



10561 7
2ey

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

**ANALISIS EN EL EQUILIBRIO QUIMICO
DE UN SISTEMA DIPROTICO DE
CONCENTRACION INICIAL C_0 POR
MEDIO DEL MODELO DE
PERTURBACIONES ADITIVAS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN FISICOQUIMICA
(METODOS Y METROLOGIA)
P R E S E N T A:
I.Q. JOSE FRANCO PEREZ AREVALO



**ASESOR:
DR. ALBERTO ROJAS H.**

MEXICO

1997.

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES - Cuautitlán
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "ANALISIS EN EL EQUILIBRIO QUIMICO DE UN SISTEMA DIPROTICO DE CONCENTRACION INICIAL Co POR MEDIO DEL MODELO DE PERTURBACIONES ADITIVAS".

que presenta el (la) alumno (a) JOSE FRANCO PEREZ AREVALO

con Núm. de cuenta 7015454-2 N° Exp. 100911013
para obtener el grado de MAESTRO EN FISICOQUIMICA (METODOS Y METROLOGIA)

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

_____ e _____ de _____ de 19 _____

NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: M.C. ALEJANDRO BAEZA

VOCAL: DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

SECRETARIO M.C. GUILLERMO VAZQUEZ COUTINO

1er. SUPL. DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

2do. SUPL. M.C. RICARDO PARAMONT HERNANDEZ

Dedico este trabajo a:

Ma. Eugenia

Diana

Franco

y Tere

Le agradezco profundamente al Dr Alberto Rojas Hernández su apoyo, comprensión y colaboración para llevar a feliz término este trabajo.

J. Franco Pérez Arévalo

Enero de 1997

ESTRUCTURA DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

El presente trabajo se encuentra estructurado en un índice, introducción, objetivos, cuatro capítulos, conclusiones, bibliografía y nueve anexos.

Primeramente se presenta el índice y en seguida la introducción y los objetivos generales y particulares de este trabajo de tesis.

En el capítulo 1 se desarrollan los elementos necesarios para establecer, con cierta precisión, el marco termodinámico en el que se desarrolla el Modelo de Perturbaciones Aditivas (MPA).

En el capítulo 2 se analiza el sistema monoprótico bajo cuatro enfoques: el modelo del "Balance-Electroneutralidad-Constantes de Equilibrio", la metodología desarrollada por Narasaki, la desarrollada por Gordus y la del MPA, haciendo énfasis en esta última. Se comparan las metodologías entre sí y se muestra la validez y las ventajas de la metodología del MPA.

En el capítulo 3 se analiza el sistema diprótico bajo tres enfoques: el modelo del "Balance-Electroneutralidad-Constantes de Equilibrio", la metodología desarrollada por Narasaki y la del MPA, haciendo énfasis en esta última. Se comparan las metodologías entre sí y se muestra que la del MPA hace un análisis exhaustivo del sistema, así que la mayoría de los resultados obtenidos son originales. También se analiza un sistema real que corresponde a la disolución acuosa del ácido oxálico, para ello se comparan los resultados experimentales del pH medido de una serie de disoluciones del ácido, a tres concentraciones iniciales diferentes, con el pH calculado al considerar que el conjunto de disoluciones presenta un comportamiento real a fuerza iónica moderada.

En el capítulo 4 se aplican el MPA al análisis del sistema triprótico, aunque sólo el planteamiento general. Este sistema permite establecer, en este mismo capítulo, los rasgos fundamentales de una teoría general para analizar el sistema poliprótico.

Después del capítulo 4 se señalan las conclusiones del trabajo expuesto y la Bibliografía consultada.

En los Anexos se encuentran desarrollos específicos para presentar algunas demostraciones y algunas Gráficas de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE), así como las figuras relativas a estas gráficas. También se encuentran cálculos de composición de sistemas específicos, gráficas y datos relativos a los resultados experimentales.

A continuación se presenta el índice del trabajo.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1	
Marco Termodinámico del Modelo de Perturbaciones Aditivas	7
1.1 Introducción	7
1.2 Principios Termodinámicos	8
1.3 La Termodinámica de las Reacciones Químicas	23
1.3.1 Sistemas representados por una ecuación química	23
1.3.2 Sistemas multicomponentes y multirreaccionantes	27
CAPÍTULO 2	
Estudio de la Solución Acuosa de un ácido Monoprótico	30
2.1 Introducción	30
2.2 Ecuación General de la Concentración de Iones Hidrógeno de la Solución Acuosa de un Ácido Poliprótico	31
2.3 Ecuación de la Concentración de Iones Hidrógeno del Sistema Monoprótico	34
2.4 Ecuaciones Aproximadas para Calcular la Concentración de Iones Hidrógeno	39
2.4.1 Metodología Propuesta por Narasaki	39
2.4.2 Metodología Propuesta por Gordus	43
2.5 Modelo de Perturbaciones Aditivas	46
2.5.1 Casos Límite	47
2.5.2 Estado de Equilibrio General	49
2.5.3 Incorporación de las Aproximaciones Sobre el Estado de Equilibrio	51
2.5.4 Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE)	54
2.5.5 Ecuaciones que Permiten Calcular La Composición en Cada Región de la GIREQE del Sistema Monoprótico	60
2.5.6 Cálculos de la Composición Química para un Sistema Monoprótico	67
2.5.7 Sistemas en los que se Puede Aplicar la GIREQE, Además de la solución Acuosa de un Ácido Monoprótico	70
2.5.8 Comentarios Sobre las Metodologías Planteadas en	

CAPÍTULO 3

Estudio de la Solución Acuosa de un ácido Diprótico	81
3.1 Ecuación General	82
3.2 Algunas Ecuaciones Aproximadas para Calcular la Concentración de iones Hidrógeno del Sistema Diprótico (Narasaki)	93
3.3 Modelo de Perturbaciones Aditivas Aplicado al Sistema Diprótico	98
3.3.1 Introducción	98
3.3.2 Casos Límite	100
3.3.3 Estado De Equilibrio General e Incorporación del Grado de Aproximación	106
3.3.4 Superficies Frontera que Delimitan los 6 Casos Límite Posibles que se Presentan en la Solución Acuosa de un Ácido Diprótico	110
3.3.5 Número Total de Regiones de la GIREQE del Sistema Diprótico	126
3.3.6 Ecuaciones que Permiten el Cálculo de la Composición Química de las 27 Regiones en las que se Divide la GIREQE del Sistema Diprótico	132
3.4 Análisis de un Sistema Real: Ácido Oxálico	153
3.4.1 Introducción	154
3.4.2 Medición del pH de una Serie de Disoluciones de Ácido Oxálico de las siguientes Concentraciones Iniciales: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol dm^{-3}	155
3.4.3 Cálculos de la Composición y el pH de las Disoluciones de Ácido Oxálico: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol dm^{-3}	159
3.4.4 Comparación de los Resultados de los pH Experimentales (corregidos) con los Calculados	160

CAPÍTULO 4

Rasgos Generales de la Teoría de un Sistema Poliprótico Utilizando el Modelo de Perturbaciones Aditivas	162
4.1 Introducción	162
4.2 Sistema Triprótico	163
4.2.1 Estado de Equilibrio General de la Solución Acuosa del Ácido Triprótico	165
4.2.2 Casos Límite Del Sistema Triprótico	166
4.2.3 Comentarios Acerca de la GIREQE del Sistema Triprótico y del Número de Regiones en las que se Encuentra Dividida	176
4.3 Sistema Poliprótico	180

4.3.1	Introducción	181
4.3.2	Estado de Equilibrio General del Sistema Poliprótico	183
4.3.3	Comentarios Sobre los Casos Límite del Sistema Poliprótico	185
4.3.4	Comentarios Acerca de la GIREQE del Sistema Poliprótico y del Número de Regiones en las que se Encuentra Dividida	187
	CONCLUSIONES	188
	BIBLIOGRAFÍA	194
	ANEXO 1	199
	ANEXO 2	203
	ANEXO 3	213
	ANEXO 5	216
	ANEXO 6	227
	ANEXO 7	237
	ANEXO 8	248
	ANEXO 9	254

INTRODUCCION

El cálculo de la composición de equilibrio en reacciones químicas es importante tanto en la investigación como en la educación química (Weltin, 1993a; Cobranchi y Eyring, 1991). Los problemas del cálculo de la composición al equilibrio han sido el tópico de numerosos trabajos y artículos, y no hay duda de que inspirará muchos otros más (Weltin, 1995).

El análisis del equilibrio de las reacciones químicas tiene como uno de sus propósitos generales establecer la composición de un sistema químico en condiciones específicas (Smith y Missen, 1982). En los sistemas químicos de interés ocurren procesos químicos (reacciones químicas) lo que provoca que la composición de estos sistemas cambie desde un conjunto de valores en el estado inicial, en general un estado fuera del equilibrio termodinámico, a otro conjunto de valores en el estado de equilibrio.

El cálculo de la composición de equilibrio de un sistema químico, cerrado, se basa por una parte, en el principio de la conservación de la materia, y por otra parte, en los principios termodinámicos, sobre todo en la primera y segunda leyes de la termodinámica, las cuales proporcionan las condiciones de equilibrio de un sistema químico. El equilibrio químico está caracterizado por la condición de que la energía libre de Gibbs presenta un mínimo (a temperatura y presión constantes) sujeto a las restricciones de conservación de masa y carga. Esto conduce, en general, a la resolución de un sistema de ecuaciones simultáneas algebraicas no lineales y el método de resolución es necesariamente iterativo.

Hay muchos métodos numéricos para resolver la composición de equilibrio a partir de sistemas polinomiales no lineales que aparecen en estos cálculos. Técnicas basadas en métodos de Newton, que requieren de buenas estimaciones iniciales a fin de asegurar la convergencia (van Zeggeren, 1970). Métodos de optimización basados en la minimización de la energía libre de Gibbs (Smith y Missen, 1982) que siempre convergen pero en una forma muy lenta. Métodos que siempre convergen rápidamente (Myers y Myers, 1986) pero sólo a expensas de un complicado programa

de computadora dedicado únicamente a resolver el equilibrio químico. Métodos de Continuación (Cobranchi y Eyring, 1991) que no requieren de valores iniciales estimados y están diseñados para generar todas las raíces posibles. Y métodos novedosos que además de mostrar que las concentraciones de equilibrio están determinadas en forma única por las concentraciones iniciales, pueden utilizar métodos numéricamente simples de bisección para resolver los problemas de equilibrio químico (Weltin, 1993b). Sin embargo, es difícil decir que una sola técnica se distingue en asegurar la convergencia, rapidez, facilidad de programación y uso.

También se han sugerido, debido a la complejidad inherente en este tipo de problemas, métodos que permitan reducciones en los cálculos y suposiciones para simplificarlos. El mayor conocimiento químico que se puede obtener de tal problema, lo más prometedor, es encontrar una manera eficiente de resolverlo (Weltin, 1995).

En varias disciplinas, entre ellas la Química Analítica, el análisis del equilibrio con el propósito de calcular la composición de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes tiene una importancia fundamental. La estimación del pH y el equilibrio ácido-base (Kipp, 1994) han sido invaluable en el modelado e interpretación de curvas de titulación (Breneman, 1974; De Levie, 1993; King y Kester, 1990), en la preparación de soluciones amortiguadoras y en la comprensión del fenómeno de pH y solubilidad, entre otros muchos más.

Uno de los sistemas de interés del equilibrio ácido-base es la disolución acuosa de un ácido poliprótico de concentración inicial C_0 (mol dm^{-3}). El enfoque más general para calcular la composición del sistema consiste en plantear la ecuación de balance de materia del ácido poliprótico, la ecuación de electroneutralidad y las ecuaciones de las constantes de equilibrio en términos de las actividades (o concentraciones) de las especies involucradas, generándose así un polinomio de grado $n+2$ en la concentración de los iones hidrógeno. En donde n es el número máximo de iones hidrógeno que puede donar el ácido poliprótico. Este polinomio presenta $n+2$ raíces de las cuales sólo una tiene significado químico. En el caso de un ácido monoprótico ($n = 1$) el polinomio resultante es de tercer grado y en el caso de un ácido diprótico es de cuarto grado.

En la disolución acuosa del ácido monoprótico, varios autores han desarrollado diversas metodologías específicas que permiten disminuir en forma exhaustiva el grado de la ecuación cúbica, en $[H^+]$, estableciendo la composición de equilibrio del sistema por medio de cálculos aproximados y, enfatizando las ecuaciones aproximadas para calcular la concentración de iones hidrógeno (o el pH, ecuación del ácido fuerte, del débil, del muy débil, del ácido infinitamente débil, etcétera). En la mayoría de estos trabajos el grado de la ecuación polinomial se reduce al incorporar aproximaciones en las ecuaciones de balance de materia y electroneutralidad, de tal forma que la metodología tiende a enfocarse más en el aspecto matemático que en el químico. Algunos de los autores muestran estos resultados en forma gráfica (Burke, 1976; Narasaki, 1979; Gordus, 1987 y 1991; Nakagawa, 1990).

Un número mucho menor de autores (Narasaki, 1979; Machado, 1980; Nakagawa, 1990) ha intentado aplicar una metodología similar para simplificar la ecuación de cuarto grado, en $[H^+]$, del sistema diprótico, sin embargo, no se han reportado todos los resultados posibles que se pueden presentar en la reducción del grado de la ecuación algebraica.

Existe un modelo alternativo (Pérez, 1987), que es una extensión del modelo de Charlot (1980), que permite abordar el análisis de un sistema químico al hacer énfasis en el número máximo de ecuaciones químicas linealmente independientes (Balzhiser y Samuels, 1972; Smith y Missen, 1982; Alberty, 1991; Weltin, 1994; Wink, 1994) que describen el comportamiento químico del sistema, seleccionar a uno de estos conjuntos y establecer, a partir de estas ecuaciones, el estado de equilibrio del sistema y, por lo tanto, la posibilidad de calcular la composición del mismo. Los resultados de la composición deben ser los mismos que los obtenidos del modelo del balance-electroneutralidad-constantes de equilibrio. Sin embargo, este enfoque hace un mayor énfasis en el comportamiento químico del sistema que en el aspecto matemático. Lo cual lo hace un modelo original y con ventajas sobre las metodologías antes mencionadas sobre todo en la comprensión del comportamiento químico del sistema. Los rasgos generales de este modelo denominado Modelo de Perturbaciones Aditivas (MPA) fueron desarrollados por Pérez en su tesis de licenciatura.

Desde la aparición de este trabajo hasta la fecha actual se ha seguido trabajando con este modelo y se ha establecido una metodología detallada al aplicarlo a varios sistemas de interés (Pérez y Rojas, 1995; Pérez y Rojas, 1994; Pérez y Rojas, 1993; Pérez y Rojas, 1990; Pérez, Rojas, y Quéré, 1988; Rojas, Pérez, y Quéré, 1988).

En general, el comportamiento químico de un sistema está descrito por un cierto número de ecuaciones químicas linealmente independientes. La metodología del MPA se enfoca básicamente en localizar las regiones en donde es posible aproximar el comportamiento químico del sistema con un número de ecuaciones químicas menor que el número original (en el límite el sistema químico podría representarse por una sola ecuación química, Modelo del Equilibrio Químico Representativo; Fritz, 1953; Blaedel y Meloche, 1957; Meites, 1981), y por lo tanto, localizar las regiones en donde el cálculo se puede efectuar en forma analítica, esto es, realizarlo en una forma muy rápida (otra de las ventajas del modelo) y, localizar las regiones en donde es necesario aplicar métodos numéricos en el cálculo de la composición del sistema.

El interés del presente trabajo es desarrollar la metodología del MPA al aplicarlo en forma particular a la disolución acuosa del ácido monoprótico y la del ácido diprótico, y así establecer los rasgos generales de la metodología para analizar un sistema poliprótico. Y mostrar las ventajas de esta metodología respecto a otras.

La secuencia en que se desarrolla el trabajo es la siguiente:

En primer lugar, establecer, con cierta precisión, el marco termodinámico en el que se desarrolla el MPA.

En seguida, aplicar el MPA en el análisis del sistema Monoprótico (sistema analizado en forma exhaustiva por otras metodologías) y comparar los resultados obtenidos con otras metodologías, para mostrar la validez y las ventajas del modelo de Perturbaciones.

Luego, aplicar el MPA en el análisis exhaustivo del sistema diprótico.

Finalmente, aplicar las ideas del MPA en el plantamiento general del sistema triprótico con el propósito de establecer los rasgos generales para plantear el sistema poliprótico.

A continuación se establecen los objetivos del trabajo de tesis.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Aplicar la metodología del MPA en forma particular a la disoluciones acuosas del ácido monoprótico y la del ácido diprótico, de concentración inicial C_0 mol dm^{-3} , para:
 - establecer en forma gráfica las regiones en donde es posible reducir, con un cierto grado de aproximación, el número de ecuaciones químicas linealmente independientes que describen el comportamiento químico de los sistemas.
 - proponer, en estas regiones, métodos aproximados para calcular la composición de los sistemas haciendo énfasis en aquellas regiones en donde los resultados se pueden obtener en forma analítica.
 - elaborar hojas de cálculo que determinen los cálculos aproximados y exactos de la composición de estos sistemas
 - señalar las ventajas que presenta el MPA respecto de otras metodologías aplicadas en estos mismos sistemas.
- Mostrar que el MPA hace un análisis exhaustivo del sistema diprótico.
- Comparar los resultados experimentales del pH medido de una serie de disoluciones del ácido oxálico (sistema diprótico), a tres concentraciones iniciales diferentes, con el pH calculado a partir de los resultados teóricos obtenidos y al considerar que el conjunto de disoluciones presenta un comportamiento real a fuerza iónica moderada, y mostrar que la desviación de estos resultados se encuentra dentro de los valores esperados (± 0.01 unidad de pH).

- **Aplicar el MPA al planteamiento general del sistema triprótico, y con estos resultados, más los obtenidos en los análisis de los sistemas monoprótico y diprótico, establecer los rasgos fundamentales de una teoría general para analizar la disolución del ácido poliprótico de concentración inicial $C_0 \text{ mol dm}^{-3}$.**

CAPÍTULO 1

Marco Termodinámico del Modelo de Perturbaciones Aditivas

En este capítulo se analiza con cierto detalle el marco termodinámico en el cual se desarrolla el modelo de Perturbaciones Aditivas. Para elaborar el resumen de los principios termodinámicos se tomó como referencia el libro de Reichl (Reichl, 1980), capítulos 2 y 3, mientras que para el tema de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes se tomó como referencia el libro de Smith y Missen (Smith y Missen 1982), capítulos 2 y 3.

1.1 Introducción

El cálculo de la composición de un sistema químico, cerrado, tiene sus raíces en los siguientes principios fundamentales.

Por una parte, en el Principio de la Conservación de la Materia,

“Un sistema cerrado tiene una masa fija”

Esto significa, en el caso de reacciones químicas, que aunque las especies moleculares sufren cambios reales, se mantiene la integridad de las especies atómicas (o elementos). Este Principio se cumple independientemente de si el sistema se encuentra o no en un estado de equilibrio.

Por otra parte, en los Principios Termodinámicos, sobre todo en la Primera y Segunda leyes de la Termodinámica, las cuales proporcionan las condiciones de equilibrio de un sistema químico en términos de potenciales termodinámicos. El equilibrio químico está caracterizado por la condición de

que la energía libre de Gibbs presenta un mínimo (a temperatura y presión constantes) sujeto a las restricciones de conservación de masa y carga

A continuación se revisan en forma resumida los Principios Termodinámicos.

1.2 Principios Termodinámicos

La Termodinámica ha podido describir, con notable exactitud, el comportamiento macroscópico de una enorme variedad de sistemas en un intervalo completo de temperaturas experimentalmente accesibles (10^{-4} a 10^6 Kelvin).

La Termodinámica comienza con la observación de que la materia en su forma agregada puede existir en estados macroscópicos que son estables y no cambian en el tiempo. Estos **estados de equilibrio estables** están caracterizados por propiedades definidas, las cuales se modifican al cambiar la temperatura. Sin embargo, cualquier estado de equilibrio dado puede reproducirse siempre y cuando la temperatura de la sustancia sea llevada de regreso a su valor original. Una vez que un sistema alcanza su estado de equilibrio todos los cambios desaparecen y el sistema permanecerá por siempre en este estado a menos que alguna influencia externa actúe para cambiarlo.

♦ Variables de Estado

La Termodinámica describe el comportamiento de sistemas en el estado de equilibrio, este estado puede especificarse completamente en términos de unos cuantos parámetros llamados **variables de estado** (a pesar de que los sistemas contienen varios grados de libertad, del orden de 10^{23} , en movimiento aleatorio). En general, hay muchas variables de estado que pueden utilizarse para especificar el estado termodinámico de un sistema pero sólo unas cuantas son independientes. En la práctica, uno selecciona las variables de estado que son accesibles a la experimentación y obtiene relaciones entre ellas, entonces la "maquinaria" de la Termodinámica facilita el obtener los valores de cualquiera de las otras variables de estado de interés.

Las variables de estado pueden ser extensivas e intensivas. Las variables extensivas cambian de valor cuando cambia el tamaño del sistema sea en la extensión espacial o en el número de grados de libertad. Ciertos pares de variables de estado extensivas-intensivas con frecuencia aparecen juntas porque corresponden a desplazamientos y fuerzas generalizadas, respectivamente, que se involucran en las expresiones del Trabajo Termodinámico. Por ejemplo, el par de variables de estado, volumen y presión está relacionado al trabajo mecánico, el par de variables de estado, número de moles, n , y potencial químico (por mol), μ está relacionado al trabajo químico, etc. El par de variables de estado relacionado al contenido de calor de un sistema termodinámico son la entropía, S (extensiva) y la temperatura, T (intensiva).

Otras variables o funciones de estado utilizadas para describir el comportamiento termodinámico de un sistema son los Potenciales Termodinámicos como: la energía interna U ; la entalpía, H ; la energía libre de Helmholtz, A , y la energía libre de Gibbs, G , entre otros.

Si se cambia el estado termodinámico del sistema, la cantidad por la cual cambian las variables de estado debe ser independiente de la trayectoria utilizada (de no ser así, las variables de estado podrían contener información sobre la historia del sistema). Matemáticamente los cambios en las variables de estado corresponden a diferenciales exactas.

◆ Leves De La Termodinámica

La Termodinámica está basada en cuatro leyes

Ley Cero:

“Dos cuerpos, cada uno en equilibrio termodinámico con un tercer sistema, están en equilibrio termodinámico entre sí”

La ley cero es de importancia fundamental para la termodinámica experimental ya que permite introducir el concepto de un termómetro, y de la medición de temperaturas en forma reproducible de varios sistemas.

Primera Ley

“La energía se conserva”

La primera ley establece que en el sistema hay un almacén de energía. Esta energía llamada energía interna, U , puede modificarse a causa de que el sistema realice trabajo mecánico, $\bar{d}W$, por adición de calor, $\bar{d}Q$, al sistema o por adición de materia al sistema (Trabajo químico), $\sum_j \mu_j dn_j$. El cambio en la energía interna que resulta de estos tres procesos está dado por,

$$dU = \bar{d}Q - \bar{d}W + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.1)$$

donde la suma de j es sobre todos los tipos de partículas en el sistema y \bar{d} representa una diferencial inexacta. El cambio en el trabajo, $\bar{d}W$, puede deberse a cambios en cualquiera de las variables mecánicas relevantes extensivas.

Es útil introducir una fuerza generalizada, Y , y un desplazamiento generalizado, X , que represente a cualquier tipo de trabajo mecánico. Entonces la primera ley puede escribirse en la forma

$$dU = \bar{d}Q + \sum_i Y_i dX_i + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.2)$$

Segunda Ley

“El cambio de entropía de cualquier sistema y sus alrededores, al considerarse conjuntamente, es positivo y se aproxima a cero para cualquier proceso que se aproxima a la reversibilidad”

La segunda ley es de una gran importancia por varias razones. A partir de ella se puede calcular la eficiencia máxima posible de una máquina que transforma calor en trabajo. Permite introducir una nueva variable de estado, la entropía, S , que es conjugada de la temperatura. La entropía es una medida del grado de desorden de un sistema, es un medio para determinar la estabilidad de los estados de equilibrio y, en general, establece un eslabón importante entre procesos reversibles e irreversibles.

Para cualquier proceso, reversible o irreversible, el cambio de entropía puede encontrarse construyendo una trayectoria reversible y calculando la cantidad:

$$\Delta S = \int_{\text{rev}} dS = \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} \quad (1.2.3)$$

ya que el cambio de entropía depende sólo de los puntos inicial y final de la trayectoria (la entropía es una variable de estado). Sin embargo, para un proceso irreversible la integral de la relación 1.2.3 será mayor que la integral,

$$\int_{\text{irrev}} \frac{dQ}{T} \quad (1.2.4)$$

evaluada sobre la trayectoria real irreversible. Este resultado se escribe generalmente en la forma,

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1.2.5)$$

en donde la igualdad se cumple para un proceso reversible y la desigualdad para un proceso irreversible.

Para un sistema aislado, $dQ = 0$, obteniéndose la siguiente relación importante,

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.2.6)$$

en donde la igualdad se cumple en un proceso reversible y la desigualdad en uno irreversible o proceso espontáneo.

Debido a que el estado de equilibrio es, por definición, un estado que es estable contra cambios espontáneos, la ecuación 1.2.6 establece que **el estado de equilibrio es un estado de entropía máxima**, este hecho da un criterio importante para determinar la estabilidad del estado de equilibrio para un sistema aislado.

Tercera Ley

“La diferencia de entropía entre estados conectados por un proceso reversible tiende a cero en el límite $T \rightarrow 0$ ”.

La tercera ley fue propuesta primero por Nernst en 1906 sobre la base de observaciones experimentales y es una consecuencia de la mecánica cuántica. En forma aproximada, un sistema en la temperatura cero cae en su estado cuántico más bajo y en este sentido llega a estar completamente ordenado. Si la entropía puede pensarse como una medida del desorden, entonces en $T = 0$ K debe tomar su valor más bajo. Un enunciado alternativo de la tercera ley al tomar en cuenta lo anterior es,

“Es imposible alcanzar el cero absoluto en un número finito de pasos al utilizar un proceso reversible”

♦ Ecuación Fundamental De la Termodinámica

La entropía es una cantidad extensiva aditiva. Si un sistema está compuesto por un número de subsistemas independientes entonces la entropía de todo el sistema será la suma de las entropías de los subsistemas. Esta propiedad aditiva de la entropía está expresada matemáticamente por la relación

$$S(\lambda U, \{\lambda X_i\}, \{\lambda n_i\}) = \lambda S(U, \{X_i\}, \{n_i\}) \quad (1.2.7)$$

Esto es, la entropía es una función homogénea de primer orden de las variables de estado extensivas del sistema. Si todas las variables de estado se incrementan por un factor λ , entonces la entropía debe incrementarse por λ .

Los cambios diferenciales en la entropía están relacionados con los cambios diferenciales de las variables de estado extensivas del sistema, al combinar la primera y la segunda leyes de la termodinámica se tiene,

$$TdS \geq dU - \sum_i Y_i dX_i - \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.8)$$

La igualdad se cumple si los cambios en el estado termodinámico son reversibles. La desigualdad se cumple si los cambios son espontáneos o irreversibles.

Las ecuaciones 1.2.7 y 1.2.8 permiten definir la ecuación fundamental de la termodinámica. Al derivar, en la ecuación 1.2.7, λS con respecto a λ y al comparar con la ecuación 1.2.8 se obtienen las siguientes ecuaciones,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\{x_i\}, \{n_j\}} = \frac{1}{T} \quad (1.2.9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, \{x_{i \neq i}\}, \{n_j\}} = -\frac{Y_i}{T} \quad (1.2.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{U, \{x_i\}, \{n_{i \neq j}\}} = -\frac{\mu_j}{T} \quad (1.2.11)$$

y al sustituir en el resultado de la derivación se obtiene la **Ecuación Fundamental o Ecuación de Euler**:

$$S = \frac{U}{T} - \sum_i \frac{Y_i X_i}{T} - \sum_j \frac{\mu_j n_j}{T} \quad (1.2.12)$$

Las ecuaciones 1.2.9-1.2.11 se llaman **Ecuaciones de Estado**. La ecuación 1.2.12 es llamada Ecuación Fundamental de la Termodinámica porque contiene toda la información termodinámica posible de un sistema termodinámico.

La energía interna, como la entropía debe ser una función homogénea de primer orden de las variables de estado extensivas, mientras que las variables intensivas T , Y_i , y μ son funciones homogéneas de orden cero de las variables de estado extensivas

Si se toma la diferencial de la ecuación 1.1.12 y se sustrae la ecuación 1.2.8 se obtiene otra ecuación importante,

$$0 = SdT + \sum_i X_i dY_i + \sum_j n_j d\mu_j \quad (1.2.13)$$

llamada **la Ecuación de Gibbs-Duheim**, que relaciona las diferenciales de las variables de estado intensivas.

Frecuentemente es útil obtener el potencial químico, μ , por integración de la ecuación de Gibbs-Duheim.

◆ Potenciales Termodinámicos

En sistemas mecánicos conservativos, tales como un resorte o una masa elevada en un campo gravitacional, el trabajo puede ser almacenado en forma de energía potencial y subsecuentemente recuperarse. Bajo ciertas circunstancias esto es cierto también para los sistemas termodinámicos.

Se puede almacenar energía en un sistema termodinámico al efectuar trabajo sobre él, por medio de un proceso reversible, y eventualmente se puede recuperar esta energía en la forma de trabajo, esta energía recibe el nombre **de energía libre**.

Hay tantas formas diferentes de energía libre como hay combinaciones de restricciones en el sistema. Sin embargo, las más comunes son : la energía interna U ; la entalpía, H ; la energía libre de Helmholtz, A , y la energía libre de Gibbs, G . Estas cantidades juegan un papel análogo al de la energía potencial en un resorte y por tal razón también se denominan como **Potenciales Termodinámicos**.

• Energía Interna

La ecuación fundamental de la energía interna puede escribirse como,

$$U = ST + \sum_i Y_i X_i + \sum_j \mu_j n_j \quad (1.2.14)$$

Y la forma diferencial de la siguiente manera,

$$dU \leq TdS + \sum_i Y_i dX_i + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.15)$$

La igualdad se cumple para cambios reversibles y la desigualdad para los irreversibles.

Se puede utilizar el hecho de que dU es una diferencial exacta para encontrar relaciones entre las derivadas de las variables intensivas. Estas relaciones son muy importantes tanto teóricas como experimentalmente debido a que proporcionan una relación entre la rapidez de cambio de cantidades aparentemente diversas. Se llaman relaciones de Maxwell.

La energía interna es un potencial termodinámico o energía libre debido a que para un proceso que se lleva a cabo en forma reversible, en un sistema aislado y cerrado a $\{X_i\}$ y $\{n_j\}$ fijos el cambio en la energía interna es igual a la cantidad máxima de trabajo que puede ser hecha por o sobre el sistema.

Para procesos que involucran las variables mecánicas Y_i y X_i se puede escribir la siguiente relación:

$$(\Delta U)_{S, \{X_i\}, \{n_j\}} \leq (-\Delta W_{\text{libre}}) \quad (1.2.16)$$

en donde ΔW_{libre} es cualquier trabajo hecho por el sistema distinto del que se requiere para cambiar X_i . Para un proceso reversible en donde S , $\{X_i\}$ y $\{n_j\}$ son constantes, el trabajo puede ser almacenado como energía interna y recuperarse completamente.

Si un proceso se lleva a cabo a S, $\{X_i\}$ y $\{n_j\}$ fijas en el cual no se efectúa trabajo por o sobre el sistema entonces la relación 1.2.16 se transforma en:

$$(\Delta U)_{S, \{X_i\}, \{n_j\}} \leq 0 \quad (1.2.17)$$

y la energía interna puede no cambiar (proceso reversible) o disminuir (proceso espontáneo). Puesto que un sistema en equilibrio no puede cambiar su estado espontáneamente, se observa que un estado de equilibrio a S, $\{X_i\}$ y $\{n_j\}$ fijas es un **estado de mínima energía interna**.

- **Energía libre de Gibbs**

Si se cambian las variables independientes (S, $\{X_i\}$ y $\{n_j\}$) por las variables (T, $\{Y_i\}$, $\{n_j\}$), esto es, si se considera una **Transformación de Legendre**, se obtiene la Energía libre de Gibbs. Para procesos que se llevan a cabo a T, $\{Y_i\}$, y $\{n_j\}$ constantes la energía libre de Gibbs corresponde al potencial termodinámico. Tal proceso está acoplado tanto térmica como mecánicamente al mundo exterior. Se obtiene la energía libre de Gibbs, G, a partir de la energía interna y sumando los términos debido al acoplamiento térmico y mecánico,

$$G = U - TS - \sum_i X_i Y_i = \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.18)$$

De esta manera se cambian las variables independientes (S, X y $\{n_j\}$) por las variables (T, $\{Y_i\}$, $\{n_j\}$). La forma diferencial de la energía libre de Gibbs es,

$$dG \leq -SdT - \sum_i X_i dY_i + \sum_j \mu_j dn_j \quad (1.2.19)$$

Para procesos a T, $\{Y_i\}$, y $\{n_j\}$ fijos,

$$(\Delta G)_{T, \{Y_i\}, \{n_j\}} \leq (-\Delta W_{\text{libre}}) \quad (1.2.20)$$

Así, para un proceso reversible a T, $\{Y_i\}$, y $\{n_j\}$ constantes, el trabajo puede almacenarse como energía libre de Gibbs y ser recuperado completamente.

Para procesos a T, $\{Y_i\}$, y $\{n_j\}$ fijos, en el cual no se realiza trabajo,

$$(\Delta G)_{T, \{Y_i\}, \{n_j\}} \leq 0 \quad (1.2.21)$$

se concluye que un estado de equilibrio a T, $\{Y_i\}$, y $\{n_j\}$ fijos es un estado de mínima energía libre de Gibbs.

♦ Estabilidad del Estado de Equilibrio

La entropía de un sistema aislado en equilibrio debe presentar un valor máximo. Así, cualquier fluctuación local en las cantidades termodinámicas del sistema debe causar una disminución de la entropía. Si esto no fuese así, el sistema podría moverse espontáneamente a un nuevo estado de equilibrio con una entropía mayor debida a las fluctuaciones. Para un sistema en estado de equilibrio estable esto, por definición, no puede suceder. Se puede utilizar el hecho de que la entropía debe ser máxima para obtener las condiciones de equilibrio local y la estabilidad local de sistemas en equilibrio. El enfoque se realiza en los sistemas PVT, sin embargo, los argumentos también se aplican a sistemas generales YXT.

• **Condiciones de Equilibrio Local en Sistemas PVT**

Considérese una mezcla de L tipos de partículas en una caja aislada de volúmen V_T dividida en dos partes, A y B, por una pared porosa conductora que es libre de moverse y a través de la cual las partículas pueden pasar. Se considera que no ocurre una reacción química. Debido a que la caja es cerrada y aislada, la energía interna total, U_T , es

$$U_T = \sum_{\alpha=A,B} U_{\alpha} \quad (1.2.22)$$

en donde U_{α} es la energía interna del compartimiento α ($\alpha = A, B$); el volúmen total V_T es,

$$V_T = \sum_{\alpha=A,B} V_{\alpha} \quad (1.2.23)$$

en donde V_{α} es el volúmen del compartimiento α ; el número total de moles de partículas del tipo j es,

$$n_{Tj} = \sum_{\alpha=A,B} n_{\alpha j} \quad (1.2.24)$$

en donde $n_{\alpha j}$ es el número de moles de las partículas de tipo j del compartimiento α ; y la entropía total es,

$$S_T = \sum_{\alpha=A,B} S_{\alpha} \quad (1.2.25)$$

en donde S_{α} es la entropía del compartimiento α .

Ahora considérese que pueden ocurrir cambios espontáneos en la energía, el volúmen y el número de partículas de cada celda sujeta a las restricciones,

$$\Delta U_T = \Delta V_T = \Delta n_{Tj} = 0 \quad (1.2.26)$$

(se considera que no ocurren reacciones químicas) así que $\Delta U_A = -\Delta U_B$, $\Delta V_A = -\Delta V_B$, y $\Delta n_{Aj} = -\Delta n_{Bj}$. El cambio de entropía para estos cambios espontáneos pueden escribirse como,

$$\Delta S_T = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) \Delta V_A + \sum_{j=1}^L \left(\frac{\mu_{Bj}}{T_A} - \frac{\mu_{Aj}}{T_B} \right) \Delta n_{Aj} + \dots \quad (1.2.27)$$

Para un sistema en equilibrio, la entropía es un máximo. Por lo tanto, cualquier cambio espontáneo debe causar que la entropía disminuya. Sin embargo, los valores de ΔU_A , ΔV_A , y Δn_{Aj} pueden ser positivos o negativos. Así, para asegurar que $\Delta S \leq 0$, se debe tener que,

$$T_A = T_B \quad (1.2.28)$$

$$P_A = P_B \quad (1.2.29)$$

y

$$\mu_{Aj} = \mu_{Bj} \quad (j = 1, \dots, L) \quad (1.2.30)$$

Las ecuaciones 1.2.28-1.2.30 dan las condiciones para el equilibrio local en un sistema en el cual no ocurren reacciones químicas.

• Condiciones de Estabilidad Local

La estabilidad del estado de equilibrio también requiere ciertas condiciones en los signos de las cantidades termodinámicas más accesibles a la experimentación, como son: las capacidades caloríficas, la compresibilidad, la susceptibilidad, etcétera. Considérese una caja aislada de volumen, V_T , entropía total, S_T , energía interna total, U_T , y número total de moles, n_T .

Por simplicidad, se considerará que sólo un tipo de partículas está presente y que la caja está dividida en las celdas, A y B. Se denotará el volumen, la entropía, la energía interna y número de partículas de equilibrio de la celda α -ésima por: V_α^0 , S_α^0 , U_α^0 y n_α^0 , respectivamente. La presión, la

temperatura, y el potencial químico al equilibrio de todo el sistema está representado por: P^0 , T^0 y μ^0 , respectivamente (deben tener el mismo valor para las dos celdas).

Debido a que hay un número finito de partículas en la caja, habrá fluctuaciones espontáneas de las variables termodinámicas, para cada celda, alrededor de sus respectivos valores de equilibrio. Estas fluctuaciones espontáneas deben ser tales que los valores de V_T , U_T , y n_T permanezcan fijos. Sin embargo, puesto que el estado de equilibrio es estable, la fluctuación debe causar que el valor de S_T disminuya. Si no disminuyera, el estado de equilibrio sería inestable y las fluctuaciones espontáneas causarían que el sistema se moviera a un estado de equilibrio más estable (de entropía más alta).

Se aceptará que las fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio son pequeñas y se expandirá la entropía de la α -ésima celda en una expansión de Taylor alrededor del valor de equilibrio:

$$S_\alpha(U_\alpha, V_\alpha, n_\alpha) = S_\alpha^0(U_\alpha^0, V_\alpha^0, n_\alpha^0) + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}^0 \Delta U_\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}^0 \Delta V_\alpha + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}^0 \Delta n_\alpha + \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{V,n} \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{U,n} \Delta V_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha} \right)_{U,V} \Delta n_\alpha \right\} + \dots$$

en donde

$$\Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{V,n} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,n}^0 \Delta U_\alpha + \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} \right]_{U,n}^0 \Delta V_\alpha + \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} \right]_{U,V}^0 \Delta n_\alpha$$

Y expresiones similares se tienen para

$$\Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{U,n} \text{ y } \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha} \right)_{U,V}$$

el superíndice "0" en las derivadas parciales significa que están evaluadas al equilibrio. Las fluctuaciones ΔV_α , ΔU_α y Δn_α están definidas por: $\Delta V_\alpha = V_\alpha - V_\alpha^0$, $\Delta U_\alpha = U_\alpha - U_\alpha^0$ y $\Delta n_\alpha = n_\alpha - n_\alpha^0$ y señalan la desviación de las cantidades V_α , U_α y n_α de su valor absoluto de equilibrio. La entropía total se obtiene al sumar la entropía de las dos celdas. Debido a las condiciones de equilibrio local (ecuaciones 1.2.28 a 1.2.30). El término de primer orden en la expresión de la entropía total desaparece, obteniéndose:

$$\Delta S_T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A,B} \left\{ \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha} \right)_{V,n} \Delta U_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{U,n} \Delta V_\alpha + \Delta \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha} \right)_{U,V} \Delta n_\alpha \right\}$$

La ecuación anterior se puede escribir en una forma más simple al hacer uso de las ecuaciones 1.2.9-1.2.11,

$$\Delta S_T = \frac{1}{2T} \sum_{\alpha=A,B} \{ -\Delta T_\alpha \Delta S_\alpha + \Delta P_\alpha \Delta V_\alpha + \Delta \mu_\alpha \Delta n_\alpha \} \quad (1.2.31)$$

La ecuación 1.2.31 da el cambio de entropía, debido a las fluctuaciones, en una forma completamente general. Ahora se puede expandir ΔS_T en términos de cualquiera de las variables independientes que se seleccionen. Si se eligen las variables ΔT_α , ΔP_α y Δn_α y se utilizan las relaciones de Maxwell se puede llegar a la siguiente expresión,

$$\Delta S_T = -\frac{1}{2T} \sum_{\alpha=A,B} \left\{ \frac{C_V}{T} (\Delta T_\alpha)^2 + \frac{1}{\kappa_T V} [(\Delta V_\alpha)_{n_\alpha}]^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T} (\Delta n_\alpha)^2 \right\} \quad (1.2.32)$$

en donde $(\Delta V_\alpha)_{n_\alpha}$ representa las fluctuaciones del volumen a número de moles constante,

$$(\Delta V_\alpha)_{n_\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,P}^0 \Delta T_\alpha + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{n,T}^0 \Delta P_\alpha$$

Las fluctuaciones (ΔT_α), (ΔV_α) y (Δn_α) pueden ocurrir independientemente una de la otra. Como ya se había hecho notar, el estado de equilibrio será estable si $\Delta S_T \leq 0$. De la ecuación 1.2.32 se observa que esto será cierto si,

$$C_V \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0, \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T}^0 \geq 0 \quad (1.2.33)$$

Las condiciones 1.2.33 son otra forma de establecer el principio de Le Châtelier:

“Si un sistema está en equilibrio estable, entonces cualquier cambio espontáneo en sus parámetros debe efectuar procesos que tiendan a restaurar el sistema al equilibrio”

La primera condición, $C_V \geq 0$, es una condición de estabilidad térmica. Si un pequeño exceso de calor se adiciona a un elemento de volumen del fluido, entonces la temperatura del elemento de volumen debe incrementarse relativamente respecto a los alrededores, así que parte del calor fluiría nuevamente hacia afuera. Esto requiere que la capacidad calorífica sea positiva. Si $C_V < 0$ la temperatura disminuiría y más calor fluiría hacia el elemento de volumen, provocando una inestabilidad.

