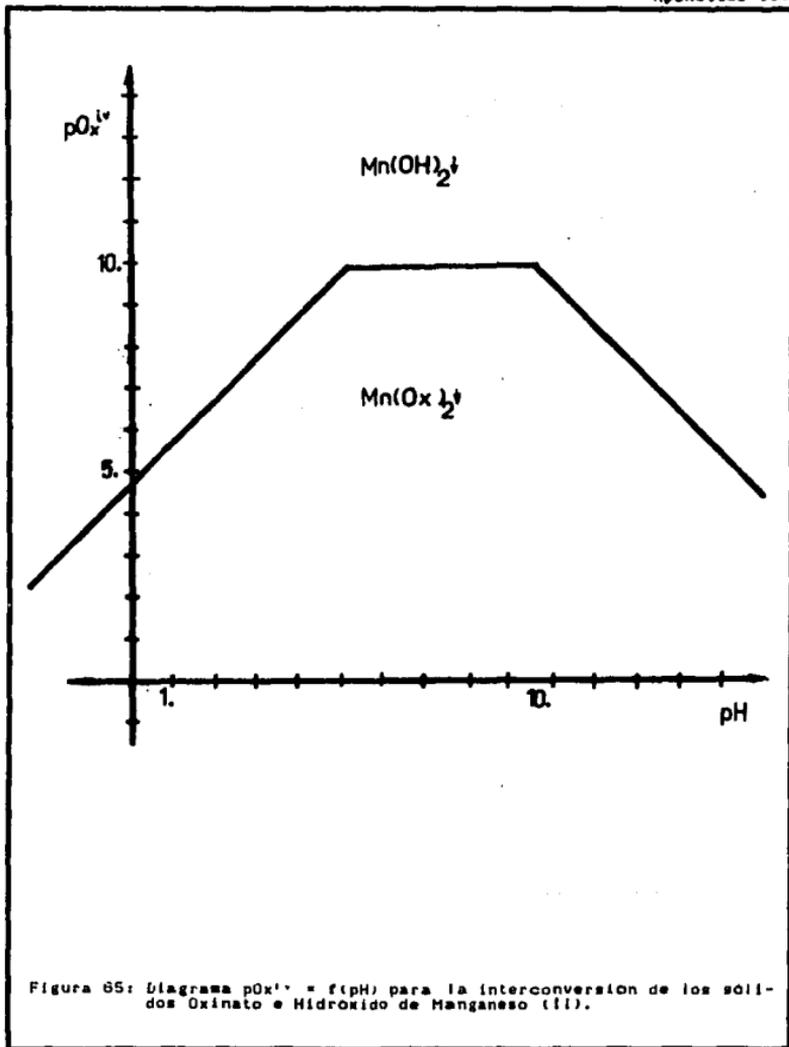


Figura 65: Diagrama $pOx^{IV} = f(pH)$ para la interconversion de los solidos Oxinato e Hidroxido de Manganese (II).

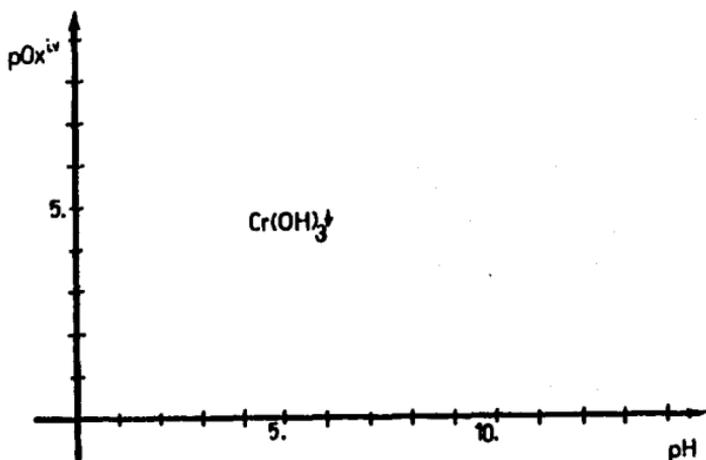
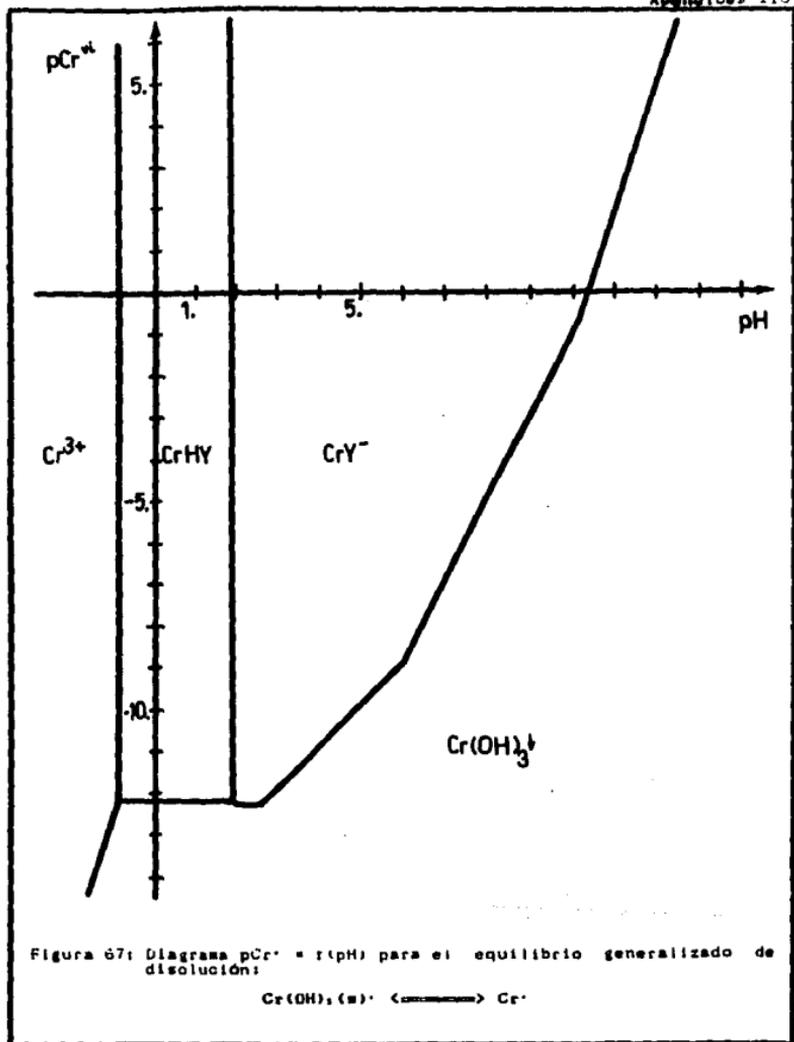


Figura 66: Diagrama $pOx^{iv} = f(pH)$ para el Hidróxido de Cromo (III). El Oxinato de Cromo (III) no se forma.



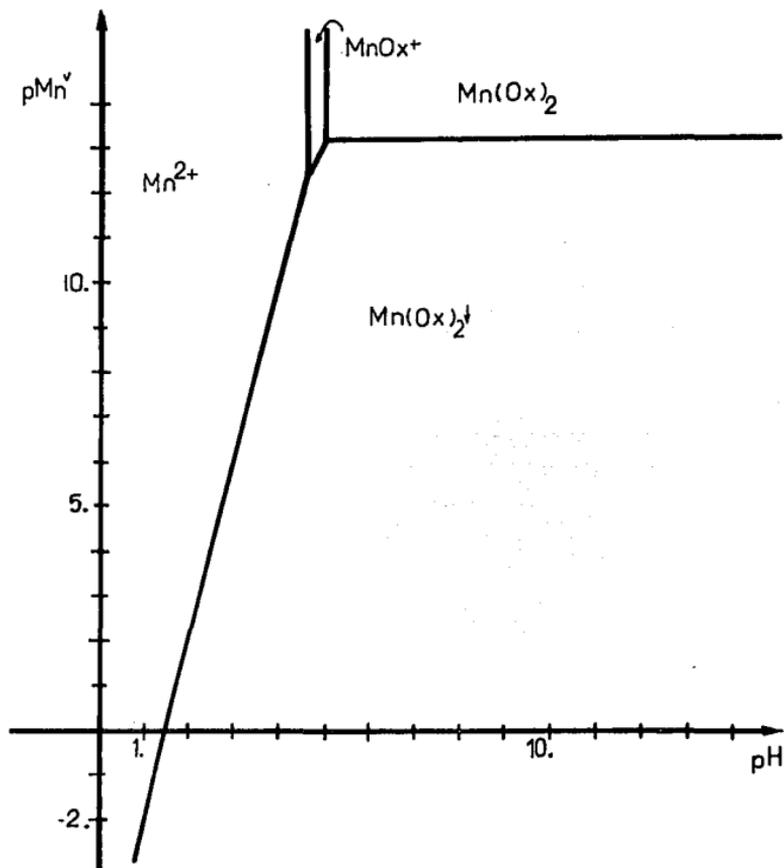
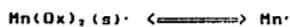


Figura 68: Diagrama $pMn' = f(pH)$ para el equilibrio generalizado de disolución:



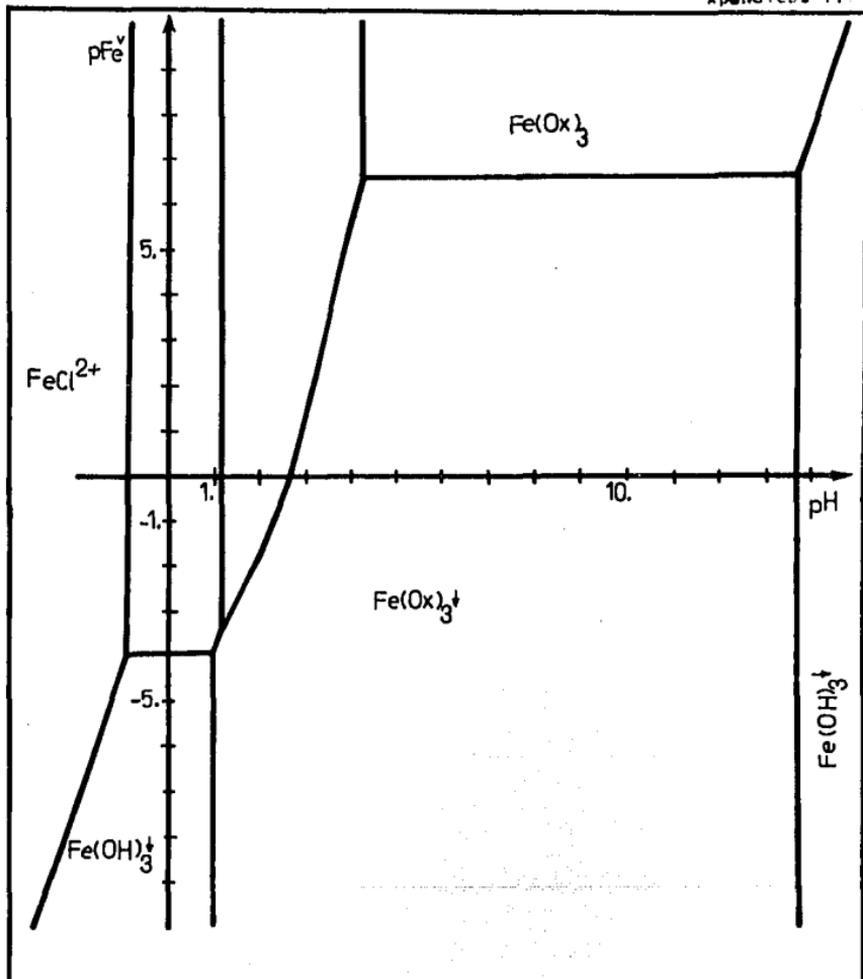
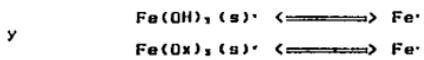


Figura 69: Diagrama $pFe = f(pH)$ para los equilibrios generalizados de disolución:



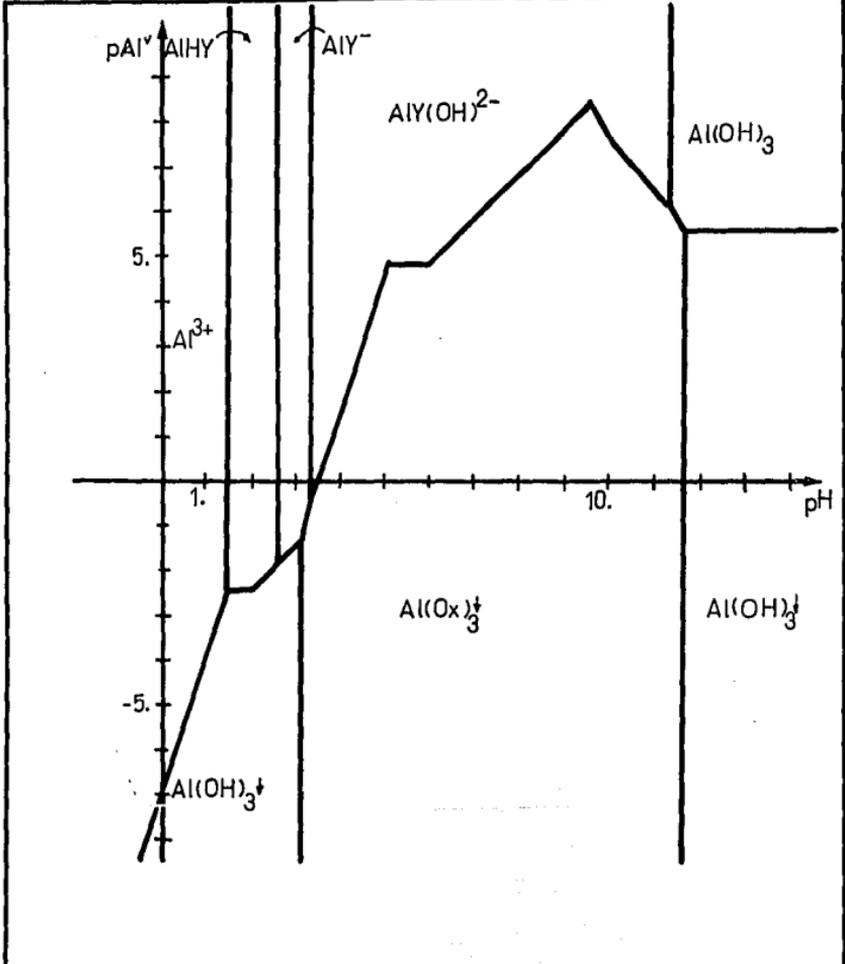
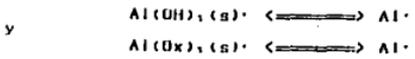