La segunda condición, $\kappa_T \geq 0$, es una condición para la estabilidad térmica: Si un pequeño elemento de volumen del fluido se incrementa, la presión del fluido dentro del elemento debe disminuir relativamente respecto a los alrededores así que la presión más alta de éstos detendrá el crecimiento del elemento de volumen. Esto requiere que la compresibilidad sea positiva. Si $\kappa_T < 0$, la presión se incrementaría y el elemento de volumen continuaría creciendo, creándose así un estado de inestabilidad.

La tercera condición, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T}^0 \geq 0$, es una condición de estabilidad química. Si se agregan partículas al sistema, su potencial químico, y por lo tanto su energía total, debe incrementarse. Si así no ocurriese, el sistema funcionaría como un sumidero de materia.

1.3 La Termodinámica de las Reacciones Químicas

En esta sección se describe en forma resumida la descripción termodinámica de los sistemas químicos. En los sistemas químicos de interés ocurren procesos químicos (reacciones químicas) lo que provoca que la composición de estos sistemas cambie desde un conjunto de valores en el estado inicial, en general un estado fuera del equilibrio termodinámico, a otro conjunto de valores en el estado de equilibrio (Smith y Missen, 1982). Primero se revisa la descripción termodinámica de sistemas representados por una ecuación química y, en seguida, la descripción de sistemas multicomponentes y multireaccionantes.

1.3.1 Sistemas representados por una reacción química

Las reacciones químicas ocurren en sistemas que contienen diferentes especies de moléculas (que se denotarán como A, B, C y D), que pueden transformarse unas en otras por medio de colisiones inelásticas. Un caso típico podría ser qué en el cual las moléculas A y B colisionan inelásticamente para formar las moléculas C y D; las moléculas C y D pueden también colisionar inelásticamente para formar las moléculas A y B. Las colisiones ocurren aleatoriamente y pueden ser elásticas o inelásticas. Para que las colisiones sean inelásticas y den como resultado una reacción las dos moléculas deben tener suficiente energía para superar cualquier barrera de potencial y la reacción pueda ocurrir. El equilibrio químico es un estado dinámico del sistema. Ocurre cuando la rapidez de producción de cada una de las especies químicas es igual a su rapidez de consumo por medio de reacciones químicas. Las reacciones químicas en sí mismas nunca se detienen, ni siquiera en el equilibrio.

En la primera parte de este siglo un científico Belga, de Donder, encontró que es posible caracterizar cada reacción química por una sola variable, ξ , llamada el grado de reacción. En términos de ξ , es posible entonces determinar cuándo la energía libre de Gibbs ha alcanzado su valor mínimo y por lo tanto cuándo el sistema químico alcanza el equilibrio químico. Se considera la energía libre de Gibbs porque generalmente las reacciones se llevan a cabo en sistemas de temperatura y presión fijas.

• La Afinidad

Considérese una reacción química representada por la ecuación química de la forma



o bien

$$\nu_C C + \nu_D D - \nu_A A - \nu_B B = 0 \quad (1.3.2)$$

Las cantidades ν_A , ν_B , ν_C , y ν_D se denominan coeficientes estequiométricos; ν_j es el número de moléculas del tipo j necesarias para que la reacción se lleve a cabo. Por convención, ν_A y ν_B , coeficientes estequiométricos de los reactivos, son negativos (ecuación 1.3.2). Considérese que inicialmente hay $n_A = -\nu_A n_0$ moles de A, $n_C = \nu_C n_0'$ moles de C, $n_B = -\nu_B n_0 + N_B$ moles de B, y $n_D = \nu_D n_0' + N_D$ moles de D. La reacción será completa hacia la derecha cuando ocurra lo siguiente,

$$n_A = 0, \quad n_B = N_B, \quad n_C = \nu_C (n_0 + n_0'), \quad n_D = -\nu_D (n_0 + n_0') + N_D$$

mientras que la reacción será completa hacia la izquierda cuando,

$$n_A = -\nu_A (n_0 + n_0'), \quad n_B = -\nu_B (n_0 + n_0') + N_B, \quad n_C = 0, \quad n_D = N_D$$

Se define el grado de reacción por la ecuación,

$$\xi = (n_0 + n_0') + \frac{n_A}{\nu_A} \quad (1.3.3)$$

Como se ha definido, ξ tiene las unidades de moles. El número de moles de cada sustancia puede escribirse en términos de ξ , como,

$$n_A = -\nu_A (n_0 + n_0') + \nu_A \xi$$

$$n_B = -\nu_B (n_0 + n_0') + N_B + \nu_B \xi$$

$$n_C = \nu_C \xi$$

$$n_D = \nu_D \xi + N_D$$

Por lo tanto, cualquier cambio en las concentraciones debido a la reacción puede escribirse:

$$dn_A = \nu_A d\xi \quad dn_B = \nu_B d\xi \quad dn_C = \nu_C d\xi \quad dn_D = \nu_D d\xi$$

o

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi \quad (1.3.4)$$

La ecuación 1.3.4 es muy importante porque establece que cualquier cambio en las propiedades termodinámicas del sistema debidas a una reacción dada pueden caracterizarse por una sola variable.

Para sistemas a temperatura y presión constantes, el cambio en la energía libre de Gibbs debido a la reacción es,

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j = \sum_{j=1}^m \mu_j \nu_j d\xi \quad (1.3.5)$$

en donde la suma es sobre las especies que participan en la reacción. Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_{j=1}^m \mu_j \nu_j \quad (1.3.6)$$

La cantidad

$$\mathcal{A} = \sum_{j=1}^m \mu_j \nu_j \quad (1.3.7)$$

se denomina **Afinidad** (en algunos libros está definida con el signo contrario). En el equilibrio químico, la energía libre debe ser un mínimo.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}^{\text{equil}} = \mathcal{A}^{\text{equil}} = 0 \quad (1.3.8)$$

y, por lo tanto, **en el equilibrio químico, la afinidad debe ser cero.**

Se puede encontrar fácilmente el signo de la afinidad conforme el sistema se mueve hacia el equilibrio químico desde la izquierda o la derecha. A temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs, G , debe disminuir siempre conforme el sistema se mueve hacia el equilibrio, ya que en el equilibrio G presenta un mínimo. Por lo tanto,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi < 0 \quad (1.3.9)$$

Si la reacción va hacia la derecha, entonces $d\xi > 0$ y $\mathcal{A} < 0$. Si la reacción va hacia la izquierda, entonces $d\xi < 0$ y $\mathcal{A} > 0$.

La afinidad y el grado de reacción son muy importantes porque permiten determinar la distancia de una reacción química respecto a su estado de equilibrio y proporcionan un método de cálculo de la composición de equilibrio del sistema (Minimización de la energía libre de Gibbs).

• La Constante de Equilibrio

Como se mencionó antes, en el equilibrio químico la afinidad debe ser cero. Así que las condiciones de equilibrio se pueden representar como

$$\sum_{j=1}^m \mu_j \nu_j = 0 \quad (1.3.10)$$

Si se considera la expresión general para el potencial químico en términos de la actividad,

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j \quad (1.3.11)$$

y se sustituye en la ecuación 1.3.10 se obtiene

$$\sum_{j=1}^m \nu_j \mu_j^* + RT \sum_{j=1}^m \nu_j \ln a_j = 0 \quad (1.3.12)$$

que se puede reescribir como

$$\Delta G_j^* = -RT \prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j} \quad (1.3.13)$$

El producto de las actividades elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos se conoce como la constante de equilibrio de la ecuación química,

$$K = \prod_{j=1}^m a_j^{\nu_j} \quad (1.3.14)$$

La forma tradicional de determinar la composición de un sistema químico en equilibrio es mediante la introducción de las expresiones de la constante de equilibrio.

1.3.2 Sistemas multicomponentes y multirreaccionantes

El análisis en el equilibrio de sistemas químicos en donde existen varios componentes, en donde pueden ocurrir más de una reacción química, y existen fases múltiples se puede efectuar al generalizar los conceptos mencionados en la sección 1.3.1. El trabajo clásico en esta área es la monografía de Smith y Missen (1982). Ellos desarrollaron un método muy detallado en el contexto de un tratamiento general matemático del equilibrio químico.

Los sistemas multirreaccionantes pueden ser descritos en forma matricial y las ecuaciones químicas correspondientes se pueden obtener a través de la aplicación del álgebra lineal. La esencia del método (Smith y Missen, 1982; Alberty, 1991; Wink, 1994), es la solución de la ecuación matricial

$$Av = 0$$

(1.3.15)

en donde **A** es la matriz de fórmula con **N** columnas para las **N** especies químicas y **M** rengiones para los **M** elementos; **v** es la matriz estequiométrica, cuyas columnas están formadas por los coeficientes estequiométricos de las especies en una ecuación química balanceada; y **0** es la matriz cero. Esta ecuación muestra matemáticamente que las cantidades de los elementos se conservan en una reacción química.

El reto algebraico consiste en encontrar una matriz **v** a partir de una matriz inicial **A**. Esto puede realizarse, según la complejidad del problema, a "mano", con un programa de calculadora o de computadora (Smith y Missen, 1982; Weltin, 1994), con una hoja de cálculo (Wink, 1994), etc., al utilizar métodos matriciales elementales. Con este procedimiento se obtiene uno de los posibles conjuntos de ecuaciones químicas balanceadas y linealmente independientes que describen químicamente al sistema.

Si hay **r** reacciones químicas linealmente independientes en un sistema que involucra **j** especies, entonces habrán **r** parámetros ξ_k necesarios para describir la rapidez de cambio del número de moles,

$$dn_j = \sum_{k=1}^r v_{jk} d\xi_k \quad (1.3.16)$$

La suma sobre **k** es para todas las reacciones químicas en las cuales las moléculas del tipo **j** participan. Así mismo, se tienen **r** constantes de equilibrio para cada una de estas reacciones.

Así que el problema fundamental de los sistemas multicomponentes y multirreaccionantes consiste en expresar **G** en función de n_j y buscar los valores de n_j que hagan de **G** un mínimo sujeto a las restricciones de conservación de masa y carga, a temperatura y presión constantes.

En particular el cálculo de la composición de equilibrio se puede establecer a partir de diferentes formulaciones de las condiciones de equilibrio.

Una formulación estequiométrica, en donde la restricción de un sistema cerrado se trata por medio de ecuaciones estequiométricas que dan como resultado esencialmente un problema de minimización sin restricciones. Una formulación no estequiométrica en donde las ecuaciones estequiométricas no se utilizan, sino en su lugar la restricción de sistema cerrado se trata por medio de multiplicadores de Lagrange. Ambas formulaciones son equivalentes. Una forma tradicional de determinar la composición de un sistema químico en equilibrio es mediante la introducción de las expresiones de las constantes de equilibrio de las ecuaciones químicas involucradas, las ecuaciones de balance de materia y las ecuaciones de electroneutralidad, etc.

En el Modelo de Perturbaciones Aditivas aplicado a un sistema poliprótico de concentración inicial C_0 (mol dm^{-3}), se establece un conjunto de ecuaciones químicas linealmente independientes, este conjunto corresponde a la ecuación de la primera disociación del ácido, los equilibrios de dismutación de estequiometría dos: uno a uno de todos los anfolitos del ácido poliprótico y la autoprotólisis del agua. En seguida, se establece el estado de equilibrio a partir del conjunto de ecuaciones químicas y al introducir en lugar de un grado de reacción, parámetros adimensionales que tienen que ver con cada una de las ecuaciones químicas: grado de disociación, grado de dismutación y grado de autoprotólisis.

Se relacionan los parámetros adimensionales con la estabilidad de las especie en solución y al comparar los parámetros entre sí con un cierto grado de aproximación, previamente establecido, es posible reducir, bajo ciertas condiciones el número de ecuaciones químicas que describen el comportamiento químico del sistema y por lo tanto, aplicar en estas condiciones cálculos de composición aproximados.

En el capítulo 2 se analiza la disolución acuosa de un ácido monoprótico de concentración inicial, C_0 (mol dm^{-3}).

CAPÍTULO 2

Estudio de la Solución Acuosa de un Ácido Monoprótico

En este capítulo, a manera de introducción, se mencionan las restricciones que presentan los sistemas de estudio que se analizarán en este trabajo y se desarrolla la ecuación general que permite resolver la concentración de los iones hidrógeno de la solución acuosa de un ácido poliprótico de concentración inicial C_0 (mol dm^{-3}), tanto para una solución de comportamiento ideal, como para una solución de comportamiento real en un intervalo de valores de fuerza iónica moderada.

En seguida, se analiza el sistema monoprótico (y el de la monobase) bajo cuatro tipos de enfoques. El primero a partir de la ecuación general, que para este sistema corresponde a una ecuación cúbica. El segundo y el tercero a partir de ecuaciones aproximadas de la ecuación general (lineales y cuadráticas) tomando como base los trabajos de Narasaki (1979) y Gordus (1987) respectivamente. Y el cuarto bajo la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas (Pérez, 1987).

Finalmente, se comparan los cuatro enfoques utilizados en el análisis del sistema monoprótico para señalar semejanzas y diferencias así como ventajas y desventajas.

2.1. Introducción

Antes de comenzar el estudio de algunos sistemas se deben señalar varios aspectos que tienen que ver con las restricciones impuestas sobre ellos (Smith y Missen, 1988; Harris, 1992)

- El modelo del equilibrio químico se puede aplicar al sistema
- El sistema se considera cerrado por lo que se pueden aplicar las ecuaciones de conservación (de materia y carga)
- La temperatura y la presión se consideran constantes.
- La solución se considera ideal, operativamente esto significa que los valores de las actividades de las especies en solución son casi iguales a los valores de las concentraciones (el valor del coeficiente de actividad tiende a 1). Estas soluciones son en general soluciones muy diluidas o donde el valor de la fuerza iónica, μ , es menor que 0.01.

- Es posible aplicar el modelo a una solución de comportamiento no ideal siempre y cuando se incorpore el efecto que tiene la fuerza iónica sobre las actividades de las especies. Para ello se requiere que la fuerza iónica presente un valor moderado ($0 < \mu < 0.01$) para poder evaluar así fácilmente el coeficiente de actividad.

Si los sistemas reales presentan estas características entonces los resultados que se obtengan en el desarrollo de este trabajo tienen un significado predictivo sobre los sistemas.

2.2. Ecuación General De La Concentración De Iones Hidrógeno De La Solución Acuosa De Un Ácido Poliprótico

Un método que permite calcular la composición de un sistema que contiene X especies químicas en solución, en el equilibrio químico, consiste en plantear las ecuaciones de balance para cada componente, la de electroneutralidad y las de las constantes de equilibrio de las ecuaciones químicas involucradas, esto genera las X ecuaciones necesarias que permiten resolver el problema, y por lo tanto, poder calcular la composición del sistema. A continuación se aplica este método para encontrar la ecuación de la concentración de los iones hidrógeno de la solución acuosa de un ácido poliprótico.

Considérese la solución acuosa de un ácido poliprótico, H_nA , de concentración inicial (o analítica) C_0 (mol dm^{-3}). En este sistema se encuentran $n+4$ especies químicas en solución. El agua, H_2O ; el ión hidrógeno, H^+ ; el ión hidróxido, OH^- y, $n+1$ especies relacionadas al componente A, éstas son: H_nA , $H_{n-1}A^-$, ..., A^{n-} . Para conocer la composición del sistema se necesitan $n+4$ ecuaciones linealmente independientes. Sin embargo, debido a que el agua es el solvente de la solución se acostumbra aceptar que la concentración de esta especie es casi la inicial y por tanto conocida, así que es suficiente plantear $n+3$ ecuaciones. Las ecuaciones se obtienen, según el método mencionado en el párrafo anterior, de las n expresiones de las constantes sucesivas de disociación del ácido (K_{A_n} , $K_{A_{(n-1)}}$, ..., K_{A_1}), de la expresión de la constante de autoprotólisis del agua (K_w), del balance de materia para el componente A, y de la electroneutralidad de la solución, esto es,

$$\frac{[H^+][H_{(n-1)}A^-]}{[HA_n]} = K_{A1}$$

$$\frac{[H^+][H_{(n-2)}A^{2-}]}{[H_{(n-1)}A^-]} = K_{A2}$$

$$\frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} = K_{An}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

$$\sum_{j=0}^n [H_j A^{(n-j)-}] = C_0$$

$$[H^+] - [OH^-] - \sum_{j=0}^n (n-j)[H_j A^{(n-j)-}] = 0$$

Al combinar algebraicamente estas ecuaciones, es posible deducir una ecuación que quede en términos sólo de la concentración de una de las especies químicas en solución. La ecuación en términos de la concentración de los iones hidrógeno es la siguiente (Breneman, 1974),

$$[H^+]^{n+2} + K_{A1}[H^+]^{n+1} + (K_{A2}K_{A1} - K_{A1}C_0 - K_w)[H^+]^n + \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\prod_{k=1}^{i+2} K_{Ak} - (i+1)C_0 \prod_{k=1}^{i+1} K_{Ak} - K_w \prod_{k=1}^i K_{Ak} \right) [H^+]^{n+1} \right\} = 0 \quad (2.2.1)$$

La ecuación (2.2.1) es válida para cualquier solución ideal de un ácido poliprótico (monoprótico, diprótico, etc.) solo si $K_{A(n+1)}$, $K_{A(n+2)}$, ..., etc., se igualan a cero ya que los valores reales de las constantes de disociación van desde K_{A1} hasta K_{An} . Esta ecuación es de grado $n+2$ en la concentración de iones hidrógeno. Así, que en el caso más simple, que corresponde a la solución acuosa del ácido monoprótico, esto es, $n = 1$, la ecuación a resolver es cúbica, mientras que para la solución acuosa de un ácido diprótico, $n = 2$, la ecuación es de cuarto grado y así sucesivamente.

$$\text{monoprótico: } [H^+]^3 + K_A [H^+]^2 - (K_A C_0 + K_W)[H^+] - K_A K_W = 0$$

$$\text{diprótico: } [H^+]^4 + K_{A1}[H^+]^3 + (K_{A1}K_{A2} - K_{A1}C_0 - K_W)[H^+]^2 - (2K_{A1}K_{A2}C_0 + K_{A1}K_W)[H^+] - K_{A1}K_{A2}K_W = 0$$

La ecuación (2.2.1) puede aplicarse en forma directa en soluciones ideales. También es posible aplicar una ecuación análoga a ésta en soluciones no ideales, a una fuerza iónica de valor moderado, cuando se sustituyen en la ecuación (2.2.1) los valores de las constantes termodinámicas involucradas por los valores de las constantes aparentes (también conocidas como constantes de concentración, Gordus, 1987) respectivas, a la fuerza iónica de trabajo:

$$[H^+]^{n+2} + K_{A1}^* [H^+]^{n+1} + (K_{A2}^* K_{A1}^* - K_{A1}^* C_0 - K_W^*) [H^+]^n + \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\prod_{k=1}^{i-2} K_{Ak}^* - (i+1)C_0 \prod_{k=1}^{i-1} K_{Ak}^* - K_W^* \prod_{k=1}^i K_{Ak}^* \right) [H^+]^{n+1} \right\} = 0 \quad (2.2.2)$$

en donde:

$$K_{A1}^* = \left[\frac{1}{\gamma_H \gamma_{H_{n+1}A}} \right] K_{A1}, \quad K_{A2}^* = \left[\frac{\gamma_{H_{n+1}A}}{\gamma_H \gamma_{H_{n+1}A}} \right] K_{A2}, \quad \dots, \quad K_{An}^* = \left[\frac{\gamma_{H_n}}{\gamma_H \gamma_A} \right] K_{An}, \quad K_W^* = \left[\frac{1}{\gamma_H \gamma_{OH}} \right] K_W$$

y γ_i es el coeficiente de actividad promedio de cada especie química iónica.

En la Teoría general de las ecuaciones (Knight, 1982; Thompson y Yaqub, 1976) la ecuación del tipo:

$$x^n + p_1 x^{n-1} + p_2 x^{n-2} + \dots + p_{n-1} x + p_n = 0$$

es la ecuación de un polinomio de grado n y tiene solamente n raíces que pueden ser reales y/o imaginarias. Es posible saber la naturaleza de las raíces analizando los cambios de signo del polinomio. Sólo las raíces de las ecuaciones de primer, segundo, tercer y cuarto grado pueden

obtenerse en forma analítica. Las soluciones de las ecuaciones de tercer y cuarto grado se conocen desde mediados del siglo XVI: la ecuación cúbica fué establecida por Ferro-Tartaglia-Cardano y la de cuarto grado por Ferrari quien fué discípulo de Cardano; aunque los métodos de solución de estas ecuaciones son interesantes no son útiles en la práctica porque los cálculos para casi cualquier ejemplo numérico son bastante complicados. Por tal razón y, debido a la naturaleza de las funciones polinomiales y a que sus derivadas son fáciles de evaluar, el método que se utiliza para encontrar la solución de las raíces de la ecuación 2.2.1 (o de la ec. 2.2.2) es iterativo, como el de Newton-Raphson (Greenspan y Cassulli, 1988), valiéndose del uso de una computadora (o calculadora). En adelante este es el método que se utilizará para resolver la ecuaciones de tercer grado (ácido monoprotico) y de cuarto grado (ácido diprotico).

2.3. Ecuación De La Concentración De Iones Hidrógeno Del Sistema Monoprotico

En la solución acuosa de un ácido monoprotico la ecuación que permite calcular la concentración de los iones hidrógeno se obtiene al sustituir $n = 1$ en la ecuación 2.2.1, si la solución presenta un comportamiento ideal, o en la ecuación 2.2.2 si el comportamiento es real con valores de fuerza iónica moderada. En adelante se utiliza la ecuación 2.2.1 como expresión de trabajo, recordando que si el comportamiento es real con valores de fuerza iónica moderada basta cambiar en esta ecuación los valores de la constantes de equilibrio, K , por los de la constante aparentes, K^* .

La ecuación que resulta al sustituir $n = 1$ es:

$$[H^+]^3 + K_A [H^+]^2 - (K_A C_0 + K_W)[H^+] - K_A K_W = 0 \quad (2.3.1)$$

Es posible calcular el conjunto de soluciones de la ecuación 2.3.1, que tienen significado físico, al aplicar el método de Newton-Raphson. En la figura 2.3.1 se muestra la representación gráfica del conjunto de soluciones en forma logarítmica, esto es, pH es el logaritmo negativo base 10 de la concentración de equilibrio de los iones hidrógeno ($-\log [H^+]$), pC_0 es el logaritmo negativo base 10

de la concentración inicial del ácido, $(-\text{Log } C_0)$ y, pK_A es el logaritmo negativo de la constante del equilibrio de disociación del ácido $(-\text{Log } K_A)$. El conjunto de soluciones se obtuvo en los intervalos: $0 \leq pC_0 \leq 10$, $0 \leq pK_A \leq 10$ y utilizando un valor de K_w de 10^{-14} , por medio de una hoja de cálculo de Excel 5 y de la rutina Solver, la gráfica también se obtuvo con este software. Es importante señalar que hay problemas en la convergencia para obtener el conjunto de las soluciones si el valor del que se parte para efectuar la iteración es, en este caso, mayor que el de la raíz.

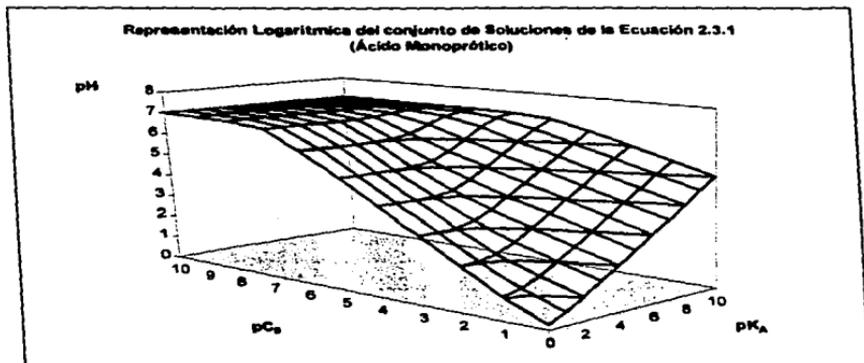


Figura 2.3.1 Representación gráfica del conjunto de soluciones de la ecuación 2.3.1 en forma logarítmica. El sistema es, la disolución acuosa de un ácido monoprótico de concentración inicial C_0 mol dm^{-3} . En donde: $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$, $pC_0 = -\text{Log } C_0$ y $pK_A = -\text{Log } K_A$.

A partir de la figura 2.3.1 se puede observar que hay regiones en donde las soluciones logarítmicas de la ecuación 2.3.1 siguen una tendencia lineal ya sea respecto a pC_0 , pK_A o ambas. Esto significa que en estas regiones la ecuación que relaciona al pH con pC_0 y pK_A es una ecuación aproximada de la ecuación 2.3.1 y que el orden de esta ecuación está relacionada con el valor de las

pendientes de la curva en cada región. Si la pendiente fuese 1 la ecuación es de primer grado en pC_0 , o pK_A o ambas, si fuese $\frac{1}{2}$ sería de segundo grado y si fuese cero la soluciones presentan un valor constante. Por ejemplo, para valores de pC_0 entre 8 y 10 el valor del pH es aproximadamente 7, la pendiente tanto para pC_0 como para pK_A es cero, por lo tanto, en esta región la concentración de los iones hidrógeno es aproximadamente 10^{-7} mol dm^{-3} , esto es, que la ecuación que relaciona a la concentración de iones hidrógeno con C_0 y K_A es de orden cero respecto a estas variables. El hecho de que el pH en esta región sea aproximadamente 7, correspondería a una situación en donde el pH lo impone el agua. Sin embargo, la aplicación de ecuaciones aproximadas en las regiones en donde esto sea posible se analizará en la siguiente sección.

Si se aplica la metodología que se planteó en la introducción (balance de materia, de carga y constantes de equilibrio) en el estudio de la solución acuosa de la sal de una monobase, representada por la fórmula química NaA , de concentración inicial C_0 mol dm^{-3} , la ecuación que se obtiene de la concentración de iones hidróxido es:

$$[OH^-]^3 + K_B [OH^-]^2 - (K_B C_0 + K_W)[OH^-] - K_B K_W = 0 \quad (2.3.2)$$

en donde K_B es la constante de equilibrio de la hidrólisis de la base, es decir de la ecuación química:



y su valor es igual a:

$$K_B = \frac{K_W}{K_A}$$

Como se puede observar la ecuación 2.3.2 es totalmente análoga de la 2.3.1, esto es, que una se puede obtener a partir de la otra si se sustituyen la concentración de los iones hidrógeno por la de los hidroxilos y la constante de acidez por la de hidrólisis o viceversa. Por lo tanto, el conjunto de las soluciones de la ecuación 2.3.2 (en forma logarítmica) tiene un comportamiento idéntico al de la figura 2.3.1 como se puede observar en la figura 2.3.2

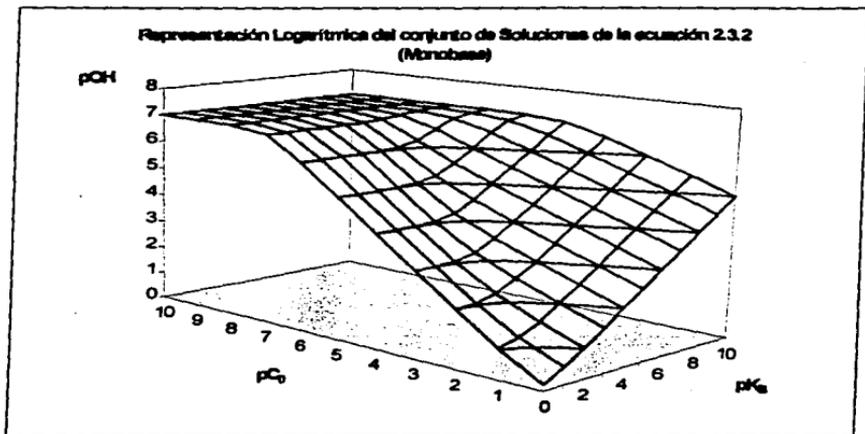


Figura 2.3.2 Representación gráfica del conjunto de soluciones de la ecuación 2.3.2 en forma logarítmica. El sistema es la disolución acuosa de la sal de una monobase de concentración inicial C_0 mol dm^{-3} . En donde: $pOH = -\text{Log} [OH^-]$, $pC_0 = -\text{Log} C_0$ y $pK_B = -\text{Log} K_B$.

Lo anterior significa que todas las conclusiones que se obtengan para el ácido monoprótico también se aplican a la monobase una vez que se han hecho los siguientes cambios de variable: $[H^+]$ por $[OH^-]$, y K_A por K_B .

Para finalizar esta sección es importante mencionar que la proyección bidimensional de la figura 2.3.1 en el plano pH - pC_0 para diferentes valores de pK_A (en el caso del ácido), y de la figura 2.3.2 para diferentes valores de pK_B (en el caso de la monobase) se conoce como gráfico de Flood (Charlot, 1980). Estas proyecciones se muestran en la figura 2.3.3

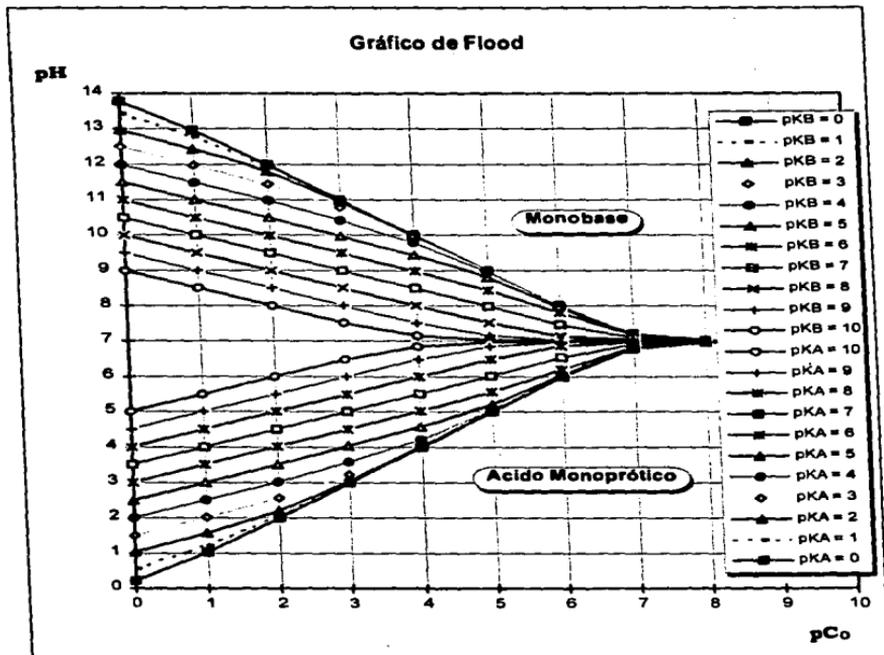


Figura 2.3.3 Proyección bidimensional en el plano pH-pCo de la figura 2.2.1 (para diversos valores de pKa) y de la figura 2.2.2 (para diversos valores de pKb). Esta representación se conoce como "Gráfico de Flood".

2.4. Ecuaciones Aproximadas Para Calcular La Concentración De Iones Hidrógeno

En la sección anterior se analizó la ecuación general de la concentración de iones hidrógeno de la solución acuosa de un ácido monoprótico, ecuación cúbica: 2.3.1 (y la ecuación análoga para la monobase, 2.3.2). Varios autores (entre otros, Nightingale, 1957; House y Reiter, 1968; Felty, 1978), sobre todo del área de Química Analítica, han mostrado un interés especial en aplicar ecuaciones aproximadas (de grado 1 y 2) de la ecuación cúbica y, aunque la metodología es variada, los principios fundamentales, en general, consisten en efectuar aproximaciones sobre las ecuaciones de electroneutralidad y balance de materia. Otros autores se han preocupado en determinar las regiones, en un plano pC_0 - pK_A , en las cuales se pueden aplicar estas ecuaciones al imponer un grado de aproximación entre el cálculo aproximado y el cálculo exacto (Burke, 1976; Narasaki, 1979; Gordus, 1987 y 1991; Nakagawa, 1990).

En esta sección se analizan las metodologías utilizadas por dos de los autores, quizás los más representativos, Narasaki y Gordus, con el propósito de comprender, primero, cómo es que se obtienen las ecuaciones aproximadas y luego en qué regiones (pC_0 - pK_A) se pueden aplicar. Además, se comparan ambas metodologías y se enumeran sus rasgos principales.

2.4.1 Metodología Propuesta Por Narasaki

Narasaki compara las soluciones de la ecuación exacta en la concentración de iones hidrógeno (ecuación cúbica, 2.3.1) con las de las ecuaciones aproximadas, todas ellas **ecuaciones cuadráticas**, sobre un intervalo amplio de concentraciones (C_0) y constantes de acidez (K_A), e identifica las regiones en las cuales la fórmula aproximada da valores de pH dentro de ± 0.02 unidades de pH del valor correcto, lo que corresponde a un error sobre la concentración de los iones hidrógeno de $\pm 5\%$.

Las ecuaciones aproximadas (Butler, 1964; Kolthoff, 1964) que utiliza Narasaki para calcular la concentración de los iones hidrógeno se obtienen: al sustituir algunas aproximaciones sobre el conjunto de ecuaciones de balance-electroneutralidad-constantes de equilibrio. Todas las ecuaciones

que obtiene son de un grado igual a 2 y, por lo tanto, sus soluciones son directas y en principio más rápidas que las de la ecuación (2.3.1). Para obtener las ecuaciones aproximadas, se considera la noción de la fuerza de un ácido de la siguiente manera:

- En el caso de un ácido fuerte la concentración de HA se puede ignorar en la ecuación del balance del componente A obteniéndose:

$$[H^+]^2 - C_0[H^+] - K_w = 0 \quad (2.4.1)$$

lo que conduce a,

$$[H^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_w}}{2} \quad (2.4.2)$$

- En el caso de ácidos débiles, la concentración de OH^- es despreciable. Esto proporciona la ecuación aproximada:

$$[H^+]^2 + K_A[H^+] - K_A C_0 = 0 \quad (2.4.3)$$

cuya solución es,

$$[H^+] = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_0}}{2} \quad (2.4.4)$$

Ignorando el segundo término de la ecuación 2.4.3 se obtiene una ecuación de segundo grado cuya solución es más simple que la anterior,

$$[H^+] = \sqrt{K_A C_0} \quad (2.4.5)$$

- Para ácidos muy débiles tanto la concentración del H^+ como de OH^- son despreciables frente a C_0 y esto proporciona la siguiente ecuación aproximada,

$$[H^+]^2 - (K_A C_0 + K_w) = 0 \quad (2.4.6)$$

cuya solución es:

$$[H^+] = \sqrt{K_A C_0 + K_w} \quad (2.4.7)$$

Narasaki realizó los cálculos con una calculadora electrónica programable Casio fx-201P y utilizó los valores de $[H^+]$ obtenidos a partir de las ecuaciones aproximadas anteriores, como valores iniciales en el método iterativo para encontrar las soluciones de la ecuación cúbica. Al comparar los resultados obtenidos de las ecuaciones 2.4.2, 2.4.4, 2.4.5, y 2.4.7, con los de la ecuación cúbica construyó la figura 2.4.1, en donde se muestran las regiones pC_0 - pK_A en las que es posible aplicar cada una de estas ecuaciones aproximadas. En la zona que no está sombreada no es posible aplicar ninguna de las soluciones aproximadas y, por lo tanto, es necesario utilizar la solución de la ecuación cúbica para calcular la concentración de los iones hidrógeno.

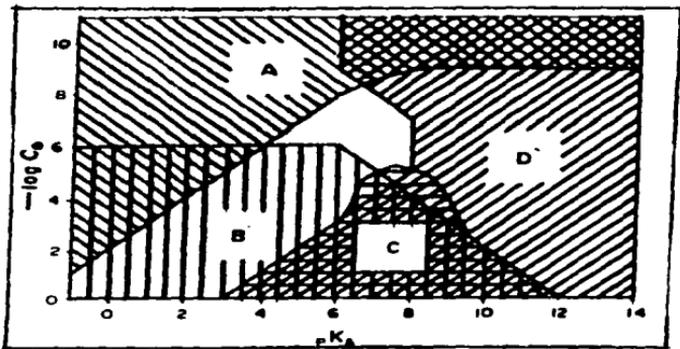


Figura 2.4.1 Gráfica elaborada por Narasaki que muestra las condiciones en las cuales las fórmulas aproximadas para los ácidos monopróticos dan el pH con un error ≤ 0.02 , en A la ecuación 2.4.2; en B la ecuación 2.4.4; en C la ecuación 2.4.5; en D la ecuación 2.4.7. En la zona que no está sombreada ninguna de las fórmulas aproximadas es aplicable. La figura se aplica a las monobases si se sustituye pK_A por pK_B y $[H^+]$ por $[OH^-]$.

La utilidad práctica de la figura 2.4.1 en el cálculo de la concentración de los iones hidrógeno es evidente. En todas aquellas disoluciones acuosas de ácidos monopróticos cuyos valores de pC_0 y pK_A se encuentren en la región A de la figura es posible calcular la concentración de iones hidrógeno con

una ecuación aproximada: la 2.4.2; en la región B por la relación 2.4.4, en la C por la 2.4.5 y en la D por la relación 2.4.7.

Hasta aquí al trabajo de Narasaki.

Una observación importante que se puede señalar del trabajo de Narasaki es que hace énfasis en la obtención de las ecuaciones de segundo grado y sus soluciones. Sin embargo, también es posible incluir dos ecuaciones más simples que las anteriores, éstas se pueden obtener de la ecuación 2.4.1 al considerar lo siguiente,

- Si se ignora el tercer término en la ecuación 2.4.1 se obtiene una ecuación de $[H^+]$ lineal en C_0 , que conduce a :

$$[H^+] = C_0 \quad (2.4.8)$$

- Si ahora, se ignora el segundo término de la ec 2.4.1 se obtiene una ecuación simple, cuya solución es:

$$[H^+] = \sqrt{K_w} \quad (2.4.9)$$

esta última región se puede observar de manera inmediata en la figura 2.3.1, en donde el pH es aproximadamente igual a 7.

Lo anterior significa que en lugar de que existan 4 regiones en donde es posible aplicar 4 ecuaciones aproximadas de $[H^+]$ como propone Narasaki era posible incluir dos regiones adicionales.

En el trabajo de Gordus, que se analiza en la siguiente sección, si se llegan a siete regiones, en donde en seis de ellas es posible aplicar las seis ecuaciones aproximadas: 2.4.2, 2.4.4, 2.4.5, 2.4.7, 2.4.8 y 2.4.9.

2.4.2 Metodología Propuesta Por Gordus

La metodología que propone Gordus para encontrar las regiones en donde es posible utilizar una ecuación aproximada para calcular la concentración de los iones hidrógeno en la disolución acuosa de un ácido monoprótico es la siguiente.

Primero, plantea un estado de equilibrio utilizando dos ecuaciones químicas: la de la autoprotólisis del agua y la de la disociación del ácido. En seguida, establece cuatro suposiciones, dos de ellas tienen que ver con la posibilidad de descartar el equilibrio del agua o que el pH lo imponga el agua y las otras dos se relacionan con el grado de disociación del ácido. Finalmente, construye cuatro curvas en el plano pC_0 - pK_A que definen siete regiones, en seis de las cuales es posible aplicar las seis ecuaciones aproximadas que se obtuvieron en la sección anterior.

La trayectoria que propone Gordus para establecer el estado de equilibrio del sistema consiste en plantear como estado inicial una solución del ácido no disociado en agua disociada, incorporar las dos ecuaciones químicas que se presentan en el sistema y una vez finalizado el proceso escribir las concentraciones en el equilibrio, para ello se necesitan cambios de concentración a y w . El estado de equilibrio es,

	HA	==	H ⁺	+	A ⁻	H ₂ O	==	H ⁺	OH ⁻
inicio	C_0		10^{-7}		0	1		10^{-7}	10^{-7}
equilibrio	$C_0 - a$		$10^{-7} + a - w$		a	1		$10^{-7} + a - w$	$10^{-7} - w$

la constante de equilibrio de la disociación del ácido se puede escribir en términos de a y w como,

$$K_A = \frac{[H^+] a}{C_0 - a} = \frac{(10^{-7} + a - w) a}{C_0 - a} \quad 2.4.10$$

Las simplificaciones que se consideran en la ecuación 2.4.10 son las que resultan cuando se hacen varias combinaciones de las cuatro suposiciones siguientes:

- Suposición 1 Se puede descartar el equilibrio del agua; $\text{pH} < 6.00$.
- Suposición 2 A lo sumo hay una disociación del 1% del HA.
- Suposición 3 la $[\text{H}^+]$ producida por la disociación del HA es menor que 1.99×10^{-9} , de manera que $\text{pH} = 7.00$
- Suposición 4 HA se encuentra disociado más del 99% (o sea que es un ácido fuerte, en lugar de uno débil)

Más exactamente, se establecen los tamaños de los parámetros K_A y C_0 para los cuales la ecuación simplificada da la concentración de iones hidrógeno hasta una exactitud de 1% o mejor.