Figura 70: Diagrama $pAl = f(pH)$ para los equilibrios generalizados de disolución:



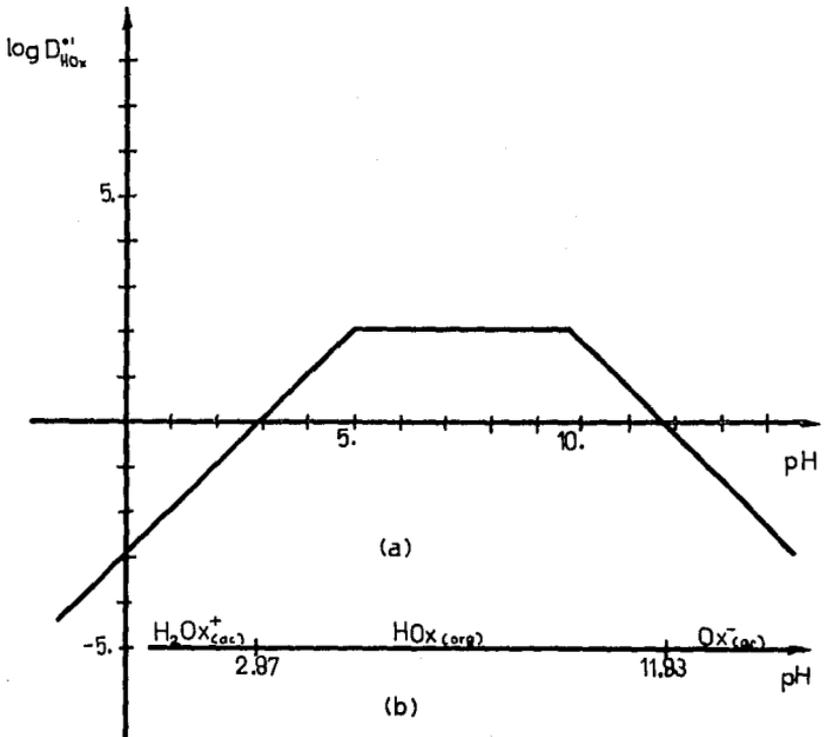


Figura 71:

- a). Diagrama $\log D_{HOx}^{*}$ (coeficiente de reparto limite condicional) en función del pH para la extracción de Oxina entre agua y Tetracloruro de Carbono (CCl_4).
- b). Diagrama de zonas de predominio lineal de la Oxina en fase acuosa- fase organica.

A PENDICES

II.GENERALIDADES DEL EDTA

cado, valorándolo con una solución estándar de Cloruro de Calcio, en presencia de Negro de Eriocromo T como indicador e imponiendo el pH a 10. El cambio de coloración de rojo vinoso a azul indica el fin de la titulación.

Puede determinarse además por un método de punto final de turbiedad utilizando oxalato de sodio como indicador.

Existe también un método polarográfico el cual se basa en la determinación del complejo Cobre-EDTA para determinar EDTA.

Aplicaciones: se emplea como agente quelante por ser capaz de reducir o controlar las actividades de iones metálicos. En general podemos clasificar sus aplicaciones en tres grupos:

1. Usos en los cuales la función del agente quelante es reducir la actividad del ion metálico a un nivel suficientemente bajo para que el ion sea considerado esencialmente inactivo.
2. Aplicaciones en las que el agente quelante actúa como regulador de metales, de manera que provea al ion metálico a una actividad dada para una función específica.
3. Para fines preparativos, donde el reactivo forma un quelato metálico el cual contiene propiedades de sí mismo, diferentes a las del ion metálico.

La primera aplicación es la más común, incluye la disminución de actividad de un ion metálico en productos, la eliminación de iones metálicos que forman precipitados indeseables y la reducción de toxicidad de iones metálicos venenosos.

La segunda aplicación, en la cual el ion metálico es regulado por el agente quelante, incluye usos en los cuales haya trazas de metales por ejemplo en casos de nutrición, en procesos de electroplatinado, aplicaciones analíticas, etc. El agente quelante generalmente sirve para regular al ion metálico y así prevenir que la reacción se dirija en un sólo sentido como en el caso de precipitación o hidrólisis.

Usos Analíticos: la diferencia de estabildades de los complejos metal-EDTA y las diferencias resultantes en su comportamiento con reactivos orgánicos e inorgánicos, ha dado las bases de un gran número de procedimientos altamente selectivos tales como: Gravimétricos, Volumétricos, Colorimétricos, etc.

Las reacciones de los cationes con EDTA dan lugar a cambios muy marcados en sus potenciales de media onda y potenciales redox, esto abre el camino a un gran número de procedimientos polarográficos y potenciométricos. Además el EDTA forma complejos coloridos con ciertos cationes, que no sólo se han utilizado para el análisis volumétrico, sino también en el análisis espectrofotométrico.

La naturaleza de los complejos metálicos (que generalmente se encuentran cargados negativamente) es radicalmente diferente a la de los iones metálicos, lo cual es de gran importancia en relación a los métodos: electroforesis, cromatografía de intercambio iónico, extrac-

ción por disolventes (25).

Aplicaciones en diferentes Areas:

Ablandamiento del agua de detergencia: la detergencia es uno de los usos principales del EDTA. Se utiliza para complejar los cationes que causan dureza, agregándolo a jabones líquidos, champúes líquidos, etc.

Tratamiento de Metales: se usa en la limpieza de las superficies metálicas que es muy importante en el tratamiento de metales. Se ha estudiado el uso del EDTA en las operaciones de galvanoplastia sobre metales y aleaciones .(33)

Usos agrícolas: se utiliza para mantener en solución a los diferentes metales nutrientes de las plantas, mediante el efecto de quelación, que de otra forma se quedarían en el suelo como complejos en fase sólida o especies insolubles. (34)

Productos Alimenticios: se utiliza para complejar vestigios de Cobalto u otros metales que catalizan los procesos de degradación. En mayonesas y aderezos de ensaladas se adiciona para prevenir la rancidez y olores, por disminución de los potenciales de oxidación, para evitar tales procesos. (35)

Usos Farmacéuticos y fisiológicos: se utiliza como anticoagulante de la sangre humana y animal. En productos farmacéuticos se utiliza como estabilizador. Impide la coloración de lociones y pomadas que contengan agentes terapéuticos sensibles a los metales. Se ha logrado disolver cálculos en los riñones mediante lavados de las vías urinarias con soluciones diluidas de EDTA . El quelato Ca-EDTA se ha utilizado en casos de envenenamiento con plomo. También se ha utilizado en la eliminación rápida de agentes radiactivos presentes en el cuerpo.

Caucho y Polímeros: los quelatos de Fe(II)-EDTA se han utilizado como indicadores de la copolimerización de butadieno y estireno.

Textiles: se utiliza en las operaciones de teñido, donde los iones metálicos producen efectos indeseables.

APENDICES

III. GENERALIDADES DE LOS CATIONES.

CALCIO

Ca, Número atómico 20, peso atómico 40.08, volumen atómico 25.9 ml/átomo-gramo; valencia +2 ; p. eb. 1170 °C; p. fus. 810 °C ; peso específico 1.55 g/ml; calor latente de vaporización 399 KJ/átomo gramo. Forma parte del grupo periódico IIIa del sistema periódico. Ocupa el quinto lugar en orden de abundancia de elementos, su porcentaje es de 3.64%. Fue aislado por Davy en 1808 mediante electrolisis.

Es un metal blanco. Sus minerales más comunes son los sulfatos y carbonatos y forma cloruros, peróxidos, nitratos, cloratos y carburos. Las superficies del metal recién cortadas son blancas, en presencia de aire húmedo el metal pierde brillo formándose una película delgada del óxido que lo protege de la oxidación.

Estado Natural: existe en la naturaleza sólo en estado combinado en forma de: carbonato, sulfato, fosfato, fluoruro, silicato y en una gran cantidad de compuestos complejos, asociado con un número de elementos como silicio, hierro, aluminio, boro, titanio, sodio y potasio.

Entre sus minerales conocidos tenemos: calcita, dolomita, anhidrita, fluorita, apatita, etc.

Aplicaciones: muchas de sus aplicaciones a la metalurgia se deben a su gran reactividad a alta temperatura, en la fabricación de tubos electrónicos tiene la propiedad de fijar gases residuales.

Se usa como agente de aleación para Aluminio, metales de cojinetes, Berilio, Cobre, Plomo y Magnesio; para separar Bismuto de Plomo; para regular el Carbono grafitico en el Hierro colado; como carburador, desulfurador, desoxidante de numerosas aleaciones como las de Cromo- Niquel, Cobre, Hierro, Hierro-Niquel, Niquel, Niquel-Cobalto, Niquel- Cromo-Hierro; como agente para conseguir vacío, como reductor en la preparación de polvo de Cromo metálico, de Torio, de Circonio.

Una aplicación típica es la adición de 0.25% de Calcio a aleaciones de Magnesio para refinar la estructura de grano, reducir la tendencia a inflamarse, modificar el tratamiento térmico y hacerlas más resistentes.

El Calcio en forma de cal es utilizado en el tratamiento de aguas potables e industriales, ya que elimina la dureza temporal.

El óxido de Calcio es un constituyente importante del cemento y yeso. Tiene numerosos usos en la industria: en materiales de construcción, en preparaciones farmacéuticas, en insecticidas, en la industria del azúcar a partir de remolacha, en la industria del papel y muchas otras más. (33)

CROMO

Cr ; Numero atómico 24, peso atómico 52.01; p. fus. 1900 ± 10 °C ; p. eb. 2480 °C ; d. 6.92 a 7.14 ; calor específico 0-100 °C, 0.12 Cal /g/ C ; calor de fusión 31.75 Cal/g. Pertenecce al grupo VI del sistema periódico y al subgrupo que contiene al Molibdeno y al Volframio; está colocado horizontalmente entre el Vanadio y el Magnesio. Tiene las valencias +2, +3 y +6. El Cromo es un metal blanco azulado, muy duro, que cristaliza en el sistema cúbico.

Los equilibrios electroquímicos que se establecen entre los compuestos de Cromo son los siguientes:



Estado natural: en la naturaleza nunca se halla en estado libre, su única fuente importante es el mineral cromita.

Aleaciones y Aplicaciones: los principales usos del Cromo son el galvanostegia y como elemento de aleación. Es uno de los elementos de aleación más importante; es miscible con muchos metales, pero son particularmente notables sus aleaciones con: Hierro, Niquel, Cobalto, Volframio y Molibdeno. El ferrocromo es el material más importante con que se fabrican las aleaciones de Hierro y Cromo al Carbono (Lijo y alto Carbono). Cuando estas aleaciones primarias se agregan al acero fundido producen gran variedad de aceros cromados (33).

MAGNESIO

Mg; Número atómico 12; Peso atómico 24.32; p.fus. 650 °C; p. eb. 1095 °C; Calor específico 0.249; calor latente de fusión 80.8 Cal/g; conductividad térmica 0.376 Cal/seg.cm² C/cm; potencial -1.63 volts. Se encuentra dentro del grupo II del sistema periódico, entre el Berilio y el Calcio. Su número de valencia es +2. El Magnesio resiste al ataque atmosférico y a ciertos medios químicos. Esta resistencia se debe a su capacidad para formar películas algo protectoras de óxido, sulfato, cromato o fluoruro cuando está expuesto a la atmósfera o a medios especiales.

Estado Natural: el Magnesio en sus diversos compuestos está muy diseminado en la naturaleza, sus principales minerales son: la dolomita, magnesita y la carnalita.

El cloruro de Magnesio se encuentra en las salmueras naturales subterráneas y en el agua de mar.

Producción: el Magnesio se produce por la reducción térmica del óxido con carbón, ferrosilicio u otros reductores o por electrólisis del cloruro de Magnesio en mezclas de sales fundidas. Se dispone de él en forma ilimitada en el agua de mar.

Aplicaciones: se alea con uno o varios elementos de un grupo que comprende al Zinc, Aluminio, Manganeso, Circonio, y el Cerio. Sus aleaciones presentan interés comercial por su poco peso, facilidad para trabajar a máquina y la adaptabilidad a muchos procesos de fabricación y montaje.

Sus aleaciones se usan en la construcción de aviones, instrumentos ópticos, máquinas mercantiles, herramientas portátiles y otras demasiado numerosas.

Usos Químicos: en la producción de los metales de Titanio y Circonio y compuestos químicos orgánicos.

Usos electroquímicos: en los sistemas de protección catódica y en pilas secas. Además se utiliza en grabado e imprenta. (35)

ANTANO

La ; es un elemento de las tierras raras (T.R.); número atómico 57, peso atómico 138.92 ; valencia +3 ; óxido formado La_2O_3 ; el color de sus sales es blanco o incoloro; se encuentra dentro del grupo del Cerio.

Todos los elementos de T.R. tienen propiedades notablemente cerianas, de éstos los más importantes y abundantes son los del grupo del erio y particularmente éste. Comercialmente estas sustancias se venden como "Tierras Raras", que contienen todas las sustancias en las proporciones con que se presentan en los minerales.

Minerales: aunque existen muchos minerales de T.R. , los que tienen valor son la arena monacítica y la monacita masiva , junto con los minerales de tipo batnesita que contienen Cerio. La monacita es un ortofosfato de T.R. y de Torio. La batnesita es un fluorocarbonato de erio con otros elementos del mismo grupo e indicios de Torio.

Análisis: casi todos los métodos analíticos para estos elementos se basan en la precipitación como oxalatos en una disolución ca.0.2N de ácido oxálico, así se separan T.R. de los elementos comunes, aunque sea que la separación sea completa es necesario hacer dobles precipitaciones. La calcinación de los oxalatos los convierte en óxidos expresándose así su análisis.

Las T.R. se pueden determinar espectrofotométricamente (33) salvo algunas excepciones.

Separación aunque se han sugerido muchos procesos para separar T. trivalentes, hasta la fecha sólo han demostrado utilidad práctica los siguientes: cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, intercambio iónico y extracción por disolventes.

Aleaciones de T.R.: la más importante es el Mischmetal, aleación en la cual se encuentran los elementos casi en la misma proporción que en el mineral (36).