Con lo anterior Gordus construyó la figura 2.4.2. Cada región esta marcada con el número, o los números, de las suposiciones que en sí son válidas para esa región, con excepción de la región 3x. Por ejemplo, en la región 1-2 són válidas las suposiciones 1 y 2. En la región 0, ninguna de las suposiciones es válida. También menciona que aunque parecería que la figura debería mostrar 16 regiones, dado que hay 2^4 posibles combinaciones verdaderas/falsas para las cuatro suposiciones, siete de estas regiones se eliminan debido a que las suposiciones 1 y 3 son incompatibles al igual que las suposiciones 2 y 4. De las nueve regiones restantes, las tres que dentro del esquema anterior deberían numerarse como regiones: 3-2, 3 y 3-4, se han agrupado todas como región 3x, ya que para todas ellas es válida la misma expresión para calcular la concentración de iones hidrógeno: $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

Las siete regiones $\text{pC}_0\text{-pK}_A$ de la figura 2.4.2 señalan que en seis de ellas es posible aplicar algunas de las ecuaciones aproximadas para calcular la concentración de los iones hidrógeno desarrolladas en la sección anterior y, en la región 0 es necesario aplicar las soluciones de la ecuación cúbica. En la tabla 2.4.1 se muestra la relación entre cada una de las regiones de la figura 2.4.2 con la ecuaciones aproximadas de $[\text{H}^+]$ que es posible aplicar en dicha región

Tabla 2.4.1. Ecuaciones que se pueden utilizar para calcular la concentración de iones hidrógeno en la disolución acuosa de un ácido monoprótico al utilizar la figura 2.4.2 (Gráfica de Gordus)

región	1-4	1	1-2	4	0	2	3x	
ecuación	2.4.8	2.4.4	2.4.5	2.4.2	soluciones de la ec. 2.3.1		2.4.7	2.4.9

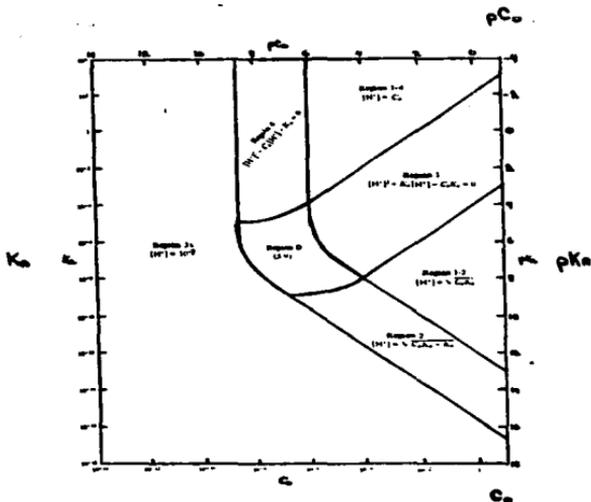


Figura 2.4.2 Representación gráfica elaborada por Gordus que muestra las regiones en donde es posible aplicar ecuaciones aproximadas en el cálculo de $[H^+]$ para un sistema monoprotónico

Hasta aquí el trabajo de Gordus.

Algunas de las observaciones que se pueden señalar en este momento son dos, una comparación más exhaustiva se realizará al terminar de analizar el sistema monoprotónico con la MPA:

- La gráfica de Gordus es más completa que la de Narasaki ya que muestra el dominio de aplicación de seis ecuaciones aproximadas a diferencia de las cuatro que señala Narasaki.
- La suposición 3 que propone Gordus no asegura que la ecuación simplificada dé una concentración de H^+ con una exactitud del 1% o mejor, de hecho el error es mayor que esta cantidad. Para tener una exactitud del 1% es necesario que la concentración inicial del ácido

sea igual a 10^{-9} mol dm⁻³ y no 2×10^{-9} mol dm⁻³ como sugiere Gordus (ver el Anexo 1). Es importante señalar que Gordus en un trabajo posterior (1991) presenta su gráfica "corregida" en donde uno de los valores asintóticos de pCo es 9 y no 8.7

En la siguiente sección se utilizará la metodología del Modelo de Perturbaciones Aditivas en la disolución acuosa de un ácido monoprótico.

2.5. Modelo De Perturbaciones Aditivas

En esta sección se desarrolla en detalle una metodología, llamada Modelo de Perturbaciones Aditivas, que permite analizar el sistema monoprótico. En general, la metodología que se utilizará es la siguiente:

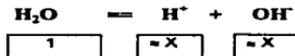
- Se identifican, en primer lugar, los casos límites del sistema (modelo a perturbación nula o modelo del equilibrio principal) con el propósito de señalar los parámetros que están relacionados a la estabilidad de las especies en solución e identificar tanto el número, como las ecuaciones químicas que están involucradas en el estado de equilibrio del sistema, que en este caso son dos.
- Con estas dos ecuaciones se elige a una de ellas como ecuación principal y, la otra, se incorpora como una perturbación sobre la primera; además, se plantea el estado de equilibrio utilizando las dos ecuaciones químicas.
- Por la forma en que se expresa el estado de equilibrio se pueden identificar fácilmente las aproximaciones que se pueden incorporar en el sistema. Dos de ellas, están relacionadas con la posibilidad de que una sola ecuación química sea suficiente para describir el comportamiento químico del sistema; mientras que, las otras dos, tienen que ver con la estabilidad (o fuerza) del ácido.
- Se define el grado de aproximación y se incorpora en los parámetros característicos de cada ecuación química, con el propósito de encontrar las desigualdades que relacionan a estos parámetros.
- Con las cuatro desigualdades, que se obtienen en el punto anterior, se trazan los gráficos correspondientes; los cuales permiten identificar las zonas en donde es posible aplicar una sola ecuación química y las zonas en donde el ácido es estable, semiestable e inestable. De las

nueve regiones que se obtienen en ocho de ellas es posible incorporar al menos una aproximación sobre el sistema.

- Se muestra cómo efectuar los cálculos de composición química para cada región.

2.5.1 Casos Límite

Cuando se considera la solución acuosa del ácido monoprótico, es posible concebir dos situaciones extremas, o casos límite, que tienen que ver con la posibilidad de aplicar una ecuación química representativa. Una de ellas corresponde a la situación en la cual si el ácido fuese muy débil o el valor de la concentración inicial muy bajo, el sistema se comportaría, en forma aproximada, como si estuviese formado casi exclusivamente por agua, por lo que el equilibrio químico se podría representar por,



la concentración X puede referirse a la concentración inicial del ácido; a esta cantidad, que es adimensional, se le llamará en adelante el grado de autoprotólisis de agua: σ

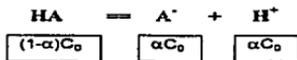
$$\sigma = \frac{X}{C_0}$$

El grado de autoprotólisis está relacionado a la constante de equilibrio K_w y a C_0 de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{K_w}{C_0^2}$$

$\frac{K_w}{C_0^2}$ es un parámetro característico de la ecuación de la autoprotólisis del agua. El pH de la solución para este caso límite tendría un valor aproximadamente igual a 7.

La otra situación extrema, corresponde al caso en el que si el ácido fuese no muy débil y el valor de su concentración inicial no muy bajo, el comportamiento químico del sistema se podría representar casi exclusivamente por la disociación del ácido, esto es,



α es el grado de disociación del ácido (Charlot, 1980; Lichanot y Poquet, 1993) y su relación con K_A y C_0 es,

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_A}{C_0}$$

$\frac{K_A}{C_0}$ es un parámetro característico de la ecuación de disociación del ácido y tiene que ver con la estabilidad del ácido, ya que para ciertos valores del parámetro el valor de α tiende a cero ($\alpha \ll 1$) y se dice que el ácido es débil (o estable), mientras que, para otros valores del parámetro el grado de disociación tiende a uno ($\alpha \approx 1$) y se dice que el ácido se comporta como fuerte (o inestable), en cualquier otra situación a las antes mencionadas el ácido se considera de fuerza media (o semiestable).

El valor del pH de la solución para este caso límite sería aproximadamente igual a $-\text{Log}(\alpha C_0)$, en donde el valor de α corresponde a la solución de la ecuación cuadrática resultante de la relación anterior.

$$\alpha^2 + \frac{K_A}{C_0} \alpha - \frac{K_A}{C_0} = 0$$

La reflexión anterior conduce a pensar que el comportamiento químico de la solución acuosa del ácido monoprótico está representado simultáneamente por las dos ecuaciones químicas antes mencionadas y, que bajo ciertas situaciones, los casos límite, una de estas ecuaciones tiene una importancia relativa mucho mayor que la otra, por lo que, entonces, es posible describir el estado de equilibrio por una sola ecuación química: *la de mayor importancia relativa*.

Si se considerase que el sistema está representado sólo por una ecuación química entonces el modelo utilizado sería el del Equilibrio Químico Representativo, o Equilibrio Principal (Fritz, 1953; Blacdel y Meloche, 1957; Meites, 1981). Estas ecuaciones al ser únicas no están afectadas por alguna otra, por lo que se considera que no hay perturbación sobre la ecuación química principal (perturbación nula). Sin embargo, si el sistema está representado por dos ecuaciones químicas y ambas tienen en común al menos una especie química, y una de ellas es el equilibrio principal, se dice

que el sistema ha sido perturbado por el efecto de la otra ecuación (equilibrio interferente), en relación al sistema no perturbado. En el caso del ácido monoprótico, la disociación del ácido presenta una perturbación provocada por la autoprotólisis del agua y que se manifiesta por el hecho de que la concentración de iones hidrógeno es la suma de la concentración proveniente de la disociación más la que proviene de la autoprotólisis. Esto significa que la concentración es mayor cuando se considera el efecto de la autoprotólisis que cuando no se considera y que, bajo ciertas condiciones (condiciones límite), la concentración es aproximadamente igual a la del sistema a perturbación nula, sólo si el efecto de la autoprotólisis (la perturbación) sobre la disociación es muy poco apreciable. Además, también se puede asegurar que el grado de disociación del ácido cuando se considera la perturbación es menor que el correspondiente a perturbación nula (principio de Le Châtelier).

2.5.2 Estado De Equilibrio General

Generalizando un poco más la idea de la sección anterior, el comportamiento químico de la solución acuosa del ácido monoprótico, debe estar representado por dos ecuaciones químicas. De entre el conjunto de los pares posibles de estas ecuaciones uno de ellos es el siguiente: como ecuación química principal se puede plantear la de la disociación del ácido y como una ecuación química interferente (sobre la ecuación principal) la de la autoprotólisis del agua,



la autoprotólisis del agua es una ecuación interferente sobre la de la disociación del ácido porque ambas presentan una especie común: el ión hidrógeno. Esto significa, que la concentración de equilibrio de los iones hidrógeno puede formularse como la suma de lo que proviene de la disociación más lo que aporta la autoprotólisis. Al aplicar el principio de Le Châtelier, se puede asegurar que el grado de disociación del ácido es numéricamente menor que el obtenido al utilizar sólo el equilibrio principal.

El estado de equilibrio al utilizar las dos ecuaciones químicas antes mencionadas se puede plantear de la siguiente manera: se considera que en una primera etapa el proceso que ocurre es la disociación del ácido y, en una segunda etapa se incorpora el proceso de la autoprotólisis del agua, hasta que finalmente, el sistema alcanza el equilibrio; esto se representa de la siguiente forma:

	HA	⇌	A ⁻	+	H ⁺	H ₂ O	⇌	H ⁺	+	OH ⁻
inicio	C ₀					1				
1a. etapa	(1-α)C ₀		αC ₀		αC ₀	1		αC ₀		
2a. etapa						1		(α+σ)C ₀		σC ₀
equilibrio	(1-α)C ₀		αC ₀		(α+σ)C ₀	1		(α+σ)C ₀		σC ₀

α es el grado de disociación del ácido (en presencia de la autoprotólisis) referida a la concentración inicial, σ es el grado de autoprotólisis (en presencia de la disociación) referida a la concentración inicial y C₀ es la concentración inicial del ácido.

De aquí en adelante el estado de equilibrio se representará omitiendo las etapas intermedias y dejando solo el estado inicial y el de equilibrio, como se muestra en la tabla 2.5.1.

Tabla 2.5.1. Tabla de Concentraciones molares de equilibrio de la disociación de un ácido monoprótico en agua.

	HA	⇌	A ⁻	+	H ⁺	H ₂ O	⇌	H ⁺	+	OH ⁻
inicio	C ₀					1				
equilibrio	(1-α)C ₀		αC ₀		(α+σ)C ₀	1		(α+σ)C ₀		σC ₀

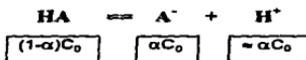
las expresiones que se pueden obtener para α y σ, en términos de los parámetros característicos de las ecuaciones químicas son las siguientes:

$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{\alpha(\alpha + \sigma)}{(1 - \alpha)} \quad (2.5.1)$$

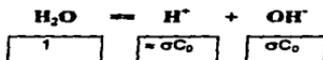
$$\frac{K_w}{C_0^2} = \sigma(\alpha + \sigma) \quad (2.5.2)$$

A continuación se muestra que el sistema descrito por el estado de equilibrio mostrado en la tabla 2.5.1 se reduce a los dos casos límites mencionados en la sección 2.5.1.

Si el grado de autoprotólisis fuese mucho menor que el de disociación (perturbación casi nula) entonces la concentración de iones hidrógeno sería aproximadamente igual a αC_0 , esto significa que el estado de equilibrio del sistema quedaría representado aproximadamente por una sola ecuación química: la de la disociación del ácido:



Pero si el grado de disociación fuese mucho menor que el de autoprotólisis (perturbación casi completa o total) entonces la concentración de los iones hidrógeno sería aproximadamente igual a σC_0 y el estado de equilibrio quedaría ahora representado por la ecuación química de la autoprotólisis,



2.5.3 Incorporación De Las Aproximaciones Sobre El Estado De Equilibrio

Se puede observar de la tabla 2.5.1 que la comparación relativa entre α y σ tiene que ver con la importancia relativa de las ecuaciones químicas involucradas en el sistema. Si una de estas variables es numéricamente mucho mayor que la otra, la importancia relativa de una de las ecuaciones químicas es mucho mayor que la de la otra, por lo que el estado del sistema puede describirse utilizando a esta ecuación química como un equilibrio químico representativo (EQR). Si lo anterior no sucede, no hay un EQR y el estado del sistema se representa por las dos ecuaciones químicas.

Por otra parte, la comparación relativa de α respecto a 1 está relacionada a la estabilidad del ácido. Si el valor de α es mucho menor que 1 el ácido casi no se disocia y se considera estable (o débil); pero si el valor de α tiende a 1 se disocia casi totalmente y el ácido monoprótico se considera inestable (o fuerte). En cualquier otra situación, diferente de las anteriores, el ácido es semiestable (o de fuerza media).

Para saber en forma específica bajo qué condiciones es posible o no aplicar una ecuación química representativa y conocer el comportamiento del ácido respecto a su estabilidad, es necesario definir el grado de aproximación, ϵ , que se está dispuesto a aceptar en la comparación relativa de las variables.

La selección del grado de aproximación tiene que ver con la comparación de los resultados teóricos con los obtenidos en forma experimental. Por ejemplo, si los resultados experimentales de pH presentan una incertidumbre del orden de 0.01 unidades (de pH), lo cual equivale a una incertidumbre aproximada del 3% en la concentración de los iones hidrógeno, los cálculos teóricos de pH no requieren precisiones mayores que la incertidumbre experimental, en esta situación se seleccionaría un grado de aproximación del 3%.

Por ejemplo, se puede aceptar que si α es menor o igual al 3% de α , entonces α es despreciable frente a α por lo que la ecuación química representativa es la de la disociación del ácido; y, que si α es menor o igual al 3% de 1 el ácido se considera estable. El grado de aproximación es, por tanto, igual a 0.03. En general, más adelante, se maneja el grado de aproximación en forma implícita y cuando se efectúen cálculos se indicará su valor específico.

Una vez definido el grado de aproximación, éste se sustituye en las expresiones (2.5.1) y (2.5.2) con el propósito de encontrar desigualdades que relacionen a los parámetros K_w/C_0^2 y K_A/C_0 , y saber así, los valores que deben tomar dichos parámetros para poder efectuar alguna aproximación sobre el sistema y conocer, por tanto, la situación en donde no es posible aplicar ninguna aproximación. Los resultados que se obtienen son los siguientes:

$$\text{Si } 0 < \alpha \leq \epsilon$$

$$0 < \frac{K_w}{C_0^2} \leq \frac{\epsilon}{2(1+\epsilon)} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right)^2 \times \left[1 + \frac{2C_0(1+\epsilon)}{K_A} - \sqrt{1 + \frac{4C_0(1+\epsilon)}{K_A}} \right] \quad (2.5.3)$$

Si $0 < \alpha \leq \alpha_c$

$$\frac{K_w}{C_0^2} \geq \frac{1}{2(1+\epsilon)} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right)^2 \times \left[1 + \frac{2C_0(1+\epsilon)}{\epsilon K_A} - \sqrt{1 + \frac{4C_0(1+\epsilon)}{\epsilon K_A}} \right] \quad (2.5.4)$$

Si $0 < \alpha < \epsilon$

$$0 < \frac{K_w}{C_0^2} \leq \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right) \times \left[\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right) - \epsilon \right] \quad (2.5.5)$$

Si $1-\epsilon \leq \alpha < 1$

$$\frac{K_w}{C_0^2} \geq \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right) \times \left[\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \times \left(\frac{K_A}{C_0} \right) - (1-\epsilon) \right] \quad (2.5.6)$$

Las desigualdades anteriores marcan las situaciones bajo las cuales es posible incorporar una simplificación sobre el sistema al aceptar un grado de aproximación, ϵ . Las dos primeras desigualdades se relacionan a la importancia relativa de las ecuaciones químicas. Las dos últimas se relacionan a la estabilidad del ácido.

Cuando se verifica la desigualdad 2.5.3 se puede asegurar que: $\alpha \leq \alpha_c$, por lo que, es posible incorporar una aproximación sobre el sistema: que el grado de autoprotólisis es despreciable frente al de disociación (la ecuación química interferente no afecta apreciablemente a la ecuación química principal). Esto implica que el estado de equilibrio del sistema puede representarse por una sola ecuación química: la de la disociación del ácido. Mientras que cuando se verifica la desigualdad 2.5.4, entonces, $\alpha \leq \alpha_c$ y la ecuación química representativa es la de la autoprotólisis del agua. Entre las

dos desigualdades es necesario utilizar las dos ecuaciones químicas para plantear el estado de equilibrio.

La desigualdad 2.5.5 implica que $0 < \alpha \leq \epsilon$, por lo que la aproximación que se puede incorporar en el sistema es que el grado de disociación del ácido es despreciable frente a 1. Por tanto, el ácido es débil (o estable). Mientras que la desigualdad 2.5.6 implica que $(1-\epsilon) \leq \alpha < 1$ y que el ácido es fuerte (inestable). Entre estas dos desigualdades el ácido es de fuerza media (semiestable).

2.5.4 Gráfica De Importancia Relativa De Ecuaciones Químicas Y Estabilidad (GIREQE).

A partir de las desigualdades 2.5.3 y 2.5.4 se trazan las curvas $-\text{Log}(K_a/C_0^2)$ vs $-\text{Log}(K_a/C_0)$ las cuales se encuentran en la figura 2.5.1. Esta gráfica divide al plano en tres regiones.

La región D (D = disociación), que se encuentra en la parte superior de la figura, representa a todos aquellos sistemas que pueden describirse por la ecuación química de la disociación del ácido. La región DA (disociación y autoprotonólisis), parte central de la figura, representa a los que se describen por las dos ecuaciones: tanto la de la disociación del ácido como la de la autoprotonólisis. La región A (autoprotonólisis), parte inferior de la figura, representa a los sistemas que pueden describirse por la ecuación química de la autoprotonólisis del agua. Ya que esta gráfica señala las zonas en donde es posible aplicar una sola ecuación química, o las dos, se le llama Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas (GIREQE) del sistema monoprotónico.

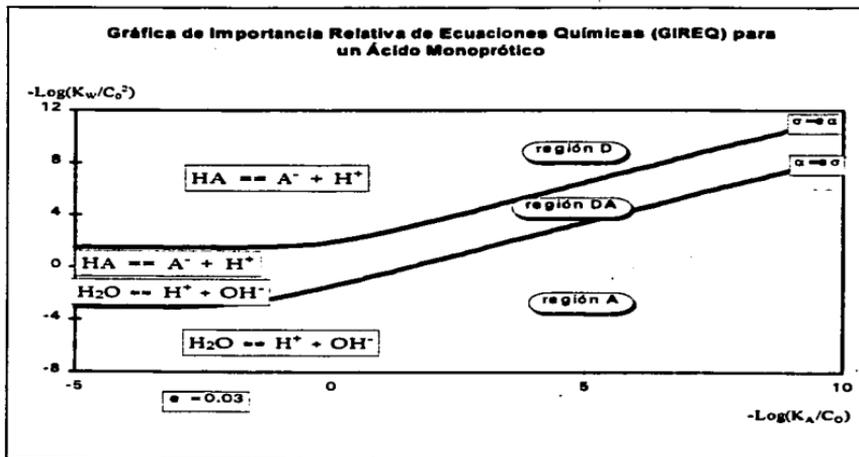


Figura 2.5.1 Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas (GIREQ) para la solución acuosa de un ácido monoprótico. En las regiones superior e inferior el sistema está representado por una sola ecuación química: Disociación (D) o Autoprotólisis (A), respectivamente, y en la región central por las dos ecuaciones: Disociación y Autoprotólisis (DA)

Con las desigualdades 2.5.5 y 2.5.6 también se trazan las curvas $-\text{Log}(K_w/C_0^2)$ vs $-\text{Log}(K_A/C_0)$ las cuales se encuentran en la la figura 2.5.2. Esta gráfica divide al plano también en tres regiones.

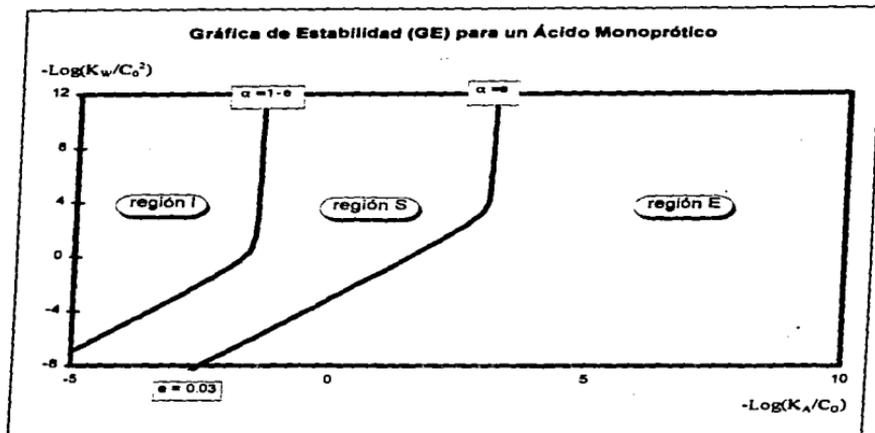


Figura 2.5.2 Gráfica de estabilidad para la solución acuosa de un ácido monoprótico. En la región izquierda el ácido se considera inestable (I) o fuerte, en la derecha el ácido se considera estable (E) o débil y en la región central se considera semiestable (S) o de fuerza media.

La región E (E = estable), a la derecha de la figura, representa a todos aquellos sistemas en donde el ácido se considera estable. La región S (S = semiestable), parte central de la figura, representa los sistemas en donde el ácido es semiestable. La región I (I = inestable), a la izquierda de la figura, representa los sistemas en donde el ácido se considera inestable. Ya que esta gráfica señala las zonas en donde el ácido es estable, semiestable e inestable se le llama: Gráfica de Estabilidad (GE) del sistema monoprótico.

Si se superponen las figuras 2.5.1 y 2.5.2 se obtiene la gráfica de Importancia de Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido monoprótico: figura 2.5.3. La superposición de las dos figuras genera nueve regiones en el plano $\{-\text{Log}(K_w/C_0^2), -\text{Log}(K_A/C_0)\}$ la cuales tienen que ver con el hecho de considerar simultáneamente la noción de la ecuación de mayor importancia relativa y la de la estabilidad del ácido

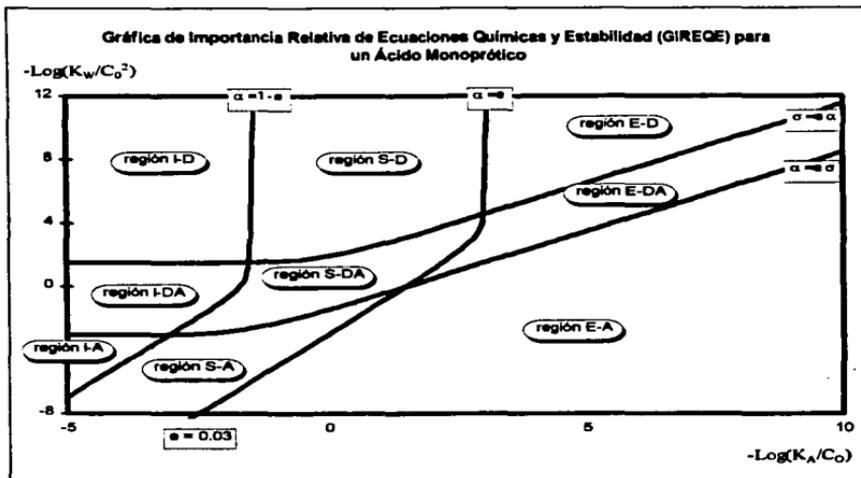


Figura 2.5.3 Gráfica de importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad para la solución acuosa de un ácido monoprótico. En las regiones: I-D, D-E, I-A y E-A se pueden incorporar dos aproximaciones simultáneamente. En las regiones: S-D, S-A, I-DA y E-DA se puede incorporar solo una aproximación. En la región S-DA no es posible incorporar ninguna aproximación.

En la figura 2.5.3 se muestran las 9 regiones, en cuatro de ellas: I-D, E-D, I-A y E-A se incorporan dos aproximaciones simultáneamente; esto es, el sistema podría representarse por una ecuación

química (D disociación, o A autoprotólisis) y el ácido se comporta como estable o inestable (E estable, o I inestable).

En otras cuatro regiones: S-D, S-A, I-DA y E-DA se incorpora sólo una aproximación, que tiene que ver con la posibilidad de utilizar una ecuación química, pero el ácido es semiestable (S-D y S-A); o con la posibilidad de que el ácido sea estable o inestable, pero utilizando las dos ecuaciones químicas (I-DA y E-DA).

Finalmente, sólo hay una región en donde no es posible incorporar ninguna aproximación: S-DA, ya que el ácido es semiestable y es necesario utilizar las dos ecuaciones químicas (esta región corresponde a la región 0 de la gráfica de Gordus, figura 2.4.2).

En la tabla 2.5.2 se muestran las aproximaciones que se pueden incorporar para cada una de las regiones de la figura 2.5.3

Tabla 2.5.2. Tabla que señala las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido monoprótico. En la región I-D, por ejemplo, se pueden incorporar dos aproximaciones: por una parte, el ácido tiende a ser inestable por lo que el grado de disociación es aproximadamente igual a 1; por otra parte, de las dos ecuaciones que describen al sistema la de mayor importancia relativa es la de la disociación del ácido.

Región	Aproximación sobre la estabilidad	Aproximación sobre las ecuaciones químicas
I-D	I inestable ($\alpha = 1$)	D disociación del ácido
S-D	ninguna (S semiestable)	D disociación del ácido
E-D	E estable ($\alpha \ll 1$)	D disociación del ácido
I-A	I inestable ($\alpha = 1$)	A autoprotólisis del agua
S-A	ninguna (S semiestable)	A autoprotólisis del agua
E-A	E estable ($\alpha \ll 1$)	A autoprotólisis del agua
I-DA	I inestable ($\alpha = 1$)	ninguna (Disociación y Autoprotólisis)
E-DA	E estable ($\alpha \ll 1$)	ninguna (Disociación y Autoprotólisis)
S-DA	ninguna (S semiestable)	ninguna (Disociación y Autoprotólisis)

También es posible representar la GIREQE del sistema monoprótico en el plano (pC_0 - pK_A). En la figura 2.5.4 se muestra este tipo de representación, el valor que se utilizó del grado de aproximación para elaborar esta gráfica es 0.01.

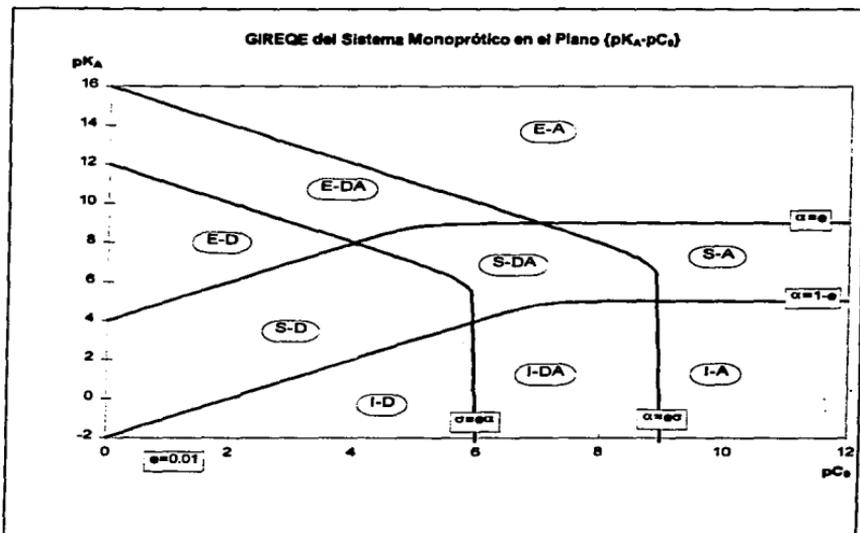


Figura 2.5.4 GIREQE del sistema monoprótico en el plano (pC_0 - pK_A). Nótese la gran similitud entre esta figura y la gráfica de Gordus (figura 2.4.2). La diferencia fundamental entre las dos figuras es que la asintota de pC_0 en 9 de esta figura, en la de Gordus se encuentra en 8.7. La explicación de esta diferencia se encuentra explicada en detalle en el Anexo 1. La nomenclatura de regiones así como la incorporación de las aproximaciones en cada región se encuentran en la tabla 2.5.2.

Como se puede observar de la figura 2.5.4 la gráfica obtenida es casi idéntica a la gráfica de Gordus (figura 2.4.2). De hecho hay dos diferencias.

La primera consiste en que la gráfica de Gordus presenta siete regiones y en la figura 2.5.4 hay nueve regiones, la razón de esto es que Gordus está interesado en mostrar sólo las regiones en donde se pueden aplicar ecuaciones aproximadas de $[H^+]$ mientras que en la GIREQE se muestran en forma simultánea las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa y la estabilidad del ácido.

La segunda diferencia consiste en que el valor asintótico de pC_0 en el cual $K_A \rightarrow \infty$, en la gráfica de Gordus, cuando $\alpha = \alpha_0$, es 8.7 mientras que en la figura 2.5.4 es de 9.0 (para un mismo valor del grado de aproximación, $\epsilon = 0.01$), la razón de esto tiene que ver con el hecho de que las suposiciones 3 y 4 que propone Gordus no son consistentes entre sí como se demuestra en el Anexo 1.

En la siguiente sección se desarrollan las ecuaciones que permiten el cálculo de la composición para cada región en las que se divide el plano $\{-\text{Log}(K_w/C_0^2), -\text{Log}(K_A/C_0)\}$ de la figura 2.5.3.

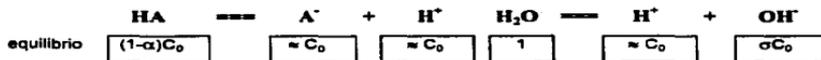
2.5.5 Ecuaciones que permiten calcular la composición en cada región de la GIREQE del sistema monoprotónico.

En esta sección se desarrollan las ecuaciones que permiten calcular la composición química del sistema monoprotónico para cada una de las regiones de la GIREQE que se muestran en la figura 2.5.3 (sección 2.5.4). Para ello, se toma como referencia el estado de equilibrio general del sistema, tabla 2.5.1, y sobre éste se incorporan las aproximaciones que son válidas según la región que le corresponde en la GIREQE. Una vez que se incorporan las aproximaciones, se desarrollan las ecuaciones (aproximadas) que permiten calcular el grado de disociación, α , y el grado de autoprotólisis, σ ; y a partir de esto, por sustitución, se calcula (en forma aproximada) la composición del sistema.

Considérense las regiones I-D, E-D y S-D de la figura 2.5.3. Estas regiones tienen en común el hecho de que pueden describirse por una ecuación química representativa, que es la disociación del ácido (D), esto significa que el valor del grado de autoprotólisis es mucho menor que el del grado de disociación ($\sigma \ll \alpha$). Las regiones se diferencian por la estabilidad del ácido.

- En la región I-D el ácido es inestable por lo que es posible incorporar una aproximación adicional (además de $\sigma \ll \alpha$) sobre el estado de equilibrio general, que el grado de disociación es aproximadamente igual a uno ($\alpha \approx 1$). Al sustituir estas dos aproximaciones sobre el estado de equilibrio general se obtiene el estado de equilibrio aproximado para esta región, el cual se representa en la tabla 2.5.3.

Tabla 2.5.3. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprotónico en agua para la región I-D de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de α y σ son:

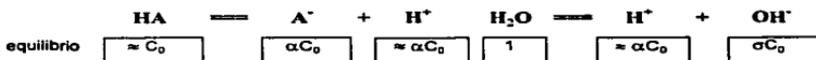
$$\alpha \approx 1 \qquad \sigma \approx \frac{K_w}{C_0^2}$$

La composición del sistema para esta región (I-D) se puede calcular de la siguiente manera:

$[HA] = \frac{C_0^2}{K_A}$	$[A^-] \approx C_0$	$[H^+] \approx C_0$	$[OH^-] = \frac{K_w}{C_0}$
----------------------------	---------------------	---------------------	----------------------------

- En la región E-D, el ácido es estable así que la aproximación adicional que se puede incorporar sobre el sistema es que el grado de disociación es mucho menor que uno ($\alpha \ll 1$). El estado de equilibrio aproximado se representa en la tabla 2.5.4

Tabla 2.5.4. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprotico en agua para la región E-D de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de α y σ son:

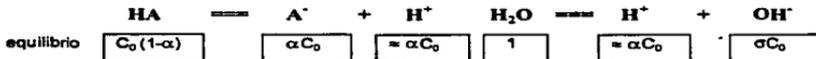
$$\alpha = \sqrt{K_A / C_0} \qquad \sigma = \left[(K_w / C_0^2) + \sqrt{K_A / C_0} \right]$$

La composición química del sistema para esta región (E-D) se puede calcular de la siguiente manera:

$$[HA] \approx C_0, \quad [A^-] \approx \sqrt{K_A C_0}, \quad [H^+] \approx \sqrt{K_A C_0}, \quad [OH^-] \approx \frac{K_w}{\sqrt{K_A C_0}}.$$

- En la región S-D, el ácido es semiestable así que no es posible incorporar una aproximación adicional, excepto la que está relacionada a la ecuación química. El estado de equilibrio aproximado se representa en la tabla 2.5.5.

Tabla 2.5.5. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprotico en agua para la región S-D de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de α y σ son:

$$\alpha = \frac{K_A}{2C_0} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right), \qquad \sigma = \frac{K_w}{C_0^2} \left[\frac{K_A}{2C_0} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right) \right]^{-1}$$

La composición química del sistema para la región S-D es,

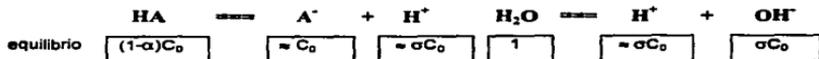
$$[\text{HA}] = C_0 - \left[\frac{K_A}{2} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right) \right] \quad [\text{A}^-] = \frac{K_A}{2} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_A}{2} \times \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right) \quad [\text{OH}^-] = \frac{2K_w}{K_A \left(\sqrt{1 + 4 \frac{C_0}{K_A}} - 1 \right)}$$

Ahora, considérense las regiones I-A, E-A y S-A. En este caso estas regiones tienen en común el hecho de que pueden representarse por una ecuación química representativa que es la autoprotólisis del agua (A), esto significa que el valor del grado de disociación es mucho menor que el del grado de autoprotólisis ($\alpha \ll \sigma$) y, por tanto, la concentración de los iones hidrógeno en estas tres regiones está impuesta por el agua y es constante. Sin embargo, estas regiones se distinguen por la estabilidad del ácido.

- En la región I-A el ácido es inestable por lo que se puede incorporar una aproximación adicional (además de $\alpha \ll \sigma$) sobre el estado de equilibrio general: que el grado de disociación es aproximadamente igual a uno ($\alpha \approx 1$). Al sustituir estas dos aproximaciones sobre el estado de equilibrio general se obtiene para esta región el estado de equilibrio aproximado, el cual se representa en la tabla 2.5.6.

Tabla 2.5.6. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprotónico en agua para la región I-A de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de σ y α son:

$$\sigma \approx \sqrt{K_w / C_0^2}$$

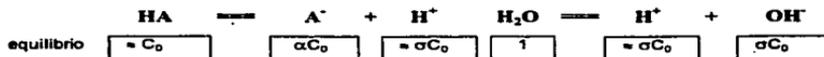
$$\alpha \approx 1$$

La composición química del sistema para la región I-A se puede calcular de la siguiente manera:

$$[\text{HA}] = \frac{\sqrt{K_w} C_0}{K_A}, \quad [\text{A}^-] = C_0, \quad [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_w}, \quad [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w}.$$

- En la región E-A, el ácido es estable así que la aproximación adicional que se puede incorporar sobre el sistema es que el grado de disociación es mucho menor que uno ($\alpha \ll 1$). El estado de equilibrio aproximado en esta región se representa en la tabla 2.5.7.

Tabla 2.5.7. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprotónico en agua para la región E-A de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de σ y α son:

$$\sigma \approx \sqrt{K_w / C_0^2}$$

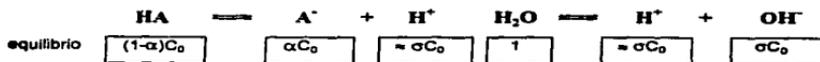
$$\alpha \approx K_A / \sqrt{K_w}$$

La composición química del sistema para región E-A se puede calcular de la siguiente manera:

$$[\text{HA}] = C_0, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_A C_0}{\sqrt{K_w}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_w}, \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}.$$

- En la región S-A, el ácido es semiestable así que no es posible incorporar una aproximación adicional excepto la que está relacionada a la ecuación de la autoprotólisis (la concentración de $[\text{H}^+]$ es aproximadamente constante). El estado de equilibrio aproximado se representa en la tabla 2.5.8.

Tabla 2.5.8. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprótico en agua para la región S-A de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de σ y α son:

$$\sigma \approx \sqrt{K_w / C_0}$$

$$\alpha \approx \frac{K_A}{\sqrt{K_w} + K_A}$$

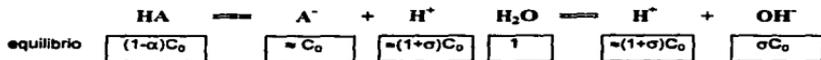
La composición para la región S-A es,

$$[\text{HA}] = \frac{\sqrt{K_w} C_0}{\sqrt{K_w} + K_A}, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_A C_0}{\sqrt{K_w} + K_A}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_w}, \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}.$$

Finalmente, considérense las regiones I-DA, E-DA y S-DA, esta última corresponde a la región 0 de la figura 2.4.2 (gráfica de Gordus). Estas regiones tienen en común el hecho de que el estado de equilibrio debe incluir a las dos ecuaciones químicas, esto significa, que el valor del grado de disociación y el de autoprotólisis no pueden despreciarse entre sí. Sin embargo, todas ellas se distinguen por la estabilidad del ácido y, en dos de ellas (I-DA y E-DA) es posible incorporar una aproximación, mientras que en la región S-DA no es posible incorporar ninguna aproximación.

- En la región I-DA el ácido es inestable por lo que se puede incorporar una aproximación sobre el estado de equilibrio general, que el grado de disociación es aproximadamente igual a uno (α = 1). Al sustituir estas dos aproximaciones sobre el estado de equilibrio general se obtiene el estado de equilibrio aproximado, el cual se representa en la tabla 2.5.9.

Tabla 2.5.9. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprótico en agua para la región I-DA de la GIREQE (figura 2.5.3).



los valores de σ y α son:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_w}{C_0^2}} - 1 \right)$$

$$\alpha = 1$$

La composición química en esta región (I-DA) es,

$$[HA] = \frac{C_0}{2K_A} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_w}{C_0^2}} + 1 \right)$$

$$[A^-] = C_0$$

$$[H^+] = \frac{C_0}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_w}{C_0^2}} + 1 \right)$$

$$[OH^-] = \frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_w}{C_0^2}} - 1 \right)$$

- En la región E-DA, el ácido es estable así que la aproximación que se puede incorporar sobre el sistema es que el grado de disociación es mucho menor que uno ($\alpha \ll 1$). El estado de equilibrio aproximado en esta región se representa en la tabla 2.5.10.

Tabla 2.5.10. Tabla de concentraciones molares aproximadas de la disociación de un ácido monoprótico en agua para la región E-DA de la GIREQE (figura 2.5.3).

	HA	===	A ⁻	+	H ⁺	H ₂ O	===	H ⁺	+	OH ⁻
equilibrio	$\approx C_0$		αC_0		$(\alpha + \sigma) C_0$	1		$(\alpha + \sigma) C_0$		σC_0

los valores de σ y α son:

$$\sigma = \frac{K_w / C_0^2}{\sqrt{K_A / C_0 + K_w / C_0^2}}$$

$$\alpha = \frac{K_A / C_0}{\sqrt{K_A / C_0 + K_w / C_0^2}}$$

La composición química en la región E-DA es,

$$[\text{HA}] = C_0$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_0 + K_w}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A C_0}{\sqrt{K_A C_0 + K_w}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{\sqrt{K_A C_0 + K_w}}$$

- En la región S-DA no es posible incorporar ninguna aproximación, por lo que el estado de equilibrio es el que está representado en la tabla 2.5.1. Para efectuar los cálculos de composición se ha implementado una hoja de cálculo Excel 5 de Microsoft (Pérez y Rojas, 1995) que incorpora la rutina Solver y que permite calcular α y σ por medio de iteraciones. Con estos valores se calcula la composición del sistema.

En la siguiente sección se menciona como se efectúan cálculos (aproximados) de la composición del sistema y se comparan con los cálculos exactos, los resultados de los mismos se encuentran en el Anexo 2.

2.5.6 Cálculos de la Composición Química para un Sistema Monoprótico.

En esta sección se establece la metodología para calcular la composición química de la solución acuosa de un ácido monoprótico al aplicar el modelo de perturbaciones aditivas y al utilizar un libro de trabajo Excel 5 (Pérez y Rojas, 1995) y se establecen una serie de comentarios respecto a los resultados de los cálculos de la composición del sistema para diversos valores de $[\log(C_0)]$ y $[pK_A]$. Los resultados de estos cálculos se encuentran en el Anexo 2.

Para llegar a los resultados de la composición de diversos sistemas monoprotónicos que cubran todas las regiones posibles de la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE), primero, se selecciona un par de conjunto de valores $\{\log(C_0), pK_A\}$ que abarque cada una de las nueve regiones de la figura 2.5.3. En seguida se efectúan los cálculos para cada región (18 resultados), al aplicar el conjunto de ecuaciones que corresponde a la región a la que pertenece el sistema (y que se desarrollaron en la sección 2.5.5). Los resultados obtenidos al utilizar ecuaciones aproximadas se comparan con los que se obtienen al utilizar el método de iteración, esto es, el cálculo exacto, para evaluar el error relativo entre ambos resultados. Los cálculos se realizaron por medio de un libro de trabajo Excel 5 de Microsoft incorporando la rutina Solver para obtener los resultados del cálculo exacto. Los resultados del cálculo aproximado y exacto de la composición de los sistemas por región junto con la comparación relativa de ambos resultados se muestran en las tablas A.2.1-A.2.10 del Anexo 2.