Usos en el campo metalúrgico tienen gran aplicación como componentes en aceros y aleaciones especiales para mejorar ciertas propiedades como la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y a la corrosión.

Para mejorar las propiedades de los elementos Hierro, Cobre, Aluminio, Magnesio, además del acero utilizado en partes automotrices, utensilios de cocina, sueles metálicos, herramientas.

La mayoría de los encendedores contienen piedras hechas a base de ischmetal.

Las tierras raras tienen algunas propiedades de importancia en la industria nuclear. Algunas de ellas son capaces de absorber neutrones son usadas en reactores atómicos para controlar la velocidad de fisión. También encuentran uso como diluyentes de combustible nuclear, en materiales de recipientes para almacenar combustibles y en separadores de productos indeseables para la fisión.

En general puede decirse que el uso de las T.R. está en continuo crecimiento, descubriéndose cada vez más campos de aplicación, como es el caso de los Superconductores. (37)

APENDICES

IV. TECNICAS DE ANALISIS QUIMICO

Técnica 1: Determinación de Calcio y Magnesio en aguas. (38)

Procedimiento:

a).-Pretratamiento de las muestras de agua contaminada .- seguir el procedimiento que marca la referencia (38).

b).-Titulación de la muestra: tomar un volumen de muestra que requiera menos de 15 ml de EDTA y completar la valoración dentro de los cinco minutos después de la adición del buffer.

Diluir 25 ml de la muestra a alrededor de 50 ml con agua destilada . Agregar uno o dos ml del buffer (1 ml debe ser suficiente para dar un pH de 10 a 10.1). La ausencia de un cambio brusco de coloración en el punto de equivalencia indica que debe agregarse un inhibidor en este punto o que el indicador se descompuso.

Agregar una o dos gotas del indicador o una cantidad adecuada del indicador en polvo. Agregar lentamente la solución estándar de EDTA , con agitación continua hasta que la coloración rojiza desaparezca. Adicionar unas últimas gotas en intervalos de 3 a 5 segundos. En el punto final la solución normalmente es azul.

Si se dispone de suficiente muestra y no existen interferencias, mejorar la precisión incrementando el volumen de la muestra como se describe en (38).

Procedimiento para Calcio:

a).- Seguir el inciso a anterior.

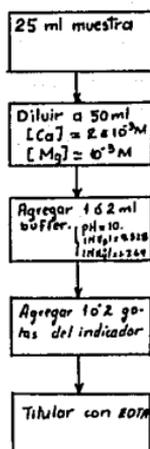
b).- Preparación de la muestra: debido a que el procedimiento utiliza un alto valor de pH, debe realizarse la titulación inmediatamente después de la adición del álcali y el indicador.

Tome 50 ml de la muestra o una pequeña porción diluida a 50 ml de tal manera que el contenido de Calcio esté entre 5 y 10 mg. Para analizar las aguas duras con alcalinidad mayor a 300 mg CaCO₃/lt debe tomarse una pequeña porción y diluir a 50 ml o neutralizar la alcalinidad con ácido, hervir 1 min y enfriar antes de empezar la titulación.

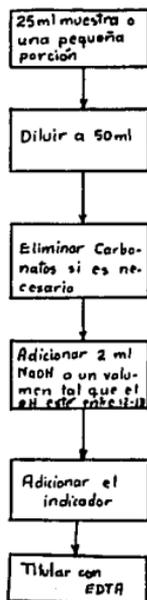
Titulación: agregar 2ml de Hidróxido de sodio o un volumen suficiente para producir un pH de 12 a 13. Agitar. Adicionar de 0.1 a 0.2 g del indicador seleccionado (1 o 2 gotas de solución). Agregar lentamente el titulante, con agitación continua hasta el punto final. Si se utiliza murexida, debe verificarse el punto final adicionando una o dos gotas del titulante en exceso para asegurarse que no habrá cambio de coloración.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TÉCNICA:

1a. Parte

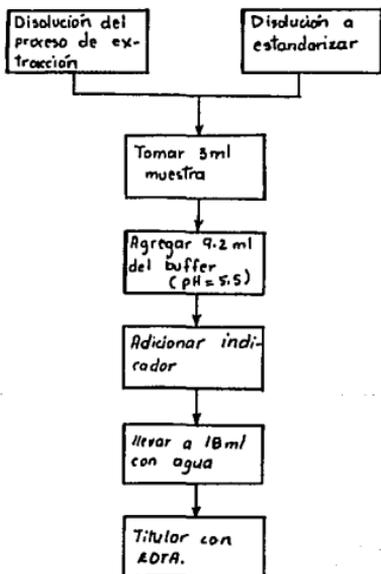


2a. Parte



Técnica 2: Valoración de Lantano con EDTA en presencia de Naranja de Xilenol como indicador**Procedimiento:**

Tomar 3 ml de la muestra (procedente del proceso de extracción o de la disolución estándar). Adicionar 9.2 ml del buffer acetato de amonio, (pH 5.5), agregar de 5 a 7 gotas de Naranja de Xilenol al 1% , llevar a 18 ml con agua destilada. Valorar con una disolución estándar de EDTA (10^{-2} A $2 \cdot 10^{-3}$ M hasta que vire el indicador de rojo a amarillo.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TECNICA:

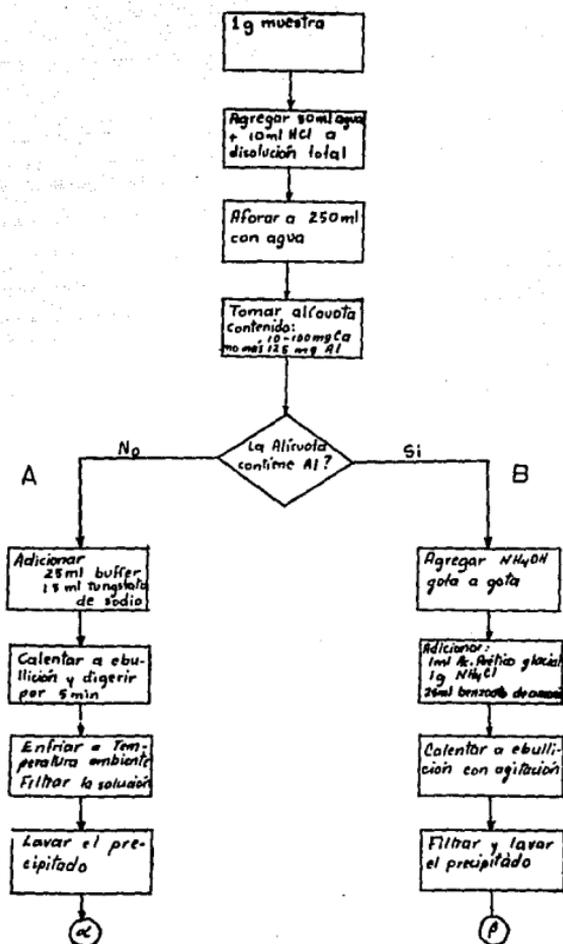
Técnica 3: Determinación de Calcio en aleaciones base Magnesio mediante titulación con EDTA (39).**Procedimiento:**

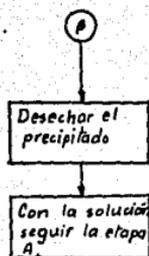
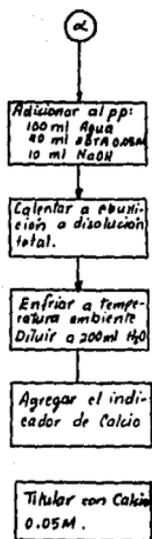
a).-Pesar 1 g de la muestra y ponerla en un recipiente de 400 ml. Agregar 50 ml de agua y disolver la muestra con 10 ml de ácido clorhídrico adicionado en pequeñas porciones. Cuando se haya disuelto, enfriar a temperatura ambiente. Transferir la disolución a un matraz volumétrico de 250 ml y diluir a este volumen con agua. Pipetear una alícuota que se desea que contenga de 10 a 100 mg de Calcio pero no más de 125 mg de Aluminio. Si el Aluminio no está presente proceder de acuerdo con la etapa C.

b).- a la alícuota que contiene de 10 a 100 mg de Calcio y no más de 125 mg de Aluminio; agregar hidróxido de amonio gota a gota, con agitación hasta que el precipitado que se forma con cada gota, redissuelva solo muy lentamente; esto es, hasta que casi todo el ácido libre sea neutralizado sin precipitación permanente del Hidróxido de Aluminio. Agregar 1 ml de Ácido Acético glacial, alrededor de 1 g de Cloruro de Amonio y 25 ml de solución de Benzoato de Amonio. Calentar a ebullición con agitación constante, mantener en ebullición por 5 min y entonces filtrar en un medio poroso. Lavar el recipiente varias veces con la solución de lavado de benzoato caliente, y el precipitado de 8 a 10 veces. No hacer esfuerzo por transferir todo el precipitado al papel. Desechar el precipitado y el papel.

c).-Al filtrado de la etapa B o a la alícuota de la etapa A, agregar 25 ml de la solución buffer y 15 ml de la solución de tungstato de sodio. Calentar a ebullición y digerir bajo ebullición durante 5 min. Enfriar la mezcla a temperatura ambiente y filtrar la solución en un crisol tratando de no transferir todo el precipitado al crisol. Lavar el recipiente y el precipitado (3 o 4 veces) con solución amoniacal de lavado. Transferir el crisol que contiene el tungstato de Calcio al recipiente original. Agregar 100 ml de agua, 10 ml de solución estándar de EDTA 0.05 M hasta un exceso de 10 a 15 ml sobre la cantidad necesaria para complejar Calcio.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TECNICA:





Técnica 4: Determinación de Cromo en ladrillos y escoria de Cromo utilizando EDTA.

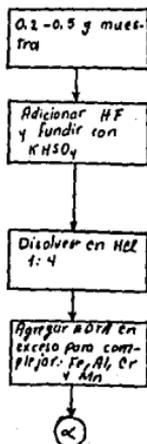
Procedimiento:

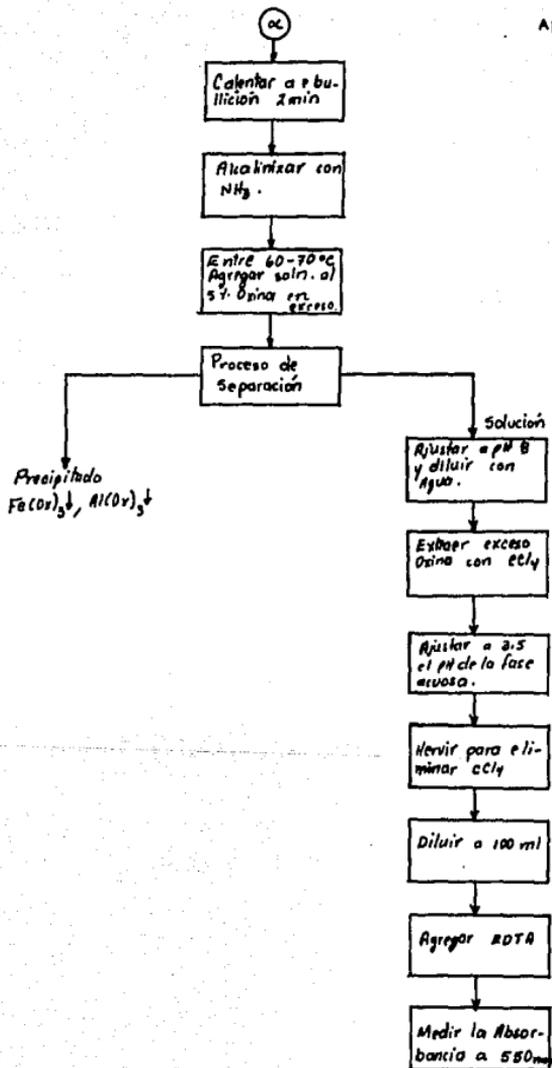
Tratar de 0.2 a 0.5 g de la muestra con ácido fluorhídrico, fundir con 3 g de sulfato ácido de potasio y disolver con ácido clorhídrico 1:4. Agregar un exceso de EDTA para complejar Hierro, Aluminio, Cromo y Manganese y calentar a ebullición por 2 min. Alcalinizar con amoniaco y a 50-70 °C adicionar una solución al 5% de 8-quinolinol (5 g en 5 ml de ácido acético glacial y diluir con agua a 100 ml) en exceso. Separar por filtración Hierro y Aluminio como 8-quinolinolatos (oxinatos) formados. Ajustar el pH del filtrado a 8, diluir con agua y extraer el exceso de 8-quinolinol con porciones de 30 y 20 ml de Tetracloruro de Carbono.

Ajustar el pH de la fase acuosa a 3.5, hervir para eliminar el solvente orgánico, diluir con agua a 100 ml, agregar un poco de solución de EDTA y medir la absorbancia a 550 nm.

Observaciones: La curva de calibración es lineal hasta 25 mg de Cromo en 100 ml de la solución final. El Hierro y el Aluminio pueden determinarse del precipitado 8-quinolinolato por valoración con EDTA y DCYTA respectivamente.

DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TECNICA:





APENDICES

V. PROGRAMAS

COMPUTACIONALES.

En esta sección presentamos los programas computacionales elaborados para el cálculo de Fracciones de Diagramas de Distribución, Constantes Condicionales y Constantes Bicondicionales.

Tales programas fueron codificados en los lenguajes FORTRAN 4 y FORTRAN 77 y se ejecutaron en una computadora Hewlett Packard 1000 de la Unidad de Cómputo de la FES-C.

La información esta organizada de la siguiente manera:

1. Fundamentos Teóricos necesarios para la definición de las funciones a evaluar.
2. Diagrama de Flujo.
3. Codificación del Diagrama de Flujo.
4. Ejemplo (s) que muestra (n) los resultados que arroja el programa.

FRACCIONES DE LOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION

Para sistemas polidonadores de la partícula L que se ajustan al siguiente esquema de comportamiento:



pueden calcularse las fracciones \bar{x}_{ML_i} (ver fundamentos teóricos 9) a partir del siguiente procedimiento:

Se hace un balance de materia sobre las concentraciones de las especies de M:

$$C_T = [ML_n] + [ML_{n-1}] + \dots + [ML] + [M] \quad \dots (1)$$

donde: C_T = concentración total.

esta ecuación de balance puede expresarse en términos de concentración de la especie M y del coeficiente de complejación $\alpha_{M(L)}$ (que está en función de las constantes globales de formación de M con L (β_n) y de la concentración de la especie L) como sigue:

$$C_T = [M] (\alpha_{M(L)})$$

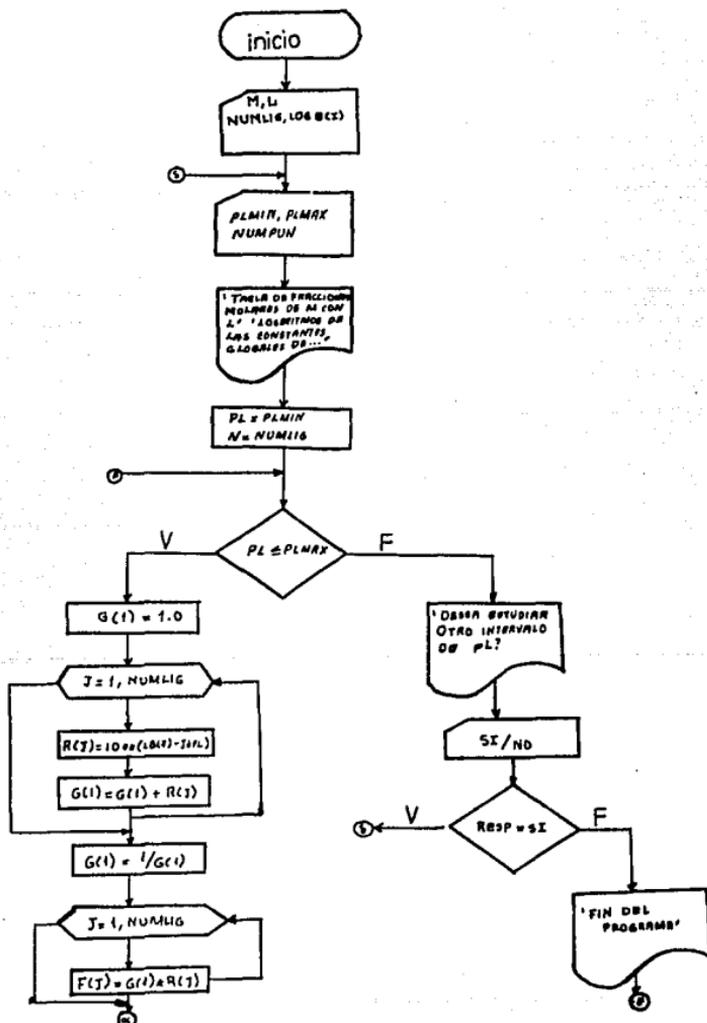
Ahora la fracción (\bar{x}_i) de las especies ML_i se define como la relación de concentración de la especie en cuestión entre la suma de concentraciones de todas las especies (C_T), por ejemplo:

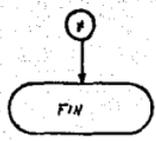
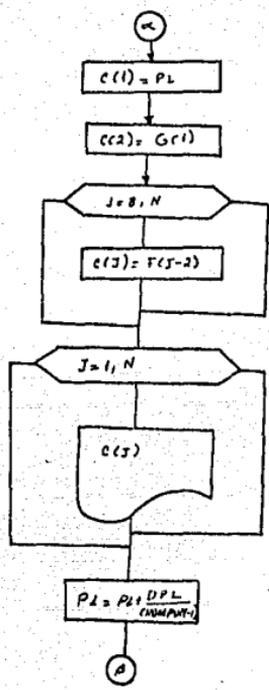
$$\bar{x}_M = \bar{x}_0 = [M]/C_T = 1/\alpha_{M(L)}$$

$$\bar{x}_{ML_n} = [ML_n] / C_T = \beta_n [L]^n / \alpha_{M(L)}$$

Para poder graficar las fracciones de las diferentes especies dependiendo de la concentración de L, evaluamos el polinomio $\alpha_{M(L)}$ y utilizamos las ecuaciones anteriores para calcularlas. El diagrama de flujo es el siguiente:

DIAGRAMA DE FLUJO:





ARH_TDD1

ARLEBERTO

PROGRAM ARH_TDD1

* PROGRAMA PARA CALCULAR TABLAS DE FRACCIONES PARA DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION
* DE ESPECIES SOLUBLES.

*
*
* DECLARACION DE VARIABLES Y CONSTANTES *****

```

INTEGER NUMLIG,N,NUMPUN,NUMCM,NUMCL,I,J,K
CHARACTER*1 NUM(8)
CHARACTER*4 M,LIG RESP
CHARACTER*11 H,FRAC(10)
REAL PL,PLMIN,PLMAX,DPL,LB
REAL*8 C,F,R
DIMENSION F(8),R(8),LB(8)
DATA NUM/' ','2','3','4','5','6','7','8'/
    
```

```

*INICIALIZACION**                               BLOQUE 01 *****
H='TDD'
WRITE(1,5)H
WRITE(7,5)H
5 FORMAT(////,10X,'***** INICIO DE 'A3,' *****
1*'.//)
    
```

```

*INTRODUCCION DE DATOS**                         BLOQUE 02 *****
WRITE(1,*) 'ESPECIFIQUE LA IDENTIDAD DE LAS SUSTANCIAS M Y L (LOS
INOMBRES NO DEBEN CONTENER MAS DE CUATRO LETRAS NI ESPACIOS EN BLAN
ICO)'
READ(1,*) M,LIG
NUMCM=INDEX(M,'')-1
NUMCL=INDEX(LIG,'')-1
IF(NUMCM.EQ.-1.) THEN
    NUMCM=4
ENDIF
IF(NUMCL.EQ.-1.) THEN
    NUMCL=4
ENDIF
WRITE(1,*) '# DE CARACTERES EN M='NUMCM,' # DE CARACTERES EN LIG
1='NUMCL
8 WRITE(1,*) 'INTRODUZCA EL VALOR DEL NUMERO MAXIMO DE LIGANTES: (NUM
1 LIG)'
READ(1,*) NUMLIG
IF(NUMLIG.LT.9)GO TO 9
WRITE(1,*) *****
WRITE(1,*) EL NUMERO DE LIGANTES DEBE SER MENOR A 9'
WRITE(1,*) *****
GO TO 8
9 N=NUMLIG+2
    
```

```
WRITE(1,*) 'INTRODUZCA LOS LOGARITMOS DECIMALES DE LAS CONSTANTES
*GLOBALES DE FORMACION: logB(1), logB(2), ..., logB(n)'
```

```
DO 10 I=1,NUMLIG
WRITE(1,*) 'logB(' ,I, ' )='
READ(1,*) LB(I)
```

```
10 CONTINUE
```

```
INCABEZADOS TABLA DE RESULTADOS (P1, F(0),F(1),...F(N) )
```

```
FRAC(1)='p'//LIG
FRAC(2)='M'
```

```
DO 12 I=3,N
FRAC(I)='M(1:NUMCN)//('//LIG(1:NUMCL)//')//NUM(I-2)
```

```
12 CONTINUE
```

```
15 WRITE(1,*) 'EL INTERVALO DE pL QUE SE VA A ESTUDIAR (pLmin,pLmax)
```

```
*ES:
READ(1,*) PLMIN,PLMAX
DPL=PLMAX-PLMIN
```

```
WRITE(1,*) 'EL NUMERO DE PUNTOS QUE SE DESEA ESTUDIAR (NUMPUN) ES:'
READ(1,*) NUMPUN
```

```
WRITE(1,*) ' '
```

```
WRITE(1,16) M,FRAC(1)
WRITE(7,16) M,FRAC(1)
```

```
IMPRESION TABLA DE RESULTADOS**
```

```
BLOQUE 03 *****
```

```
16 FORMAT(///,9X,'TABLA DE LAS FRACCIONES MOLARES DE LAS ESPECIES DE
* Ai / 29X, CON EL ' A5 // 5X ' LOGARITMOS DE LAS CONSTANTES GLOBAL
*ES DE FORMACION UTILIZADAS',//)
WRITE(1,18)(FRAC(I+2),LB(I),I=1,NUMLIG)
WRITE(7,18)(FRAC(I+2),LB(I),I=1,NUMLIG)
18 FORMAT(4(' ',A11,':',F5.2,3X))
```

```
WRITE(1,*) ' '
```

```
PRINT*
```

```
WRITE(1,*)
```

```
PRINT*
```

```
WRITE(1,19)(FRAC(I),I=1,N)
```

```
WRITE(7,19)(FRAC(I),I=1,N)
```

```
19 FORMAT(/,3X,A6,5X,A10,8(A11,2X))
```

```
CALCULO E IMPRESION DE LAS FRACCIONES DEL DIAGRAMA DE
```

```
DISTRIBUCION **
```

```
BLOQUE 04 *****
```

```
INICIALIZACION *****
PL=PLMIN
```

* CICLO DE CALCULO E IMPRESION DE FRACCIONES *****

25 IF(PL.LE.PLMAX) THEN

G=1

DO 30 J=1,NUMLIG
R(J)=10**(LB(J)-J*PL)
G=G+R(J)

30

CONTINUE

G=1/G

DO 40 J=1,NUMLIG
F(J)=G*R(J)

40

CONTINUE

WRITE(1,80)(PL,G,(F(J), J=1,NUMLIG))

WRITE(7,80)(PL,G,(F(J), J=1,NUMLIG))

80

FORMAT(X,F6.2,2X,E11.3,8(2X,E11.3))

PL=PL+DPL/(NUMPUN-1)

GO TO 25

ELSE

WRITE(1,*)'DESEA ESTUDIAR OTRO INTERVALO DE PL?(SI/NO)'

ENDIF

RESP=' '

READ(1,*) RESP

IF(RESP.EQ.'SI') GO TO 15

WRITE(1,85)H

WRITE(7,85)H

*FIN DEL PROGRAMA**

BLOQUE 05 *****

85 FORMAT(//,10X,'***** FIN DE ',A3,' *****',//
*/)

END

Datos fig. 6.....INICIO DE KIML.....

TABLA DE LAS FRACCIONES MOLARES DE LAS ESPECIES DE Y
CON EL pH

EL SIGUIENTE SON LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE FORMACION UTILIZADAS

* HY 10.26 * H2Y 16.42 * H3Y 19.19 * H4Y 21.40

*****TABLA DE RESULTADOS*****

pH	Y	HY	H2Y	H3Y	H4Y
0.00	396E-21	720E-11	104E-04	613E-02	994E-00
0.58	838E-19	398E-09	150E-03	231E-01	977E-00
1.17	159E-16	210E-07	206E-02	828E-01	815E-00
1.75	289E-14	934E-06	240E-01	251E+00	725E+00
2.33	305E-12	257E-04	173E+00	472E+00	352E+00
2.92	140E-10	108E-03	517E+00	363E+00	756E-01
3.50	317E-08	183E-02	835E+00	155E+00	797E-01
4.08	528E-08	793E-02	946E+00	462E-01	516E-01
4.67	784E-07	307E-01	957E+00	121E-01	424E-01
5.25	107E-05	109E+00	688E+00	294E-02	287E-01
5.83	120E-04	320E+00	679E+00	587E-03	140E-01
6.41	923E-04	647E+00	357E+00	874E-04	800E-02
6.99	480E-02	871E+00	126E+00	743E-05	31E-02
7.58	292E-02	982E+00	303E+01	568E-06	336E-03
8.17	792E-02	982E+00	967E-02	318E-07	424E-04
8.75	295E-01	992E+00	249E-02	260E-08	751E-05
9.33	106E+00	894E+00	600E-03	164E-09	122E-06
9.92	312E+06	688E+00	120E-03	859E-11	169E-08
10.50	635E+00	365E+00	167E-04	311E-12	159E-09
11.08	369E+00	131E+00	156E-05	757E-14	101E-10
11.67	962E+30	377E-01	117E-06	146E-15	521E-12
12.25	912E+00	107E-01	823E-03	272E-17	349E-14
12.83	947E+00	266E-02	565E-09	461E-19	116E-16
13.42	990E+00	697E-03	386E-13	870E-21	610E-18

TABLA DE LAS FRACCIONES MOLARES DE LAS ESPECIES DE CaY
CON EL pH

LOGARITMOS DE LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION UTILIZADAS

Datos fig.7

* CaHY 4.35 *

*****TABLA DE RESULTADOS*****

pH	CaY	CaHY
0.00	891E-24	100E+00
0.58	341E-23	100E+00
1.17	131E-22	999E+00
1.75	499E-22	995E+00
2.33	188E-21	981E+00
2.92	685E-21	931E+00
3.50	220E+00	780E+00
4.08	5.2E+00	481E+00
4.67	805E+00	195E+00
5.25	941E+00	594E-01
5.83	984E+00	162E-01
6.42	996E+00	428E-02
7.00	999E+00	112E-02
7.58	100E+01	29E-03
8.17	100E+01	64E-04
8.75	100E+01	20E-04
9.33	100E+01	521E-05
9.92	100E+01	136E-05
10.50	100E+01	355E-06
11.08	100E+01	826E-07
11.67	100E+01	242E-07
12.25	100E+01	631E-08
12.83	100E+01	165E-08
13.42	100E+01	430E-09

CONSTANTES CONDICIONALES

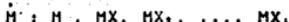
Dado un sistema polidador que se comporta de acuerdo al siguiente esquema:



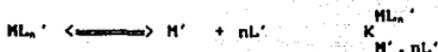
y bajo condición de amortiguamiento de primer orden en la variable X, pueden definirse las especies monoméricas generalizadas a primer orden:



donde: ML_n' representa a las especies de ML_n en términos de X:



pero si las especies ML_n', \dots, ML' son inestables, entonces el equilibrio que representa las condiciones del sistema es el siguiente:



y las especies que participan en este equilibrio pueden dejarse en función de coeficientes de complejación y de concentraciones de las especies simples:

$$[ML_n'] = [ML_n] \alpha_{ML_n, X, \dots}$$

$$[M'] = [M] \alpha_{M, X, \dots}$$

$$[L'] = [L] \alpha_{L, X, \dots}$$

de tal manera que la constante condicional a primer orden se expresa como sigue:

$$K' = \frac{[ML_n']}{[M'] [L']^n} = K_i \frac{\alpha_{ML_n, X, \dots}}{\alpha_{M, X, \dots} \alpha_{L, X, \dots}^n}$$