A partir de los resultados que se muestran en las tablas (A.2.1)-(A.2.10) se pueden establecer las siguientes observaciones:

- el valor exacto de $[H^+]$ obtenido del método de iteración al calcular α y σ es idéntico al obtenido por la ecuación cúbica (ecuación 2.3.1) esto permite asegurar que los valores de α y σ son correctos.
- el error relativo del cálculo aproximado respecto al cálculo exacto tiende a disminuir su valor conforme el punto $[-\log(K_A/C_0), -\log(K_W/C_0^2)]$ de la región a la que pertenece el sistema en la GIREQE se encuentra más alejado de las fronteras de las regiones vecinas; esto es, que el error relativo tiende a tener su valor más pequeño cuando el punto se encuentra en la parte central entre dos fronteras vecinas.
- el error relativo del cálculo aproximado respecto al cálculo exacto tiende a aumentar su valor conforme el punto $[-\log(K_A/C_0), -\log(K_W/C_0^2)]$ de la región se encuentra más cercano de las fronteras de las regiones vecinas. El error aumenta según el tipo de aproximaciones que señala cada una de las fronteras; por ejemplo si el punto se encuentra muy cercano a la frontera de una región que tiene que ver con la importancia relativa de ecuaciones químicas ($\alpha \ll \sigma$) el cálculo aproximado de composición que incluye a σ se aleja más del cálculo exacto.

- el error relativo del cálculo aproximado respecto al cálculo exacto en cualquiera de los ejemplos que se presentan es menor que 3%. Esto era de esperarse ya que el valor de ϵ % (porcentaje del grado de aproximación) utilizado para elaborar la GIREQE es igual al 3%. Así que se espera que el error relativo para estos sistemas sea menor que ϵ .
- si se desean cálculos aproximados de composición que presenten un error relativo más pequeño que los de los ejemplos, aquí tratados, entonces se elige un valor de ϵ de acuerdo con el grado de aproximación que se desee y, con este valor se elabora la GIREQE; la cual muestra la extensión de cada región que cumple con el requisito de que el error relativo es menor o igual a ϵ . En la figura 2.5.3 se muestra una gráfica en donde el grado de aproximación es del 3% y en la figura 2.5.4 una en donde es del 1%.
- es importante señalar que cuando se acepta un cierto grado de aproximación la GIREQE muestra la extensión de la región en donde es necesario aplicar un método de iteración para calcular la composición química (Región S-DA), en cualquier otra región el cálculo se puede efectuar de manera analítica y, por lo tanto, más rápidamente que en el método iterativo.

Cuando se desea calcular la composición química de la solución acuosa de un ácido monoprótico aplicando el modelo de perturbaciones aditivas, la metodología que se propone al utilizar un libro de trabajo Excel 5 es la siguiente:

- se elige el valor mínimo del grado de aproximación que se desea en el cálculo (o el error máximo que se está dispuesto a aceptar), esto es, se elige el valor de ϵ .
- con el valor del grado de aproximación se elabora la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) y se identifica la extensión de las nueve regiones en las que se divide el plano $[-\log(K_A/C_0) / -\log(K_w/C_0^2)]$.
- se elige el sistema cuya composición se desea conocer, por lo tanto, se conocen los valores de C_0 y pK_A . Con estos valores se evalúan los parámetros: $[-\log(K_A/C_0)$ y $-\log(K_w/C_0^2)]$ y se sitúa este punto en la GIREQE con lo cual se determina la región a la que pertenece el sistema.

- dependiendo de la región a la que pertenece el sistema se aplica el conjunto de ecuaciones correspondientes (sección 2.5.5) para calcular la composición. Si la región en cuestión es cualquiera excepto la región S-DA el cálculo se efectúa de manera analítica. Si la región es la S-DA entonces se aplica el método de iteración utilizando la rutina Solver de Excel.
- Si se desea conocer el error relativo del cálculo aproximado respecto al cálculo exacto, en la misma hoja de cálculo se puede efectuar esta comparación.

2.5.7. Sistemas en los que se puede aplicar la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad, además de la solución acuosa de un ácido monoprótico.

En las secciones anteriores del apartado 2.5 se desarrolló la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas al aplicarlo a la solución acuosa de un ácido monoprótico y, obtener así, la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE). En esta sección se muestra que esta gráfica puede ser aplicada en otros sistemas químicos, entre ellos: la solución acuosa de una monobase, la solución mezcla equimolar de una monobase con un ácido fuerte, la solución mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte, sistemas del esquema monoprótico en medios amortiguados y sistemas del esquema monoprótico disueltos en solventes anfipróticos (aparte del agua).

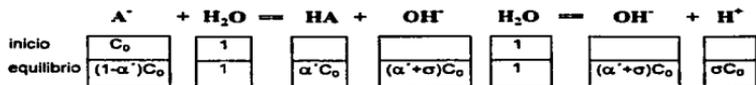
• Solución Acuosa de una Monobase

La solución acuosa de una monobase está representada por dos ecuaciones químicas. De entre el conjunto de los pares posibles de estas ecuaciones uno de ellos es: como ecuación química principal la hidrólisis de la base y como ecuación química interferente la de la autoprotólisis del agua,



la autoprotólisis del agua es una ecuación interferente sobre la de la disociación del ácido porque ambas presentan una especie común: el ión OH^- . La concentración de equilibrio de los iones hidróxido puede formularse como la suma de lo que proviene de la hidrólisis de la base más lo que aporta la autoprotólisis.

El estado de equilibrio al utilizar las dos ecuaciones químicas antes mencionadas se puede plantear de la siguiente manera:



α' es el grado de hidrólisis de la base (en presencia de la autoprotólisis) referida a la concentración inicial, σ es el grado de autoprotólisis (en presencia de la hidrólisis) referida a la concentración inicial y C_0 es la concentración inicial.

Las expresiones que se pueden obtener para α' y σ , al utilizar las constantes de equilibrio, en términos de los parámetros característicos de las ecuaciones químicas son las siguientes:

$$\frac{K_B}{C_0} = \frac{\alpha' (\alpha' + \sigma)}{(1 - \alpha')} \quad (2.5.7)$$

$$\frac{K_w}{C_0^2} = \sigma (\alpha' + \sigma) \quad (2.5.8)$$

en donde K_B es la constante de equilibrio de la hidrólisis de la base.

Desde el punto de vista algebraico estas ecuaciones tienen la misma estructura que las que se desarrollaron en el sistema monoprótico (ecuaciones 2.5.1 y 2.5.2) por lo tanto, la GIREQE que se obtiene para la monobase tiene la misma forma que la del sistema monoprótico. Esto significa que es posible aplicar la GIREQE desarrollada para el sistema monoprótico en la solución acuosa de una monobase a condición de que se sustituya K_A por K_B , H^+ por OH^- y la ecuación de la disociación del

ácido por la de la hidrólisis de la base. La GIREQE de la disolución acuosa de la sal de una monobase se muestra en la figura 2.5.5

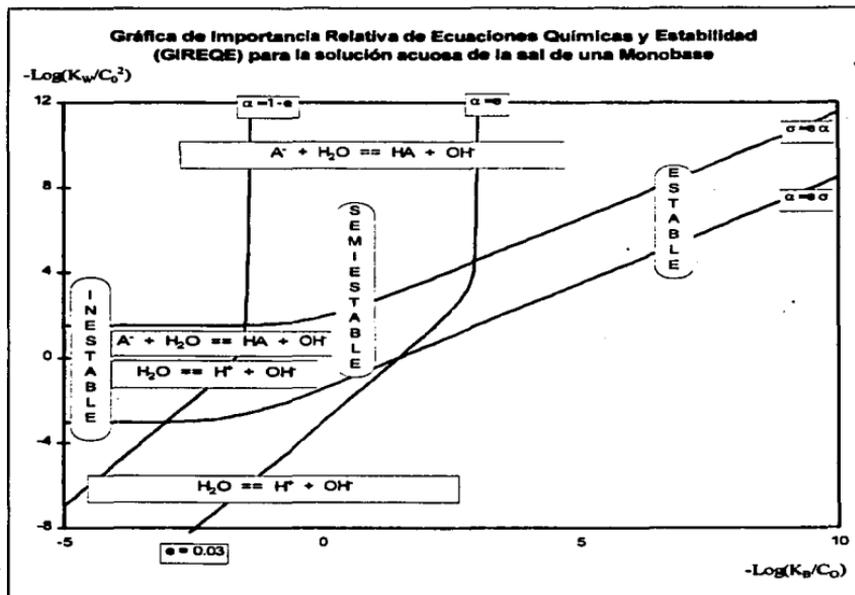


Figura 2.5.5 Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad de la solución acuosa de la sal de una monobase de concentración inicial C_0 (mol dm^{-3})

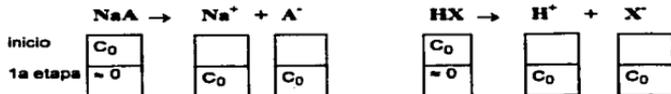
De la misma manera, también es posible utilizar la hoja de cálculo que se desarrolló para el sistema monoprótico en el sistema de la monobase a condición de insertar una columna adicional que calcule el pH por medio de la ecuación: $\text{pH} = \text{pK}_w + \text{pOH}$, además de sustituir en los títulos de las columnas de la hoja original: pK_A por pK_B , $-\log(\text{K}_A/\text{C}_0)$ por $-\log(\text{K}_B/\text{C}_0)$, α por α' , $[\text{H}^+]$ por $[\text{OH}^-]$ y pH por pOH. Finalmente, las observaciones desarrolladas en el estudio del sistema monoprótico se pueden aplicar también para la disolución acuosa de la sal de una monobase.

• **Mezcla Equimolar de la sal de una Monobase (del tipo NaA) con un Ácido Fuerte.**

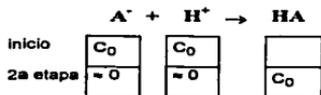
En la mezcla equimolar de la sal de una monobase (del tipo NaA) con un ácido fuerte se puede utilizar la GIREQE del sistema monoprótico y calcular la composición química del sistema con la metodología propuesta en la sección 2.5.6. Para ello, se elige una trayectoria conveniente del proceso químico de tal forma que en el equilibrio el estado del sistema corresponda a la solución de un ácido monoprótico. La factibilidad de hacer esto se sustenta en el hecho de que las variables termodinámicas son funciones de estado y no de trayectoria por lo que es posible plantear la trayectoria que sea más conveniente y a partir de ella calcular la composición del sistema.

La trayectoria que se elige es la siguiente:

En primer lugar, se plantean las ecuaciones químicas de la solvatación de la sal y de la disociación total del ácido fuerte,



en seguida, se supone que ocurre la reacción química completa entre la base y el ión hidrógeno,



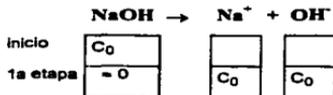
esto significa, que la mezcla equimolar equivale a la solución acuosa de un ácido monoprótico.

Finalmente, el estado de equilibrio se plantea al considerar la disociación del ácido junto con la autoprotólisis del agua, tabla 2.5.1 A partir de esto se puede utilizar la GIREQE y la metodología desarrollados previamente para el ácido monoprótico para calcular composición de este sistema. Es importante señalar que existen otras trayectorias posibles para abordar el problema, pero la que se ha implementado aquí tiene el propósito de aprovechar la metodología previamente desarrollada.

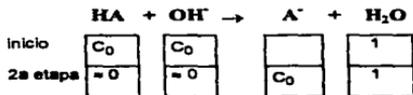
• Mezcla equimolar de un Ácido Monoprótico (HA) con una Base Fuerte.

Al seguir un desarrollo similar al anterior se puede mostrar que la mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte equivale a la solución acuosa de una monobase y que, por lo tanto, se puede aplicar la GIREQE y la metodología para calcular la composición de la monobase en el cálculo de la composición de la mezcla equimolar, la trayectoria elegida es la siguiente,

En primer lugar, se plantea la ecuación química de la disociación total de la base fuerte,

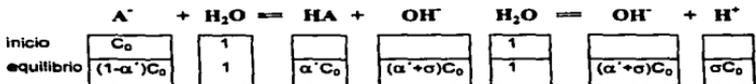


en seguida, se supone que ocurre la reacción química completa entre el ácido y el ión hidróxido,



esto significa, que la mezcla equimolar equivale a la solución acuosa de una monobase.

Finalmente, el estado de equilibrio se plantea al considerar la hidrólisis de la base junto con la autoprotólisis del agua:

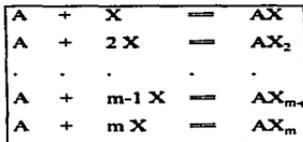
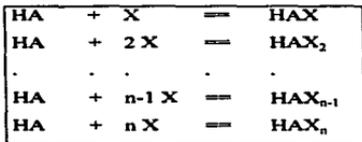


Al llegar a este punto se puede utilizar la GIREQE y la metodología mencionadas previamente para el sistema de la monobase y calcular la composición.

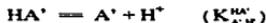
• Sistemas que pertenecen a un Esquema Monoprótico en Medios Amortiguados

La solución acuosa del ácido monoprótico, la de la monobase, y las mezclas equimolares mencionadas anteriormente tienen en común que su estado de equilibrio se puede expresar por las ecuaciones químicas de la disociación del ácido y/o de la autoprotólisis del agua o, combinaciones lineales de ellas, por ejemplo, la ecuación de la hidrólisis de la base se obtiene al restarle a la ecuación de la autoprotólisis la de la disociación. Por esta razón, se dice que todos estos sistemas pertenecen a un esquema monoprótico. En adelante, cuando se mencione un sistema de un esquema monoprótico se le dará el significado de que puede ser cualquiera de los sistemas analizados anteriormente.

Si se considera cualquiera de los sistemas de un esquema monoprótico en donde el ácido HA y la base conjugada A⁻ presentan interacciones químicas con la partícula X de la siguiente forma:



es posible escribir un equilibrio generalizado de la disociación del ácido del tipo:



en donde HA' y A' representan especies generalizada del ácido y de la base, respectivamente; y se definen como:

$$HA' = HA + HAX + \dots + HAX_n \quad [HA'] = [HA] \left(\sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i \right)$$

$$A' = A + AX + \dots + AX_m \quad [A'] = [A] \left(\sum_{j=0}^m \beta_j [X]^j \right)$$

y $K_{A',H}^{HA'}$ es la constante del equilibrio generalizado de la disociación (Rojas y González, 1986); la cual está relacionada con la constante termodinámica de la siguiente forma:

$$K_{A',H}^{HA'} = \frac{\sum_{j=0}^m \beta_j [X]^j}{\sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i} K_{A,H}^{HA}$$

β_1 y β_2 son las constantes acumulativas de formación de las especies que se pueden formar entre HA y A con X, respectivamente y, por definición β_0 es igual a 1.

Como se puede observar $K_{A,H}^{HA}$ es función de la presión, de la temperatura, de la fuerza iónica y de la concentración de la especie X. Si todas estas variables son constantes entonces $K_{A,H}^{HA}$ se conoce como la constante condicional de la disociación generalizada del ácido en un medio amortiguado en X (a la concentración constante de X) o constante de la disociación generalizada a primer orden (a primer orden porque el sistema está amortiguado sólo en una especie química, X, pero la definición se puede extender para amortiguamientos múltiples). Lo anterior permite aplicar la GIREQE y la metodología del cálculo de la composición química de los sistemas que pertenecen al esquema monoprotónico al utilizar la constante de la disociación generalizada en medio amortiguado $K_{A,H}^{HA}$ en lugar del valor de la constante termodinámica (o de concentración) de la disociación del ácido K_A , (Rojas y González, 1988; Trejo, Rojas y Ramírez, 1995).

• Sistemas que pertenecen a un Esquema Monoprotónico en Solventes Anfiproticos

Así como el agua experimenta la autoprotólisis, esto es:



otros solventes anfiproticos (solventes que son anfóteros de iones hidrógeno) también experimentan autoprotólisis. Por ejemplo, el ácido acético presenta el siguiente equilibrio de autoprotólisis,



En los sistemas que pertenecen al esquema monoprotónico en este tipo de solventes también es posible utilizar la GIREQE siempre y cuando se conozca el valor de la constante de autoprotólisis del solvente, que se denotará por K_{solv} , y el de la constante de disociación del ácido en este solvente

$K_{A(soln)}$. Los valores $[-\text{Log}(K_{A(soln)}/C_0)$ y $-\text{Log}(K_{A(soln)}/C_0^2)]$ se introducen en lugar de $[-\text{Log}(K_A/C_0)$ y $-\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ en la gráfica del ácido monoprótico (o los valores de los parámetros respectivos en la gráfica de la monobase).

2.5.8 Comentarios sobre las metodologías planteadas en el análisis de la solución de un ácido monoprótico

Después de hacer el estudio de la solución de un ácido monoprótico bajo cuatro tipos de metodologías: la ecuación general, la de Narasaki, la de Gordus y la del modelo de Perturbaciones Aditivas; en esta sección se hacen algunos comentarios sobre cada una de ellas.

En el caso del modelo general, es decir, la metodología que permite plantear el conjunto de ecuaciones (de conservación de materia, de carga y, las constantes de equilibrio) necesarias para calcular la composición química del sistema, muestra que el método práctico de solución para calcular la concentración de iones hidrógeno es iterativo, ya que la ecuación resultante es de tercer grado en $[H^+]$. En general, para obtener la solución de la ecuación cúbica es necesario hacer uso de algún algoritmo que permita converger a la solución, para ello, se utiliza una computadora (o calculadora programable) que requiere un tiempo para hallar la solución. El tiempo es mayor en la medida que se requiera mayor precisión en la solución. El conjunto de soluciones (en forma logarítmica) se muestra en la figura 2.3.1.

Sin embargo, de la figura 2.3.1 se observa que existen regiones en donde el comportamiento del pH es lineal respecto a pC_0 , pK_A o ambas, lo cual sugiere que es posible aplicar soluciones aproximadas de la ecuación cúbica. Para encontrar, las ecuaciones aproximadas en $[H^+]$, sus respectivas soluciones y su dominio de aplicabilidad, se detallaron las metodologías de Narasaki y Gordus. Ambas metodologías incorporan aproximaciones que tienen que ver con la fuerza (o estabilidad) del ácido y con el grado de aproximación del cálculo aproximado de $[H^+]$ con respecto al cálculo exacto.

En la metodología de Narasaki hay un especial interés en encontrar sólo las ecuaciones aproximadas de segundo grado de la ecuación cúbica en $[H^+]$. Lo que conduce a encontrar cuatro regiones en donde es posible aplicar las soluciones de estas ecuaciones cuadráticas. Las raíces de las ecuaciones cuadráticas son analíticas, y por tanto, el tiempo para obtener cualquiera de estas soluciones es menor que el del método iterativo. El enfoque del problema queda entonces de la siguiente manera: Para calcular $[H^+]$ es necesario resolver una ecuación cúbica, sin embargo, este universo de soluciones se puede dividir en 5 regiones al aceptar un cierto grado de aproximación en el cálculo. En cuatro de estas regiones es posible hallar la solución en forma directa al resolver una ecuación cuadrática y sólo en una porción menor a la original, la quinta región, es necesario aplicar el método iterativo. La limitación que presenta esta metodología es haber dividido el conjunto de soluciones en 5 regiones (esto es consecuencia de considerar sólo las ecuaciones de segundo grado) cuando en realidad puede dividirse en 7 regiones como lo muestra Gordus.

En la metodología de Gordus y la del modelo de Perturbaciones Aditivas son similares y tienen varios puntos en común a continuación se mencionan algunos de ellos señalando al mismo tiempo las diferencias.

Ambas metodologías utilizan dos ecuaciones químicas (la de disociación y la de autoprotólisis) para plantear el estado de equilibrio del sistema aunque con una trayectoria diferente, mientras que en la metodología de Gordus considera como estado inicial una solución del ácido no disociado en agua autoprotolizada, en el modelo de perturbaciones se considera el ácido no disociado en agua no autoprotolizada.

En la metodología de Gordus las concentraciones de equilibrio están en términos de las concentraciones a y w sin mencionar exactamente su significado aunque a es la concentración disociada del ácido. Por otra parte, estas concentraciones, en el modelo de Perturbaciones están en términos de variables adimensionales (el grado de disociación, α y el grado de autoprotólisis, σ) y de la concentración inicial; además, se muestra cómo están relacionadas las variables adimensionales (a perturbación nula) con los parámetros característicos K_A/C_0 y K_w/C_0^2 .

Las suposiciones que plantea Gordus tienen que ver (al igual que en el modelo de perturbaciones aditivas) con la posibilidad de descartar el equilibrio del agua o que el pH lo imponga el agua, y las otras dos se relacionan con el grado de disociación del ácido. Sin embargo, aunque el

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

porcentaje del grado de aproximación relacionado a la estabilidad es del 1%, el grado de aproximación relacionado a la importancia relativa de ecuaciones químicas no se define explícitamente.

Si en el modelo de Perturbaciones se define un grado de aproximación general de 1% se obtiene (en la zona donde el ácido es fuerte) $C_0 \geq 10^{-6}$ para descartar el equilibrio del agua y $C_0 \leq 10^{-9}$ para que el agua imponga el pH; el primer valor coincide con el de Gordus pero el segundo no (Anexo 1). Sin embargo, Gordus en un trabajo posterior (1991) corrige esta situación, coincidiendo, ahora sí, ambos valores.

Gordus menciona que existen nueve regiones en las que se puede dividir el plano pC_0 - pK_A (al igual que en el modelo de perturbaciones Aditivas, aunque en el plano $[-\text{Log}(K_A/C_0) / -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ pero como su interés es la aplicación de ecuaciones aproximadas para calcular $[H^+]$ el plano queda dividido en siete regiones. Al dividir el universo de soluciones en siete regiones esta metodología es más completa que la de Narasaki.

En el modelo de perturbaciones aditivas se genera la GIREQE con nueve regiones porque el interés general es el cálculo de la composición química del sistema y no sólo el cálculo de $[H^+]$. El hecho de que la GIREQE se encuentre sobre el plano $[-\text{Log}(K_A/C_0) / -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ permite extender la metodología del cálculo a otros sistemas además de la solución del ácido monoprótico sobre todo los sistemas que pertenecen a un esquema monoprótico en medios amortiguados y solventes anfipróticos ($[-\text{Log}(K_{A(\text{condicional})}/C_0) / -\text{Log}(K_{\text{Sol}}/C_0^2)]$).

Finalmente, y quizá lo más importante es que la metodología de modelo de Perturbaciones se puede aplicar con éxito a sistemas cuyo número de ecuaciones químicas linealmente independientes es tres y, que los rasgos principales del modelo pueden extenderse a sistemas con un número mayor de ecuaciones químicas.

En el siguiente capítulo se analiza la disolución acuosa de un ácido diprótico que es un sistema que presenta como máximo tres ecuaciones químicas linealmente independientes.

CAPÍTULO 3

Estudio de la Solución Acuosa de un Ácido Diprótico

En el capítulo 2 se analizó la solución acuosa de un ácido monoprótico, aunque al final del mismo, la metodología del modelo de perturbaciones aditivas se extendió a los esquemas monopróticos en medios amortiguados y en solventes anfipróticos (sección 2.5.7), que son los sistemas generales de este tipo que se pueden analizar con este modelo. Por ejemplo, si el sistema fuese de un ácido monoprótico, el amortiguamiento de orden cero y el solvente el agua, el sistema se reduce a la solución acuosa de un ácido monoprótico.

En este capítulo se analiza como sistema de trabajo la solución acuosa de un ácido diprótico, pero hay que tener en mente que la metodología se puede extender a los sistemas más generales, como son los que pertenecen a un esquema diprótico en medios amortiguados y en solventes anfipróticos.

La estructura de este capítulo es muy similar a la que se desarrolló en el capítulo anterior.

En primer lugar, se analiza el sistema diprótico a través de la ecuación general de la concentración de iones hidrógeno, que en este caso es una ecuación de cuarto grado, para ello, se muestra gráficamente el conjunto de soluciones (en forma logarítmica) para diferentes valores de ΔpK_A ($= pK_{A2} - pK_{A1}$), pC_0 y pK_{A1} , y se comparan estas gráficas entre sí. Además, como se ha mostrado (Meites, 1979) que el valor estadístico más alto que la relación K_{A2}/K_{A1} puede tomar es $\frac{3}{4}$ para un sistema diprótico ($\Delta pK_A = 0.602$), en general se espera que el comportamiento del ácido diprótico se pueda aproximar en cierta medida a la del monoprótico, así que también se comparan las gráficas del sistema monoprótico con las del diprótico y, de las comparaciones se plantean algunas observaciones generales.

Luego, se analiza el sistema diprótico a partir de la posibilidad de aplicar, en ciertas regiones, ecuaciones aproximadas, de la ecuación general de cuarto grado, tomando como base el trabajo de Narasaki (1979), que hasta donde se sabe es el único que ha implementado este tipo de metodología para el sistema diprótico.

Enseguida, se analiza el sistema aplicando la metodología del MPA (Pérez, 1987), metodología desarrollada en la sección 2.5 del capítulo anterior.

Finalmente, se comparan los tres enfoques utilizados en el análisis del sistema diprótico y se muestran los rasgos de una metodología general, del modelo de perturbaciones aditivas, para analizar los sistemas que pertenecen a un esquema poliprótico en solventes anfipróticos.

3.1. Ecuación General

La ecuación que se necesita resolver para calcular la concentración de los iones hidrógeno en la disolución acuosa de un ácido diprótico se obtiene al sustituir $n = 2$ en la ecuación 2.2.1, si la solución es ideal, o en la ecuación 2.2.2 si la solución es real con valores de fuerza iónica moderada. La ecuación que resulta al sustituir $n = 2$, en la ecuación 2.2.1, es:

$$[H^+]^4 + K_{A1}[H^+]^3 + (K_{A1}K_{A2} - K_{A1}C_0 - K_w)[H^+]^2 - (2K_{A1}K_{A2}C_0 + K_{A1}K_w)[H^+] - K_{A1}K_{A2}K_w = 0 \quad (3.1.1)$$

La ecuación 3.1.1 puede escribirse en términos de la constante de dismutación, $K_D (= K_{A2}/K_{A1})$, de la siguiente manera:

$$[H^+]^4 + K_{A1}[H^+]^3 + (K_{A1}^2K_D - K_{A1}C_0 - K_w)[H^+]^2 - (2K_{A1}^2K_DC_0 + K_{A1}K_w)[H^+] - K_{A1}^2K_DK_w = 0 \quad (3.1.1 a)$$

nótese que el logaritmo negativo base diez de la constante de dismutación es igual a $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$.

La ecuación (3.1.1 a) se resuelve por un método iterativo utilizando la rutina Solver de Excel 5 y un valor de 10^{-14} para K_w . Para representar gráficamente en un espacio tridimensional el conjunto de soluciones de la ecuación, en forma logarítmica, esto es pH, se ha seleccionado el plano $pC_0 - pK_{A1}$ a un valor fijo de ΔpK_A . Se ha elegido hacer cortes en ΔpK_A ya que este parámetro tiene que ver con la estabilidad del anfolito HA^- , como se mostrará más adelante. Sin embargo, por el momento se debe señalar que cuando $\Delta pK_A > 0$ y el valor es alto, el anfolito tiende a ser estable (casi no dismuta); en cambio cuando $\Delta pK_A < 0$ y el valor es bajo, el anfolito tiende a ser inestable (dismuta casi totalmente).

Más adelante se muestra el conjunto de soluciones de la ecuación 3.1.1, en forma logarítmica, para tres valores de ΔpK_A . En la figura 3.1.1, el valor utilizado es: $\Delta pK_A = 5$; en la 3.1.4 el valor es: $\Delta pK_A = 0$ y en la figura 3.1.6 es: $\Delta pK_A = -3$.

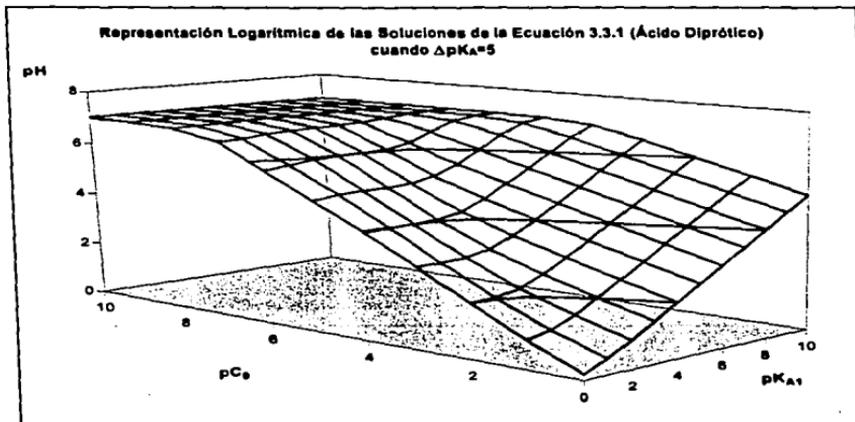


Figura 3.1.1 Conjunto de soluciones de la ecuación 3.1.1, en forma logarítmica, cuando $\Delta pK_A = 5$, correspondiente a la disolución acuosa de un ácido diprótico. $pC_0 = -\text{Log}(C_0)$, $pK_{A1} = -\text{Log}(K_{A1})$ y $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$. Nótese la similitud entre esta figura y la correspondiente al ácido monoprotónico (figura 2.3.1).

En general, se puede observar que la figura 3.1.1 es muy parecida a la del ácido monoprotónico (figura 2.3.1), a pesar de que para obtener la primera se utilizaron las soluciones de la ecuación de cuarto grado y para la segunda las de tercer grado. Con el propósito de ver hasta que punto hay semejanza entre estas figuras se compara el porcentaje de los valores absolutos de la diferencia de pH de ambos sistemas (diprótico y monoprotónico) respecto al pH del sistema diprótico, $\%E_{pH}$, esto es:

$$\% E_{\text{pH}} = \frac{|\text{pH}_{\text{DIP}} - \text{pH}_{\text{MON}}|}{\text{pH}_{\text{DIP}}} \times 100 \quad (3.1.2)$$

Los resultados de la comparación se muestran en la figura 3.1.2.

La figura 3.1.2 muestra que los resultados de pH obtenidos para el sistema monoprótico son casi iguales a los obtenidos para el sistema diprótico, el error más alto se encuentra cuando $\text{pC}_0 = 6$ y $\text{pK}_{\text{A}1} = 0$, y su valor es aproximadamente: $\% E_{\text{pH}} = 5\%$. Este dato significa que el valor del pH del sistema monoprótico es aproximadamente un 5% mayor que el valor del pH del sistema diprótico, cuando el ΔpK_A es igual a 5, ya que la diferencia de pH en la ecuación 3.1.2 es negativa:

$$\text{pH}_{\text{MON}} = (1 + E_{\text{pH}})\text{pH}_{\text{DIP}} \quad (3.1.3)$$

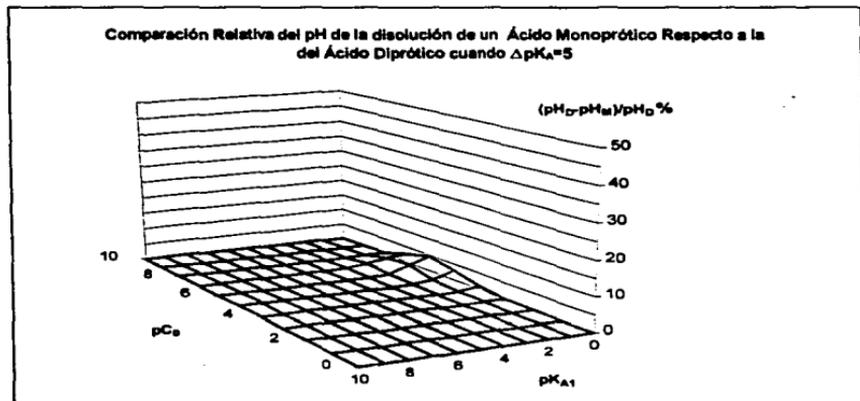


Figura 3.1.2 Comparación del pH del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico ($\% E_{\text{pH}}$, ecuación 3.1.2) cuando $\Delta \text{pK}_A = 5$, se puede observar que aproximadamente en el 95% del área no hay diferencias significativas entre los resultados de los dos sistemas y sólo en una porción del 5% del área las diferencias son menores o iguales al 4.6%. La desviación es máxima (4.6%) en $\text{pC}_0 = 6$ y $\text{pK}_{\text{A}1} = 0$.

Se puede concluir que cuando se tiene un sistema diprótico en donde ΔpK_A es igual a 5 y el interés es calcular el pH de esta disolución, es posible utilizar los resultados de pH del sistema monoprótico. El 95 % de estos resultados es casi idéntico a los del sistema diprótico (no hay diferencias significativas) y sólo el 5 % de los resultados muestran valores que difieren 4.6 % como máximo del cálculo exacto.

Sin embargo, si se compara el error no de los resultados del pH sino el de la concentración de iones hidrógeno: %E_H,

$$\%E_H = \frac{([H^+]_{DIP} - [H^+]_{MON})}{[H^+]_{DIP}} \times 100 \quad (3.1.4)$$

las desviaciones que se obtienen son mayores y abarcan una porción mayor del área total del plano pC_0 - pK_{A1} como se observa en la figura 3.1.3

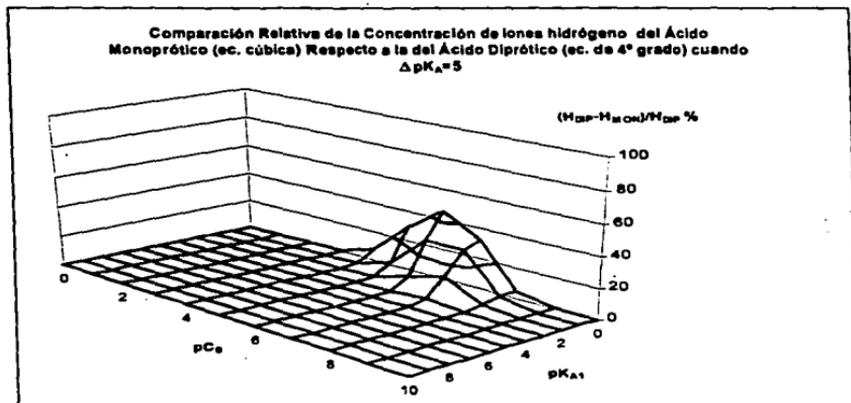


Figura 3.1.3 Comparación de la concentración de H^+ del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico (%E_H, ecuación 3.1.4) cuando $\Delta pK_A = 5$. Se puede observar que aproximadamente en el 85% del área no hay diferencias significativas entre los resultados de los dos sistemas y en una porción del 15% las diferencias entre los resultados se encuentran entre el 2 % y el 45 %. La desviación es máxima en $pC_0 = 6$ y $pK_A = 0$.

La figura 3.1.3 muestra que los resultados de $[H^+]$ obtenidos para el sistema monoprótico son casi iguales a los obtenidos para el sistema diprótico (cuando $\Delta pK_A = 5$) en aproximadamente el 85% de los casos, en el 15% de los casos restantes la desviación de los resultados oscila entre el 2% y el 45%. El error más alto se encuentra cuando $pC_0 = 6$ y $pK_{A1} = 0$, y es aproximadamente del 45%. Este valor significa que la concentración de iones hidrógeno del sistema monoprótico es aproximadamente el 55% de la concentración exacta (sistema diprótico) ya que la diferencia de $[H^+]$ en la ecuación 3.1.4 es positiva:

$$[H^+]_{MON} = (1 - E_H)[H^+]_{DIP} \quad (3.1.5)$$

Se puede concluir que cuando se tiene un sistema diprótico en donde ΔpK_A es igual a 5 y el interés es calcular la concentración de los iones hidrógeno de esta disolución, es posible utilizar los resultados del sistema monoprótico (ecuación 2.3.1). En el 85% de los casos los resultados son casi idénticos a los del sistema diprótico (no hay diferencia significativa) y en el 15% restante es necesario utilizar la ecuación 3.1.1, este 15% se encuentra en el siguiente dominio (aproximado): $4 \leq pC_0 \leq 8$ y $0 \leq pK_{A1} \leq 2$.

Esto significa que el comportamiento del sistema diprótico se puede aproximar en el 85% de los casos al comportamiento del sistema monoprótico. De una ecuación de 4º grado se puede simplificar el cálculo al utilizar una ecuación de tercer grado, pero además, en algunos dominios es posible aplicar ecuaciones de orden aún menor a éste como se mostró en la sección 2.5.5. Sólo en el 15% de los resultados es necesario aplicar la ecuación de 4º grado.

Por otra parte se espera que si el valor de ΔpK_A es mayor que 5 el comportamiento del sistema diprótico se pueda aproximar casi en el 100% de los casos al del sistema monoprótico. El valor límite de ΔpK_A en el cual hay una desviación máxima del 1% en la concentración de iones hidrógeno (para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1}) es 8.42, y para una desviación máxima del 3% es de 7.91; las gráficas que demuestran esto se encuentran en el Anexo 3. Conforme el anfótilo HA^+ tiende a ser más estable el sistema diprótico se comporta en la mayoría de los casos (para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1}) como si fuese un sistema monoprótico.

En adelante la comparación relativa entre los sistemas diprótico y monoprótico se realizará sobre la concentración de iones hidrógeno, y no sobre el pH, ya que el interés en este trabajo es el cálculo de la composición del sistema diprótico.

En la figura 3.1.4, se muestra el conjunto de las soluciones (en forma logarítmica) de la ecuación 3.1.1 (sistema diprótico) para un valor de ΔpK_A igual a cero. La forma de la superficie muestra regiones en donde la pendiente presenta valores constantes y, por tanto, un comportamiento lineal y aunque tiene semejanzas con la figura del sistema monoprótico, sobre todo cuando el pH = 7, también se notan diferencias.

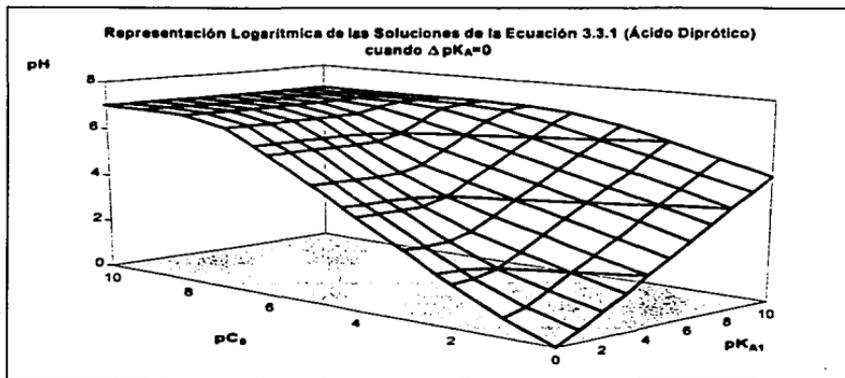


Figura 3.1.4 Conjunto de soluciones de la ecuación 3.1.1, en forma logarítmica, cuando $\Delta pK_A = 0$, correspondiente a la disolución acuosa de un ácido diprótico. $pC_0 = -\text{Log}(C_0)$, $pK_{A1} = -\text{Log}(K_{A1})$ y $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$. Nótese la existencia de regiones en donde la pendiente de la superficie presenta valores constantes.

Con el propósito de evidenciar el grado de estas diferencias en la figura 3.1.5 se traza la curva que muestra el porcentaje de error de la concentración de los iones hidrógeno del sistema monoprótico relativo a la concentración de iones hidrógeno del sistema diprótico: $\%E_H$ (ecuación 3.1.4), cuando $\Delta pK_A = 0$.

Comparación Relativa de la Concentración de Iones hidrógeno del Ácido Monoprótico (ec. cúbica) Respecto a la del Ácido Diprótico (ec. de 4º grado) cuando $\Delta pK_A=0$

$([H^+]_{MON}/[H^+]_{DIP}) \%$

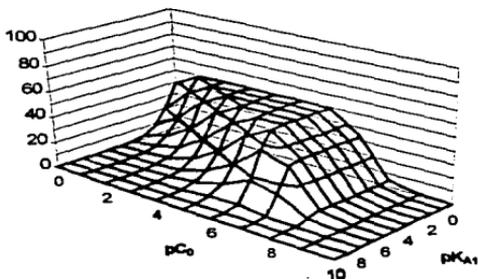


Figura 3.1.5 Comparación de la concentración de H^+ del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico (% E_{rel} , ecuación 3.1.4) cuando $\Delta pK_A = 0$, se puede observar que aproximadamente en el 35% del área no hay diferencias significativas entre los resultados de los dos sistemas y en una porción del 65% las diferencias se encuentran entre el 2 % y el 50 %. En las zonas en donde % E_{rel} es igual a 50% se puede asegurar que: $[H^+]_{DIP} = 2[H^+]_{MON}$ (Anexo 4).

Como se puede observar en la figura 3.1.5 las desviaciones de la $[H^+]$ del sistema monoprótico respecto de la del sistema diprótico son mayores y se presentan en una área mayor del plano pC_0 - pK_{A1} cuando $\Delta pK_A = 0$ que cuando el valor es 5 (figura 3.1.3). En este caso el 65% de los resultados presentan desviaciones que oscilan entre 2 y 50 por ciento y sólo el 35% de los resultados restantes no presenta diferencias significativas. Aproximadamente el 10% de los resultados presentan un error del 50% relativo al sistema diprótico. El resultado del 50% significa que el valor de la concentración de los iones hidrógeno del sistema monoprótico es el 50% del valor exacto (el del sistema diprótico), relación 3.1.5, o que la concentración de los iones hidrógeno del sistema diprótico es el doble de la del ácido monoprótico.

$$[H^+]_{DIP} = 2[H^+]_{MON} \quad (3.1.6)$$

esto conduce a plantear que en el 10% de los casos se presenta el siguiente proceso químico:



La comparación de las figuras 3.1.5 y 3.1.3 muestra que conforme el valor de ΔpK_A disminuye el comportamiento del sistema diprótico se aleja más del comportamiento del sistema monoprótico. Conforme el anfólit tiende a ser menos estable el comportamiento del sistema diprótico cada vez se parece menos al del sistema monoprótico.

En la figura 3.1.6, se muestra el conjunto de las soluciones, en forma logarítmica (pH), de la ecuación 3.1.1 (sistema diprótico) para $\Delta pK_A = -3$. La forma de la superficie muestra regiones en donde la pendiente presenta valores constantes y, por tanto, un comportamiento lineal y aunque tiene algunas semejanzas con la figura del sistema monoprótico, sobre todo cuando el pH = 7, se notan más diferencias que las obtenidas en los valores de ΔpK_A : 5 y 0.

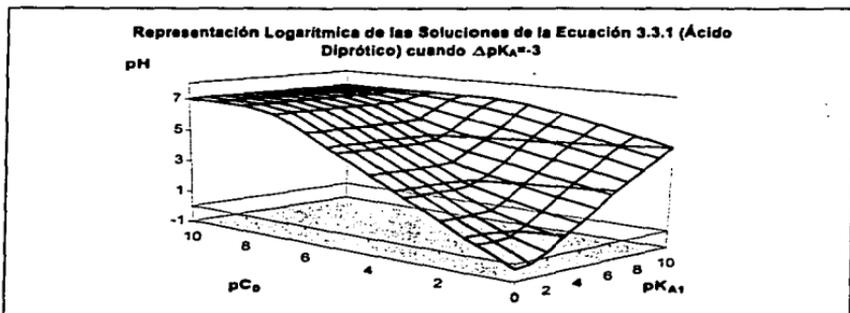


Figura 3.1.6 Conjunto de soluciones de la ecuación 3.1.1, en forma logarítmica, cuando $\Delta pK_A = -3$, correspondiente a la disolución acuosa de un ácido diprótico. $pC_0 = -\text{Log}(C_0)$, $pK_{A1} = -\text{Log}(K_{A1})$ y $\Delta pK_A (= pK_{A2} - pK_{A1})$. Nótese la existencia de regiones en donde la pendiente de la superficie presenta valores constantes.

Con el propósito de evidenciar el grado de estas diferencias en la figura 3.1.7 se traza la curva $\%E_H$ (ecuación 3.1.4) en función de pC_0 y pK_{A1} , cuando $\Delta pK_A = -3$.

Como se puede observar de la figura 3.1.7 la desviación de los resultados abarca una área del plano pC_0 - pK_{A1} aproximadamente del 85% por lo que el comportamiento del sistema diprótico (cuando $\Delta pK_A = -3$) casi no guarda ninguna semejanza con la del sistema monoprótico; sólo en el 15 % del área no hay diferencia significativa entre la desviación de los resultados, lo cual ocurre cuando el pH es aproximadamente igual a 7 (figura 3.1.6).

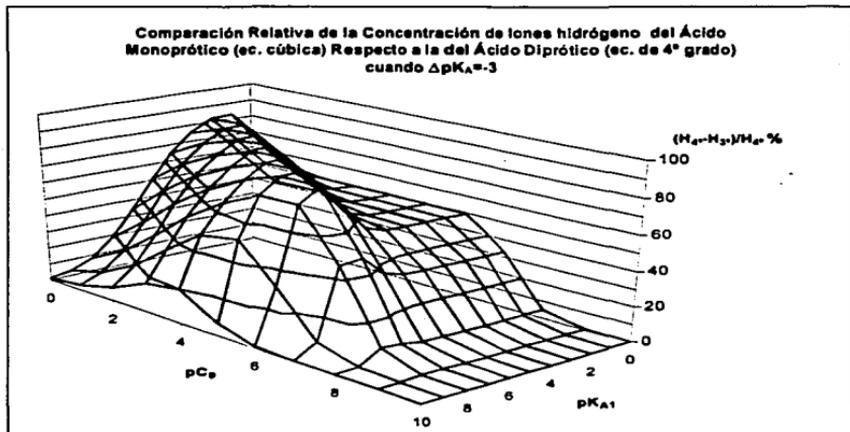
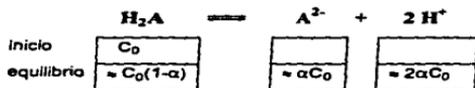
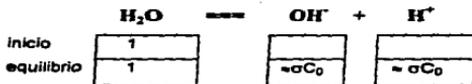


Figura 3.1.7 Comparación de la concentración de H^+ del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico ($\%E_H$, ecuación 3.1.4) cuando $\Delta pK_A = -3$, se puede observar que aproximadamente en el 15% del área no hay diferencias significativas entre los resultados de los dos sistemas y que los resultados de pH en esta región son aproximadamente iguales a 7. En el 85% de los resultados el comportamiento del sistema diprótico casi no guarda semejanza alguna con el comportamiento del sistema monoprótico ya que las desviaciones son muy pronunciadas.

Conforme el anfótero es más inestable el comportamiento del sistema diprótico se aleja más del comportamiento del sistema monoprótico, excepto para un 15% de los resultados. El estado de equilibrio en donde la desviación es mayor se puede aproximar de la siguiente manera:



Mientras que en donde no hay diferencia significativa (el 15% de los resultados) el estado de equilibrio se puede aproximar:



Después de analizar las figuras 3.1.1 a 3.1.7 se pueden plantear las siguientes observaciones generales.

- La ecuación de cuarto grado en $[\text{H}^+]$ puede sustituirse por una ecuación de menor grado que éste para ciertos valores de ΔpK_A , pC_0 y pK_{A1} . Por ejemplo, si ΔpK_A es igual a 5 entonces las soluciones de la ecuación de cuarto grado son muy parecidas a las de tercer grado en el 95% de los casos al comparar pH, y en el 85% de los casos al comparar $[\text{H}^+]$ (figuras 3.1.2 y 3.1.3 respectivamente). Además, para ciertos valores de pC_0 y pK_{A1} , la pendiente de la superficie de soluciones es constante y, por tanto, los valores de $[\text{H}^+]$ en estas regiones se pueden obtener por las ecuaciones aproximadas que se desarrollaron en la sección 2.5.5. Para valores de ΔpK_A menores que 5, también se observan las regiones en donde la pendiente de la superficie es constante, quizá la región más evidente es en donde la pendiente es igual a 0 y el pH casi igual a 7.

- La concentración de los iones hidrógeno de las disoluciones del ácido diprótico son mayores o iguales a las de las disoluciones del ácido monoprótico; tienden a ser iguales en la medida que el valor de ΔpK_A sea mayor que 5, mientras que son más diferentes en la medida que ΔpK_A presente valores cada vez más bajos que 5.
- El comportamiento del ácido diprótico es casi igual a la del ácido monoprótico al tomar como referencia %E_n, para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1} , cuando ΔpK_A es igual a **8.42**, si se acepta una desviación del 1% (o cuando es igual a **7.91**, si se acepta una desviación del 3%. Anexo 3). Lo anterior permite afirmar que la influencia del anfólito (o del equilibrio de dismutación) es muy poco apreciable (para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1}) cuando $\Delta pK_A \geq 8.42$ (o $\Delta pK_A \geq 7.91$), esta influencia es más significativa en la medida que el valor de ΔpK_A disminuye respecto a este valor.
- Cuando $\Delta pK_A < 8.42$ el comportamiento de ácido diprótico se desvía del comportamiento del ácido monoprótico de tal forma que si $\Delta pK_A = 5$ hay una desviación en el 15% del total de los resultados, si $\Delta pK_A = 0$ hay una desviación en el 65% de los resultados y si $\Delta pK_A = -3$ hay una desviación en el 85% de los resultados. Sin embargo, siempre hay una porción de los resultados que no muestran una desviación significativa. Esto ocurre cuando el pH está impuesto por la autoprotólisis del agua. La influencia del equilibrio de dismutación para un caso específico depende de pC_0 y pK_{A1} para un valor dado de ΔpK_A .
- El parámetro ΔpK_A tiene que ver con la estabilidad del anfólito. Cuando el anfólito es estable (casi no dismuta) el ácido diprótico se comporta como un ácido monoprótico: $H_2A \rightarrow HA^- + H^+$, y cuando el anfólito es inestable la disociación del ácido es global: $H_2A \rightarrow A^{2-} + 2H^+$, en algunos casos la concentración de iones hidrógeno del ácido diprótico es del doble respecto a la de la solución del ácido monoprótico.
- Para valores de la concentración inicial del ácido menores a 10^{-5} mol dm^{-3} el valor de la concentración de iones hidrógeno al equilibrio es aproximadamente 10^{-7} , lo que significa que en esta región el pH está impuesto casi exclusivamente por el equilibrio de la autoprotólisis del agua.

- Se han identificado en forma cualitativa tres ecuaciones químicas representativas. La primera disociación: $\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{HA}^- + \text{H}^+$, en general cuando el anfótero tiende a ser estable y la concentración inicial del ácido no es muy baja. La disociación global: $\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{A}^{2-} + 2\text{H}^+$, en general cuando el anfótero tiende a ser inestable y la concentración inicial no es muy baja y, la autoprotólisis del agua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$, en general cuando la concentración inicial del ácido es muy baja ($C_0 < 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$).

En la siguiente sección se analiza el trabajo de Narasaki (1979) que consiste en encontrar las regiones en donde es posible aplicar ecuaciones cuadráticas que aproximan a la ecuación de cuarto grado en $[\text{H}^+]$.

3.2 Algunas Ecuaciones Aproximadas Para Calcular La Concentración De Iones Hidrógeno Del Sistema Diprótico (Narasaki)

Para conocer la concentración de los iones hidrógeno al equilibrio de una solución acuosa de un ácido diprótico es necesario resolver una ecuación de cuarto grado en $[\text{H}^+]$ (ecuación 3.1.1), en la sección anterior se mostró el comportamiento de estas soluciones para diferentes valores de ΔpK_A y se compararon con las soluciones de la ecuación cúbica relativa al sistema monoprótico (ecuación 2.3.1)

En el capítulo 2 se mencionó el interés de algunos investigadores por encontrar regiones en donde sea posible aplicar ecuaciones aproximadas para calcular $[\text{H}^+]$ (y por tanto el pH). A diferencia de la cantidad de autores que trataron el sistema monoprótico, parece ser que Narasaki es el único autor que aborda el problema para el sistema diprótico, aunque en una forma poco exhaustiva como se verá más adelante.

En esta sección se revisa el trabajo de Narasaki y se hacen algunos comentarios sobre el mismo.

Narasaki se interesa especialmente por encontrar las regiones de pC_0 , pK_{A1} y ΔpK_A en donde es posible aplicar cuatro ecuaciones aproximadas (aunque esencialmente son dos). Estas ecuaciones

tienen en común el hecho de que las regiones en las que se pueden aplicar el comportamiento del ácido diprótico es casi equivalente al del monoprótico. La primera ecuación aproximada es,

$$[H^+] = \sqrt{K_{A1}C_0} \quad (3.2.1)$$

La región en donde esta ecuación tenga validez implica que el comportamiento del ácido diprótico es casi equivalente al de un ácido monoprótico débil (para esto se requiere que el anfótero HA^- sea estable)

La segunda ecuación de interés es la siguiente:

$$[H^+] = \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C_0}}{2} \quad (3.2.2)$$

La región en donde esta ecuación sea válida implica que el comportamiento del ácido diprótico es casi equivalente al de un ácido monoprótico de fuerza media (o semiestable), para que esto ocurra nuevamente se requiere que el anfótero sea estable.

Las dos ecuaciones aproximadas adicionales que plantea Narasaki resultan (según él) al sumar la contribución de los iones hidrógeno provenientes del segundo equilibrio químico de disociación sobre las ecuaciones 3.2.1 y 3.2.2. La ecuación 3.2.1 se modifica de la siguiente manera:

$$[H^+] = \sqrt{K_{A1}C_0} + K_{A2} \quad (3.2.3)$$

y la ec. 3.2.2,

$$[H^+] = \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C_0}}{2} + K_{A2} \quad (3.2.4)$$

Narasaki determina las regiones en términos de pC_0 , pK_{A1} y ΔpK_A al comparar los resultados obtenidos de las ecuaciones 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 y 3.2.4 con las soluciones de la ecuación de cuarto

grado (que corresponde al cálculo exacto) y, aceptando los valores aproximados de pH que caen dentro de ± 0.02 del valor exacto de pH.

Los intervalos de validez de la ecuación 3.2.1 para ciertos valores de ΔpK_A (que da resultados dentro de 0.02 unidades de pH del valor exacto) se muestran en la figura 3.2.1. Cuando $\Delta pK_A = 1$ el intervalo cubre tanto el área A como la B pero si $\Delta pK_A \geq 2$ la ecuación es válida sólo en el área B. Los resultados de la ecuación 3.2.3 son los mismos que los de la ecuación 3.2.1 y la línea frontera de la figura no ha sido afectada por el término K_{A2} en la ecuación 3.2.3.

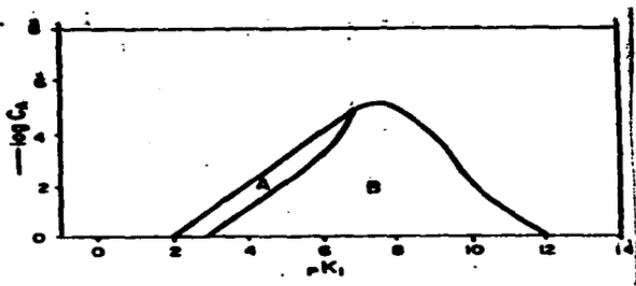


Figura 3.2.1 Gráfica elaborada por Narasaki que muestra el intervalo de aplicabilidad de la ecuación 3.2.1 ($[H^+] = \sqrt{K_A C_0}$). La ecuación es aplicable en las regiones A y B cuando $\Delta pK_A = 1$ y es aplicable sólo en la región B cuando $\Delta pK_A \geq 2$.

En la figura 3.2.2 se muestran las regiones en donde se puede aplicar la ecuación 3.2.2. El intervalo de aplicación de la ecuación se extiende conforme el ΔpK_A aumenta.

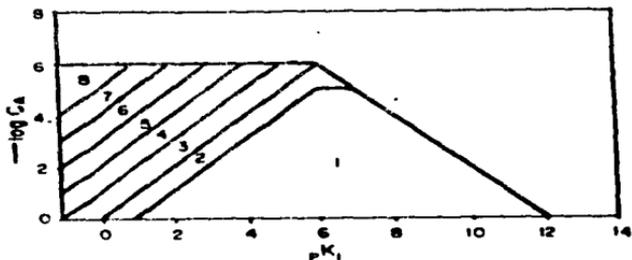


Figura 3.2.2 Gráfica elaborada por Narasaki que muestra el intervalo de aplicabilidad de la ecuación 3.2.2 $\left[[H^+] = \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C_0}}{2} \right]$. La ecuación es aplicable en: la región 1 para $\Delta pK_A = 1$, en las regiones 1 y 2 para $\Delta pK_A = 2$, en las regiones 1 a 3 para $\Delta pK_A = 3$, etcétera.

La figura 3.2.3 muestra que la ecuación 3.2.4 da los mismos resultados que la ecuación 3.2.2 excepto por el corrimiento de una unidad tanto en pK_{A1} como en pC_0 para un valor dado de ΔpK_A .

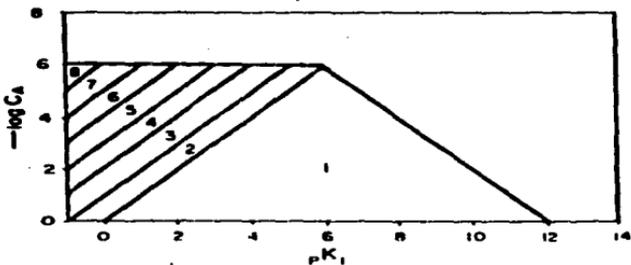


Figura 3.2.3 Gráfica elaborada por Narasaki que muestra el intervalo de aplicabilidad de la ecuación 3.2.4 $\left[[H^+] = \frac{-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C_0 + K_{A2}}}{2} \right]$. La ecuación es aplicable en: la región 1 para $\Delta pK_A = 1$, en las regiones 1 y 2 para $\Delta pK_A = 2$, en las regiones 1 a 3 para $\Delta pK_A = 3$, etcétera.

Es importante señalar al menos tres observaciones sobre el trabajo de Narasaki:

- Si bien ya en el capítulo 2 se mencionó que Narasaki encuentra cuatro regiones en donde es posible aplicar ecuaciones aproximadas para calcular $[H^+]$ en el sistema monoprótico, en lugar de las seis que encuentra Gordus; la primera observación consiste en señalar que en el caso del sistema diprótico Narasaki es menos exhaustivo ya que el número de regiones para este sistema es mucho mayor que las del sistema monoprótico (en la sección 3.3.5 se muestra que el sistema se puede dividir en 27 regiones).
- La segunda observación tiene que ver con la deducción de las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4. La única posibilidad de que la contribución de $[H^+]$ provenientes de la segunda disociación sea igual a K_{A2} se cumple cuando $[H^+] = [HA^-]$ y para que esta relación se cumpla es necesario despreciar la contribución de iones hidrógeno provenientes de la segunda disociación. Esto significa que las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4 sólo son válidas precisamente cuando se desprecia la contribución de los iones hidrógeno provenientes de la segunda disociación, mientras que Narasaki menciona que estas ecuaciones incluyen la contribución de $[H^+]$ de la segunda disociación; sin embargo, luego encuentra que los resultados de la ec 3.2.1 son iguales a los de la ec 3.2.3. De hecho, las ecuaciones por resolver cuando se considera el aporte de iones hidrógeno provenientes de la segunda disociación son de tercer grado en $[H^+]$ como se muestra en la sección 3.3.6.
- Finalmente, la estructura de las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4 pueden dar la impresión de que el aporte de $[H^+]$ de la segunda disociación es constante, o que no depende de C_0 y, por lo tanto, que la desviación de los resultados respecto al ácido diprótico al no incluir este efecto tampoco depende C_0 , lo cual obviamente no es cierto. Precisamente las figuras 3.1.3, 3.1.5 y 3.1.7 muestran que la desviación del comportamiento del ácido monoprótico respecto al ácido diprótico (comparación que muestra el aporte de $[H^+]$ de la segunda disociación) depende de pC_0 , pK_{A1} y ΔpK_A y no es tan simple como sumar K_{A2} en las ecuaciones 3.2.1 y 3.2.2 para generar las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4.

En la siguiente sección se aplica la metodología del modelo de perturbaciones aditivas en el análisis del sistema diprótico y, los resultados que se obtengan en esta sección permitirán mostrar el número exacto de regiones en donde es posible aplicar ecuaciones aproximadas para calcular la

composición del sistema diprótico, en la sección 3.3.5 se muestra que el sistema puede dividirse en 27 regiones).

3.3 Modelo De Perturbaciones Aditivas Aplicado Al Sistema Diprótico

En esta sección se aplica la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas en el análisis de la solución acuosa de un ácido diprótico. La metodología del modelo ya se presentó en detalle en la sección 2.5 al analizar la solución acuosa de un ácido monoprótico.

La sección se encuentra dividida en varias subsecciones, en la introducción, se muestra que el sistema está descrito completamente por tres ecuaciones químicas, además, se introduce el concepto de estabilidad de un anfótero y cómo se relaciona éste con el parámetro ΔpK_a . Las otras subsecciones cubren los siguientes aspectos: señalar los casos límite que se pueden presentar en el sistema, plantear el estado de equilibrio general al utilizar tres ecuaciones químicas linealmente independientes, incorporar el grado de aproximación que señala la frontera entre los casos límite y el estado de equilibrio general, encontrar las expresiones matemáticas que permiten obtener las seis superficies que definen las fronteras y graficar estas superficies, explicar la forma general de la Gráfica de Importancia Relativa de los Equilibrios Químicos y Estabilidad (GIREQE), mostrar que la GIREQE divide el espacio en 27 regiones, presentar gráficas bidimensionales de GIREQE y mostrar el uso de las mismas en el cálculo de la composición del sistema diprótico.

3.3.1 Introducción

A continuación se muestra que el sistema diprótico está descrito completamente desde el punto de vista químico por tres ecuaciones químicas linealmente independientes. De los diferentes posibles conjuntos de tres ecuaciones químicas linealmente independientes que se pueden plantear para la descripción del sistema se elige el que se describe a continuación.

Se considerará que el primer proceso que ocurre en el sistema es la disociación del ácido H_2A descrito por la ecuación de la primera disociación: **ecuación química principal**.



debido a que de este proceso se forma una cierta cantidad de HA^- , especie que corresponde al anfolito del sistema, entonces se considera que parte de esta cantidad dismuta, por lo que, la ecuación de dismutación se incorpora como un equilibrio de interferencia sobre la ecuación principal,



finalmente, como del proceso de disociación se forma una cierta cantidad de H^+ hay que incorporar, sobre este valor, la cantidad proveniente de la autoprotólisis del agua; así que la ecuación de autoprotólisis también se incorpora como un equilibrio interferente de la ecuación principal,



Por lo tanto, una descripción química completa del sistema diprótico puede establecerse por medio de las siguientes ecuaciones químicas:



Al considerar en forma individual cada una de las tres ecuaciones químicas anteriores, esto es a perturbación nula, la primera y la tercera, están relacionadas con el grado de disociación α y el grado de autoprotólisis σ respectivamente (variables que se definieron en la sección 2.5.1). A perturbación nula, el parámetro relacionado a α es K_{A1}/C_0 y el relacionado a σ es K_W/C_0^2 . A continuación, se muestra que al considerar el equilibrio de dismutación, a perturbación nula, el grado de dismutación, que es una medida de la estabilidad del anfolito, está relacionado al parámetro K_{A2}/K_{A1} (ΔpK_A).

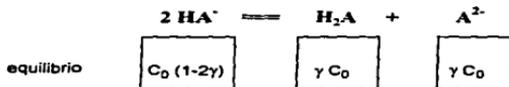
El equilibrio de dismutación se obtiene al restar la ecuación de la primera disociación de la ecuación de la segunda disociación; por lo tanto, la constante de dismutación, K_D , es:

$$K_D = \frac{K_{A2}}{K_{A1}}$$

y

$$-\text{Log}[K_D] = \Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$$

El estado de equilibrio al considerar una solución del anfótero de concentración inicial C_0 y como ecuación química única (a perturbación nula) la de la dismutación es:



en donde 2γ es el grado de dismutación del anfótero y es una medida de la estabilidad del mismo ya que si 2γ tiende a cero el anfótero casi no dismuta por lo que se puede considerar estable y, si 2γ tiende a uno el anfótero dismuta casi totalmente por lo que se le puede considerar inestable. El grado de dismutación está relacionado con la constante de dismutación de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\gamma}{1-2\gamma} \right)^2 = K_D$$

Por lo tanto, la estabilidad intrínseca del anfótero depende exclusivamente del parámetro K_D (o ΔpK_A).

3.3.2 Casos Límite

En este apartado se enumeran los diferentes casos límite que se pueden presentar en la disolución acuosa de un ácido diprótico.

En la sección 2.3.1 se mencionó que los casos límite se presentan cuando hay una reducción del número de ecuaciones químicas que describen el sistema y, cuando al ácido se considera estable o inestable. En particular en el sistema monoprótico se redujo de dos ecuaciones químicas a una y, la GIREQE obtenida se representó en el plano $[-\text{Log}(K_A/C_0), -\text{Log}(K_{W2}/C_0^2)]$. En el sistema diprótico el número de ecuaciones químicas que describen completamente el estado de equilibrio son tres, como se muestra en la introducción (sección 3.3.1) : la primera disociación, la dismutación y la autoprotólisis,



así que los casos límite se presentan cuando es posible reducir la descripción del comportamiento del sistema de tres a dos ecuaciones químicas y cuando el ácido es estable o inestable. La GIREQE que se espera obtener, al extrapolar las ideas aplicadas en el sistema monoprotónico, debe tener una representación en el espacio de tres dimensiones [ΔpK_A , $-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$, $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$]. Los casos límite en este espacio de tres dimensiones se deben encontrar en las seis caras extremas del cubo formado por estos ejes, esto significa que las representaciones gráficas de los casos límite son bidimensionales.

Para reducir de tres a dos el número de ecuaciones químicas es necesario hacer consideraciones de la interferencia por una parte del equilibrio de dismutación y por la otra del equilibrio de la autoprotólisis sobre la ecuación química principal. La magnitud de la interferencia está asociada con los valores de ΔpK_A , para la dismutación y, con los valores de $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$ para la autoprotólisis.

A continuación se muestran y analizan los casos límite al hacer consideraciones sobre la estabilidad del anfólito

Si el anfólito fuese una especie estable de tal forma que casi no dismutara (Por ejemplo si el valor de ΔpK_A es mayor que 8.42 el anfólito es estable para cualquier valor de K_{A1}/C_0), entonces la interferencia de la ecuación de dismutación sería muy poco significativa sobre la ecuación principal. En esta situación, la descripción del sistema se puede aproximar por dos ecuaciones químicas, la de la primera disociación y la de la autoprotólisis,



esto significa, que el ácido diprótico se comporta casi como un ácido monoprotónico cuando el anfólito es estable ($\Delta pK_A \geq 8.42$); la descripción del sistema monoprotónico se desarrolló completamente en la sección 2.5, por lo tanto, la GIREQE del sistema monoprotónico se puede aplicar al sistema diprótico para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1} , simplemente al sustituir K_A/C_0 por K_{A1}/C_0 . Por consiguiente, la

cara del cubo (o proyección bidimensional) que se espera encontrar para este caso límite (cuando $\Delta pK_A \geq 8.42$), debe coincidir con la GIREQE del sistema monoprotónico (figura 2.5.3).

Si el anfótero fuese una especie inestable de tal forma que dismutara casi totalmente (ΔpK_A es mucho menor que cero), entonces la interferencia de la ecuación de dismutación sobre la ecuación principal sería total. Esto se manifiesta por el hecho de que la disociación del ácido diprótico es global. En esta situación, la descripción del sistema se puede aproximar por dos ecuaciones químicas, la de la disociación global y la de la autoprotólisis,



Por consiguiente, la cara del cubo que se espera encontrar para este caso límite (cuando ΔpK_A sea mucho menor que cero), debe coincidir con la GIREQE de este sistema (Pérez y Rojas, 1993; Pérez, Rojas y Quéré, 1988; Rojas, Pérez y Quéré, 1988) que en su forma general es muy parecida a la del esquema monoprotónico. El desarrollo para elaborar la GIREQE de este sistema se encuentra en el Anexo 5, y en la figura 3.3.1 se encuentra la gráfica respectiva.

Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos y Estabilidad para el Sistema Diprótico Cuando la Interferencia del Equilibrio de Dismutación es Total

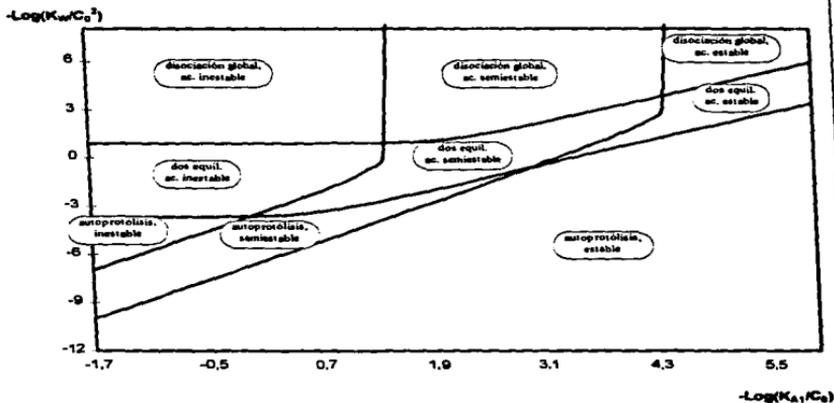


Figura 3.3.1. Representación en el plano $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ de la importancia relativa de las ecuaciones químicas y estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido diprótico para la situación en la que la interferencia del equilibrio de dismutación (sobre el equilibrio principal) es total y para un grado de aproximación de 3%. El plano está dividido en nueve regiones. Por ejemplo, en la región superior izquierda de la figura es posible incorporar dos aproximaciones sobre el estado del sistema, por una parte el comportamiento químico puede establecerse por una sola ecuación química: la de la disociación global, y por otra parte, el ácido se puede considerar estable. Nótese que en la región de la porción central no es posible incorporar aproximación alguna ni sobre la estabilidad, ni sobre la importancia relativa de las ecuaciones químicas. El desarrollo completo para obtener esta figura, así como una explicación más detallada de cada una de las regiones se encuentra en el Anexo 5.

En seguida se consideran los casos límites que tienen que ver con las consideraciones sobre el **grado de autoprotólisis del agua.**

Si el grado de autoprotólisis fuese mucho menor que el grado de disociación [$(-\text{Log}(K_W/C_0^2))$ mucho mayor que cero] la ecuación de la autoprotólisis casi no interfiere sobre la disociación del ácido así que el sistema puede representarse por las dos ecuaciones químicas:



El desarrollo para elaborar la GIREQE de este sistema (denominado sistema bionador) se encuentra en el Anexo 6, y en la figura 3.3.2 se muestra la gráfica resultante. La cara del cubo que se espera encontrar en este caso límite [$(-\text{Log}(K_W/C_0^2))$ mucho mayor que cero], debe de coincidir con la gráfica de la figura 3.3.2

Si el grado de autoprotólisis fuese mucho mayor que el grado de disociación [$(-\text{Log}(K_W/C_0^2))$ mucho menor que cero] la ecuación de autoprotólisis interfiere completamente sobre la disociación del ácido así que el sistema puede representarse por las dos ecuaciones químicas:



pero en donde la concentración de iones hidrógeno esta impuesta por el agua y su valor es aproximadamente igual a 10^{-7} mol-dm⁻³ (pH = 7).

Finalmente, los últimos dos casos límite que se pueden presentar en el sistema resultan al considerar que el ácido es estable [$-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$ mucho mayor que cero], o que es inestable [$-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$ mucho menor que cero].

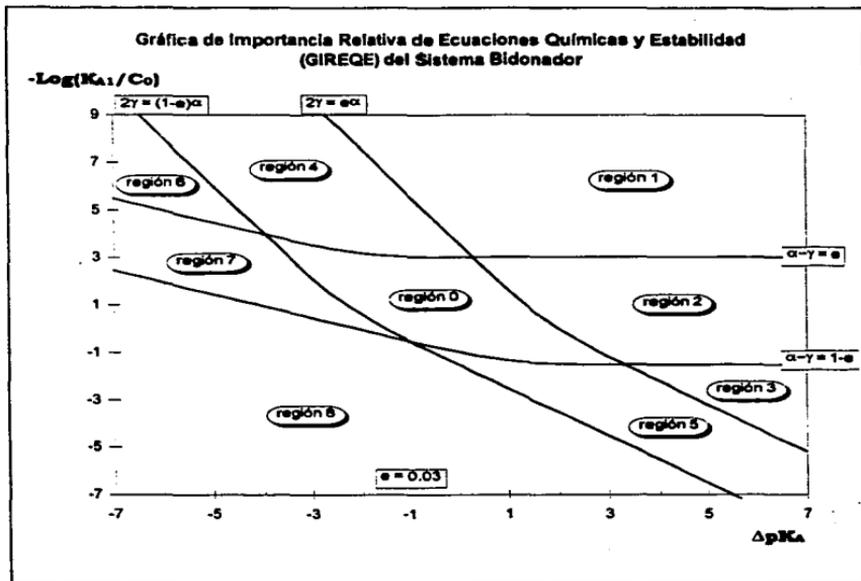


Figura 3.3.2 Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido diprótico en donde no se considera la influencia de la autoprotólisis del agua (Sistema Bidonador) y el grado de aproximación es del 3%. El plano $(\Delta pK_a, -\text{Log}(K_{A1}/C_0))$ (en donde $\Delta pK_a = pK_{A2} - pK_{A1}$) muestra nueve regiones. En las regiones 1, 3, 6 y 8 se pueden incorporar dos aproximaciones en el estado de equilibrio del sistema, en las regiones 2, 4, 5 y 7 sólo se puede incorporar una aproximación y en la región 0 no es posible incorporar aproximación alguna. El desarrollo de esta gráfica y una explicación detallada de cada una de las regiones se encuentra en el Anexo 6. Una de las utilidades de esta gráfica es aplicar métodos aproximados de cálculo de la composición química del sistema cuyos resultados, respecto al cálculo exacto, presenten errores menores o iguales al grado de aproximación.

3.3.3 Estado de Equilibrio General e Incorporación del Grado de Aproximación

En esta sección se desarrolla el estado de equilibrio del sistema diprótico al considerar las tres ecuaciones químicas que lo representan, se incorpora el grado de aproximación con el propósito de concretar los casos límite y se muestra la forma en cómo se generan las superficies frontera.

Para expresar el estado de equilibrio del sistema es necesario, como se mencionó en la introducción de esta sección, considerar como ecuación química principal a la primera disociación del ácido, en seguida incorporar sobre ésta las interferencias debidas a las ecuaciones de la dismutación del anfolito y de la autoprotólisis del agua, respectivamente. En seguida, en la tabla 3.3.1, se muestra el estado de equilibrio que describe químicamente y en forma exacta el comportamiento químico de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial C_0 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Tabla 3.3.1. Tabla de concentraciones molares de equilibrio de la solución acuosa de un ácido diprótico en términos del grado de disociación, del grado de dismutación, del de autoprotólisis y la concentración analítica.

	$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$			$2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}$			$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$		
inicio	C_0							1	
equil.	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$(\alpha+\sigma)C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	γC_0	1	$(\alpha+\sigma)C_0$	σC_0

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en las constantes termodinámicas de cada una de las ecuaciones químicas involucradas en la tabla 3.3.1 y al expresar en términos de los parámetros característicos de cada ecuación se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{K_{A1}}{C_0} = \left[\frac{(\alpha-2\gamma)(\alpha+\sigma)}{(1-\alpha+\gamma)} \right] \quad (3.3.1)$$

$$\frac{K_{A2}}{K_{A1}} = K_D = \left[\frac{\gamma(1-\alpha+\gamma)}{(\alpha-2\gamma)^2} \right] \quad (3.3.2)$$

$$\frac{K_w}{C_0^2} = [\sigma(\alpha + \sigma)] \quad (3.3.3)$$

Del estado de equilibrio general se obtienen los casos límite, planteados en la sección 3.3.2, al hacer las siguientes consideraciones:

- Si $2\gamma \ll \alpha$ entonces el estado de equilibrio general se reduce a,

	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$	$2HA^- \rightleftharpoons H_2A$	A^{2-}	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$					
equil.	$= C_0(1-\alpha)$	$= \alpha C_0$	$(\alpha + \sigma)C_0$	$= \alpha C_0$	$= C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$(\alpha + \sigma)C_0$	σC_0

lo cual significa que el comportamiento del sistema puede describirse sólo con dos ecuaciones químicas: la de la primera disociación y la de la autoprotólisis. Para que $2\gamma \ll \alpha$ se requiere que $\Delta pK_A \geq 8.42$ para cualquier valor de K_{A1}/C_0 , y un grado de aproximación del 1%, es decir, que el anfótero sea estable. La GIREQE para este caso límite corresponde a la del sistema monoprótico (figura 2.5.3) pero en donde K_A/C_0 se sustituye por K_{A1}/C_0 .

- Si $2\gamma = \alpha$ entonces el estado de equilibrio general se reduce a,

	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$	$2HA^- \rightleftharpoons H_2A$	A^{2-}	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$					
equil.	$= C_0(1-\gamma)$	$= 0$	$= (2\gamma + \sigma)C_0$	$= 0$	$= C_0(1-\gamma)$	γC_0	1	$(2\gamma + \sigma)C_0$	σC_0

Esto significa que el comportamiento del sistema puede describirse sólo con dos ecuaciones químicas: la de la disociación global y la de la autoprotólisis.

	H_2A	\rightleftharpoons	A^{2-}	$+$	$2H^+$		H_2O	\rightleftharpoons	H^+	$+$	OH^-
equil.	$\approx C_0(1-\alpha_0)$		$\approx \alpha_0 C_0$		$\approx (2\alpha_0 + \sigma)C_0$		1		$\approx (2\alpha_0 + \sigma)C_0$		σC_0

α_0 representa el grado de disociación global del ácido y es igual a γ sólo cuando el anfótero es inestable ($\Delta pK_A < 0$). La GIREQE para este caso límite corresponde a la figura 3.3.1.

Como se puede observar la comparación relativa entre α y 2γ tiene que ver con la interferencia del equilibrio de dismutación sobre el de disociación. De la misma manera la comparación relativa entre α y σ tiene que ver con la interferencia del equilibrio de autoprotólisis sobre el de disociación, esto es,

- Si $\sigma \ll \alpha$ entonces en la tabla 3.3.1 se puede despreciar σ frente α , por lo que el estado de equilibrio se simplifica de la siguiente manera,

	H_2A	\rightleftharpoons	HA^-	$+$	H^+		$2HA^-$	\rightleftharpoons	H_2A	$+$	A^{2-}		H_2O	\rightleftharpoons	H^+	$+$	OH^-
equil.	$C_0(1-\alpha+\gamma)$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$\approx \alpha C_0$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$C_0(1-\alpha+\gamma)$		γC_0		1		$\approx \alpha C_0$		σC_0

lo cual significa que la descripción del sistema, en esta situación, está dada sólo por dos ecuaciones químicas: la de la primera disociación y la de la dismutación. La GIREQE para este caso límite corresponde a la del sistema bidonador (figura 3.3.2). Para que $\sigma \ll \alpha$ se requiere que $-\log(K_W / C_0^2)$ sea mucho mayor que cero.

- Si $\alpha \ll \sigma$ entonces en la tabla 3.3.1 se puede despreciar α frente σ , por lo que el estado de equilibrio se simplifica de la siguiente manera,

	H_2A	\rightleftharpoons	HA^-	$+$	H^+		$2HA^-$	\rightleftharpoons	H_2A	$+$	A^{2-}		H_2O	\rightleftharpoons	H^+	$+$	OH^-
equil.	$C_0(1-\alpha+\gamma)$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$\approx \sigma C_0$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$C_0(1-\alpha+\gamma)$		γC_0		1		$\approx \sigma C_0$		σC_0

nuevamente el estado de equilibrio del sistema se representa por la primera disociación y la dismutación, pero en donde la concentración de los iones hidrógeno está impuesta por el equilibrio de la autoprotólisis y es aproximadamente igual a 10^{-7} mol-dm⁻³ (pH = 7). Para que el grado de autoprotólisis sea mucho mayor que el de disociación se requiere que el parámetro $(-\text{Log}(K_w/C_0^2))$ sea mucho menor que cero.

Por último, la comparación relativa entre $(-\alpha+\gamma)$ y 1 tiene que ver con la estabilidad del ácido por lo que los dos casos límite faltantes se presentan en las siguientes situaciones:

- por una parte cuando $(-\alpha+\gamma)$ es mucho menor que la unidad el ácido se considera estable.
- y cuando $(-\alpha+\gamma)$ es aproximadamente igual a la unidad el ácido se considera inestable.

Para delimitar los casos límites es necesario introducir el grado de aproximación, e, como se mostró en la sección 2.5.3. Este parámetro es una medida del valor límite que se está dispuesto a aceptar para considerar que las variables anteriores cumplen las relaciones de los casos límite, esto es,

- Si $0 < 2\gamma \leq e\alpha$ se acepta que $2\gamma \ll \alpha$
- Si $(1-e)\alpha \leq 2\gamma < \alpha$ se acepta que $2\gamma \approx \alpha$
- Si $0 < \sigma \leq e\alpha$ se acepta que $\sigma \ll \alpha$
- Si $0 < \alpha \leq e\sigma$ se acepta que $\alpha \ll \sigma$
- Si $0 < (\alpha-\gamma) \leq e$ se acepta que $(\alpha-\gamma) \ll 1$, por tanto, $[H_2A] = C_0$, y el ácido se considera estable (débil).
- Si $(1-e) \leq (\alpha-\gamma) < 1$ se acepta que $(\alpha-\gamma) \approx 1$, por tanto, $[H_2A] \rightarrow 0$, y el ácido se considera inestable (fuerte).

si de los intervalos anteriores se consideran sólo los valores en las igualdades [$2\gamma = e\alpha$, $2\gamma = (1-e)\alpha$, etc.] y se sustituyen en las relaciones 3.3.1, 3.3.2, y 3.3.3 es posible encontrar las superficies frontera que delimitan los casos límites y, al superponer estas superficies se genera la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) del sistema diprótico.

3.3.4. Superficies Frontera Que Delimitan Los 6 Casos Límite Posibles Que Se Presentan En La Solución Acuosa De Un Ácido Diprótico

Las fronteras que delimitan los 6 casos límites del sistema diprótico, mencionadas en la sección anterior (sección 3.3.3), pueden representarse gráficamente en el espacio tridimensional $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_A, -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$.

Esta sección está estructurada de la siguiente manera. En primer lugar, se muestra que hay pares de superficies relacionadas. En seguida, se muestra la forma en la cual es posible obtener las superficies frontera que definen los casos límite del sistema diprótico y, por lo tanto, también los casos más generales; y se representan gráficamente cada una de las superficies frontera en el espacio tridimensional $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_A, -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$. El primer par de superficies que se considera está relacionado con la interferencia del equilibrio de dismutación, el segundo par está relacionado con la interferencia de la autoprotólisis del agua, y el último par está relacionado con la estabilidad del ácido. Finalmente, se mencionan las 27 regiones que dividen el espacio $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_A, -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$, que resultarían al superponer los tres pares de superficies; una de estas regiones señala que no es posible incorporar aproximación alguna sobre el estado de equilibrio del sistema, mientras que en las otras regiones sí es posible incorporar al menos una aproximación. Lo cual permite la posibilidad de utilizar ecuaciones de un grado menor que 4 para calcular la composición del sistema.

◆ Superficies Frontera Relacionadas A La Interferencia Del Equilibrio De Dismutación

El equilibrio de dismutación puede afectar muy poco al equilibrio principal o presentar una interferencia total, esto implica que estos dos casos límite se generan sólo al considerar la interferencia del equilibrio de dismutación sobre el equilibrio principal. La comparación relativa del grado de dismutación frente al grado de disociación, al incluir el grado de aproximación, permite delimitar estos dos casos límite.

Si $0 < 2\gamma \leq e\alpha$, se acepta que $2\gamma \ll \alpha$, lo que corresponde a que la perturbación el equilibrio de dismutación sobre la primera disociación es casi nula; por lo tanto, las ecuaciones químicas de la primera disociación y de la autoprotólisis del agua son suficientes para describir el sistema diprótico.

Si $(1-e)\alpha \leq 2\gamma < \alpha$, se acepta que $2\gamma = \alpha$, lo que corresponde a que la perturbación el equilibrio de dismutación sobre la primera disociación es casi total; en este caso, también la descripción del sistema se puede aproximar por dos ecuaciones químicas: la disociación global del ácido y la autoprotólisis del agua.