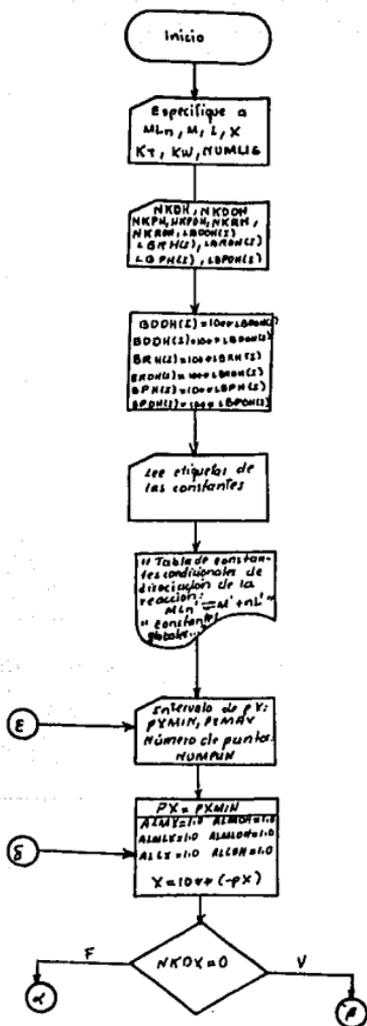
Donde:

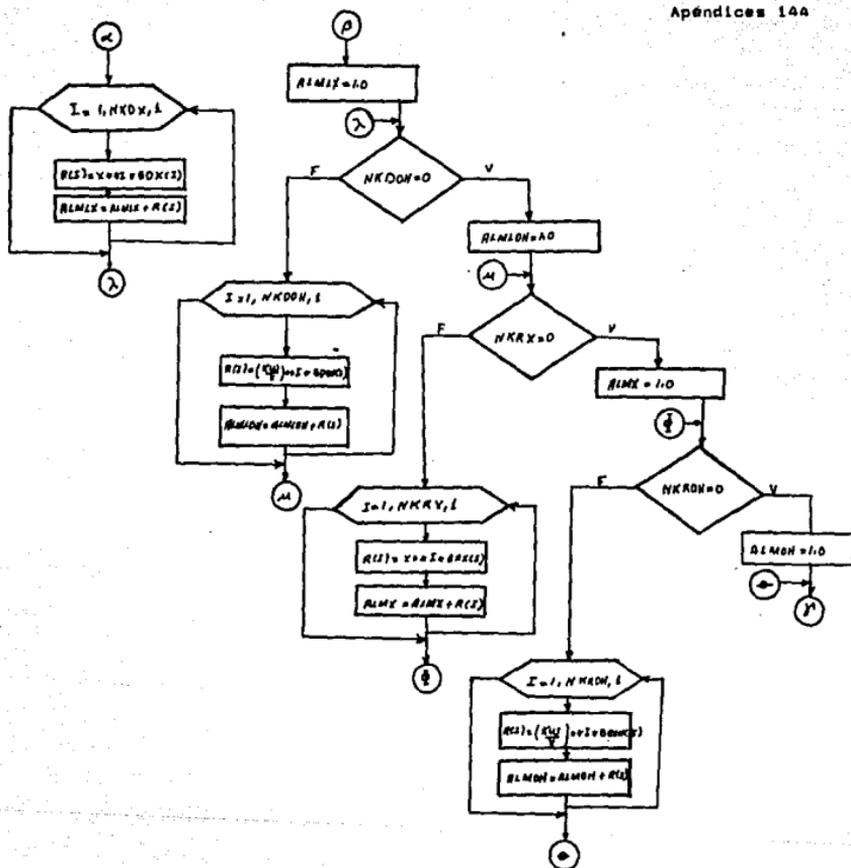
K_i es la constante termodinámica asociada al equilibrio simple:

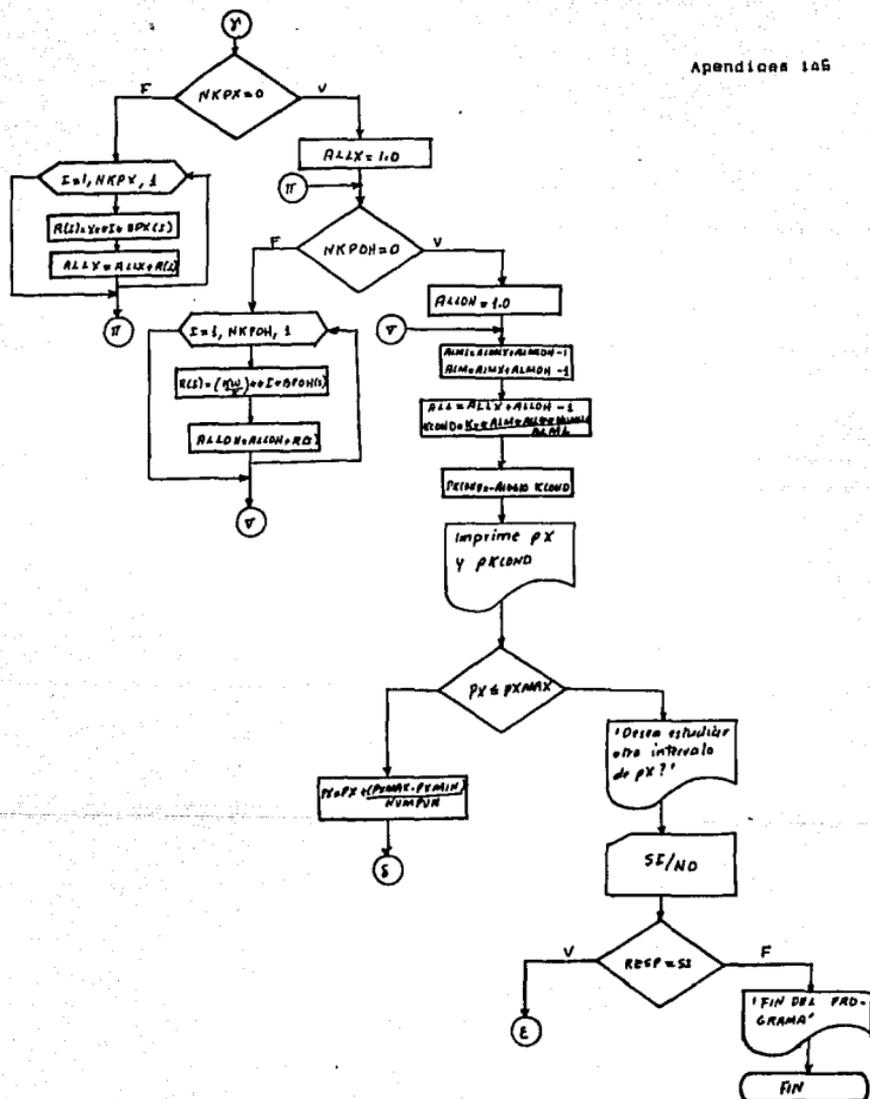


El diagrama de flujo para resolver este sistema es el siguiente:

Diagrama de flujo:








```

IF(NKDX.EQ.0) GO TO 100
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE ML
* CON X:LBDX(1),LBDX(2),...,LBDX(N), (EN FORMA LOGARITMICA)'
DO 210 I=1,NKDX
  WRITE(1,*)'LBDX(',I,')'
  READ(1,*)LBDX(I)
  BDX(I)=10**LBDX(I)
210  CONTINUE

100 IF(NKDOH.EQ.0) GO TO 110
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE ML
* CON OH:LBDOH(1),LBDOH(2),...,LBDOH(N), (EN FORMA LOGARITMICA)'
DO 211 I=1,NKDOH
  WRITE(1,*)'LBDOH(',I,')'
  READ(1,*)LBDOH(I)
  BDOH(I)=10**LBDOH(I)
211  CONTINUE

110 IF(NKRX.EQ.0) GO TO 120
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE M
* CON X:LBRX(1),LBRX(2),...,LBRX(N), (EN FORMA LOGARITMICA)'
DO 212 I=1,NKRX
  WRITE(1,*)'LBRX(',I,')'
  READ(1,*)LBRX(I)
  BRX(I)=10**LBRX(I)
212  CONTINUE

120 IF(NKROH.EQ.0) GO TO 130
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE H
* CON OH:LBROH(1),LBROH(2),...,LBROH(N), (EN FORMA LOGARITMICA)'
DO 213 I=1,NKROH
  WRITE(1,*)'LBROH(',I,')'
  READ(1,*)LBROH(I)
  BROH(I)=10**LBROH(I)
213  CONTINUE

130 IF(NKPX.EQ.0) GO TO 140
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE L
* CON X:LBPX(1),LBPX(2),...,LBPX(N), (EN FORMA LOGARITMICA)'
DO 214 I=1,NKPX
  WRITE(1,*)'LBPX(',I,')'

```

```

      READ(1,*)LBPK(I)
      BPK(I)=10**LBPK(I)
214   CONTINUE

140  IF(NKPOH EQ 0) GO TO 216
      WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE L
      *CON OH:LBPOH(1),LBPOH(2),...,LBPOH(N) (EN FORMA LOGARITMICA)'
      DO 215 I=1,NKPOH
          WRITE(1,*)'LBPOH:' I.' '
          READ(1,*)LBPOH(I)
          BPOH(I)=10**LBPOH(I)
215   CONTINUE

*IMPRESION ENCABEZADOS DE LA TABLA**          BLOQUE 02 *****

216  WRITE(1,15) MLN,M,NUMLIG,L,XI
      WRITE(6,15) MLN,M,NUMLIG,L,XI
15   FORMAT(//7X,'TABLA DE CONSTANTES CONDICIONALES DE DISOCIACION DE
      *LA REACCION'//7X,A10,1X,'---->',1X,A10,1X,'+',12,A6,'EN FUNCION DE
      *p',A6//5X,'LOGARITMOS DE LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION HTI
      *LIZAS'//)
      WRITE(1,18) (LBPK(I),I=1,NKDX)
      WRITE(6,18) (LBPK(I),I=1,NKDX)
      WRITE(1,18) (LBDOH(I),I=1,NKDOH)
      WRITE(6,18) (LBDOH(I),I=1,NKDOH)
      WRITE(1,18) (LBRX(I),I=1,NKRX)
      WRITE(6,18) (LBRX(I),I=1,NKRX)
      WRITE(1,18) (LBROH(I),I=1,NKROH)
      WRITE(6,18) (LBROH(I),I=1,NKROH)
      WRITE(1,18) (LBPK(I),I=1,NKPK)
      WRITE(6,18) (LBPK(I),I=1,NKPK)
      WRITE(1,18) (LBPOH(I),I=1,NKPOH)
      WRITE(6,18) (LBPOH(I),I=1,NKPOH)
18   FORMAT(4(' ',F5,2,3X)//)
      WRITE(1,27)XI
      WRITE(6,27)XI
27   FORMAT(//12X,'p',A6,3X,'pKcond',//)
150  WRITE(1,*)'EL INTERVALO DE pX QUE SE VA ESTUDIAR(PXMIN,PXMAX)ES.
      READ(1,*) PXMIN,PXMAX
      WRITE(1,*)'EL NUMERO DE PUNTOS QUE SE DESEA ESTUDIAR(NUMPUN)ES:'
      READ(1,*)NUMPUN

*CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE COMPLEJACION**    BLOQUE 03 *****

      PK-PXMIN

```



```

32  ALMX=1
    ALLX=1
    ALMLX=1
    ALMOH=1
    ALLOH=1
    ALMLOH=1
    X=10**(-PX)

    IF(NKDX.NE.0)THEN
      DO 500 I=1,NKDX
        R(I)=X**I * BDX(I)
        ALMLX=ALMLX+R(I)
500  CONTINUE
    ELSE
      ALMLX=1
    ENDIF
    IF(NKDOH.NE.0)THEN
      DO 501 I=1,NKDOH
        R(I)=(KW/X)**I * BDOH(I)
        ALMLOH=ALMLOH+R(I)
501  CONTINUE
    ELSE
      ALMLOH=1
    ENDIF

    IF(NKRX.NE.0)THEN
      DO 502 I=1,NKRX
        R(I)=X**I * BRX(I)
        ALMX=ALMX+R(I)
502  CONTINUE
    ELSE
      ALMX=1
    ENDIF
    IF(NKROH.NE.0)THEN
      DO 503 I=1,NKROH
        R(I)=(KW/X)**I * BROH(I)
        ALMOH=ALMOH+R(I)
503  CONTINUE
    ELSE
      ALMOH=1
    ENDIF
    IF(NKPX.NE.0)THEN

```

```

DO 504 I=1,NKPK
  R(I)=X**I * BPK(I)
  ALLX=ALLX+R(I)
504 CONTINUE
ELSE
  ALLX=1
ENDIF
IF(NKPOH.NE.0)THEN
  DO 505 I=1,NKPOH
    R(I)=(KW/X)**I * BPOH(I)
    ALLOH=ALLOH+R(I)
505 CONTINUE
ELSE
  ALLOH=1
ENDIF

*CALCULO DE LA CONSTANTE CONDICIONAL**          BLOQUE 04 *****

ALML=(ALMLX+ALMLOH)-1
ALM=(ALMX+ALMOH)-1
ALL=(ALLX+ALLOH)-1
KCOND= (KT*ALM*(ALL**NUMLIQ))/ALML
KCOND1=KCOND
PKCOND=-ALOG10(KCOND1)
WRITE(1,31)PK,PKCOND
WRITE(6,31)PK,PKCOND
31 FORMAT(7X,2F8.2)
IF(PX.LT.PXMAX)THEN
  PK=PX+(PXMAX-PXMIN)/NUMPUN
  GO TO 32
ELSE
  WRITE(1,*)'DESEA ESTUDIAR OTRO INTERVALO DE pX?(SI/NO)'
ENDIF
READ(1,*) RESP
IF(RESP.EQ.'SI') GO TO 150

*FINALIZA EL PROGRAMA**          BLOQUE 05 *****

WRITE(1,34)NA
34 FORMAT(//10X,'*****FIN DE ',A7,'*****')
2000 END

```

CONSTANTES BICONDITIONALES

Dado un sistema polidonador que se comporta de acuerdo al siguiente esquema:



y bajo condición de amortiguamiento de primer orden en la variable X, pueden definirse las especies monoméricas generalizadas a primer orden:

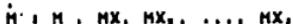


donde: ML_n' representa a las especies de ML_n en términos de X:



.