Las dos relaciones anteriores delimitan claramente los dos casos límites que corresponden a las situaciones en donde el sistema se puede describir por dos ecuaciones químicas; si el valor de 2γ se encuentra entre estas relaciones entonces es necesario incluir el efecto de la interferencia y describir el sistema por las tres ecuaciones químicas previamente mencionadas en la sección 3.3.1.

Al considerar en las relaciones anteriores sólo la igualdad, $2\gamma = e\alpha$ y $(1-e)\alpha = 2\gamma$, junto con las relaciones 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3 es posible encontrar dos ecuaciones (una para cada igualdad) de K_W/C_0^2 en función de K_{A1}/C_0 y K_D .

Si $2\gamma = e\alpha$

$$\frac{K_W}{C_0^2} = \left[\frac{2(1-e)}{e} \right] K_D \left(\frac{K_{A1}}{C_0} \right)^2 \left[\left[\frac{2(1-e)}{e} \right] K_D - \frac{\left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right)}{\left[\frac{2(1-e)^2}{e} \right] K_D + \left(1 - \frac{e}{2} \right)} \right] \quad (3.3.4)$$

Si $2\gamma = (1-e)\alpha$

$$\frac{K_W}{C_0^2} = \left[\frac{2e}{(1-e)} \right] K_D \left(\frac{K_{A1}}{C_0} \right)^2 \left[\left[\frac{2e}{(1-e)} \right] K_D - \frac{\left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right)}{\left[\frac{2e^2}{(1-e)} \right] K_D + \frac{1}{2}(1+e)} \right] \quad (3.3.5)$$

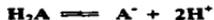
Las ecuaciones 3.3.4 y 3.3.5 definen gráficamente dos superficies que señalan las fronteras de los dos casos límites y, por tanto, dividen el espacio en tres regiones, la región intermedia entre las dos superficies corresponde a la situación en la cual es necesario considerar simultáneamente las tres ecuaciones químicas para describir el sistema. Las representaciones logarítmicas de estas dos superficies en el espacio $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_A, -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$, se denominan "Superficies Frontera" relativas a la interferencia del equilibrio de dismutación.

Las superficies frontera que se obtienen a partir de las ecuaciones 3.3.4 y 3.3.5 se encuentran en las figuras 3.3.3 y 3.3.4 respectivamente. En la figura 3.3.3 se puede observar que el comportamiento de $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$ es en general monótonamente creciente hasta que en un intervalo muy pequeño los valores crecen de manera muy pronunciada hasta que se indeterminan, formándose así una especie de muro. Por debajo de la superficie de la figura 3.3.3 y a la izquierda del muro, que marca la indeterminación de $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$, el sistema puede representarse por las dos ecuaciones químicas siguientes:



ya que la interferencia del equilibrio de dismutación es muy poco apreciable. Por otra parte por encima de la superficie de la misma figura y a la derecha del muro la interferencia de la dismutación es apreciable, por lo que hay que considerar las tres ecuaciones químicas para describir al sistema.

La gráfica de la figura 3.3.4 tiene un comportamiento similar al de la figura 3.3.3, sin embargo, es importante señalar que la superficie frontera de la primera figura mencionada queda por encima de la superficie de la figura 3.3.3, y el muro de esta figura queda a la derecha del muro de la figura 3.3.3. Encima de la superficie de la figura 3.3.4 y a la derecha del muro la descripción del sistema puede aproximarse por las dos ecuaciones químicas,



ya que la interferencia del equilibrio de dismutación es casi total.

Entre las superficies de las figuras 3.3.3 y 3.3.4, esto es, por encima de la superficie de la figura 3.3.3 y por debajo de la figura 3.3.4, es necesario describir el sistema con las tres ecuaciones químicas.

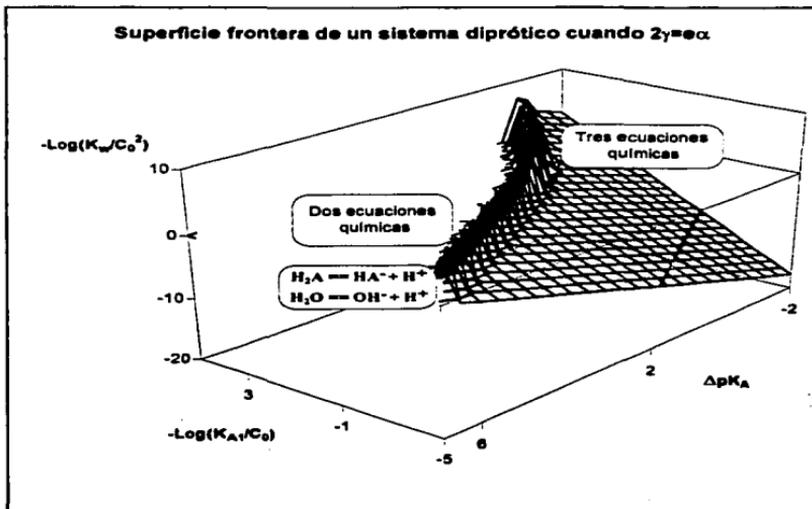


Figura 3.3.3 Superficie frontera relativa a la interferencia del equilibrio de dismutación de un sistema diprótico cuando $2\gamma = \alpha$. Debajo de la superficie y a la izquierda del "muro" la interferencia del equilibrio de dismutación es muy poco apreciable así que el sistema puede representarse sólo por la primera disociación y la autoprotólisis del agua. Encima de la superficie y a la derecha del "muro" la interferencia de la dismutación es apreciable por lo que es necesario considerar en forma simultánea a las tres ecuaciones químicas.

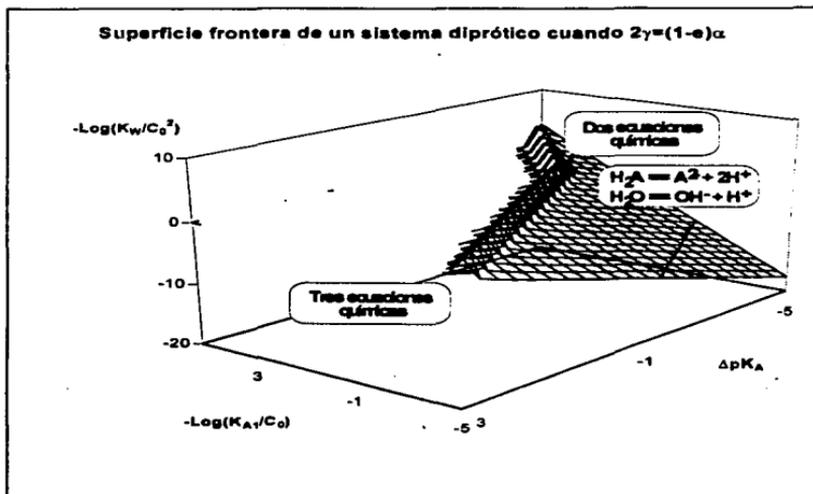


Figura 3.3.4 Superficie frontera relativa a la interferencia del equilibrio de dismutación de un sistema diprótico cuando $2\gamma = (1-\epsilon)\alpha$. Encima de la superficie y a la derecha del "muro" la interferencia del equilibrio de dismutación es casi total así que el sistema puede representarse sólo por la disociación global y la autoprotólisis del agua. Debajo de la superficie y a la izquierda del "muro" la interferencia de la dismutación es apreciable por lo que es necesario considerar las tres ecuaciones químicas, la región está limitada hacia abajo y a la derecha por la superficie de la figura 3.3.3

También es importante señalar que los muros de las dos figuras que señalan los valores de ΔpK_A y $-\log(K_{A1}/C_0)$ en los que se indetermina $-\log(K_{W}/C_0^2)$ corresponden a la proyección bidimensional de la parte superior del cubo y la forma de la proyección bidimensional es a simple vista muy parecida a la GIREQ del sistema bionador (figura A.6.1 del anexo 6). A continuación se demuestra que estas curvas son exactamente iguales.

Al observar la estructura de las ecuaciones 3.3.4 y 3.3.5 junto con la restricción de que el parámetro K_W/C_0^2 debe ser mayor o igual a cero, se puede concluir que la resta de los términos que están dentro de los corchetes grandes debe ser mayor o igual a cero y, al considerar esta última relación en la igualdad, esto es,

$$0 = \left[\frac{2(1-\epsilon)}{\epsilon} K_D - \frac{\left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right)}{\left[\frac{2(1-\epsilon)^2}{\epsilon} K_D + \left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right) \right]} \right]$$

se llega a las siguientes ecuaciones:

para la ecuación 3.3.4

$$\frac{K_{A1}}{C_0} = \left\{ \frac{2(1-\epsilon)}{\epsilon} K_D \left[\frac{2(1-\epsilon)^2}{\epsilon} K_D + \left(1 - \frac{\epsilon}{2}\right) \right] \right\}^{-1} \quad (3.3.6)$$

para la ecuación 3.3.5

$$\frac{K_{A1}}{C_0} = \left\{ \frac{2\epsilon}{(1-\epsilon)} K_D \left[\frac{2\epsilon^2}{(1-\epsilon)} K_D + \frac{1}{2}(1+\epsilon) \right] \right\}^{-1} \quad (3.3.7)$$

Las ecuaciones 3.3.6 y 3.3.7 son iguales que las ecuaciones obtenidas para obtener las líneas fronteras de la GIREQ del sistema bionador (ecuaciones A.6.3 y A.6.4 del Anexo 6). El sistema bionador corresponde al sistema del ácido diprótico a perturbación nula de la ecuación de la autoprotólisis. Lo anterior demuestra formalmente que el sistema diprótico se reduce al esquema bionador al considerar que K_W/C_0^2 tiende a cero, esto es, $-\log(K_W/C_0^2)$ es mucho mayor que cero.

Lo anterior también permite señalar que una vez que la descripción del sistema diprótico puede reducirse de tres a dos ecuaciones químicas, es posible encontrar, además, regiones en donde la descripción se puede reducir de dos a una ecuación química como se muestra en la Figura 3.3.2.

En el siguiente apartado se analizan las superficies frontera relacionadas a la perturbación del equilibrio de autoprotólisis sobre el equilibrio principal.

• Superficies Frontera Relacionadas A La Interferencia Del Equilibrio De Autoprotólisis

La interferencia del equilibrio de autoprotólisis sobre la disociación del ácido diprótico da origen a dos casos límite. Uno de ellos se presenta cuando la perturbación de la autoprotólisis es casi nula, y el otro se origina cuando la perturbación es casi total. Para delimitar estos casos límite es necesario hacer una comparación relativa entre el grado de autoprotólisis (σ) y el grado de disociación (α), introduciendo el grado de aproximación deseado (ϵ).

- Si $0 < \alpha \leq \epsilon\alpha$, se acepta que $\sigma \ll \alpha$, lo que corresponde a que la interferencia de la autoprotólisis es muy poco significativa sobre el equilibrio principal y, por lo tanto, la descripción del sistema se puede aproximar por dos ecuaciones químicas: la de la disociación del ácido junto con la de la dimerización.
- Si $0 < \alpha \leq \epsilon\sigma$, se acepta que $\alpha \ll \sigma$, lo que significa que la interferencia de la autoprotólisis es casi total, en este caso la descripción del sistema también se puede efectuar por las dos ecuaciones mencionadas en el párrafo anterior, pero con la restricción adicional de que la concentración de iones hidrógeno en la solución es casi igual a 10^{-7} mol dm^{-3} .

Para aquellos valores de α o σ , que no se encuentren en los intervalos antes mencionados es necesario utilizar las tres ecuaciones químicas para describir el comportamiento químico del sistema.

Al considerar las ecuaciones: $\sigma = \epsilon\alpha$ y $\alpha = \epsilon\sigma$, junto con las relaciones 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3 es posible encontrar dos ecuaciones (una para cada igualdad) de K_D en función de K_{A1}/C_0 y K_W/C_0^2 , estas ecuaciones son:

$$\sigma = \epsilon\alpha$$

$$K_D = \left[\frac{(1+\epsilon)\sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}}}{2 - \sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}}} \right] \left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right) \left[(1+\epsilon)\left(\frac{K_W/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}\right)\left(\frac{C_0}{K_{A1}}\right) - \left(1 - \sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}}\right) \right] \quad (3.3.8)$$

$$\alpha = e\epsilon$$

$$K_D = \left[\frac{(1+e)\sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{(1+e)}}}{2-e\sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{(1+e)}}} \right] \left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right) \left[(1+e)e\left(\frac{K_W/C_0^2}{(1+e)}\right)\left(\frac{C_0}{K_{A1}}\right) - \left(1-e\sqrt{\frac{K_W/C_0^2}{(1+e)}}\right) \right] \quad (3.3.9)$$

Con las ecuaciones 3.3.8 y 3.3.9 es posible construir las dos superficies frontera relativas a la interferencia del equilibrio de autoprotólisis. Sin embargo, el interés particular es construir todas las superficies frontera en el espacio $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A1}, -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$, donde la variable dependiente sea $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$ (y se encuentre representada en el eje z), por tal motivo, para elaborar estas superficies frontera se utiliza un método iterativo utilizando la rutina Solver de Excel versión 5.

Antes de mostrar las superficies se hará un análisis de las ecuaciones 3.3.8 y 3.3.9 con el propósito de tener una idea general de los rasgos generales de las superficies y mostrar, además, que las proyecciones bidimensionales de las caras derecha e izquierda del cubo corresponden a las líneas frontera del sistema cuando puede ser descrito por las dos ecuaciones químicas que le correspondan.

Al hacer un análisis de la ecuación 3.3.8 se puede observar que existen dos términos relevantes; el primero de ellos, debe cumplir la siguiente desigualdad para que la función se encuentre definida y tenga el sentido físico deseado:

$$2 - e\sqrt{\frac{K_W \cdot C_0^2}{1+e}} \geq 0 \quad (3.3.10)$$

Al considerar la relación 3.3.10 en la igualdad se obtiene el valor límite de K_W/C_0^2 a partir del cual se indetermina K_D . Esta situación corresponde físicamente a que el anfólito es inestable, por lo que la perturbación del equilibrio de diamutación es total. La superficie se hace asíntota ($K_D \rightarrow \infty$) en el valor,

$$\frac{K_w}{C_0^2} = 10^{-9.008} \quad (3.3.11)$$

cuando el grado de aproximación es 0.03.

El valor asintótico de la relación 3.3.11 se encuentra también en la GIREQ del sistema diprótico al considerar que la interferencia del equilibrio de dismutación es total (asíntota superior de la figura A.5.1 del anexo 5), las ecuaciones que describen el sistema son: la disociación global del ácido diprótico y la autoprotólisis del agua.

El segundo término relevante, de la ecuación 3.3.8, debe cumplir con la siguiente desigualdad para que la función se encuentre definida y tenga el sentido físico deseado,

$$\left[(1+\epsilon) \left(\frac{K_w/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)} \right) \left(\frac{C_0}{K_{A1}} \right) - \left(1 - \sqrt{\frac{K_w/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}} \right) \right] \geq 0 \quad (3.3.12)$$

Si de la relación 3.3.12 se deja del lado izquierdo sólo el parámetro K_{A1}/C_0 se obtiene la siguiente desigualdad:

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \leq \left[\frac{K_w/C_0^2}{\epsilon \left(1 - \sqrt{\frac{K_w/C_0^2}{\epsilon(1+\epsilon)}} \right)} \right] \quad (3.3.13)$$

La superficie se hace asintótica ($K_{A1} \rightarrow \infty$), para un grado de aproximación 0.03, en el valor,

$$\frac{K_w}{C_0^2} \approx 10^{-1.51} \quad (3.3.14)$$

Notese que cuando $K_{A1} \rightarrow \infty$, el valor de K_D tiende cero, por lo que la perturbación del equilibrio de dismutación tiende a ser nula.

Es importante señalar que la relación 3.3.13, al considerar la igualdad, corresponde a una de las líneas frontera de la GIREQ del ácido monoprótico (línea frontera superior de la figura 2.5.1), esto significa que cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es nula el comportamiento del sistema diprótico se puede asociar al de un ácido monoprótico.

Al hacer un análisis idéntico de la ecuación 3.3.9 los resultados que se obtienen son los siguientes:

Del primer término relevante se obtiene que la superficie se hace asintótica ($K_D \rightarrow \infty$) en el valor,

$$\frac{K_w}{C_0^2} = 10^{3.46} \quad (3.3.15)$$

Este valor asintótico se encuentra también en la GIREQ de la disociación global del ácido diprótico y la autoprotólisis del agua (asíntota inferior de la figura A.5.1 del Anexo 5).

Con el segundo término relevante se obtiene la siguiente desigualdad

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \leq \frac{\epsilon (K_w / C_0^2)}{\left(1 - \epsilon \sqrt{\frac{K_w / C_0^2}{(1 + \epsilon)}}\right)} \quad (3.3.16)$$

Y a partir de la relación 3.3.16 la superficie se hace asintótica ($K_{A1} \rightarrow \infty$) en el valor,

$$\frac{K_w}{C_0^2} = 10^{3.06} \quad (3.3.17)$$

Es importante hacer notar que la relación 3.3.16, al considerar la igualdad, corresponde a la otra de las líneas frontera de la GIREQ del ácido monoprótico (línea inferior de la figura 2.5.1).

En las figuras 3.3.5 y 3.3.6 se encuentran las superficies frontera relativas al equilibrio de interferencia de la autoprotólisis.

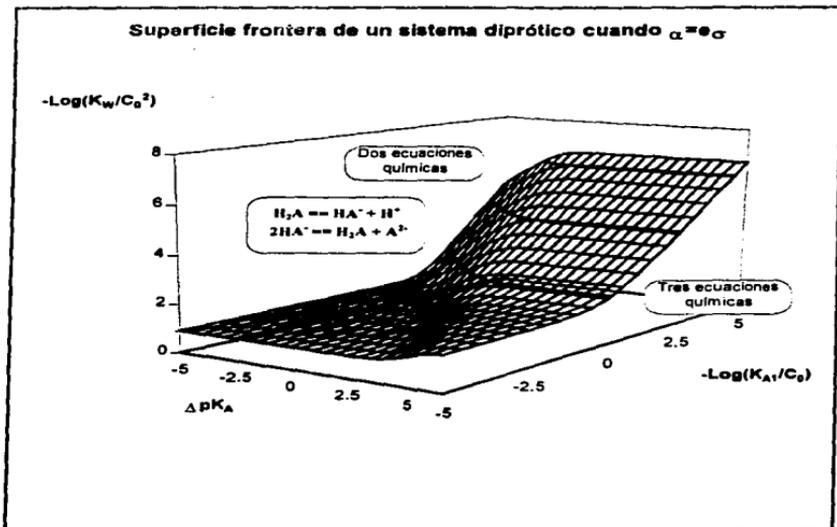


Figura 3.3.5. Superficie frontera relativa a la interferencia del equilibrio de autoprotólisis de un sistema diprótico cuando $\alpha = e_0$. En la superficie y por encima de ella la interferencia del equilibrio de autoprotólisis se considera muy poco apreciable, así que el sistema puede representarse sólo por la primera disociación y la dismutación del anfolito. Debajo de la superficie la interferencia de la autoprotólisis es apreciable por lo que es necesario considerar las tres ecuaciones químicas. Nótese que las proyecciones bidimensionales de las caras izquierda y derecha del cubo presentan el mismo comportamiento que las curvas superiores de las GIREQ de la disociación global y del ácido monoprotico respectivamente.

En la figura 3.3.5 se puede observar que en el extremo izquierdo la curva bidimensional es idéntica a una de las curvas obtenida en la GIREQ (curva superior de la figura A.5.1 del anexo 5) al considerar la disociación global junto con la autoprotólisis. La curva se hace asintótica en el valor 0.91

(relación 3.3.11). Por otra parte, en el extremo derecho de la figura la proyección bidimensional es idéntica a una de las curvas obtenidas en la GIREQ del sistema monoprotónico (curva superior de la figura 2.5.1) como era de esperarse ya que el anfótero es intrínsecamente estable. La curva se hace asintótica en valor 1.51 (relación 3.3.12).

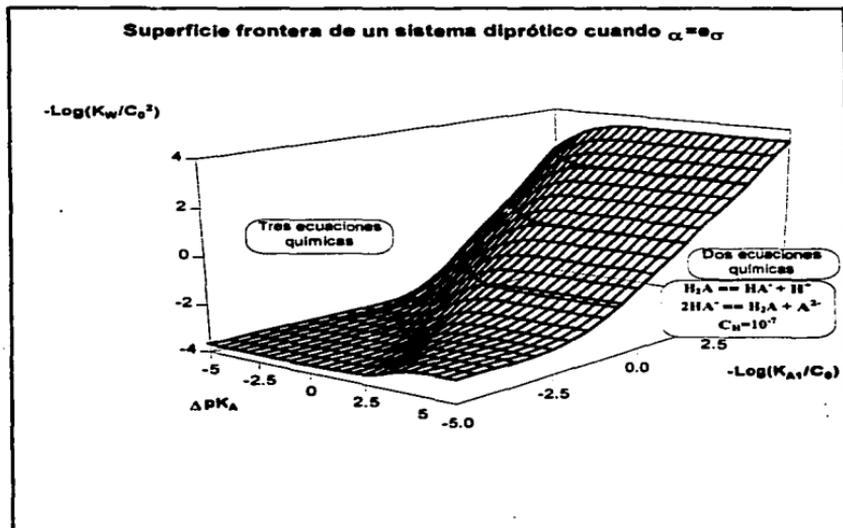


Figura 3.3.6 Superficie frontera relativa a la interferencia del equilibrio de autoprotólisis de un sistema diprótico cuando $\alpha = e_{\sigma}$. En la superficie y por debajo de ella la interferencia del equilibrio de autoprotólisis se considera casi total, así que el sistema puede representarse sólo por la primera disociación y la dismutación del anfótero, en donde la concentración de los iones hidrógeno es aproximadamente igual a 10^{-7} mol dm^{-3} . Encima de la superficie y por debajo de la superficie de la figura 3.3.5, la interferencia de la autoprotólisis es apreciable por lo que es necesario considerar las tres ecuaciones químicas. Nótese que las proyecciones bidimensionales de las caras izquierda y derecha del cubo presentan el mismo comportamiento que las curvas inferiores de las GIREQ de la disociación global y del ácido monoprotónico respectivamente.

Las curvas inferiores de las GIREQ para el sistema diprótico global y del sistema monoprótico (figuras A.5.1 y 2.5.1) son idénticas a la proyecciones bidimensionales izquierda y derecha de la figura 3.3.6, respectivamente.

Las dos superficies frontera relativas a la interferencia del equilibrio de autoprotólisis definen tres regiones.

La parte superior de la superficie de la figura 3.3.5, junto con la superficie, define el dominio en el cual la interferencia del equilibrio de autoprotólisis sobre el equilibrio principal es muy poco apreciable. En esta región la descripción del sistema diprótico puede aproximarse por las dos ecuaciones químicas siguientes:



La parte inferior de la superficie de la figura 3.3.6, junto con la superficie, define la región en donde la interferencia de la autoprotólisis es casi total; la descripción del sistema diprótico en esta región puede aproximarse por las mismas dos ecuaciones químicas anteriores pero en donde la concentración de iones hidrógeno se considera que es aproximadamente igual a 10^{-7} mol dm^{-3} .

En la región comprendida entre las dos superficies frontera es necesario considerar las tres ecuaciones químicas en la descripción del sistema ya que la interferencia de la autoprotólisis no es despreciable.

También es importante señalar que en las proyecciones bidimensionales de las caras izquierda y derecha del cubo la descripción del comportamiento del sistema no sólo se puede reducir de tres a dos ecuaciones químicas sino de tres ecuaciones a una.

En el siguiente apartado se analizan las superficies frontera relacionadas a la estabilidad del ácido.

• Superficies Frontera Relacionadas A La Estabilidad del Ácido

El último par de superficies frontera por analizar son las que están relacionadas a la estabilidad del ácido diprótico.

Si $0 < (\alpha-\gamma) \leq e$ se acepta que $(\alpha-\gamma) \ll 1$, por lo tanto, $[H_2A] = C_0$, y el ácido se considera estable (débil).

Si $(1-e) \leq (\alpha-\gamma) < 1$ se acepta que $(\alpha-\gamma) \approx 1$, por lo tanto, $[H_2A] \rightarrow 0$, y el ácido se considera inestable (fuerte).

Al considerar estas relaciones en la igualdad, esto es, $(\alpha-\gamma) = e$ y $(\alpha-\gamma) = (1-e)$, junto con las relaciones 3.3.1, 3.3.2 y 3.3.3 no fue posible encontrar las ecuaciones de las superficies frontera, así que éstas se construyeron por medio de un método iterativo, utilizando la rutina Solver del programa Excel versión 5 de Microsoft.

En la figura 3.3.7 y 3.3.8 se encuentran las superficies fronteras relativas a la estabilidad del ácido.

La superficie de la figura 3.3.7 corresponde al considerar el ácido estable, mientras que en la figura 3.3.8 se encuentra la superficie al considerar el ácido inestable. Ambas figuras presentan valores asintóticos de K_D y K_{A1}/C_0 en los cuales $K_W/C_0^2 \rightarrow 0$ [$-\text{Log}(K_W/C_0^2)$ mucho mayor que cero] lo cual se nota por la presencia de "muros".

Si $K_W/C_0^2 \rightarrow 0$ esto significa que la interferencia la autoprotólisis del agua es muy poco significativa al considerar el estado de equilibrio del sistema, por lo tanto, los valores de K_D y K_{A1}/C_0 deben de coincidir con las líneas fronteras del esquema bidonador. Al comparar la proyecciones bidimensionales de las caras superiores de los cubos de ambas figuras (3.3.7 y 3.3.8) con las líneas fronteras de estabilidad (figura A.6.2 del Anexo 6) se comprueba que efectivamente son iguales.

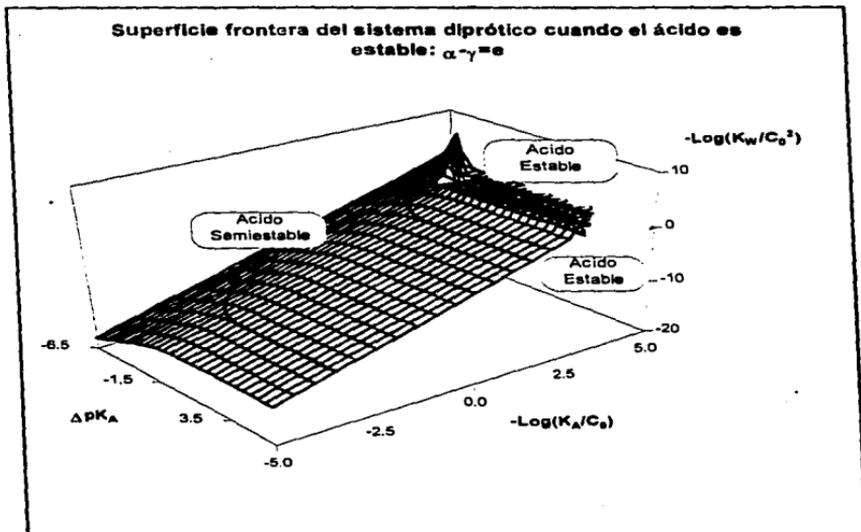


Figura 3.3.7 Superficie frontera relativa a la estabilidad del ácido cuando este es estable: $\alpha = \gamma = e$. En la superficie, por encima de ella y a la izquierda del "muro", el ácido se considera semiestable. Debajo de la superficie y a la derecha del "muro" el ácido se considera estable. Nótese que la proyección bidimensional de la cara superior del cubo presenta el mismo comportamiento que la curva superior de la Gráfica de Estabilidad del Esquema Bidonador (figura A.6.2 del Anexo 6).

Al considerar en forma simultánea ambas superficies frontera, se puede notar que el espacio se divide en tres regiones.

La primera región está formada por la superficie de la figura 3.3.8 y el espacio que se encuentra encima de la superficie y a la izquierda del muro. En esta zona el ácido se puede considerar inestable.

La segunda región se encuentra entre las dos superficies frontera, esto es, debajo de la superficie y a la derecha del muro de la figura 3.3.8, y encima de la superficie y a la izquierda del muro de la figura 3.3.7. En esta zona el ácido se considera semiestable.

La tercera y última región está formada por la superficie de la figura 3.3.7 y el espacio que se encuentra encima de la superficie y a la derecha del muro. En esta región el ácido se puede considerar estable.

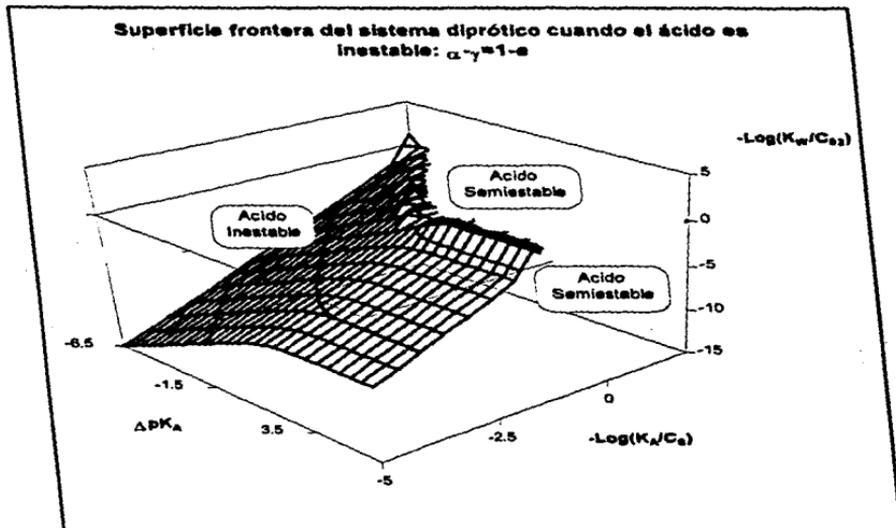


Figura 3.3.8 Superficie frontera relativa a la estabilidad del ácido cuando este último es inestable: $1-\alpha+\gamma = \epsilon$. En la superficie, por encima de ella y a la izquierda del "muro", el ácido se considera inestable. Debajo de la superficie y a la derecha del "muro" el ácido se considera semiestable. Nótese que la proyección bidimensional de la cara superior del cubo presenta el mismo comportamiento que la curva inferior de la Gráfica de Estabilidad del Sistema Bidonador (figura A.6.2 del Anexo 6).

La superposición de las seis superficies frontera, desarrolladas previamente en esta sección, generan la Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos y Estabilidad (GIREQE) del Sistema Diprótico.

La superposición de todas las superficies divide al espacio $[\Delta pK_{A_1} - \text{Log}(K_{A_1} / C_0), -\text{Log}(K_w / C_0^2)]$ en 27 regiones (como se muestra en la sección 3.3.5). En todas estas regiones, excepto en una de ellas, es posible incorporar aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido y con la reducción del número de las ecuaciones químicas que describen el sistema (posible reducción de tres ecuaciones químicas a dos y/o de dos a una ecuación).

Con el propósito de facilitar la visualización de las regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico se hace una proyección bidimensional de la misma en el plano $[\Delta pK_{A_1} - \text{Log}(K_{A_1} / C_0)]$ para diferentes valores de C_0 (cortes en el eje z). En la siguiente sección se analiza el número de regiones de la GIREQE del sistema diprótico y se muestra una proyección bidimensional de la gráfica para una concentración inicial del ácido $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.3.5 Número total de Regiones de la GIREQE del Sistema Diprótico.

En esta sección se establece una nomenclatura para identificar cada una de las regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico. Se muestra que el número de regiones de la GIREQE es 27 y se muestra la proyección bidimensional de la GIREQE para una concentración inicial del ácido de $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

Con el propósito de conocer el número de regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico, primero se establece la siguiente nomenclatura.

- Las ecuaciones químicas individuales involucradas en este sistema se representan por letras mayúsculas: D = Disociación del ácido, DG = Disociación Global del ácido, A = Autoprotólisis del agua y DM = DisMutación del anfolito.
- Los sistemas descritos por una, dos o tres ecuaciones químicas se representan utilizando las letras anteriores. Se comienza con la letra de la ecuación principal y se adicionan las letras que representan a los equilibrios de interferencia. Por ejemplo, D+A corresponde a la situación

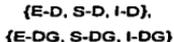
en la que el sistema diprótico está representado por dos ecuaciones químicas: la de la disociación del ácido, como ecuación principal y, la de la autoprotólisis como ecuación interferente.

- Finalmente, la estabilidad del ácido se simboliza utilizando la letra mayúscula inicial que corresponde al tipo de estabilidad: E = Estable, S = Semiestable e I = Inestable.

Para simbolizar cualquiera de las regiones de la GIREQE la nomenclatura por utilizar se establece de la siguiente forma, primero se indica la estabilidad del ácido y en seguida, unidas por un guión, se indican las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el sistema. Por ejemplo: E-DG+A, representa la región en donde el ácido se considera estable, la perturbación del equilibrio de dismutación es total por lo que la disociación del ácido es global y la perturbación de la autoprotólisis es apreciable.

El número total de regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico se puede establecer al considerar las combinaciones entre el tipo de estabilidad del ácido y las diferentes posibles descripciones químicas del sistema al utilizar las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa. El caso más simple de descripción química ocurre cuando se puede establecer una sola ecuación química (Equilibrio Químico Representativo, EQR), le sigue el caso en donde la descripción se puede establecer por el conjunto de dos ecuaciones químicas, finalmente, el caso más complejo sucede cuando la descripción se efectúa con las tres ecuaciones químicas.

Las ecuaciones químicas individuales de mayor importancia relativa que se pueden presentar en el sistema diprótico son: la disociación del ácido, D, la disociación global del ácido, DG y la autoprotólisis del agua, A. Las combinaciones posibles al incorporar el tipo de estabilidad del ácido con las dos primeras ecuaciones químicas son:



esto es, seis regiones.

Al considerar como ecuación de mayor importancia relativa la de autoprotólisis hay que tomar en cuenta que aunque la concentración de los iones hidrógeno es aproximadamente igual a 10^{-7} mol dm^{-3} , la perturbación de la dismutación puede ser casi nula, apreciable y casi total, para diferenciar cada una de estas situaciones se utiliza la siguiente nomenclatura en el orden respectivo, A(D),

A(D+DM) y A(DG). Al incorporar el tipo de estabilidad del ácido con la autoprotólisis, las regiones posibles son las siguientes:

$$\begin{aligned} & \{E-A(D), S-A(D), I-A(D)\}, \\ & \{E-A(D+DM), S-A(D+DM), I-A(D+DM)\}, \\ & \{E-A(DG), S-A(DG), I-A(DG)\} \end{aligned}$$

es decir, nueve regiones.

Los conjuntos de dos ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que se pueden presentar en el sistema diprótico son: disociación del ácido y autoprotólisis del agua, D+A, disociación global del ácido y autoprotólisis del agua, DG+A, y disociación del ácido y dismutación del anfolito, D+DM. Las regiones que resultan al considerar el tipo de estabilidad del ácido son,

$$\begin{aligned} & \{E-D+A, S-D+A, I-D+A\} \\ & \{E-DG+A, S-DG+A, I-DG+A\} \\ & \{E-D+DM, S-D+DM, I-D+DM\} \end{aligned}$$

esto es, nueve regiones.

Finalmente, sólo hay un tipo de combinación de tres ecuaciones químicas del sistema diprótico: disociación del ácido, dismutación del anfolito y autoprotólisis del agua, D+DM+A. Al considerar el tipo de estabilidad del ácido las regiones que resultan son tres,

$$\{E-D+DM+A, S-D+DM+A, I-D+DM+A\}$$

Lo anterior muestra que el número total de regiones en las que se encuentra dividida la GIREQE del sistema diprótico es de 27.

Con el propósito de visualizar las regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico se hace una proyección bidimensional de la misma en el plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ para diferentes valores de C_0 (cortes en el eje z). En el anexo 7 se encuentran las proyecciones bidimensionales de la GIREQE para un intervalo de concentraciones de 10^{-1} a 10^{-9} mol dm^{-3} . A continuación en la figura 3.3.9 se muestra la proyección de la gráfica para una concentración inicial del ácido 10^{-1} mol dm^{-3} .

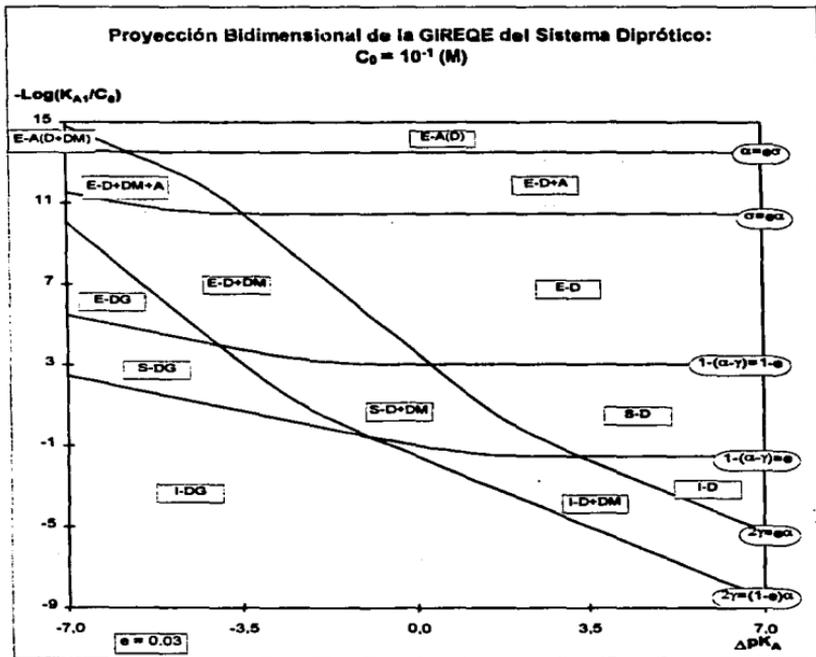


Figura 3.3.9 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-1} M. El plano se encuentra dividido en trece regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

Como se puede observar de la figura 3.3.9 la gráfica se divide en trece regiones y cada región está señalada con la nomenclatura desarrollada previamente en esta sección. En cualquiera de estas regiones es posible incorporar al menos una aproximación sobre el sistema, lo cual significa que no es necesario aplicar la ecuación exacta de la concentración de iones hidrógeno (la ecuación de cuarto grado, ecuación 3.1.1) si se acepta un grado de aproximación del 3%.

La figura 3.3.9 tiene una utilidad inmediata sobre el cálculo de la composición química del sistema ya que al aceptar un grado de aproximación del 3% es posible incorporar las aproximaciones válidas según la región a la que pertenece el sistema y así efectuar cálculos aproximados de la composición. Más adelante en la tabla 3.3.2 se indican las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general y las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa según la región de la proyección bidimensional de la GIREQE.

Otra utilidad que se le puede dar a la gráfica de la figura 3.3.9 es conocer las condiciones (sobre todo de concentración) en las cuales la composición del sistema puede resolverse con un conjunto de ecuaciones de cuarto grado, cúbicas, cuadráticas, lineales, etcétera. Finalmente, permite tener una comprensión más profunda sobre el comportamiento químico del sistema diprótico.

La razón por la cual en la figura 3.3.9 se encuentran 13 y no 27 regiones se debe a que las 27 regiones se visualizarían si se tuviese la representación tridimensional de la GIREQE y no sólo una proyección bidimensional de la misma. De hecho si se observan en detalle el conjunto de gráficas de las proyecciones bidimensionales que se encuentran en el anexo 7 se podrá comprobar que el número total de regiones involucradas es efectivamente de 27.

Tabla 3.3.2 Aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general y ecuaciones químicas de mayor importancia relativa para cada una las regiones de la figura 3.3.9 ($C_0 = 10^{-3}$ mol dm⁻³).

Región	Aproximaciones	Ecuaciones Químicas de Mayor Importancia Relativa
E-A(D+DM)	$(\alpha-\gamma) \ll 1, [H^+] = 10^{-7}$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
E-A(D)	$(\alpha-\gamma) \ll 1, [H^+] = 10^{-7}, 2\gamma \ll \alpha$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
E-D+DM+A	$(\alpha-\gamma) \ll 1$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \quad 2HA \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
E-D+A	$(\alpha-\gamma) \ll 1, 2\gamma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
E-DG	$(\alpha-\gamma) \ll 1, 2\gamma \approx \alpha, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+$
E-D+DM	$(\alpha-\gamma) \ll 1, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \quad 2HA \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$
E-D	$(\alpha-\gamma) \ll 1, 2\gamma \ll \alpha, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$
S-DG	$2\gamma \approx \alpha, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+$
S-D+DM	$\sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \quad 2HA \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$
I-DG	$(\alpha-\gamma) \approx 1, 2\gamma \approx \alpha, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+$
I-D+DM	$(\alpha-\gamma) \approx 1, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \quad 2HA \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$
I-D	$(\alpha-\gamma) \approx 1, 2\gamma \ll \alpha, \sigma \ll \alpha$	$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$

3.3.6 Ecuaciones Que Permiten El Cálculo De La Composición Química De Las 27 Regiones En Las Que Se Divide La GIREQE Del Sistema Ditrótico

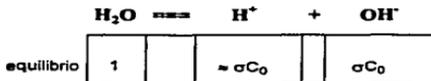
En esta sección se muestran las ecuaciones que permiten efectuar el cálculo de la composición para cada una de las regiones de la GIREQE del sistema ditrótico.

La estructura de la sección es la siguiente. En primer lugar se agrupan las regiones según el conjunto de ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que pueden describir el comportamiento químico del sistema, comenzando por los sistemas que se pueden representar por una ecuación química, luego por los tres conjuntos de dos ecuaciones y al final por el conjunto de tres ecuaciones químicas, como se realizó en la sección anterior. En segundo lugar, para cada agrupamiento de regiones se presenta la tabla que muestra las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general para cada región, en tercer lugar se presentan los estados de equilibrios aproximados resultantes de incorporar las aproximaciones y, finalmente, se muestran las ecuaciones que permiten realizar el cálculo de la composición química para cada una de las regiones de la GIREQE del sistema ditrótico. Los agrupamientos de las regiones se presentan en el siguiente orden:

- $\{E, I, S\}$ - $\{A(D), A(DG), A(D+DM)\}$ (nueve regiones)
- $\{E, I, S\}$ -D (tres regiones)
- $\{E, I, S\}$ -DG (tres regiones)
- $\{E, I, S\}$ -D+A (tres regiones)
- $\{E, I, S\}$ -DG+A (tres regiones)
- $\{E, I, S\}$ -D+DM (tres regiones)
- $\{E, I, S\}$ -D+DM+A (tres regiones)

♦ **Regiones En Donde La Ecuación Química De La Autoprotólisis Del Agua Es La De Mayor Importancia Relativa (Nueve Regiones)**

Las nueve regiones que forman este agrupamiento tienen en común el hecho de que el comportamiento químico del sistema diprótico puede representarse por la autoprotólisis del agua,



lo cual significa que el grado de disociación del ácido es mucho menor que el grado de autoprotólisis: $\alpha \ll \sigma$

Las aproximaciones adicionales que se pueden incorporar en el sistema tienen que ver con la perturbación del equilibrio de dismutación y con la estabilidad del ácido. En la tabla 3.3.3 se muestran las aproximaciones adicionales que se pueden incorporar sobre el sistema.