.



pero si las especies ML_{n-1}, \dots, ML son inestables, entonces el equilibrio que representa las condiciones del sistema es el siguiente:



y las especies que participan en este equilibrio pueden dejarse en función de coeficientes de complejación y de concentraciones de las especies simples:

$$[ML_n'] = [ML_n] \alpha_{nL, X}$$

$$[M'] = [M] \alpha_{n, X}$$

$$[L'] = [L] \alpha_{L, X}$$

de tal manera que la constante condicional a primer orden se expresa como sigue:

$$K_{ML_n', nL'} = K_f \frac{\alpha_{n, X} \alpha_{L, X}^n}{\alpha_{nL, X}}$$

Donde:

K_f es la constante termodinámica asociada al equilibrio simple:



pero si ahora consideramos que se amortigua también la variable Y, de tal manera que se pueden definir las especies generalizadas a segundo orden:



y las concentraciones de las diferentes especies en términos de X y Y pueden expresarse como sigue:

$$[ML_n''] = [ML_n'] \alpha_{ML_n'IV} = [ML_n] \alpha_{ML_n'II} \alpha_{ML_n'IV}$$

$$[M''] = [M'] \alpha_{M'IV} = [M] \alpha_{M'II} \alpha_{M'IV}$$

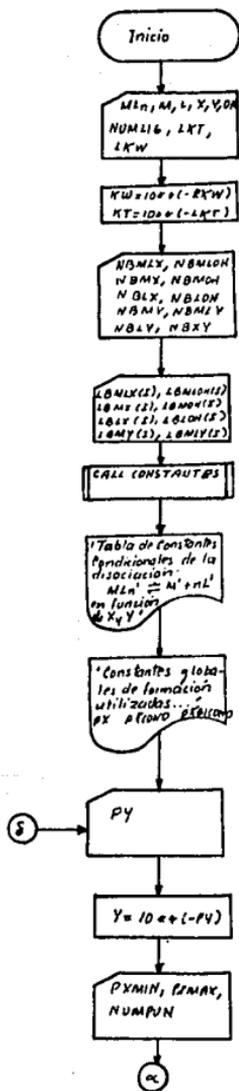
$$[L''] = [L'] \alpha_{L'IV} = [L] \alpha_{L'II} \alpha_{L'IV}$$

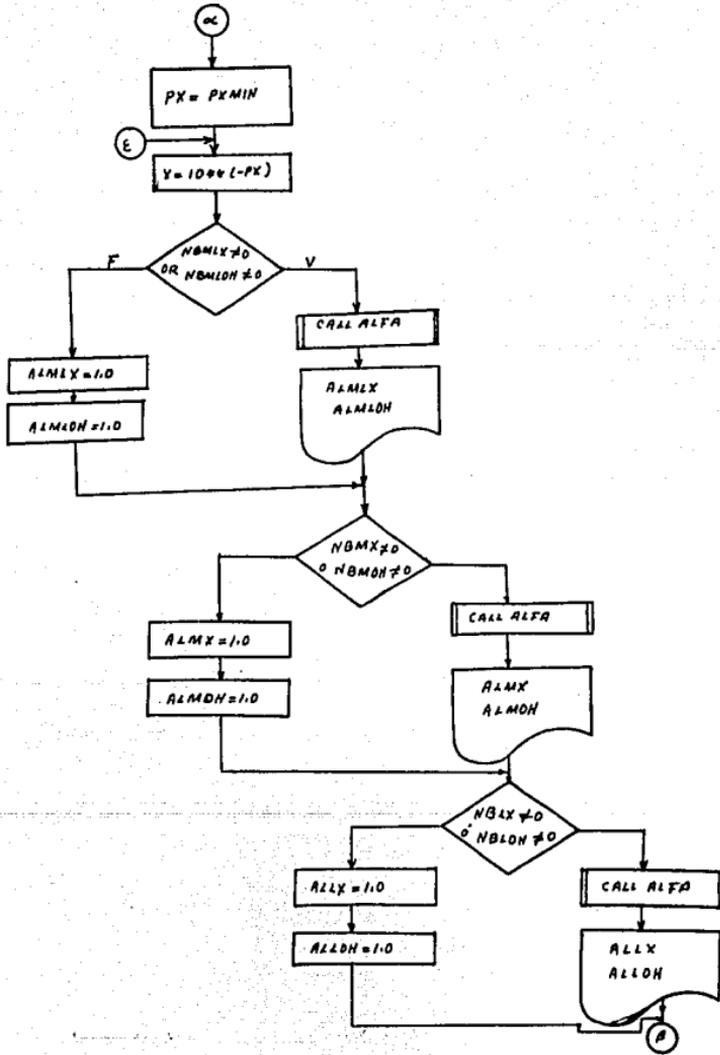
de tal manera que la constante bicondicional se define como:

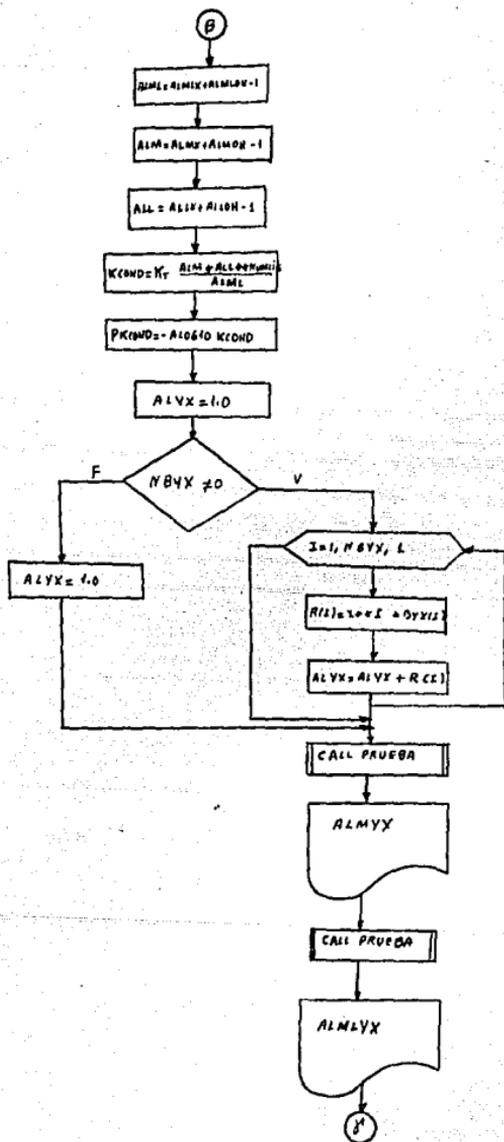
$$K_{ML_n'' / M'' / L''} = K_f \frac{\alpha_{M'II} \alpha_{L'II}^n \alpha_{M'IV} \alpha_{L'IV}^n}{\alpha_{ML_n'II} \alpha_{L'IV}}$$

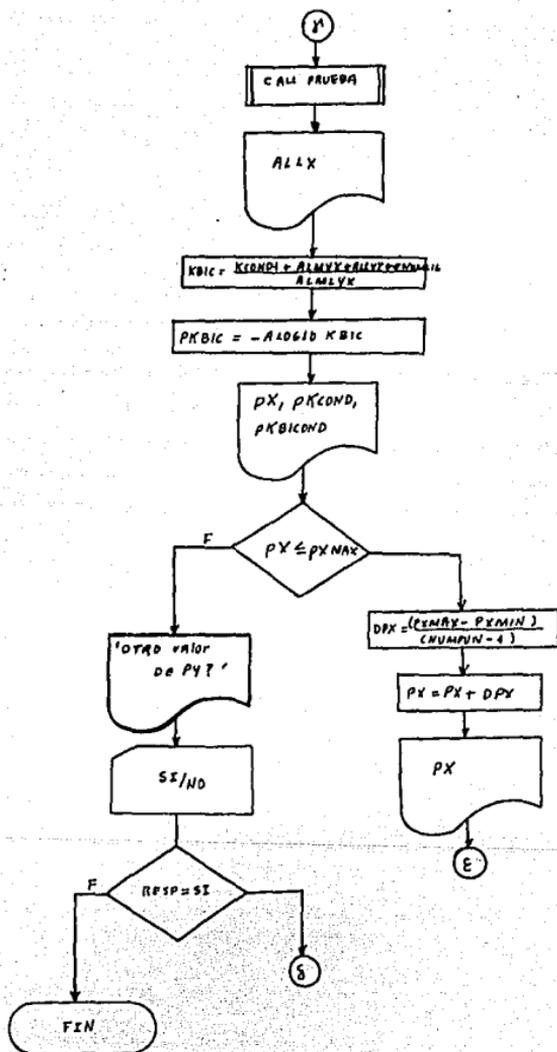
Entonces evaluando estos coeficientes de complejación podemos encontrar el valor de las constantes bicondicionales. El diagrama de flujo para realizar este proceso es el siguiente:

Diagrama de flujo:



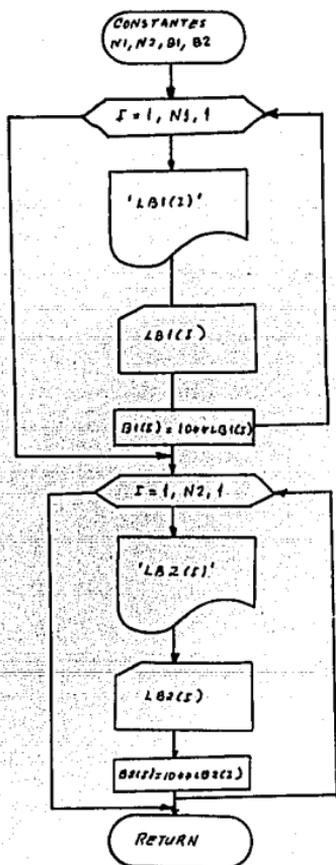






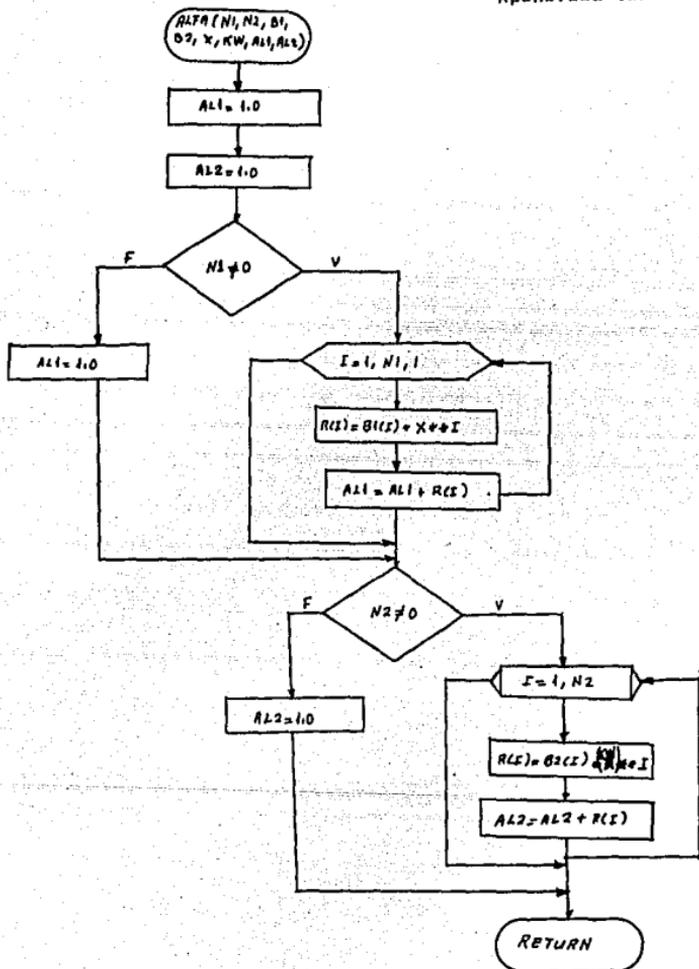
Subrutina.

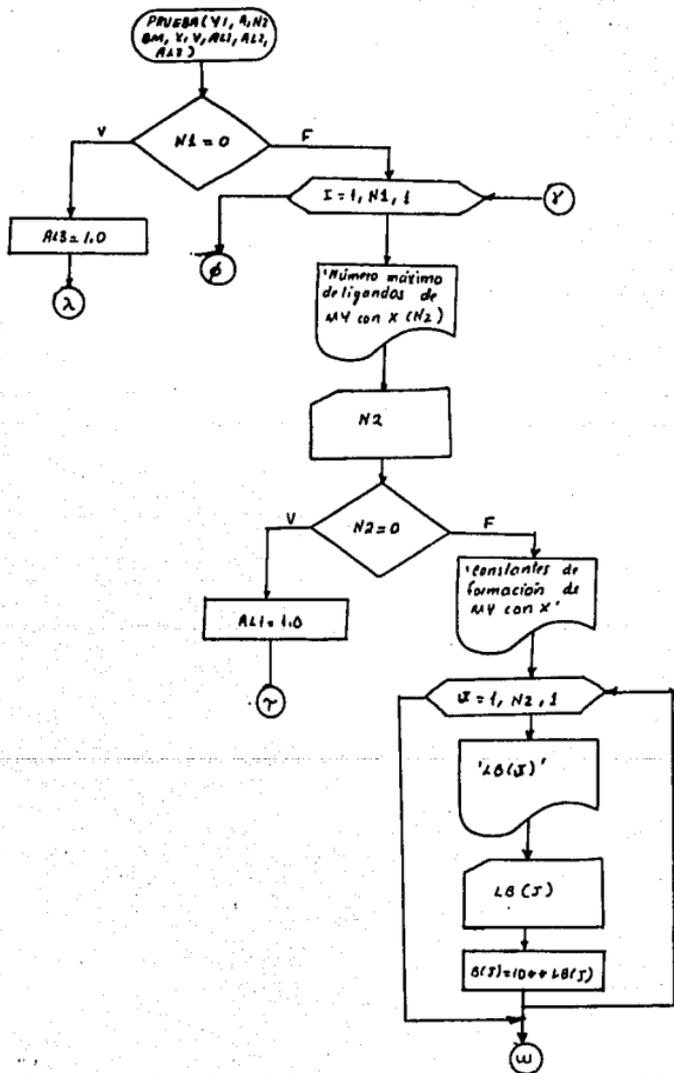
Apéndice 157

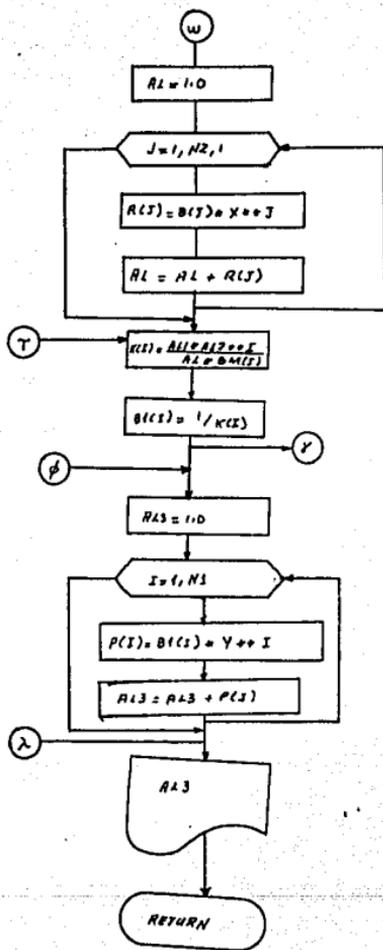


Subrutina:

Apêndice 168







File: /QUIMICATES/ABO_KBICOND.FTN
 Created: Wed Jun 15, 1988 7:09:28 pm
 Updated: Tue Aug 30, 1988 7:37:19 pm
 Accessed: Tue Aug 30, 1988 7:52:46 pm
 Printed: Tue Aug 30, 1988 7:52:46 pm

Apéndice 164

```

000 0000 000      0 0 0000 000 0000 000
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0000 0 0 0 0 000 0000 0 0 0 0 0 0
00000 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0000 000 00000 0 0 0000 000 0000 000

```

```

000 0 0000 00000 0000 00000 000
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0000 0000 0000 0 0 0 0
00000 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 00000 0000 00000 0 0 0 000

```

PROGRAM ABO_KBICOND

```

*
* * * * * DESCRIPCION DEL PROGRAMA * *
* PROGRAMA QUE CALCULA CONSTANTES CONDICIONALES PARA EQUILIBRIOS DEL
* TIPO:
*           MLn'----->M' + nL'
*
* CON ANFOLITOS INESTABLES Y EN FUNCION DEL PX. CONSTANTES BICONDICIO
* NALES PARA EQUILIBRIOS DEL TIPO.
*           ML"----->M" + L"
* CON AMORTIGUAMIENTO EN X y Y.
* * * * *
* * * * *
* * * * * *DECLARACION DE VARIABLES
*                               BLOQUE 01 * * * *

```

```

INTEGER NUMML,NUMM,NUML,NUMX,NUMOH,1,NBYX,NBMLX,NBMLOH,NUMPUN
INTEGER NBMX,NBMOH,NBLX,NBLOH,NUMLIG,NBMY,NBMLY,NBLY,NBMYX,ND
REAL BMLX(8),BMLOH(8),BMX(8),BMOH(8),BLX(8),BLOH(8),X,R(8)
CHARACTER*11 FMX(8),FMOH(8),FLX(8),FLOH(8),FMLX(8),FMLOH(8)
REAL LBMX(8),LBMOH(8),LBLX(8),LBLOH(8),LKT,KT,KW,Y,PY,PX,ALML
REAL ALM,ALL,KCOND,KCOND1,PKCOND,ALMLX,ALMLOH,ALMX,ALMOH,ALLX
REAL ALLOY,BYX(8),LBYX(8),ALYX,LBMLX(8),LBMLOH(8),ALMLYX,ALMYX
REAL ALLYX,KBIC,LKW,PKMIN,PKMAX,DPX,BMLY(8),BLY(8),BMY(8),PKBIC
REAL LBMLY(8),LBMY(8),LBLY(8),LBMLYX(8),LBMYX(8),LBLYX(8),BLYX(8)
REAL BMYX(8),BMLYX(8)
CHARACTER*6 NA,MLN,M,L,X1,OH,RESP,S1
CHARACTER*1 NUM(8)
CHARACTER*10 MLY,MY,LY,Y1
CHARACTER*15 NU,NI
CHARACTER*11 FMY(8),FYX(8)
DATA NUM/' ','2','3','4','5','6','7','8'/'
COMMON X,R(8)

```

* * * * * INICIO DEL PROGRAMA * * *

```

NA='KBICOND'
WRITE(1,1) NA
1 FORMAT(///,10X,10*' ', 'INICIO DE',A9,10*' ',//)
* *
* * * * * INTRODUCCION DE DATOS * * * * * BLOQUE 02 * * * * *
*
WRITE(1,*)'ESPECIFIQUE A LAS SUSTANCIAS MLn(DONADOR),M(RECEPTOR),
*L(PARTICULA),X(PARTICULA AMORTIGUADA), OH y Y (SEGUNDA PARTICULA
*AMORTIGUADA)'
READ(1,*)MLN,M,L,X1,OH,Y1
WRITE(1,*)'ESPECIFIQUE EL NUMERO MAXIMO DE LIGANDOS DE M CON L(NU
*MLIG)'
READ(1,*)NUMLIG
WRITE(1,*)'LA CONSTANTE TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO MLn-->M+nL * (1 T)
READ(1,*)LKT,LKW
KT=10**(-LKT)
KW=10**(-LKW)
*
WRITE(1,*)'INTRODUZCA EL NUMERO DE LIGANDOS PARA LOS COMPLEJOS DE
*L TIPO: MLX(NBMLX),MLOH(NBMLOH),MX(NBMX),MOH(NBMOH),LX(NBLX),LOH(
*NBLOH)'
READ(1,*)NBMLX,NBMLOH,NBMX,NBMOH,NBLX,NBLOH
*
WRITE(1,*)'INTRODUZCA EL NUMERO DE LIGANDOS PARA LOS COMPLEJOS DE
*M CON Y (NBMX),DE ML CON Y (NBMLY) y DE L CON Y(NBLY)'
READ(1,*)NBMX,NBMLY,NBLY
*
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE ML
*CON X Y DE ML CON OH (SEGUN LA SUBROUTINA, LB1(I) y LB2(I) RESPECTI
*VAMENTE) EN FORMA LOGARITMICA'
CALL CONSTANTES(NBMLX,NBMLOH,BMLX,BMLOH)
DO 10 I=1,NBMLX
10 LBMLX(I)=ALOG10(BMLX(I))
WRITE(1,*)LBMLX(I)
DO 20 I=1,NBMLOH
20 LBMLOH(I)=ALOG10(BMLOH(I))
WRITE(1,*)LBMLOH(I)
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE M C
*ON X Y DE M CON OH EN FORMA LOGARITMICA'
CALL CONSTANTES(NBMX,NBMOH,BMX,BMOH)
DO 30 I=1,NBMX
30 LBMX(I)=ALOG10(BMX(I))
WRITE(1,*)LBMX(I)
DO 40 I=1,NBMOH
40 LBMOH(I)=ALOG10(BMOH(I))
WRITE(1,*)LBMOH(I)
WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE L C
*ON X Y DE L CON OH, EN FORMA LOGARITMICA'
CALL CONSTANTES(NBLX,NBLOH,BLX,BLOH)
DO 50 I=1,NBLX
50 LBLX(I)=ALOG10(BLX(I))
WRITE(1,*)LBLX(I)
DO 60 I=1,NBLOH
60 LBLOH(I)=ALOG10(BLOH(I))
WRITE(1,*)LBLOH(I)
*
WRITE(1,*)'EL NUMERO DE LIGANDOS DE Y CON X (X,Y: 1a Y 2a PARTICU
*LA AMORTIGUADA RESPECTIVAMENTE)'
READ(1,*)NBYX
WRITE(1,*)'TECLEE LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE Y CON X

```

```

*(EN FORMA LOGARITMICA)
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBYX)
    WRITE(1,*)'LBX(',I,')'
    READ(1,*)LBXY(I)
    BYX(I)=10**LBXY(I)
    I=I+1
  END DO
  IF(NBMY.NE.0)THEN
    WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE M CO
    *N Y'
    I=1
    DO WHILE(I.LE.NBMY)
      WRITE(1,*)'LB(',I,')'
      READ(1,*)LBMY(I)
      BMY(I)=10**LBMY(I)
      I=I+1
    END DO
  ELSE
    GO TO 95
  ENDIF
95  IF(NBMLY.NE.0)THEN
    WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE ML C
    *ON Y'
    I=1
    DO WHILE(I.LE.NBMLY)
      WRITE(1,*)'LB(',I,')'
      READ(1,*)LBMLY(I)
      BMLY(I)=10**LBMLY(I)
      I=I+1
    END DO
  ELSE
    GO TO 96
  ENDIF
96  IF(NBLY.NE.0)THEN
    WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE L CO
    *N Y'
    I=1
    DO WHILE(I.LE.NBLY)
      WRITE(1,*)'LB(',I,')'
      READ(1,*)LBLY(I)
      BLY(I)=10**LBLY(I)
      I=I+1
    END DO
  ELSE
    ENDIF
    WRITE(1,*)'INTRODUZCA EL NUMERO MAXIMO DE LIGANDOS PARA LOS COMPL
    *EJOS DEL TIPO:MYX,MLYX,LYX'
    READ(1,*)NBMYX,NBMLYX,NBLYX
    IF(NBMYX.NE.0)THEN
      WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMA
      *CION DE MY
      CON X'
      I=1
      DO WHILE(I.LE.NBMYX)
        WRITE(1,*)'LB(',I,')'
        READ(1,*)LBMYX(I)
        BMYX(I)=10**LBMYX(I)
        I=I+1
      END DO
    ELSE

```

```

          GO TO 97
        ENDIF
97      IF(NBMLYX.NE.0)THEN
        WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE MLY
        *CON X (EN FORMA LOGARITMICA)'
          I=1
          DO WHILE(I.LE.NBMLYX)
            WRITE(1,*)'LB(',I,')'
            READ(1,*)LBMLYX(I)
            BMLYX(I)=10**LBMLYX(I)
            I=I+1
          END DO
        ELSE
          GO TO 98
        ENDIF
98      IF(NBLYX.NE.0)THEN
        WRITE(1,*)'INTRODUZCA LAS CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION DE LY
        *CON X(FORMA LOG.)'
          I=1
          DO WHILE(I.LE.NBLYX)
            WRITE(1,*)'LB(',I,')'
            READ(1,*)LBLYX(I)
            BLYX(I)=10**LBLYX(I)
            I=I+1
          END DO
        ELSE
          ENDIF

```

```

* * * * * ENCABEZADOS DE LAS CONSTANTES * * * * * BLOQUE 03 * * * * *
*

```

```

NUMML=INDEX(MLN,' ')-1
NUMM=INDEX(M,' ')-1
NUML=INDEX(L,' ')-1
NUMX=INDEX(X1,' ')-1
NUMOH=INDEX(OH,' ')-1
NUMY1=INDEX(Y1,' ')-1
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBMLX)
    FMLX(I)=M(1:NUMM)//'( '//X1(1:NUMX)//')//NUM(I)//L(1:NUML)
    I=I+1
  END DO
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBMLOH)
    FMLOH(I)=MLN(1:NUMML)//OH(1:NUMOH)//NUM(I)
    I=I+1
  END DO
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBMX)
    FMX(I)=M(1:NUMM)//X1(1:NUMX)//NUM(I)
    I=I+1
  END DO
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBMOH)
    FMOH(I)=M(1:NUMM)//OH(1:NUMOH)//NUM(I)
    I=I+1
  END DO
  I=1
  DO WHILE(I.LE.NBLX)
    FLX(I)=L(1:NUML)//X1(1:NUMX)//NUM(I)
    I=I+1
  END DO

```

```

END DO
  I=1
DO WHILE(I.LE.NBLOH)
  FLOH(I)=L(1:NUML)//OH(1:NUMOH)//NUM(I)
  I=I+1
END DO
END DO
  I=1
DO WHILE(I.LE.NBMY)
  FMY(I)=M(1:NUMM)//'('//Y(1:NUMY1)//')'//NUM(I)
  I=I+1
END DO
END DO
  I=1
DO WHILE(I.LE.NBYX)
  FYX(I)=Y(1:NUMY1)//X(1:NUMX)//NUM(I)
  I=I+1
END DO
END DO

```

```

* * *
* * * *IMPRESION DE LETRERO Y CONSTANTES          BLOQUE 04 * * * *
WRITE(1,*)'ESCRIBA COMO QUIERE LOS RESULTADOS 1:POR PANTALLA,6 0
*7 POR IMPRESORA'
READ(1,*)ND
WRITE(ND,3)MLN,M,NUMLIG,L,X1
3 FORMAT('TABLA DE CONSTANTES CONDICIONALES DE DISOCIACION DE LA RE
*ACCION: ',/,15X,A6,'--->',A4,' + ',12,A6,6X,'EN FUNCION DEL p'A3,
*//CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION UTILIZADAS: ',//)
WRITE(ND,4)(FMLX(I),LBMLX(I),I=1,NBMLX)
WRITE(ND,4)(FMLX(I),LBMLX(I),I=1,NBMLX)
WRITE(ND,4)(FMOH(I),LBMOH(I),I=1,NBMOH)
WRITE(ND,4)(FLX(I),LBLEX(I),I=1,NBLEX)
WRITE(ND,4)(FLOH(I),LBLOH(I),I=1,NBLOH)
WRITE(ND,4)(FMY(I),LBMY(I),I=1,NBMY)
WRITE(ND,4)(FYX(I),LBYX(I),I=1,NBYX)

4 FORMAT(4('+',A11,',',F5.2,3X)//)
31 WRITE(1,*)'INTRODUZCA EL VALOR DE LA CONCENTRACION DE LA SEGU
*ANDA PARTICULA AMORTIGUADA Y (pY)'
READ(1,*)PY
Y=10**(-PY)
NI='PKBICONDICIONAL'
NU='PKCONDICIONAL'
WRITE(ND,7)X1,NU,NI
7 FORMAT(/,5X,'p'A6,3X,A13,3X,A15,/)

WRITE(1,2)X1
2 FORMAT(//,12X,'EL INTERVALO DE p',A6,'QUE SE VA A ESTUDIAR ES:',/)
READ(1,*)PXMIN,PXMAX
WRITE(1,*)'EL NUMERO DE PUNTOS ES (NUMPUN):'
READ(1,*)NUMPUN
PX=PXMIN

* * * * *CALCULO DE LOS COEF. DE COMPLEJACION          BLOQUE 05 * * * *
*
29 X=10**(-PX)
IF(NBMLX.NE.0 .OR. NBMLX.NE.0)THEN
  CALL ALFA(NBMLX,NBMLX.NBMLX.NBMLX.NBMLX.NBMLX.NBMLX.NBMLX.NBMLX)