Tabla 3.3.3 Aproximaciones adicionales (aparte de $\alpha \ll \sigma$) que se pueden incorporar sobre el sistema diprótico para el conjunto de regiones en donde la ecuación de la autoprotólisis es la de mayor importancia relativa.

Región	Aproximaciones Adicionales
E-A(D)	$2\gamma \ll \alpha, (\alpha - 2\gamma) \ll 1$
I-A(D)	$2\gamma \ll \alpha, (\alpha - 2\gamma) \approx 1$
S-A(D)	$2\gamma \ll \alpha$
E-A(DG)	$2\gamma = \alpha, (\alpha - 2\gamma) \ll 1$
I-A(DG)	$2\gamma = \alpha, (\alpha - 2\gamma) \approx 1$
S-A(DG)	$2\gamma = \alpha$
E-A(D+DM)	$(\alpha - 2\gamma) \ll 1$
I-A(D+DM)	$(\alpha - 2\gamma) \approx 1$
S-A(D+DM)	ninguna

El estado de equilibrio para cada una de estas nueve regiones una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ y la composición química del sistema (con un grado de aproximación ϵ) se muestran a continuación.

• 1. Región E-A(D)

H_2A	$=$	HA^-	$+$	H^+	$2HA^-$	$=$	H_2A	$+$	A^{2-}	H_2O	$=$	H^+	OH^-
$= C_0$		$= \alpha C_0$		$= \sigma C_0$	$= \alpha C_0$		$= C_0$		γC_0	1		$= \sigma C_0$	σC_0

$$\sigma = \sqrt{K_w / C_0^2}$$

$$\alpha = K_{A1} / \sqrt{K_w}$$

$$\gamma = K_{A1} K_{A2} / K_w$$

$[H_2A] = C_0$	$[HA^-] = \frac{K_{A1} C_0}{\sqrt{K_w}}$	$[A^{2-}] = \frac{K_{A1} K_{A2} C_0}{K_w}$
$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$		

• 2. Región I-A(D)

H_2A	$=$	HA^-	$+$	H^+	$2HA^-$	$=$	H_2A	$+$	A^{2-}	H_2O	$=$	H^+	OH^-
$= C_0(1-\alpha)$		$= C_0$		$= \sigma C_0$	$= C_0$		$= C_0(1-\alpha)$		γC_0	1		$= \sigma C_0$	σC_0

$$\sigma = \sqrt{K_w / C_0^2}$$

$$\alpha = 1$$

$$\gamma = K_{A2} / \sqrt{K_w}$$

$$[H_2A] = \frac{\sqrt{K_w} C_0}{K_{A1}}$$

$$[HA^-] = C_0$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{A2} C_0}{\sqrt{K_w}}$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

• 3. Región B-A(D)



$= C_0(1-\alpha)$	$= \alpha C_0$	$= \sigma C_0$	$= \alpha C_0$	$= C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$= \sigma C_0$	αC_0
-------------------	----------------	----------------	----------------	-------------------	--------------	---	----------------	--------------

$$\sigma = \sqrt{K_w/C_0^2}$$

$$\alpha = \frac{K_{A1}}{\sqrt{K_w} + K_{A1}}$$

$$\gamma = \frac{K_{A1} K_{A2}}{K_w + K_{A1} \sqrt{K_w}}$$

$$[H_2A] = \left(\frac{\sqrt{K_w}}{\sqrt{K_w} + K_{A1}} \right) C_0$$

$$[HA^-] = \left(\frac{K_{A1}}{\sqrt{K_w} + K_{A1}} \right) C_0$$

$$[A^{2-}] = \left(\frac{K_{A1} K_{A2}}{K_w + K_{A1} \sqrt{K_w}} \right) C_0$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

• 4. Región E-A(DG)



$= C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= \sigma C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0$	γC_0	1	$= \sigma C_0$	αC_0
---------	-----------------------	----------------	-----------------------	---------	--------------	---	----------------	--------------

$$\sigma = \sqrt{K_w/C_0^2}$$

$$\gamma = \frac{K_{A1} K_{A2}}{K_w}$$

$$\alpha = \frac{2K_{A1} K_{A2}}{K_w}$$

$$[H_2A] \approx C_0$$

$$[HA^-] \approx \frac{K_{A1} C_0}{\sqrt{K_w}}$$

$$[A^{2-}] \approx \frac{K_{A1} K_{A2} C_0}{K_w}$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

• 5. **Región I-A(DG)**



$= C_0(1-\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= \sigma C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0(1-\gamma)$	$= C_0$	1	$= \sigma C_0$	σC_0
-------------------	-----------------------	----------------	-----------------------	-------------------	---------	---	----------------	--------------

$$\sigma = \sqrt{K_w / C_0^2}$$

$$\gamma = 1$$

$$\alpha = 2$$

$$[H_2A] \approx \frac{K_w C_0}{K_{A1} K_{A2}}$$

$$[HA^-] \approx \frac{\sqrt{K_w} C_0}{K_{A2}}$$

$$[A^{2-}] \approx C_0$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

• 6. **Región B-A(DG)**



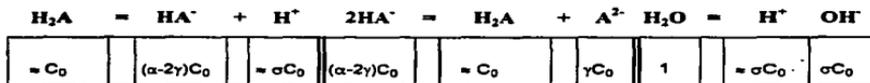
$= C_0(1-\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= \sigma C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0(1-\gamma)$	γC_0	1	$= \sigma C_0$	σC_0
-------------------	-----------------------	----------------	-----------------------	-------------------	--------------	---	----------------	--------------

$$\sigma \approx \sqrt{K_w/C_0^2} \quad \gamma \approx \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_w + K_{A1}K_{A2}} \quad \alpha \approx \frac{2K_{A1}K_{A2}}{K_w + K_{A1}K_{A2}}$$

$$[H_2A] \approx \frac{K_w C_0}{K_w + K_{A1}K_{A2}} \quad [HA^-] \approx \frac{\sqrt{K_w} K_{A1} C_0}{K_w + K_{A1}K_{A2}} \quad [A^{2-}] \approx \frac{K_{A1}K_{A2} C_0}{K_w + K_{A1}K_{A2}}$$

$$[H^+] \approx [OH^-] \approx \sqrt{K_w}$$

• 7. Región E-A(D+DM)

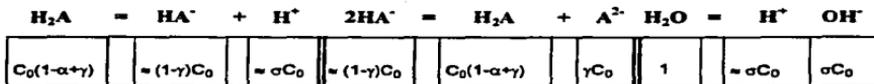


$$\sigma \approx \sqrt{K_w/C_0^2} \quad \gamma \approx \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_w} \quad \alpha \approx \frac{K_{A1}}{K_w} (\sqrt{K_w} + 2K_{A1}K_{A2})$$

$$[H_2A] \approx C_0 \quad [HA^-] \approx \frac{K_{A1}C_0}{\sqrt{K_w}} \quad [A^{2-}] \approx \frac{K_{A1}K_{A2}C_0}{K_w}$$

$$[H^+] \approx [OH^-] \approx \sqrt{K_w}$$

• 8. Región I-A(D+DM)



$$\sigma = \sqrt{K_w/C_0^2} \quad \gamma = \frac{K_{A2}}{\sqrt{K_w + K_{A2}}} \quad \alpha = \frac{\sqrt{K_w} + 2K_{A2}}{\sqrt{K_w + K_{A2}}}$$

$$[H_2A] = \frac{K_w C_0}{K_{A1}(\sqrt{K_w + K_{A2}})} \quad [HA^-] = \frac{\sqrt{K_w} C_0}{(\sqrt{K_w + K_{A2}})} \quad [A^{2-}] = \frac{K_{A2} C_0}{(\sqrt{K_w + K_{A2}})}$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

• 9. **Región S-A(D+DM)**



$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	σC_0	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	γC_0	1	σC_0	σC_0
------------------------	-----------------------	--------------	-----------------------	------------------------	--------------	---	--------------	--------------

$$\sigma = \sqrt{K_w/C_0^2} \quad \gamma = \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_w + K_{A1}(K_{A2} + \sqrt{K_w})} \quad \alpha = \frac{K_{A1}(2K_{A2} + \sqrt{K_w})}{K_w + K_{A1}(K_{A2} + \sqrt{K_w})}$$

$$[H_2A] = \frac{K_w C_0}{K_w + K_{A1}(K_{A2} + \sqrt{K_w})} \quad [HA^-] = \frac{\sqrt{K_w} K_{A1} C_0}{K_w + K_{A1}(K_{A2} + \sqrt{K_w})}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{A1} K_{A2} C_0}{K_w + K_{A1}(K_{A2} + \sqrt{K_w})} \quad [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

El siguiente grupo de regiones que se presenta es: {E, I, S}-D

♦ Regiones En Donde La Ecuación Química De La Disociación Del Ácido Es La De Mayor Importancia Relativa (Tres Regiones)

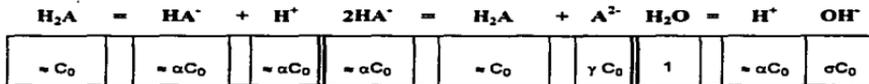
La ecuación química de mayor importancia relativa que describe el comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo es la de la disociación del ácido,



esto significa que el grado de dismutación del anfótero y que el grado de autoprotólisis del agua son mucho menores que el de la disociación del ácido ($2\gamma \ll \alpha$, $\sigma \ll \alpha$), esto es, que en este grupo de regiones se pueden incorporar dos aproximaciones sobre el sistema y que, por lo tanto, sólo falta incorporar de manera adicional, en las regiones, las aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido.

El estado de equilibrio para estas tres regiones, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y las que permiten calcular la composición del sistema (con un grado de aproximación e) se muestran a continuación.

♦ 10. Región E-D



$$\alpha \approx \sqrt{K_{A1}/C_0}$$

$$\gamma \approx K_{A2}/C_0$$

$$\sigma \approx \frac{K_w}{C_0 \sqrt{K_{A1} C_0}}$$

$$[H_2A] = C_0 \quad [HA^-] = [H^+] = \sqrt{K_{A1}C_0} \quad [A^{2-}] = K_{A2} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{A1}C_0}}$$

• 11. Región I-D



$= C_0(1-\alpha)$	$= C_0$	$= C_0$	$= C_0$	$= C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$= C_0$	αC_0
-------------------	---------	---------	---------	-------------------	--------------	---	---------	--------------

$$\alpha = 1$$

$$\gamma = K_{A2}/C_0$$

$$\sigma = K_w/C_0^2$$

$$[H_2A] = \frac{C_0^2}{K_{A1}}$$

$$[HA^-] = [H^+] = C_0$$

$$[A^{2-}] = K_{A2}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{C_0}$$

• 12. Región S-D



$= C_0(1-\alpha)$	$= \alpha C_0$	$= \alpha C_0$	$= \alpha C_0$	$= C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$= \alpha C_0$	αC_0
-------------------	----------------	----------------	----------------	-------------------	--------------	---	----------------	--------------

$$\alpha = \frac{K_{A1}}{2C_0} \left[\sqrt{1+4(C_0/K_{A1})} - 1 \right]$$

$$\gamma = \frac{K_{A2}}{C_0}$$

$$\sigma = \frac{2K_w}{K_{A1}C_0 \left[\sqrt{1+4(C_0/K_{A1})} - 1 \right]}$$

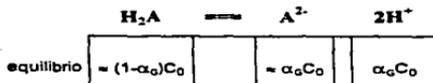
$$[H_2A] \approx C_0 - \left\{ \frac{K_{A1}}{2} \left[\sqrt{1 + 4(C_0/K_{A1})} - 1 \right] \right\} \quad [HA^-] = [H^+] \approx \frac{K_{A1}}{2} \left[\sqrt{1 + 4(C_0/K_{A1})} - 1 \right]$$

$$[A^{2-}] \approx K_{A2}$$

$$[OH^-] \approx \frac{2K_w}{K_{A1} \left[\sqrt{1 + 4(C_0/K_{A1})} - 1 \right]}$$

• **Regiones En Donde La Ecuación Química De La Disociación Global Del Ácido Es La De Mayor Importancia Relativa (Tres Regiones)**

La ecuación química de mayor importancia relativa que describe el comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo es la de la disociación global del ácido,



esto significa que el grado de dismutación del anfótero es casi igual al de la disociación del ácido ($2\gamma \approx \alpha$) y que el grado de autoprotólisis del agua es mucho menor que el de disociación del ácido ($\sigma \ll \alpha$), esto es, que en este grupo de regiones se pueden incorporar dos aproximaciones sobre el sistema y que, por lo tanto, sólo falta incorporar de manera adicional en las regiones las aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido.

El estado de equilibrio para estas tres regiones, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y la composición química del sistema (con un grado de aproximación ϵ) se muestran a continuación.

• 13. Región E-DG



$= C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= 2\gamma C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0$	γC_0	1	$= 2\gamma C_0$	σC_0
---------	-----------------------	-----------------	-----------------------	---------	--------------	---	-----------------	--------------

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_{A1}K_{A2}}{4C_0^2}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2K_{A1}K_{A2}}{C_0^2}}$$

$$\sigma = \frac{K_w}{C_0 \sqrt{2K_{A1}K_{A2}C_0}}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = C_0$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{A1}C_0}{\sqrt{2K_{A1}K_{A2}C_0}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{A1}K_{A2}C_0}{4}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{2K_{A1}K_{A2}C_0}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{\sqrt{2K_{A1}K_{A2}C_0}}$$

• 14. Región I-DG



$= C_0(1-\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= 2C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0(1-\gamma)$	$= C_0$	1	$= 2C_0$	σC_0
-------------------	-----------------------	----------	-----------------------	-------------------	---------	---	----------	--------------

$$\gamma = 1$$

$$\alpha = 2\gamma = 2$$

$$\sigma = \frac{K_w}{2C_0^2}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{4C_0^2}{K_{A1}K_{A2}}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{2C_0^2}{K_{A2}}$$

$$[\text{A}^{2-}] = C_0$$

$$[\text{H}^+] = 2C_0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{2C_0}$$

• 15. Región S-DG

H_2A	$=$	HA^-	$+$	H^+	$2HA^-$	$=$	H_2A	$+$	A^{2-}	H_2O	$=$	H^+	OH^-
$= C_0(1-\gamma)$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$= 2\gamma C_0$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$= C_0(1-\gamma)$		γC_0		1	
												$= 2\gamma C_0$	σC_0

Los valores de γ , α y σ se determinan de las siguientes ecuaciones:

$\gamma^3 + \frac{K_{A1}K_{A2}}{4C_0^2} \gamma - \frac{K_{A1}K_{A2}}{4C_0^2} = 0$	$\alpha \approx 2\gamma$	$\sigma = \frac{K_w}{2\gamma C_0}$
---	--------------------------	------------------------------------

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , α y γ por medio de la rutina Solver de Excel. La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$[H^+]^3 + (K_{A1}K_{A2})[H^+] - 2K_{A1}K_{A2}C_0 = 0$
--

♦ Regiones En Donde Las Dos Ecuaciones Químicas De Mayor Importancia Relativa Son La Disociación Del Ácido Y La Autoprotólisis Del Agua (Tres Regiones)

Las dos ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo son la de la disociación del ácido y la autoprotólisis del agua,

	H_2A	\rightleftharpoons	HA^-	$+$	H^+	H_2O	$+$	H^+	OH^-
equilibrio	$= (1-\alpha)C_0$		$= \alpha C_0$		$(\alpha+\sigma)C_0$	1		$(\alpha+\sigma)C_0$	σC_0

esto significa que el grado de dismutación del anfólito es mucho menor que el de la disociación del ácido ($2\gamma \ll \alpha$) y que el grado de autoprotólisis del agua no es despreciable respecto al de la disociación del ácido, esto es, que en este grupo de regiones se puede incorporar una aproximación sobre el sistema y que, por lo tanto, sólo falta incorporar de manera adicional en las regiones las aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido.

El estado de equilibrio para estas tres regiones, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y la composición del sistema (con un grado de aproximación ϵ) se muestran a continuación.

• 16. Región E-D+A

H_2A	$=$	HA^-	$+$	H^+	$2HA^-$	$=$	H_2A	$+$	A^{2-}	H_2O	$=$	H^+	\cdot	OH^-
$\approx C_0$		$\approx \alpha C_0$		$(\sigma + \alpha)C_0$	$\approx \alpha C_0$		$\approx C_0$		γC_0	≈ 1		$(\sigma + \alpha)C_0$		σC_0

$$\sigma \approx \frac{K_w}{C_0 \sqrt{K_{A1} C_0 + K_w}}$$

$$\alpha \approx \frac{K_{A1}}{\sqrt{K_{A1} C_0 + K_w}}$$

$$\gamma \approx \frac{K_{A1} K_{A2}}{K_{A1} C_0 + K_w}$$

$$[H_2A] \approx C_0$$

$$[HA^-] \approx \frac{K_{A1} C_0}{\sqrt{K_{A1} C_0 + K_w}}$$

$$[A^{2-}] \approx \frac{K_{A1} K_{A2} C_0}{K_{A1} C_0 + K_w}$$

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{A1} C_0 + K_w}$$

$$[OH^-] \approx \frac{K_w}{\sqrt{K_{A1} C_0 + K_w}}$$

• 17. Región I-D+A



$\approx C_0(1-\alpha)$	$\approx C_0$	$(1+\sigma)C_0$	$\approx C_0$	$\approx C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$(1+\sigma)C_0$	σC_0
-------------------------	---------------	-----------------	---------------	-------------------------	--------------	---	-----------------	--------------

$$\alpha = 1 \quad \sigma \approx \frac{1}{2}(\sqrt{1+4K_w/C_0^2} - 1) \quad \gamma \approx \frac{2K_{A2}}{C_0(1+\sqrt{1+4K_w/C_0^2})}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{C_0^2}{2K_{A1}}(1+\sqrt{1+4K_w/C_0^2}) \quad [\text{HA}^-] = C_0 \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{2K_{A2}}{(1+\sqrt{1+4K_w/C_0^2})}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0}{2}(1+\sqrt{1+4K_w/C_0^2}) \quad [\text{OH}^-] = \frac{C_0}{2}(\sqrt{1+4K_w/C_0^2} - 1)$$

• 18. Región S-D+A



$\approx C_0(1-\alpha)$	$\approx \alpha C_0$	$(\alpha+\sigma)C_0$	$\approx \alpha C_0$	$\approx C_0(1-\alpha)$	γC_0	1	$(\alpha+\sigma)C_0$	σC_0
-------------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------------	--------------	---	----------------------	--------------

Los valores de σ , α y γ se determinan de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{K_{A1}C_0^2}{K_w} \sigma^2 + \left(\frac{K_{A1}C_0}{K_w} + 1\right) C_0^2 \sigma^2 - K_{A1}C_0 \sigma - K_w = 0 \quad \alpha = \frac{K_w}{\sigma C_0^2} - \sigma \quad \gamma = \frac{K_{A2}}{C_0} \left(\frac{\alpha}{\alpha + \sigma}\right)$$

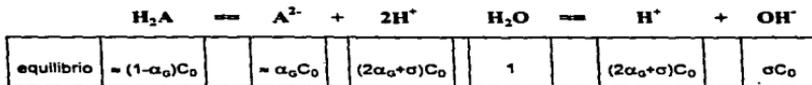
Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , α y γ por medio de la rutina Solver de Excel.

La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$$[\text{H}^+]^3 + K_{A1}[\text{H}^+]^2 - (K_{A1}C_0 + K_w)[\text{H}^+] - K_{A1}K_w = 0$$

♦ Regiones En Donde Las Dos Ecuaciones Químicas De Mayor Importancia Relativa Son La Disociación Global Del Ácido Y La Autoprotólisis Del Agua (Tres Regiones)

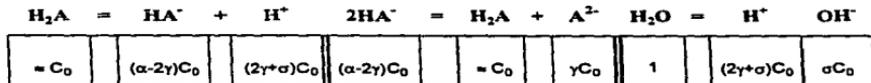
Las dos ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo son la de la disociación global del ácido y la autoprotólisis del agua.



esto significa que el grado de dismutación del anfólito es casi igual al de la disociación del ácido ($2\gamma = \alpha$) y que el grado de autoprotólisis del agua no es despreciable respecto al de la disociación del ácido, esto es, que en este grupo de regiones se puede incorporar una aproximación sobre el sistema y que, por lo tanto, sólo falta incorporar de manera adicional, en las regiones, las aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido.

El estado de equilibrio para estas tres regiones, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y la composición del sistema (con un grado de aproximación e) se muestran a continuación.

• 19. Región E-DG+A



Los valores de σ , γ y α se determinan de las siguientes ecuaciones:

$$2K_{A1}K_{A2}C_0^4 \sigma^3 + K_W^2 C_0^2 \sigma^2 - K_W^3 = 0 \quad \gamma = \frac{K_{A1}K_{A2}C_0^2}{K_W^2} \sigma^2 \quad \alpha = 2\gamma$$

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , γ y α por medio de la rutina Solver de Excel, excepto para la concentración del ácido.

La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$$[H_2A] = C_0 \quad [H^+]^3 - K_W[H^+] - 2K_{A1}K_{A2}C_0 = 0$$

• 20. Región I-DQ+A



$= C_0(1-\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$(2+\alpha)C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0(1-\gamma)$	$= C_0$	1	$(2+\alpha)C_0$	αC_0
-------------------	-----------------------	-----------------	-----------------------	-------------------	---------	---	-----------------	--------------

$$\gamma = 1$$

$$\alpha = 2$$

$$\sigma = \sqrt{1 + K_W/C_0^2} - 1$$

$$[H_2A] = \frac{C_0^2}{K_{A1}K_{A2}} \left(1 + \sqrt{1 + K_W/C_0^2}\right)^2 \quad [HA^-] = \frac{C_0^2}{K_{A2}} \left(1 + \sqrt{1 + K_W/C_0^2}\right) \quad [A^{2-}] = C_0$$

$$[H^+] = C_0 \left(1 + \sqrt{1 + K_W/C_0^2}\right)$$

$$[OH^-] = C_0 \left(\sqrt{1 + K_W/C_0^2} - 1\right)$$

• 21. Región S-DG+A



$= C_0(1-\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$(2\gamma+\sigma)C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= C_0(1-\gamma)$	γC_0	1	$(2\gamma+\sigma)C_0$	σC_0
-------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-------------------	--------------	---	-----------------------	--------------

Los valores de σ , γ y α se determinan de las siguientes ecuaciones:

$$K_{A1}K_{A2}C_0^2\sigma^4 + 2K_{A1}K_{A2}C_0^2\sigma^3 - (K_{A1}K_{A2}K_w - K_w^2)C_0^2\sigma^2 - K_w^3 = 0$$

$$\alpha = \frac{K_w}{2\sigma C_0^2} - \frac{\sigma}{2} \qquad \gamma = \alpha/2$$

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , γ y α por medio de la rutina Solver de Excel.

La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es de cuarto grado:

$$[\text{H}^+]^4 + (K_{A1}K_{A2} - K_w)[\text{H}^+]^2 - 2K_{A1}K_{A2}C_0[\text{H}^+] - K_{A1}K_{A2}K_w = 0$$

♦ Regiones En Donde Las Dos Ecuaciones Químicas De Mayor Importancia Relativa Son La Disociación Del Ácido Y La Dismutación Del Anfolito (Tres Regiones)

Las dos ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo son la de la disociación del ácido y la dismutación del anfolito.

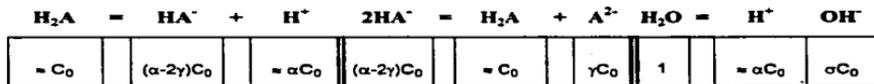


equilibrio	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= \alpha C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	γC_0
------------	------------------------	-----------------------	----------------	-----------------------	------------------------	--------------

esto significa que el grado de dismutación del anfólito no es mucho menor que el de la disociación del ácido y que el grado de autoprotólisis del agua es mucho menor que el de la disociación del ácido, esto es, que en este grupo de regiones se puede incorporar una aproximación sobre el sistema y que, por lo tanto, sólo falta incorporar de manera adicional, en las regiones, las aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido.

El estado de equilibrio para estas tres regiones, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y la composición química del sistema (con un grado de aproximación ϵ) se muestran a continuación.

• 22. Región E-D+DM



Los valores de α , σ y γ se determinan de las siguientes ecuaciones:

$$\alpha^3 - \frac{K_{A1}}{C_0} \alpha - \frac{2K_{A1}K_{A2}}{C_0^2} = 0 \qquad \sigma = \frac{K_w}{\alpha C_0^2} \qquad \gamma = \frac{K_{A1}K_{A2}}{\alpha^2 C_0^2}$$

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , γ y α por medio de la rutina Solver de Excel, excepto para la concentración del ácido. La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$$[\text{H}_2\text{A}] \approx C_0 \qquad [\text{H}^+]^3 - K_{A1}C_0[\text{H}^+] - 2K_{A1}K_{A2}C_0 = 0$$

• 23. Región I-D+DM



$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$\approx(1-\gamma)C_0$	$\approx(1+\gamma)C_0$	$\approx(1-\gamma)C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	γC_0	1	$\approx(1+\gamma)C_0$	αC_0
------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	--------------	---	------------------------	--------------

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} - \left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right) \right] \quad \alpha = 1 + \gamma \quad \sigma = \frac{K_w/C_0^2}{(1+\gamma)}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{C_0^2}{4K_{A1}} \left\{ \left[\sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} - \left(\frac{K_{A2}}{C_0} - 1\right) \right] \times \left[\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 3\right) - \sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} \right] \right\}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{C_0}{2} \left[\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 3\right) - \sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} \right]$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C_0}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} - \left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right) \right]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_0}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} - \left(\frac{K_{A2}}{C_0} - 1\right) \right]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{2K_w}{C_0 \left[\sqrt{\left(\frac{K_{A2}}{C_0} + 1\right)^2 + 4\frac{K_{A2}}{C_0}} - \left(\frac{K_{A2}}{C_0} - 1\right) \right]}$$

• 24. Región S-D+DM



$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$= \alpha C_0$	$(\alpha-2\gamma)C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	γC_0	1	$= \alpha C_0$	σC_0
------------------------	-----------------------	----------------	-----------------------	------------------------	--------------	---	----------------	--------------

Los valores de α , γ y σ se determinan a partir de las siguientes relaciones:

$$\alpha^3 + \frac{K_{A1}}{C_0} \alpha^2 + \left(\frac{K_{A1}K_{A2}}{C_0^2} - \frac{K_{A1}}{C_0} \right) \alpha - \frac{2K_{A1}K_{A2}}{C_0^2} = 0 \quad \gamma = \frac{(K_{A2}/C_0)\alpha}{[(2K_{A2}/C_0) + \alpha]} \quad \sigma = \frac{K_w/C_0^2}{\alpha}$$

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , α y γ por medio de la rutina Solver de Excel. La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$$[\text{H}^-]^3 + K_{A1} [\text{H}^-]^2 + (K_{A1}K_{A2} - K_{A1}C_0) [\text{H}^-] - 2K_{A1}K_{A2}C_0 = 0$$

♦ Regiones En Donde Las Tres Ecuaciones Químicas Describen El Comportamiento Químico Del Sistema (Tres Regiones)

El comportamiento químico de las tres regiones que forman este grupo está descrito por las tres ecuaciones químicas independientes que se mencionaron en la sección 3.3.1: la disociación del ácido, la dismutación del anfótero y la autoprotólisis del agua. Sólo en dos de estas regiones es posible incorporar una aproximación relacionada con la estabilidad del ácido. Una de ellas es la región en donde el ácido se considera estable: E-D+DM+A, y la otra en donde el ácido se considera inestable I-D+DM+A. En la región en donde el ácido es semiestable, S-D+DM+A no es posible incorporar ninguna aproximación y la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno que permite calcular esta concentración corresponde a la ecuación 3.1.1. El estado de equilibrio para las regiones E-D+DM+A y I-D+DM+A, una vez que se han incorporado las aproximaciones, así como las

ecuaciones que permiten calcular: α , γ , σ , y la composición del sistema (con un grado de aproximación ϵ) se muestran a continuación.

• **25. Región E-D+DM+A**

H_2A	=	HA^-	+	H^+	$2HA^-$	=	H_2A	+	A^{2-}	H_2O	=	H^+	OH^-		
$\approx C_0$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		$(\alpha+\sigma)C_0$	<td style="text-align: center;">$(\alpha-2\gamma)C_0$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$\approx C_0$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">γC_0</td> <td style="border-left: 3px double black;"> <td style="text-align: center;">1</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$(\alpha+\sigma)C_0$</td> <td style="text-align: center;">σC_0</td> </td>	$(\alpha-2\gamma)C_0$		$\approx C_0$		γC_0	<td style="text-align: center;">1</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$(\alpha+\sigma)C_0$</td> <td style="text-align: center;">σC_0</td>	1		$(\alpha+\sigma)C_0$	σC_0

Las ecuaciones de σ , α y γ son:

$$2K_{A1}K_{A2}C_0^4\sigma^3 + K_w(K_{A1}C_0 + K_w)C_0^2\sigma^2 - K_w^3 = 0$$

$$\alpha = \left(\frac{2K_{A1}K_{A2}C_0^2}{K_w^2} \right) \sigma^2 + \left(\frac{K_{A1}C_0}{K_w} \right) \sigma$$

$$\gamma = \left(\frac{K_{A1}K_{A2}C_0^2}{K_w^2} \right) \sigma^2$$

Las concentraciones de las especies en solución se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , α y γ por medio de la rutina Solver de Excel, excepto para la concentración del ácido. La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver en esta región es cúbica:

$$[H_2A] \approx C_0 \qquad [H^+]^3 - (K_{A1}C_0 + K_w)[H^+] - 2K_{A1}K_{A2}C_0 = 0$$

• **26. Región I-D+DM+A**

H_2A	=	HA^-	+	H^+	$2HA^-$	=	H_2A	+	A^{2-}	H_2O	=	H^+	OH^-		
$C_0(1-\alpha+\gamma)$		$(1-\gamma)C_0$		$(1+\gamma+\sigma)C_0$	<td style="text-align: center;">$(1-\gamma)C_0$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$C_0(1-\alpha+\gamma)$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">γC_0</td> <td style="border-left: 3px double black;"> <td style="text-align: center;">1</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$(1+\gamma+\sigma)C_0$</td> <td style="text-align: center;">σC_0</td> </td>	$(1-\gamma)C_0$		$C_0(1-\alpha+\gamma)$		γC_0	<td style="text-align: center;">1</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$(1+\gamma+\sigma)C_0$</td> <td style="text-align: center;">σC_0</td>	1		$(1+\gamma+\sigma)C_0$	σC_0

Los ecuaciones de σ , α y γ son:

$$K_{A2}C_0^2 \sigma^3 + (2K_{A2}C_0 + K_w)C_0^2 \sigma^2 - K_w(K_{A2} - C_0)C_0 \sigma - K_w^2 = 0$$

$$\gamma = \frac{K_{A2}C_0\sigma}{K_w + K_{A2}C_0\sigma}$$

$$\alpha = 1 + \gamma$$

Las concentraciones se calculan una vez que se obtienen los valores de σ , γ y α por medio de la rutina Solver de Excel. La ecuación en la concentración de iones hidrógeno por resolver es cúbica:

$$[H^+]^3 + (K_{A2} - C_0)[H^+]^2 - (2K_{A2}C_0 + K_w)[H^+] - K_{A2}K_w = 0$$

3.4 Análisis De Un Sistema Real: Ácido Oxálico

En esta sección se comparan las mediciones de pH de una serie de disoluciones acuosas de ácido oxálico de tres concentraciones iniciales distintas, con los resultados teóricos que resultan de aplicar los conceptos desarrollados en la Sección 3.3.

La organización de este apartado se encuentra estructurada de la siguiente manera. Primero se desarrolla una introducción. Después se explica el desarrollo experimental para efectuar las mediciones de pH de la serie de disoluciones de ácido oxálico. Luego se efectúan los cálculos de pH aplicando el modelo de Perturbaciones Aditivas al considerar que la serie de disoluciones presenta un comportamiento real con valores de fuerza iónica moderada. Finalmente, se comparan los resultados experimentales con los teóricos y se establecen algunas conclusiones.

3.4.1 Introducción

El ácido oxálico es un ácido diprótico. Los valores del logaritmo negativo base diez de las constantes de equilibrio de los procesos de disociación, reportados por Smith y Martell (1976) a 25 °C y a una fuerza iónica igual a cero, son:

$$pK_{A1} = 1.252, \quad pK_{A2} = 4.266$$

El interés de utilizar como sistema de trabajo las disoluciones acuosas de ácido oxálico se debe a que dependiendo del valor de la concentración inicial del ácido y con la ayuda de la GIREQE del sistema diprótico se pueden manejar, entre otros, tres tipos de descripciones aproximadas del comportamiento químico del sistema.

Una descripción del comportamiento químico del sistema, a una concentración inicial del ácido $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, se puede aproximar a la de un ácido monoprótico semiestable. Las perturbaciones de los equilibrios de dismutación y de autoprotólisis, sobre el equilibrio principal, son casi nulas.

Otra descripción del comportamiento químico del sistema, cuando la concentración inicial es $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, se puede aproximar a la de un sistema bidonador en donde el ácido es semiestable. La perturbación del equilibrio de autoprotólisis sobre el equilibrio principal es casi nula.

Y el comportamiento químico del sistema se puede aproximar en otras ocasiones (por ejemplo cuando la concentración inicial es $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a la de un sistema bidonador en donde el ácido es inestable. Esto equivale a la mezcla equimolar de un ácido fuerte con el ácido HA^- de fuerza media, el cual se describe al utilizar una sola ecuación química: la de la segunda disociación del ácido. Para ello, la perturbación del equilibrio de autoprotólisis sobre el equilibrio principal es casi nula y la especie HA^- ha perdido su propiedad receptora (de la partícula H^+) manteniendo solamente la propiedad donadora.

Los tres posibles tipos de descripción aproximada del comportamiento químico del sistema (mencionados en los tres párrafos anteriores) se obtienen, al utilizar la GIREQE del sistema diprótico

en los siguientes valores de C_0 : 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol dm^{-3} , respectivamente. Las figuras respectivas se encuentran en el Anexo 8 (figuras AB.1-AB.3).

3.4.2 Medición Del pH De Una Serie De Disoluciones De Ácido Oxálico De Las Sigüientes Concentraciones Iniciales: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} Y 5×10^{-4} Mol Dm^{-3}

Las disoluciones que se utilizaron durante el experimento se prepararon con agua desionizada, hervida y burbujeada con nitrógeno. En adelante cuando se mencione que una solución se preparó utilizando "agua", significa agua desionizada, hervida y burbujeada con nitrógeno

♦ Preparación De La Solución De Ácido Oxálico 5×10^{-2} Mol Dm^{-3}

La solución de ácido oxálico 5×10^{-2} mol dm^{-3} se preparó al diluir a un litro con "agua" una ampollita del reactivo marca Merck. La solución se tituló con una de hidróxido de sodio comprobándose que la concentración era casi la señalada en la etiqueta (0.04988 mol dm^{-3}).

Las soluciones del ácido oxálico 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol dm^{-3} , respectivamente, se prepararon al diluir, con "agua", en una proporción uno a diez la solución de concentración 5×10^{-2} mol dm^{-3} , y posteriormente al diluir nuevamente, en la misma proporción la solución de concentración 5×10^{-3} mol dm^{-3} .

• Calibración Del pH-metro Y Comportamiento Del Electrodo De Vidrio

Para medir el pH de la serie de disoluciones del ácido oxálico se utilizó un pH-metro digital marca Corning modelo 240 y un electrodo combinado de la misma marca.

Antes de efectuar las mediciones de pH, se calibra el pH-metro con una solución amortiguadora de pH = 7 a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno, y se lee el valor de la diferencia de

potencial, en seguida se mide el pH de una solución amortiguadora de pH = 4.008 y del resultado de la medición, junto con el del potencial permite, determinar la eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio, β_e (Westcott, 1978).

$$\beta_e = \frac{E'_{re} - E_{re}}{E'_{id} - E_{id}}$$

en donde E_{id} es el potencial de la solución amortiguadora de referencia al considerar que tiene un comportamiento Nernstiano, id = ideal (si el sistema de referencia es una solución de pH = 7 el valor de potencial es cero) y E_{re} es el potencial medido del mismo sistema, re = real. E'_{id} es el potencial de la solución al considerar que tiene un comportamiento Nernstiano, en este caso esta solución corresponde a la de pH = 4.008 y E'_{re} es el potencial medido del mismo sistema.

Como el valor de pH de la medición resultó superior a 4.008 la eficiencia del electrodo de vidrio no fué del 100%. Esta operación se realizó en cada ocasión en que se medía el pH de cualquiera de las disoluciones del ácido oxálico y, el valor promedio de la eficiencia del electrodo de vidrio fué del 98.1% $\pm 0.2\%$.

Después de lo anterior se calibró el pH-metro con la solución amortiguadora de pH = 4.008, a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno, con el propósito de calibrar en regiones de pH más próximas a las de las disoluciones por medir. La calibración se monitoreaba en función del tiempo y se aceptaba que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación en las medidas no era superior a ± 0.003 unidades de pH (ya que esta fluctuación fue la más baja que se obtuvo con el sistema de trabajo al analizarlo en un amplio lapso de tiempo, 5 a 7 horas), en general esto se lograba cuando el electrodo se sumergía por un espacio de una hora. Se realizaron en total once calibraciones, en la figura 3.4.1 se muestra el comportamiento del electrodo de vidrio durante la calibración en función del tiempo de un día de trabajo particular. La serie completa de figuras (once) se encuentra en el Anexo 9

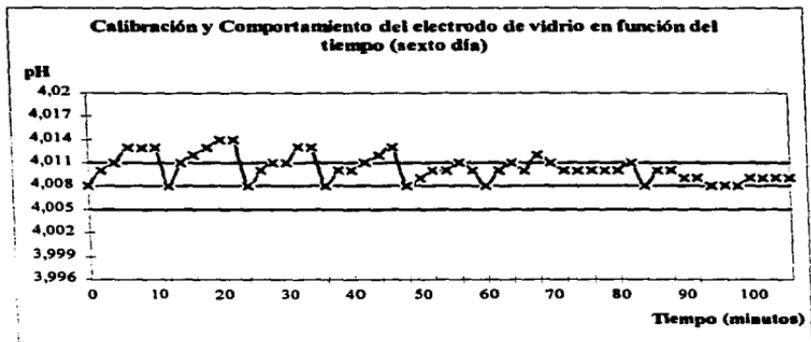


Figura 3.4.1 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4.008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidades de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

• Medición del pH de la serie de disoluciones de ácido oxálico

Después de calibrar el pH-metro se midió el pH de la solución de ácido oxálico de concentración más baja (5×10^{-4} mol dm^{-3}), durante un intervalo de tiempo suficiente en donde la lectura se estabilizaba, esto es, que la fluctuación en la medición no fuera mayor de ± 0.003 unidades de pH. Enseguida se calibraba nuevamente el pH-metro y se medía el pH de la solución de concentración 5×10^{-3} mol dm^{-3} . Finalmente, se repetía el proceso de calibración y se medía el pH de la solución 5×10^{-2} mol dm^{-3} . Los valores de pH que se reportan en la tabla 3.4.1 es un promedio de las lecturas tomadas en el intervalo de tiempo en donde éstas se estabilizaron

Las mediciones de pH de las soluciones de ácido oxálico se realizaron en once ocasiones diferentes, preparando en cada ocasión soluciones frescas de ácido de concentraciones 5×10^{-3} mol dm^{-3} y 5×10^{-4} mol dm^{-3} por dilución de la solución original de ácido 5×10^{-2} mol dm^{-3} .

Tabla 3.4.1 Resultados de las mediciones de pH de la serie de disoluciones de ácido oxálico. Los datos corresponden a los valores promedio de las mediciones en el intervalo de tiempo en donde las lecturas se estabilizaron

Día	Acido Oxálico		
	5×10^{-2} M	5×10^{-2} M	5×10^{-2} M
	pH		
primer día	1.605	2.413	3.310
segundo día	1.610	2.417	3.315
tercer día	1.612	2.416	3.313
cuarto día	1.609	2.418	3.311
quinto día	1.608	2.419	3.314
sexto día	1.610	2.415	3.313
séptimo día	1.607	2.414	3.315
octavo día	1.610	2.416	3.310
noveno día	1.609	2.414	3.311
décimo día	1.607	2.416	3.312
undécimo día	1.610	2.418	3.310

En la tabla 3.4.2 se encuentran los valores promedio junto con las desviaciones estándar de los valores de pH que se reportan en la tabla 3.4.1.

También se muestran los valores de pH corregidos por la eficiencia del electrodo de vidrio. La corrección se realizó por medio de la siguiente ecuación,

$$pH_C = 4.008 - \frac{1}{\beta_e} (4.008 - pH_{med})$$

en donde pH_C es el pH corregido, pH_{med} es el pH medido y β_e es la eficiencia del electrodo de vidrio

Se puede observar que las desviaciones de los resultados se encuentran dentro de los límites de sensibilidad del aparato, como lo muestra también la figura 3.4.1

Tabla 3.4.2 Promedio de los resultados de pH y desviaciones estándar de los datos reportados en la tabla 3.4.1, así como los resultados de pH corregidos por la eficiencia del electrodo de vidrio

Acido Oxálico	pH _{med}	pH _C	desviación estándar
5×10^{-2} M	1.609	1.512	0.002
5×10^{-3} M	2.416	2.351	0.002
5×10^{-4} M	3.312	3.284	0.002

3.4.3 Cálculos De La Composición Y El pH De Las Disoluciones De Ácido Oxálico: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} Y 5×10^{-4} Mol Dm⁻³

Al utilizar la proyección bidimensional en el plano $[-\text{Log } K_{A1}/C_0, \Delta pK_A]$ de la GIREQE del sistema diprótico, para la concentración inicial 5×10^{-2} mol dm⁻³ del ácido oxálico y un grado de aproximación del 1%, figura A8.1 se observa que el sistema pertenece a la región S-D, esto significa que la perturbación del equilibrio de dismutación, sobre el equilibrio principal es casi nula, al igual que la perturbación del equilibrio de la autoprotólisis. El estado de equilibrio aproximado en esta región así como las ecuaciones aproximadas que se pueden utilizar para efectuar el cálculo de la composición se encuentran en el inciso 12 de la Sección 3.3.6 (página 140). Este cálculo corresponde a la situación en la que el comportamiento de la disolución se considera ideal.