```

```

WRITE(1,*)ALMLX,ALMLOH
ELSE
ENDIF
IF(NBMX.NE.0.OR.NBMOH.NE.0)THEN
CALL ALFA(NBMX,NBMOH,BMX,BMOH,X,KW,ALMX,ALMOH)
WRITE(1,*)ALMX,ALMOH
ELSE
ENDIF
IF(NBLX.NE.0.OR.NBLOH.NE.0)THEN
CALL ALFA(NBLX,NBLOH,BLX,BLOH,X,KW,ALLX,ALLOH)
WRITE(1,*)ALLX,ALLOH
ELSE
ENDIF

```

* * * * * SECCION DE CALCULO DE LA K CONDICIONAL BLOQUE 06 * * * * *

```

ALML=(ALMLX+ALMLOH)-1
ALM=(ALMX+ALMOH)-1
ALL=(ALLX+ALLOH)-1
KCOND=KT*ALL**NUMLIG*ALM/ALML
KCOND1=KCOND
PKCOND=-ALOG10(KCOND1)

```

* * * * * CALCULO DE CONSTANTES BICONDITIONALES BLOQUE 07 * * * * *

* COEFICIENTE DE COMPLEJACION DE Y CON X

* * * * * CALCULO DEL COEFICIENTE DE COMPLEJACION DE Y CON X

```

ALYX=1.0
IF(NBYX.NE.0)THEN
I=1
DO WHILE(I.LE.NBYX)
R(I)=BYX(I)*X**I
ALYX=ALYX+R(I)
I=I+1
END DO
ELSE
ALYX=1.0
ENDIF

```

* * * * * UTILIZACION DE LA SUBROUTINA QUE DA VALORES DE COEFICIENTES DE COMPLEJACION INVOLUCRADOS EN LA CONSTANTE BICONDITIONAL * * * * * * * * * * *

```

CALL PRUEBA(NBMY,NBMYX,BMY,BMYX,X,Y,ALM,ALYX,ALMYX)
WRITE(1,5)M,Y1,ALMYX
5 FORMAT('EL COEFICIENTE DE COMPLEJACION DE',A8,'CON ',A5,' ES:',
+FS.3,/)
CALL PRUEBA(NBMLY,NBMLYX,BMLY,BMLYX,X,Y,ALML,ALYX,ALMLYX)
WRITE(1,8)ML,Y1,ALMLYX
8 FORMAT('EL COEFICIENTE DE COMPLEJACION DE',A8,'CON ',A5,' ES:',
+FS.3,/)
CALL PRUEBA(NBLY,NBLYX,BLY,BLYX,X,Y,ALL,ALYX,ALLYX)
WRITE(1,9)L,Y1,ALLYX
9 FORMAT('EL COEFICIENTE DE COMPLEJACION DE',A8,'CON ',A5,' ES:')

```

*CALCULO DE LA CONSTANTE BICONDICIONAL

```

KBIC=KCONDI*ALMYX*ALLYX/ALMLYX
PKBIC=-ALOG10(KBIC)
WRITE(1,*)'CONSTANTE BICONDICIONAL=',KBIC
WRITE(1,*)' '

```

```

WRITE(ND,6)PX,PKCOND,PKBIC
6 FORMAT(/,6X,3(F6.3,6X),/)

```

```

IF(PX.LE.PKMAX)THEN
  DPX=(PKMAX-PKMIN)/(NUMPUN-1)
  PX=PX+DPX
  WRITE(1,*)'PX=',PX
  WRITE(1,*)' '
  GO TO 29
ELSE
  WRITE(1,*)'DESEA ESTUDIAR OTRO VALOR DE pY? SI/NO'
  READ(1,*)RESP
  IF(RESP.EQ.'SI')THEN
    GO TO 31
  ELSE
    ENDIF
ENDIF
END

```

END

SUBROUTINE CONSTANTES(N1,N2,B1,B2)

INTEGER N1,N2,1

REAL LB1(8),LB2(8),B1(8),B2(8)

DO 100 I=1,N1

WRITE(1,*)'LB1(',I,')'

READ(1,*)LB1(I)

B1(I)=10**LB1(I)

00 CONTINUE

DO 101 I=1,N2

WRITE(1,*)'LB2(',I,')'

READ(1,*)LB2(I)

B2(I)=10**LB2(I)

01 CONTINUE

RETURN

END

SUBROUTINE ALFA(N1,N2,B1,B2,X,KW,AL1,AL2)

* *DECLARACION DE VARIABLES

INTEGER N1,N2

REAL B1(8),B2(8),R(8),AL1,AL2,X,KW

* *INICIO

AL1=1.0

AL2=1.0

IF(N1.NE.0)THEN

I=1

DO WHILE(I.LE.N1)

R(I)=B1(I)*X**I

AL1=AL1+R(I)

I=I+1

```

END DO
ELSE
  AL1=1.0
ENDIF
IF(N2.NE.0) THEN
  I=1
  DO WHILE(I.LE.N2)
    R(I)=B2(I)*(KW/X)**I
    AL2=AL2+R(I)
    I=I+1
  END DO
ELSE
ENDIF
RETURN
END

```

SUBROUTINE PRUEBA(N1,N2,BM,B,X,Y,AL1,AL2,AL3)

```

* * * * * DESCRIPCION DEL PROGRAMA
*
*
* * * * *
* * * * * DECLARACION DE VARIABLES
REAL AL3,AL2,AL1,B(10),LB(10),R(10),B1(10),K(10),AL,P(10),BM(10)
CHARACTER*8 A,Y1
INTEGER N1,N2,I,J
REAL LBM(10),X,Y
* * * * * INICIO DEL PROGRAMA
* * * * *
* * BLOQUE 01* * * * *
IF(N1.NE.0) THEN
  DO 501 I=1,N1
    IF(N2.EQ.0)GO TO 600
    J=1
    AL=1.0
    DO WHILE(J.LE.N2)
      R(J)=B(J)*X**J
      AL=AL+R(J)
      J=J+1
    END DO
    AL=1.0
600
* * *CALCULO DE LA CONSTANTE DE COMPLEJACION DE MY(I) CON X
  K(I)=AL1+AL2**I/AL/BM(I)
  B1(I)=1/K(I)
501 CONTINUE
  I=1
  AL3=1.0
  DO WHILE(I.LE.N1)
    P(I)=B1(I)*Y**I
    AL3=AL3+P(I)
    I=I+1
  END DO
ELSE
  AL3=1.0
ENDIF
RETURN
END

```

Ejemplo:

TABLA DE CONSTANTES CONDICIONALES DE DISOCIACION DE LA RE ACCION:
 $ZnY \rightleftharpoons Zn + Y$ EN FUNCION DEL pH Apéndice 169

CONSTANTES GLOBALES DE FORMACION UTILIZADAS:

Zn(H) Y	: 3.00	*					
ZnOH	: 4.40	*ZnOH2	: 0.00	*ZnOH3	: 14.40	*ZnOH4	: 15.9
YH	: 10.30	*YH2	: 16.50	*YH3	: 19.20	*YH4	: 21.1
Zn(NH3)	: 2.27	*Zn(NH3)2	: 4.61	*Zn(NH3)3	: 7.01	*Zn(NH3)4	: 9.06
NH3H	: 9.20	*					

pH	PKCONDICIONAL	PKBICONDICIONAL
0.000	-1.704	-1.704
.583	.035	.035
1.167	1.745	1.745
1.750	3.363	3.363
2.333	4.774	4.774
2.917	5.952	5.952
3.500	7.053	7.053
4.083	8.180	8.180
4.667	9.326	9.325
5.250	10.455	10.454
5.833	11.512	11.508
6.417	12.410	12.397

7.000 13.135 13.080

Apéndice 170

7.583 13.761 13.499

8.167 14.343 13.111

8.750 14.863 12.057

9.333 14.881 11.319

CONCLUSIONES

- Con este trabajo se establecen las bases para el desarrollo del proyecto: "Paquete Computacional para la elaboración de material gráfico de apoyo a la Docencia y la investigación", de la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlan. Contándose con los programas preliminares que generarán programas de graficación de acuerdo a los objetivos del Proyecto.
- Los programas computacionales elaborados proporcionan información a nivel de tablas de datos para la construcción de algunos diagramas.
- Se realizó una breve descripción de la construcción de los diagramas y se explicó su utilidad en el estudio de las técnicas de Análisis Químico.
- Se elaboro un Atlas de diagramas de los cationes: Calcio Magnesio, Cromo y Lantano, que ilustran el comportamiento de estas especies en solución acuosa para las condiciones específicas de las técnicas.
- La tesis explica técnicas de análisis valiéndose del material gráfico construido bajo condiciones específicas, pero con el desarrollo de los programas computacionales, pueden elaborarse de una manera fácil y rápida monografías de consulta específicas a las diferentes áreas de aplicación en la industria.
- El punto anterior marca precisamente la aplicación de este estudio al trabajo técnico industrial, ya que las personas que se dedican a este pueden comprender de una manera fácil las condiciones de análisis, los equilibrios que ocurren y tratar de optimizar condiciones.
- Una de las principales limitaciones de los diagramas es que se construyen con datos de constantes termodinámicas (que son constantes a temperatura, presión y fuerza iónica constantes) que no consideran la cinética de los procesos.

BIBLIOGRAFIA.

1. Balzhiser, R. E.; et al. "Termodinámica Química para Ingenieros". (Prentice Hall-Hispanoamericana. México. 1980). Caps. VI y XI.
2. Denbigh, K. "The Principles of Chemical Equilibrium". (University Press. London. 1971). Cap. X.
3. Charlot, G. "Química Analítica General". Tomo I. (Toray-Masson. Madrid. 1980). Pags. 30-50.
4. Pérez Arévalo, J. F. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. (1987).
5. Ringdom, A. "Formación de Complejos en Química Analítica". (Alhambra. Madrid. 1979).
6. Rossotti, C. F. J. & Rossotti, H. S. "The Determination of Stability Constants". (McGraw Hill. New York. 1961).
7. Butler, J. N. "Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach". (Addison-Wesley. Reading. 1964).
8. Baes, C. F. & Mesmer, R. E. "The Hydrolysis of Cations". (Wiley. New York. 1976).
9. Rojas Hernandez, A. Comunicación personal.
10. Rojas Hernandez, A.; González, I.; Galicia, L.; Quiroz, M. A. y Meas, Y. "Polydimensional Predominance-Zone Diagrams for Non-Redox Chemical Species". Presentado en el Tercer Congreso de Química de América del Norte. Toronto. 1986.
11. Meites, L. "An Introduction to Chemical Equilibria and Kinetics". (Pergamon Press. Oxford. 1981).
12. Laitinen, H. A. & Harris, W. E. "Chemical Analysis". (McGraw Hill. New York. 1964).
13. Irving H., et al. "Compendium of Analytical Nomenclature". (Pergamon Press. Oxford. 1978). IUPAC Analytical Chemistry Division.
14. Prigogine, I. "Thermodynamics". (Longmans Green. London. 1974).
15. Högreltd, E. In Kolthoff, I. M. and Elving, P. J. Eds. "Treatise on Analytical Chemistry". (Wiley. New York. 1979). Part I. Volume 2. Chapter 15. Pages: 25-30.
16. Vicente Pérez, S. "Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos". (Alhambra. Madrid. 1987).
17. Högreltd, E. "Stability Constants of Metal Ion Complexes". Part A. Inorganic Ligands. (Pergamon Press. Oxford. 1982). IUPAC Chemical Data Series. No. 21.
18. Anderegg, G. "Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes". (Pergamon Press. Oxford. 1977). IUPAC Chemical Data

- ries, No. 14. (Subseries: Critical Evaluation of Equilibrium Constants in Solution. Part A. Stability Constants of Metal Complexes).
19. Dean, J. Ed. "Lange's Handbook of Chemistry". (McGraw Hill, New York, 1973).
 20. Burgess, J. "Metal Ions in Solution". (Ellis Horwood, Chichester, 1978).
 21. Kotrly, S. and Sucha, L. "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry". (Ellis Horwood, New York, 1985).
 22. Perrin, D. D. "Stability Constants of Metal Ion Complexes". Part B. Organic Ligands. (Pergamon Press, Oxford, 19). (IUPAC Chemical Data Series. No. 22).
 23. Sillén, L. G. & Martell, A. E. "Stability Constants of Metal Ion Complexes". Supplement Nb. 1. (The Chemical Society, London, 1971).
 24. Stary, J. & Freiser, H. "Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions-Chelating Extractants". Part IV. (Pergamon Press, Oxford, 1978). IUPAC Chemical Data Series. No. 18.
 25. Pribil, R. "Analytical Applications of EDTA and Related Compounds" (Pergamon Press, Oxford, 1972).
 26. Stary, J. "Critical Evaluation of Equilibrium Constants Involving 8-hydroxyquinoline and its Metal Quelates". (Pergamon Press, Oxford, 1979) IUPAC Chemical Data Series No. 24
 27. Kragten, J. "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution". (Horwood, Chichester, 1978).
 28. Inczedy, J. "Analytical Applications of Complex Equilibria". (Wiley, . 1976).
 29. Peters, G. D.; et al . "Chemical Separations and Measurements: Theory and Practice of Analytical Chemistry". (Saunders Golden, Indiana, 1974).
 30. Schwarzenbach, G. "Complexometric Titrations". (Methuen & Co. London, 1969). Tr. and Rev. by Irving, H.
 31. E. Merck, Darmstadt . "Métodos Complejométricos de Valoración con Titríplex".
 32. Bell, T. "Quelación de Metales: Principios y Aplicaciones". (El Manual Moderno, México, 1980).
 33. Kirk, R. E. & Othmer, D. F. "Enciclopedia de Tecnología Química". (Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, 1962).
 34. Mortvedt, J.J.; et al. "Micronutrientes en Agricultura". (A.G.T. Editor, México,).
 35. J. Chem. Educ. 62, 1 (1985). "EDTA-Type Chelating Agents in Everyday Consumer Products: Some Food, Cleaning and Photographic Appli-

cations.

36. Gschneider, K.A. "Rare Earth Speciality Inorganic Chemicals. Symposium Sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, AMES Laboratory . Am Chem. Soc. (Washington D.C. 1981)
37. Gschneider, K.A. "Rare Earths". The Fraternal Fifteen. Division of Technical Information of U.S. Atomic Energy Commission . (U.S.A. 1968).
38. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". (American Public Health Association. Washington .C. 1985).
39. "Standard Methods of Chemical Analysis". (Van Nostrand Co.Princeton. 1962.) Howell F. Editor.
40. Flaschka ,H. & Barnard A. Jr. "Chelates in Analytical Chemistry". (Marcel Dekker. New York. 1976).