Sin embargo, con el propósito de efectuar un cálculo de composición más cercano al sistema experimental se considera que la solución presenta un comportamiento real de fuerza iónica moderada. Este cálculo se efectúa utilizando un método iterativo por medio de una hoja de cálculo y la rutina Solver de Excel versión 5. El procedimiento se describe a continuación

- se supone un valor de la fuerza iónica de la disolución
- con este valor se calcula el coeficiente de actividad promedio de las especies iónicas
- en seguida se calculan las constantes de disociación para el valor supuesto de la fuerza iónica (constantes aparentes)

- con los valores de las constantes aparentes y la concentración inicial del ácido se calcula la composición del sistema sin efectuar ninguna aproximación
- con los valores de la composición se calcula la fuerza iónica de la disolución
- cuando el valor calculado de la fuerza iónica es numéricamente igual al valor originalmente supuesto (con una incertidumbre del 0.05%) entonces se ha encontrado la solución numérica de la composición química del sistema.

En la tabla 3.4.3 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento descrito en el párrafo anterior. Como se puede observar en la tabla para una concentración inicial del ácido de 5×10^{-2} mol dm^{-3} la región a la que pertenece el sistema es S-D. En cambio para una concentración inicial del ácido de 5×10^{-3} mol dm^{-3} la región a la que pertenece el sistema es S-D+DM. Finalmente, para una concentración inicial de 5×10^{-4} mol dm^{-3} la región a la que pertenece el sistema es I-D+DM.

Tabla 3.4.3 Resultados del sistema del ácido oxálico al considerar la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas y que la disolución presenta un comportamiento real a fuerza iónica moderada (y al utilizar una hoja de cálculo).

Acido Oxálico	fuerza iónica	$\text{p}K_{A1}$ aparente	$\text{p}K_{A2}$ aparente	$\alpha\%$	$\frac{2\gamma}{\alpha}\%$	$\frac{\sigma}{\alpha}\%$	$(\alpha - \gamma)\%$	pH
5×10^{-2} mol dm^{-3}	0.0347	1.116	3.981	69.16	0.60	8.4×10^{-10}	68.95	1.522
5×10^{-3} mol dm^{-3}	0.0048	1.191	4.140	94.64	2.97	4.4×10^{-8}	93.24	2.354
5×10^{-4} mol dm^{-3}	0.0006	1.228	4.218	109.1	18.16	3.4×10^{-6}	99.18	3.275

3.4.4 Comparación De Los Resultados De Los pH Experimentales (Corregidos) Con Los Calculados

Es posible efectuar la comparación de los resultados de los pH experimentales corregidos, que se encuentran en la tabla 3.4.2, con los calculados, y que se encuentran en la tabla 3.4.3. La

comparación se realiza al obtener los valores absolutos de las diferencias de estos resultados. En la tabla 3.4.4 se muestran los valores de estas diferencias. También se comparan los valores de pH obtenidos con la metodología del Modelo de Perturbaciones Aditivas, pH_{MPA} , con los valores al considerar que el ácido se comporta como un ácido monoprótico, pH_{monop} .

Tabla 3.4.4 Comparación del pH experimental corregido con el calculado y del pH calculado al utilizar el MPA y al considerar que el ácido se comporta como monoprótico, para el sistema del ácido oxálico. La comparación se efectúa con el valor absoluto de la diferencia entre los dos resultados

Acido Oxálico	pH_C (medido, corregido)	pH_{MPA} (calculado)	pH_{monop} (calculado)	$ \text{pH}_C - \text{pH}_{\text{MPA}} $	$ \text{pH}_{\text{MPA}} - \text{pH}_{\text{monop}} $
$5 \times 10^{-2} \text{ M}$	1.512	1.522	1.524	0.01	0.002
$5 \times 10^{-3} \text{ M}$	2.351	2.354	2.361	0.003	0.007
$5 \times 10^{-4} \text{ M}$	3.284	3.275	3.316	0.009	0.041

Como se puede observar de la tabla 3.4.4 el valor teórico que se aleja menos del experimental sucede cuando la concentración inicial del ácido es $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. En las otras dos concentraciones el valor absoluto de la diferencia de los resultados es aproximadamente igual a 0.01 unidad de pH. Esta desviación y el orden de magnitud de la misma tiene que ver con el hecho de que los valores de los coeficientes de actividad no son individuales sino valores promedio (Ochiai, 1990), así como, con el hecho de que la fuerza iónica de las disoluciones amortiguadoras no son iguales entre sí ni son iguales con las disoluciones del ácido (Schmitz, 1994).

En lo que respecta a la comparación de los valores de pH obtenidos con la metodología del Modelo de Perturbaciones Aditivas con los obtenidos al considerar que el ácido se comporta como un ácido monoprótico, pH_{monop} , se puede observar que no hay diferencias significativas con la primera solución ya que el sistema pertenece a la región S-D, sin embargo, hay diferencias significativas en las otras dos soluciones y las diferencias aumentan conforme la concentración inicial del ácido es menor, como era de esperarse. Esto indica que el modelo es satisfactorio ya que estas desviaciones se deben a la metodología del cálculo y no a desviaciones experimentales.

CAPÍTULO 4

Rasgos Generales De La Teoría De Un Sistema Poliprótico Utilizando El Modelo De Pertrubaciones Aditivas.

En este capítulo se exponen los rasgos fundamentales del modelo de Perturbaciones Aditivas que permiten generalizar las ideas planteadas en los capítulos 2 y 3 para esbozar en primer lugar, el estudio de un sistema triprótico y, en segundo lugar establecer los fundamentos que permiten estructurar una teoría general de estudio del sistema poliprótico.

4.1. Introducción

En el capítulo 2 de este trabajo se aplicó la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas en el estudio de la solución acuosa de un ácido monoprótico. Los resultados ahí obtenidos se compararon con los obtenidos al utilizar los enfoques del: "modelo del Balance", del trabajo de Narasaki y del trabajo de Gordus. La comparación muestra que el modelo de Perturbaciones llega a los mismos resultados obtenidos en estos enfoques y en algunos casos aporta algunos resultados originales. Esto permite de alguna forma mostrar la validez de la metodología propuesta.

En el capítulo 3 se aplicó la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas en el estudio de la solución acuosa de un ácido diprótico. La gran mayoría de los resultados allí obtenidos son originales debido a que el análisis exhaustivo de este sistema no se encuentra reportado en la literatura química, excepto por algunos trabajos aislados que muestran resultados parciales, como el trabajo de Narasaki.

Una vez que se ha mostrado la validez del modelo, al comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura química, y que se ha aplicado a un sistema que no se había estudiado en

forma exhaustiva: sistema diprótico, lo que sigue es aplicar las ideas generales al estudio del sistema triprótico, sistema que permitirá, más adelante, generalizar las ideas para establecer los rasgos fundamentales de una teoría general de estudio del sistema poliprótico por medio del modelo de Perturbaciones Aditivas.

En este capítulo se aplican las ideas generales del modelo de Perturbaciones Aditivas, desarrolladas en los capítulos 2 y 3, en el estudio del sistema triprótico y se establecen los fundamentos de una teoría general de estudio del sistema poliprótico al utilizar este modelo. El capítulo se encuentra estructurado de tal forma que en la sección 4.2 se aborda el sistema triprótico y en la sección 4.3 los fundamentos de la teoría general.

4.2. Sistema Triprótico

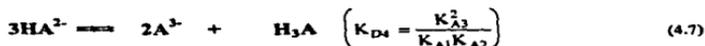
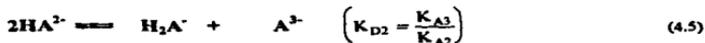
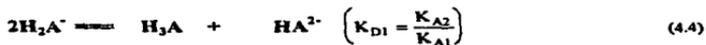
Antes de plantear el estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido triprótico a continuación se establecen algunas ideas generales que se utilizarán más adelante.

El ácido triprótico presenta tres procesos de disociación sucesivos representados por las siguientes ecuaciones químicas:



las especies H_2A^- y HA^{2-} son los anfólitos del sistema.

En el sistema monoprótico no hay anfólito, en el diprótico hay un anfólito y en el sistema triprótico hay dos anfólitos. A diferencia del sistema diprótico en donde sólo había un equilibrio de dismutación, en este caso no hay dos posibles equilibrios de dismutación sino cuatro (Rojas, Ramírez, González e Ibañez, 1995). Los posibles equilibrios de dismutación que se pueden plantear son:



En donde K_D representa la constante de equilibrio del proceso de dismutación. Las ecuaciones químicas 4.4 y 4.5 representan ecuaciones de dismutación de estequiometría dos : uno, uno (2:1, 1). La ecuación de dismutación 4.6 se presenta cuando la especie HA^{2-} es inestable y la ecuación 4.7 cuando la especie H_2A^- es inestable. Estas ecuaciones (4.6, 4.7) presentan una estequiometría tres: dos, uno (3: 2,1).

El parámetro de estabilidad intrínseca de los anfólitos cuando se consideran las ecuaciones (4.4) y (4.5) se puede expresar en términos de las diferencias de los $\text{p}K_A$ s.

Para la ecuación química 4.4:

$$-\text{Log}K_{D1} = -\text{Log} \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1} = \Delta\text{p}K_{A(2/1)}$$

Para la ecuación química 4.5:

$$-\text{Log}K_{D2} = -\text{Log} \frac{K_{A3}}{K_{A2}} = \text{p}K_{A3} - \text{p}K_{A2} = \Delta\text{p}K_{A(3/2)}$$

Mientras que el parámetro de estabilidad intrínseca de los anfólitos cuando se consideran las ecuaciones químicas 4.6 y 4.7 se pueden expresar como:

Para la ecuación química 4.6:

$$pK_{D3} = (pK_{A2} + pK_{A3}) - 2pK_{A1}$$

Para la ecuación química 4.7:

$$pK_{D4} = 2pK_{A3} - (pK_{A1} + pK_{A2})$$

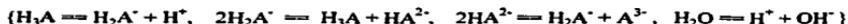
4.2.1 Estado de Equilibrio General de la Solución Acuosa del Ácido Triprótico

El estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 mol dm^{-3} se puede expresar al utilizar las ideas desarrolladas en las secciones 2.5.2 y 3.3.3, y al plantear la siguiente trayectoria.

Se considera un conjunto de cuatro ecuaciones químicas linealmente independientes. La ecuación principal corresponde a la de la primera disociación del ácido (ecuación 4.1). De este proceso se forman las especies H_2A^- y H^+ , así que hay que considerar la perturbación de la ecuación de dismutación (4.4) del anfolito H_2A^- sobre el equilibrio principal. Debido a que del proceso de dismutación aparece la especie HA^{2-} es necesario considerar también la perturbación provocada por la ecuación de dismutación (4.5) sobre la ecuación 4.4 (que a su vez perturba a la ecuación principal), finalmente, sobre la cantidad de iones hidrógeno que provienen de la primera disociación hay que sumar la que proviene de la autoprotólisis del agua.

De lo anterior se puede observar que uno de los posibles conjuntos de cuatro ecuaciones químicas linealmente independientes que permiten describir completamente el comportamiento químico del sistema es: la primera disociación (ecuación 4.1), los dos equilibrios de dismutación de estequiometría 2:1, 1 (ecuaciones 4.4 y 4.5 respectivamente) y la autoprotólisis del agua.

Al comparar el conjunto de ecuaciones químicas linealmente independientes del sistema diprótico con el del sistema triprótico se observa que se ha incorporado una ecuación química adicional (y respecto al sistema monoprótico dos ecuaciones químicas adicionales). La ecuación química adicional corresponde a la dismutación del segundo anfolito (ecuación 4.5).



El estado de equilibrio general para el sistema triprótico al utilizar el conjunto de cuatro ecuaciones químicas se muestra en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 .

H_3A	$-$	H_2A^-	$+$	H^+	H_2A^-	$-$	HA^{2-}	$+$	H_3A	
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$		$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$		$C_0(\alpha+\sigma)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$		$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$		$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	
		$2HA^{2-}$	\rightleftharpoons	H_2A^-	$+$	A^{3-}	H_2O	\rightleftharpoons	H^+	$+ OH^-$
		$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$		$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$		$\gamma_2 C_0$	1		$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Al observar en detalle las expresiones de las concentraciones de equilibrio de las especies en la tabla 4.2.1 se pueden establecer ocho casos límite, los cuales se analizan en la siguiente sección.

4.2.2 Casos Límite Del Sistema Triprótico

Si se observan en detalle las expresiones de las concentraciones de equilibrio de las especies en la tabla 4.2.1 se pueden establecer ocho casos límite. Dos casos límites se pueden obtener al analizar la concentración de los iones hidrógeno (comparación relativa entre α y σ). Otros dos casos límites se obtienen al analizar la concentración de la especie HA^{2-} (comparación relativa entre γ_1 y $2\gamma_2$). El tercer par de casos límite se obtienen al analizar la concentración de la especie H_2A^- (comparación

relativa entre $2\gamma_1, \gamma_2$ y α). Finalmente, el cuarto y último par de casos límite se obtiene al analizar la expresión de la concentración de la especie H_3A (comparación relativa entre $\alpha - \gamma_1$ y 1).

• **Casos Límite Relacionados A La Perturbación De La Autoprotólisis Del Agua Sobre La Ecuación Química Principal**

De la expresión de la concentración de iones hidrógeno de la tabla 4.2.1:

$$[H^+] = (\alpha + \sigma)C_0$$

y al comparar relativamente las magnitudes del grado de disociación y del grado de autoprotólisis se observa que:

- Si $\sigma \ll \alpha$ entonces la perturbación de la autoprotólisis del agua es casi nula y el comportamiento químico del sistema se puede describir aproximadamente por las tres ecuaciones químicas siguientes:



- Si $\alpha \ll \sigma$ entonces la perturbación de la autoprotólisis del agua es casi total y la descripción del comportamiento químico se puede aproximar por una ecuación química: la de la autoprotólisis del agua.



ya que la concentración de iones hidrógeno es,

$$[H^+] \approx \sigma C_0 = \sqrt{K_w}$$

El estado de equilibrio aproximado para estos dos casos límite se encuentran en las tablas 4.2.2. y 4.2.3 respectivamente.

Tabla 4.2.2 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando la perturbación de la autoprotólisis sobre el equilibrio principal es casi nula: $\sigma \ll \alpha$.

$H_3A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_3A$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$		
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$\approx \alpha C_0$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$\approx \alpha C_0$	αC_0

Al incorporar esta aproximación sobre el estado de equilibrio general es posible describir el comportamiento químico del sistema con las tres primeras ecuaciones químicas:



Un sistema que está descrito por la ecuación de la disociación y los las dos ecuaciones de dismutación sin considerar el efecto del solvente se denomina Sistema Tridonador.

Table 4.2.3 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprotico de concentración inicial C_0 cuando la perturbación de la autoprotólisis sobre el equilibrio principal es casi total: $\alpha \ll \sigma$

$H_3A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H^+$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$		
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$\approx \sigma C_0$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$\approx \sigma C_0$	σC_0

Como se puede observar en la ecuación química de la autoprotólisis del agua se puede establecer la relación:

$$[H^+] = [OH^-]$$

por lo que se puede concluir que la descripción química del sistema se puede efectuar en forma aproximada utilizando sólo la ecuación de autoprotólisis del agua.



o por las tres ecuaciones químicas (disociación y las dos de dismutación) en donde la concentración de iones hidrógeno está impuesta por la autoprotólisis del agua

• **Casos Límite Relacionados A La Perturbación De La Dismutación Del Anfolito HA²⁻ Sobre La Ecuación Química Principal**

De la expresión de la concentración del anfolito HA²⁻ de la tabla 4.2.1:

$$[\text{HA}^{2-}] = (\gamma_1 - 2\gamma_2)C_0$$

y al comparar relativamente las magnitudes de γ_1 y $2\gamma_2$ se observa que:

- Si $2\gamma_2 \ll \gamma_1$, entonces la perturbación del segundo equilibrio de dismutación es casi nula por lo que la descripción química del sistema se puede aproximar por las siguientes ecuaciones químicas:



Este conjunto de tres ecuaciones químicas es matemáticamente idéntico al que se utilizó para la descripción el sistema diprótico, así que, cuando la perturbación del anfolito HA²⁻ es casi nula el sistema triprótico equivale aproximadamente al sistema diprótico. El estado de equilibrio para este caso límite se encuentra en la tabla 4.2.4.

- Si $2\gamma_2 \approx \gamma_1$, entonces la perturbación del segundo equilibrio de dismutación es casi total, la concentración de HA²⁻ es casi cero esto significa que este anfolito es inestable y como se muestra en la tabla 4.2.5 el comportamiento químico de sistema se puede aproximar por las ecuaciones químicas.



Tabla 4.2.4 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando la perturbación del segundo equilibrio de dismutación es casi nula: $2\gamma_2 \ll \gamma_1$

$H_2A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_2A$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$		
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$\approx C_0(\alpha-2\gamma_1)$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$\approx C_0(\alpha-2\gamma_1)$	$\approx \gamma_1 C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$\approx \gamma_1 C_0$	$\approx C_0(\alpha-2\gamma_1)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Si se observan las expresiones de las concentraciones de las especies: H_2A , H_2A^- , HA^{2-} y H^+ el estado de equilibrio se puede plantear en forma aproximada por las tres ecuaciones químicas,

$H_2A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_2A$			$H_2O = H^+ + OH^-$		
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$\approx C_0(\alpha-2\gamma_1)$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$\approx C_0(\alpha-2\gamma_1)$	$\approx \gamma_1 C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

en donde $\gamma = \gamma_1$. Nótese que las expresiones matemáticas de las concentraciones en esta última tabla son iguales a las del sistema diprótico (tabla 3.3.1).

Tabla 4.2.5 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando la perturbación del segundo equilibrio de dismutación es casi total: $2\gamma_2 \approx \gamma_1$

$H_3A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_3A$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$		
$C_0(1-\alpha+2\gamma_2)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma_2)$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma_2)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(1-\alpha+2\gamma_2)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Si se observan las expresiones de las concentraciones de las especies: H_3A , H_2A^- , A^{3-} y H^+ el estado de equilibrio se puede plantear en forma aproximada por las tres ecuaciones químicas,

$H_3A = H_2A^- + H^+$			$3H_2A^- = 2H_3A + A^{3-}$			$H_2O = H^+ + OH^-$		
$C_0(1-\alpha+2\gamma)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma)$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma)$	$C_0(1-\alpha+2\gamma)$	$\approx \gamma C_0$	1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

en donde en este caso $\gamma = \gamma_2$. Nótese que la segunda ecuación química corresponde a la dismutación del anfolito H_2A^- cuando la especie HA^{2-} es inestable (ecuación 4.6)

• **Casos Límite Relacionados A La Perturbación De La Dismutación Del Anfolito HA²⁻ y del Anfolito H₂A⁻ Sobre La Ecuación Química Principal**

De la expresión de la concentración del anfolito H₂A⁻ de la tabla 4.2.1:

$$[H_2A^-] = (\alpha - 2\gamma_1 + \gamma_2)C_0$$

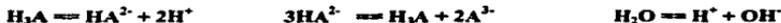
y al comparar relativamente las magnitudes de $2\gamma_1 - \gamma_2$ y α se observa que:

- Si $(2\gamma_1 - \gamma_2) \ll \alpha$ entonces la descripción química del sistema se puede efectuar en forma aproximada, como se muestra en la tabla 4.2.6, por las dos ecuaciones químicas,



Este conjunto de ecuaciones es matemáticamente idéntico al del sistema monoprótico, así que cuando el anfolito es estable, que en este caso quiere decir que $(2\gamma_1 - \gamma_2) \ll \alpha$, entonces el sistema triprótico equivale aproximadamente al sistema monoprótico

- Si $(2\gamma_1 - \gamma_2) \approx \alpha$ la concentración de la especie H₂A⁻ es casi cero (este anfolito es inestable) por lo que la descripción química del sistema se puede efectuar en forma aproximada, como se muestra en la tabla 4.2.7, por el siguiente conjunto de tres ecuaciones químicas:



Es importante señalar que en este par de casos límite la comparación que se realiza no es entre dos variable, como en los casos límite anteriores, sino entre la combinación aditiva de dos variables con una tercera (γ_1 y γ_2 frente a α).

Tabla 4.2.6 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando la perturbación de los equilibrios de dismutación es casi nula: $(2\gamma_1 - \gamma_2) \ll \alpha$

$H_2A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+$			$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$			$2HA^{2-} \rightleftharpoons H_2A^- + A^{3-}$		
$\approx C_0(1-\alpha)$	$\approx \alpha C_0$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$\approx \alpha C_0$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$\approx C_0(1-\alpha)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$\approx \alpha C_0$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$		
1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Si se observan las expresiones de las concentraciones de las especies: H_2A , H_2A^- y H^+ el estado de equilibrio se puede plantear en forma aproximada por las dos ecuaciones químicas,

$H_2A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+$			$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$		
$\approx C_0(1-\alpha)$	$\approx \alpha C_0$	$C_0(\alpha+\sigma)$	1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Nólese que las expresiones matemáticas de la concentraciones en esta última tabla son iguales a las del sistema monoprotico (tabla 2.4.1).

Tabla 4.2.7 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 , cuando $(2\gamma_1 - \gamma_2) \approx \alpha$, es decir, cuando la especie H_2A^- es inestable.

$H_2A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+$			$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$		
$C_0(1-\alpha/2+\gamma_2/2)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(\alpha+\sigma)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(\alpha/2-3\gamma_2/2)$	$C_0(1-\alpha/2+\gamma_2/2)$
$2HA^{2-} \rightleftharpoons H_2A^{2-} + A^{3-}$			$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$		
$C_0(\alpha/2-3\gamma_2/2)$	$C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$	1	$C_0(\alpha+\sigma)$	σC_0

Si se observan las expresiones de las concentraciones de las especies: H_2A , HA^{2-} , A^{3-} y H^+ el estado de equilibrio se puede plantear en forma aproximada por las tres ecuaciones químicas,

$H_2A \rightleftharpoons HA^{2-} + 2H^+$			$3HA^{2-} \rightleftharpoons 2A^{3-} + H_2A$			$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$		
$C_0(1-\alpha+\gamma)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma)$	$C_0(2\alpha+\sigma)$	$\approx C_0(\alpha-3\gamma)$	$2\gamma C_0$	$C_0(1-\alpha+\gamma)$	1	$C_0(2\alpha+\sigma)$	σC_0

en donde en este caso $\alpha' = \frac{\alpha}{2}$ y $\gamma' = \frac{\gamma_2}{2}$. Nótese que la segunda ecuación química corresponde a la dismutación del aniónito HA^{2-} cuando la especie H_2A^- es inestable (ecuación 4.7).

• **Casos Límite Relacionados A La Estabilidad del Ácido**

De la expresión de la concentración del ácido triprótico H_3A de la tabla 4.2.1:

$$[H_3A] = (1 - \alpha + \gamma_1)C_0$$

y al comparar relativamente las magnitudes de $\alpha - \gamma_1$, y 1 se observa que:

- Si $(\alpha - \gamma_1) \ll 1$ el ácido se considera estable
- Si $(\alpha - \gamma_1) \approx 1$ el ácido se considera inestable

El estado de equilibrio aproximado para estos dos casos límite se encuentran en la tablas 4.2.8 y 4.2.9, respectivamente

4.2.2 Comentarios Acerca De La Gráfica De Importancia Relativa De Ecuaciones Químicas Y Estabilidad (GIREQE) Del Sistema Triprótico Y Del Número De Regiones En Las Que Se Encuentra Dividida

La Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) del sistema triprótico se podría construir al incorporar el grado de aproximación, e, sobre los casos límite y al encontrar las relaciones "frontera" entre las variables:

$$-\text{Log}(K_w/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A(2/1)}, \text{ y } \Delta pK_{A(3/2)}$$

Tabla 4.2.8 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando el ácido se considera estable: $(\alpha - \gamma_1) \ll 1$

$H_3A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_3A$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$		
$\approx C_0$	$C_0(\alpha - 2\gamma_1 + \gamma_2)$	$C_0(\alpha + \sigma)$	$C_0(\alpha - 2\gamma_1 + \gamma_2)$	$C_0(\gamma_1 - 2\gamma_2)$	$\approx C_0$	$C_0(\gamma_1 - 2\gamma_2)$	$C_0(\alpha - 2\gamma_1 + \gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$C_0(\alpha + \sigma)$	σC_0

Tabla 4.2.9 Concentraciones de Equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de un ácido triprótico de concentración inicial C_0 cuando el ácido se considera inestable: $(\alpha - \gamma_1) \approx 1$, o $\alpha \approx 1 + \gamma_1$.

$H_2A = H_2A^- + H^+$			$H_2A^- = HA^{2-} + H_2A$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{2-}$		
$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(1-\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(1+\gamma_1+\alpha)$	$C_0(1-\gamma_1+\gamma_2)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$C_0(1-\alpha+\gamma_1)$	$C_0(\gamma_1-2\gamma_2)$	$\approx C_0(1-\gamma_1+\gamma_2)$	$\gamma_2 C_0$

$H_2O = H^+ + OH^-$		
1	$C_0(1+\gamma_1+\alpha)$	αC_0

Si se observan las expresiones de las concentraciones de las especies: H_2A^- , HA^{2-} , A^{2-} y H^+ el estado de equilibrio se puede plantear en forma aproximada por las tres ecuaciones químicas,

$H_2A^- = HA^{2-} + H^+$			$2HA^{2-} = H_2A^- + A^{2-}$			$H_2O = H^+ + OH^-$		
$C_0(1-\alpha'+\gamma')$	$\approx C_0(\alpha'-2\gamma')$	$C_0(1+\alpha'+\alpha)$	$\approx C_0(\alpha'-2\gamma')$	$C_0(1-\alpha'+\gamma')$	γC_0	1	$C_0(1+\alpha'+\alpha)$	αC_0

en donde $\alpha' = \gamma_1$ y $\gamma' = \gamma_2$. Nótese que la especie H_2A^- perdió su propiedad básica y en este caso no se comporta como un anfótero sino como un ácido.

La gráfica tendría su representación en el espacio tetradimensional generado por estas variables, lo cual dificulta su "visualización". Sin embargo, es posible establecer las proyecciones bidimensionales de esta gráfica al mantener fijos los valores numéricos de cualquier par de los parámetros involucrados.

Se puede mostrar que el número de regiones en las que se divide la GIREQE del sistema triprótico en el espacio tetradimensional,

$$\left[-\text{Log}(K_W/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A(2/1)}, \Delta pK_{A(3/2)} \right]$$

es de 81.

En el caso del sistema monoprótico se encontraron 9 regiones, en el del diprótico 27 regiones y en el caso del sistema triprótico 81 regiones.

Parece ser que el número máximo de regiones en las que se encuentra dividida la GIREQE de estos sistemas se puede obtener a partir de la siguiente relación

$$3^j \quad (4.8)$$

en donde el número 3 se encuentra relacionado a los tipos de estabilidad que puede presentar el ácido: estable, semiestable e inestable y j está relacionado al número de ecuaciones linealmente independientes que describen de manera exacta el comportamiento químico del sistema.

El sistema monoprótico se describe por dos ecuaciones químicas linealmente independientes por lo que el número de regiones en las que se divide la GIREQE en el plano

$$\left[-\text{Log}(K_W/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0) \right] \text{ es,}$$

$$3^2 = 9$$

En el caso del sistema diprótico el comportamiento químico del sistema se describe por medio de tres ecuaciones químicas linealmente independientes, así que el número de regiones en las que se encuentra dividida la GIREQE en el espacio (tridimensional) $\left[-\text{Log}(K_W/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A(2/1)}\right]$ es,

$$3^3 = 27$$

Siguiendo el mismo tipo de razonamiento, en el caso del sistema triprótico el comportamiento químico del sistema se describe por medio de cuatro ecuaciones químicas linealmente independientes, así que el número de regiones en las que se encuentra dividida la GIREQE en el espacio (tetradimensional) $\left[-\text{Log}(K_W/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A(2/1)}, \Delta pK_{A(3/2)}\right]$ es,

$$3^4 = 81$$

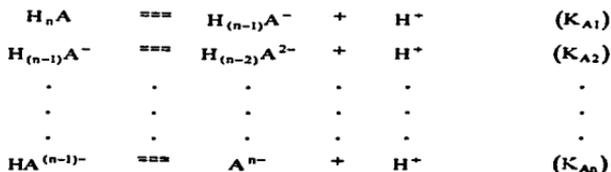
Con base en los resultados desarrollados en el análisis de los sistemas monoprótico, diprótico y triprótico, en la siguiente sección se establecen los fundamentos generales que deben considerarse para establecer una teoría general de estudio del sistema poliprótico utilizando la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas.

4.3. Sistema Poliprótico

En esta sección se establecen los rasgos generales que deben tomarse en cuenta para desarrollar una teoría general de estudio del sistema poliprótico al utilizar el modelo de Perturbaciones Aditivas.

4.3.1 Introducción

En la sección 2.2 se mencionó que un ácido poliprótico se representa según la fórmula, H_nA , en donde n representa el número máximo de iones hidrógeno que es capaz de donar el ácido (por lo que n es un número entero). Según esto, existen n equilibrios sucesivos de disociación del ácido que se representan de la siguiente manera:



Se puede escribir en forma compacta el conjunto de estas ecuaciones químicas de la forma siguiente:



en donde i es un número entero y puede tomar los valores: $0 \leq i \leq n-1$

Cuando n es igual a 1 (sistema monoprotico), entonces i toma un sólo valor: cero, por lo tanto, hay un sólo equilibrio de disociación que corresponde a,



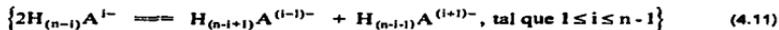
en cambio si n es igual a 3 (sistema triprotico), entonces i toma los valores: 0, 1 y 2, por lo tanto, hay un conjunto de tres ecuaciones químicas de disociación que corresponde al conjunto de ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3.

Del conjunto de ecuaciones de disociación (relación 4.9) se puede observar que pueden existir en el sistema $n-1$ anfolitos que son: $H_{(n-1)}A^-, \dots, HA^{(n-1)-}$. En forma compacta el conjunto de anfolitos del sistema poliprótico se puede representar como,

$$\{H_{(n-1)}A^{i-}, \text{ tal que } 1 \leq i \leq n-1\} \quad (4.10)$$

Si n es igual a 1 se puede observar, de la relación 4.10, que el valor de i no está determinado ya que el valor más pequeño que puede tomar es 1, esto significa que en el sistema monoprótico no existe anfolito alguno. Si n es igual a 2 el valor de i es único e igual a 1 lo que significa que en el sistema diprótico hay un sólo anfolito: HA^- . Si n es igual a 3, i toma dos valores, 1 y 2, así en el sistema triprótico hay dos anfolitos: H_2A^- y HA^{2-} . Y así sucesivamente.

Al considerar que todos los anfolitos existen, esto es, que no hay ninguno de ellos que sea inestable se pueden plantear como ecuaciones de dismutación, de estos anfolitos, las relativas a las de estequiometría dos: uno, uno (2:1, 1). El conjunto de las $n-1$ ecuaciones de dismutación de los distintos anfolitos, representados por la relación 4.10, en forma compacta es el siguiente,



El conjunto de las constantes de equilibrio asociadas a cada una de las ecuaciones de dismutación (representadas por la relación 4.11) así como el logaritmo negativo de estas constantes se representan en las relaciones 4.12 y 4.13.

$$\left\{ K_{DM(i)} = \frac{K_{A(i+1)}}{K_{A(i)}}, \text{ tal que } 1 \leq i \leq n-1 \right\} \quad (4.12)$$

$$\{-\text{Log}(K_{DM(i)}) = \Delta pK_{A(i+1)/(i)} = pK_{A(i+1)} - pK_{A(i)}, \text{ tal que } 1 \leq i \leq n-1\} \quad (4.13)$$

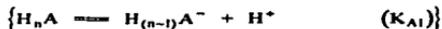
En la solución acuosa del ácido poliprótico hay $n+4$ especies en solución y si se acepta que la concentración del agua es casi igual a la inicial (y por lo tanto conocida) entonces hay $n+3$ especies cuya concentración es desconocida. Al aplicar la ecuación de balance del componente A, la ecuación de electroneutralidad de la solución, las constantes de equilibrio sucesivas de disociación del ácido y la constante de equilibrio de la autoprotólisis del agua, la concentración de los iones hidrógeno al equilibrio se puede determinar a partir de la ecuación 2.2.1 que es una ecuación de grado $n+2$ (en la concentración de iones hidrógeno).

4.3.2. Estado De Equilibrio General Del Sistema Poliprótico

Al analizar el sistema triprótico con el modelo de Perturbaciones Aditivas se concluyó que siempre hay dos ecuaciones químicas fijas en el conjunto completo de ecuaciones linealmente independientes. Una de ellas es la primera disociación del ácido, que es la ecuación química principal y la otra es la autoprotólisis del agua. Para completar el conjunto de ecuaciones químicas linealmente independientes se incorporaron las ecuaciones de dismutación (de estequiometría 2:1, 1) de los anfolitos del sistema triprótico y así se generó un conjunto completo de ecuaciones químicas linealmente independientes (cuatro) que permitió la descripción exacta del comportamiento químico del sistema triprótico.

Es posible establecer una metodología que permita conocer el conjunto de ecuaciones químicas linealmente independientes que describen el comportamiento químico del sistema poliprótico. Esta metodología es el siguiente.

- Al conocer el valor de n se establece como ecuación química principal la primera disociación del ácido, ecuación que se obtiene de la relación 4.9 y al sustituir el valor de i igual a cero,



- Se incorpora la ecuación relativa a la autoprotólisis del agua.
- Con la relación 4.10 se determina el número de, y, los anfolitos presentes en el sistema poliprótico. El número anfolitos es $n-1$.
- En seguida se incorporan, en el conjunto de las dos ecuaciones químicas anteriores, las ecuaciones relativas a las dismutaciones de estequiometría 2:1,1 de los anfolitos, las cuales se obtienen al utilizar la relación 4.11 y al sustituir los valores de i el cual es un número entero y toma los valores: $1 \leq i \leq n-1$

El conjunto de $n+1$ ecuaciones químicas linealmente independientes que describe el comportamiento químico de la disolución acuosa de un ácido poliprótico al seguir la metodología descrita en el párrafo anterior es el siguiente



en donde i es un número entero y puede tomar los valores: $1 \leq i \leq n-1$

Con este procedimiento se obtienen dos cosas. Por una parte el número de ecuaciones químicas linealmente independientes que describen de manera completa el comportamiento químico del sistema y que es igual a $n+1$. Y por otra parte un conjunto posible de estas ecuaciones.

Una vez que se tiene el conjunto de $n+1$ ecuaciones químicas linealmente independientes que describen el sistema lo siguiente es establecer el estado de equilibrio en términos de C_0 , α , σ , γ_1 , $\gamma_2, \dots, \gamma_{(n-1)}$; en donde $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{(n-1)}$ tienen que ver con el grado de dismutación de los anfolitos $H_{(n-1)}A^-, \dots, HA^{(n-1)-}$ respectivamente.

La concentraciones de las diferentes especies químicas que participan en el estado de equilibrio se pueden expresar de la siguiente manera:

$$[H_n A] = \begin{cases} C_0(1-\alpha) & \text{si } n = 1 \\ C_0(1-\alpha+\gamma_1) & \text{si } n \geq 2 \end{cases} \quad (4.14)$$

$$[H_{n-1} A^-] = \begin{cases} C_0(\alpha-2\gamma_1) & \text{si } n = 2 \\ C_0(\alpha-2\gamma_1+\gamma_2) & \text{si } n \geq 3 \end{cases} \quad (4.15)$$

$$[H_{n-1} A'^-] = C_0(\gamma_{i-1} - 2\gamma_i + \gamma_{i+1}) \quad \text{si } n \geq 4 \text{ y } 2 \leq i \leq n-2 \quad (4.16)$$

$$[HA^{(n-1)-}] = C_0(\gamma_i - 2\gamma_{i-1}) \quad \text{si } n \geq 3 \text{ y } i = n-2 \quad (4.17)$$

$$[A^{n-}] = \begin{cases} \alpha C_0 & \text{si } n = 1 \\ \gamma_i C_0 & \text{si } n \geq 2 \text{ y } i = n-1 \end{cases} \quad (4.18)$$

$$[H^*] = (\alpha + \sigma) C_0 \quad \text{si } n \geq 1 \quad (4.19)$$

El análisis de las expresiones 4.14 a 4.19 permite identificar los casos límite del sistema poliprótico

4.3.3 Comentarios Sobre Los Casos Límite Del Sistema Poliprótico

Al efectuar un análisis en detalle de las expresiones de las concentraciones de las especies involucradas en el estado de equilibrio del sistema poliprótico (relaciones 4.14 a 4.19) es posible identificar los casos límite por pares.

Si las expresiones están formadas por la combinación aditiva de dos términos entonces la comparación relativa de las magnitudes de estos dos términos permite definir el par de casos límite asociados a esta perturbación. Por ejemplo, la comparación relativa entre el grado de disociación y el de autoprotólisis

$$\sigma \ll \alpha \text{ y } \alpha \ll \sigma$$

permite identificar la perturbación de la ecuación de la autoprotólisis sobre la de la disociación.

En el caso de que las expresiones correspondan a la combinación aditiva de tres términos entonces la comparación de las magnitudes se efectúa entre la combinación de dos de las variables con la tercera. Por ejemplo, la comparación relativa entre,

$$2\gamma_1 - \gamma_2 \ll \alpha \text{ y } 2\gamma_1 - \gamma_2 \approx \alpha$$

definen el par de casos límite que tienen que ver con el hecho de que el anfolito $[H_{n-1}A^-]$ sea estable o inestable, respectivamente.

Es importante señalar que la comparación relativa de las variables mencionadas define siempre que la perturbación sea casi nula o casi total, es por esto que los casos límite se presentan por pares, el número de casos límites por pares sigue la relación:

$$n + 1 \tag{4.20}$$

y el número total de casos límite la relación,

$$2(n + 1) \tag{4.21}$$

en donde n es el número máximo de iones hidrógeno que puede intercambiar el ácido poliprótico.

4.3.2 Comentarios Acerca De La Gráfica De Importancia Relativa De Ecuaciones Químicas Y Estabilidad (GIREQE) Del Sistema Poliprótico Y Del Número De Regiones En Las Que Se Encuentra Dividida

Como ya se mencionó en la sección 4.2.2, la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) del sistema poliprótico se podría construir al incorporar el grado de aproximación, ϵ , sobre los casos límite y al encontrar las relaciones "frontera" entre las $n+1$ variables siguientes:

$$-\text{Log}(K_w/C_0^2), -\text{Log}(K_{A1}/C_0), \Delta pK_{A(2/1)}, \dots, \Delta pK_{A(n/n-1)}$$

y al graficar estas relaciones frontera en el espacio $n+1$ dimensional generado por estas variables

La GIREQE del sistema poliprótico tendría su representación en el espacio $n+1$ dimensional, por lo cual si $n=3$, es imposible su "visualización". Sin embargo, es posible establecer las proyecciones bidimensionales de esta gráfica al mantener fijos los valores numéricos de los otros parámetros involucrados.

Parece ser que el número de regiones en las que se encuentra dividida la GIREQE del sistema poliprótico sigue la relación 4.8, como se menciona en la sección 4.2.2. Esta relación en términos de n se transforma en:

$$3^{n+1} \tag{4.22}$$

CONCLUSIONES

- Después de hacer el análisis de la solución de un ácido monoprótico bajo cuatro tipos de metodologías: la del Balance-Electroneutralidad-Constantes de equilibrio, la de Narasaki, la de Gordus y la del Modelo de Perturbaciones Aditivas (MPA), se pueden establecer las siguientes conclusiones
- En el caso del modelo del Balance-Electroneutralidad-Constantes de equilibrio, es decir, la metodología que permite plantear el conjunto de ecuaciones (de conservación de materia, de carga y, las constantes de equilibrio) necesarias para calcular la composición química del sistema, se mostró que el método práctico de solución para calcular la concentración de iones hidrógeno es iterativo, ya que la ecuación resultante es de tercer grado en $[H^+]$. En general, para obtener la solución de la ecuación cúbica es necesario hacer uso de algún algoritmo que permita converger a la solución, para ello, se utiliza una computadora (o calculadora programable) que requiere un tiempo para hallar la solución. El tiempo es mayor en la medida que se requiera mayor precisión en la solución. El conjunto de soluciones (en forma logarítmica) se muestra en la figura 2.3.1.
- Sin embargo, de la figura 2.3.1 se observa que existen regiones en donde el comportamiento del pH es lineal respecto a pC_0 , pK_A o ambas, lo cual sugiere que es posible aplicar soluciones aproximadas de la ecuación cúbica. Para encontrar, las ecuaciones aproximadas en $[H^+]$, se incorporan aproximaciones sobre las ecuaciones algebraicas de la conservación de materia y carga. Para encontrar el dominio de aplicabilidad, pC_0 - pK_A , de estas ecuaciones se detallaron las metodologías de Narasaki y Gordus; Narasaki incorpora un grado de aproximación del cálculo aproximado de $[H^+]$ con respecto al cálculo exacto, mientras que Gordus incorpora cuatro suposiciones, dos tienen que ver con la posibilidad de descartar el

equilibrio del agua o que el pH lo imponga el agua, y las otras dos se relacionan con el grado de disociación del ácido.

- En la metodología de Narasaki hay un especial interés en encontrar sólo las ecuaciones aproximadas de segundo grado de la ecuación cúbica en $[H^+]$. Lo que conduce a encontrar cuatro regiones en el plano pC_0 - pK_A en donde es posible aplicar las soluciones de estas ecuaciones cuadráticas. Las raíces de las ecuaciones cuadráticas son analíticas, y por tanto, el tiempo para obtener cualquiera de estas soluciones es menor que el necesario para obtener las soluciones de la ecuación cúbica (método iterativo). El enfoque del problema queda entonces de la siguiente manera: Para calcular $[H^+]$ es necesario resolver una ecuación cúbica, sin embargo, este universo de soluciones se puede dividir en 5 regiones al aceptar un cierto grado de aproximación en el cálculo. En cuatro de estas regiones es posible hallar la solución en forma directa al resolver una ecuación cuadrática y sólo en una porción menor a la original, la quinta región, es necesario aplicar el método iterativo. La limitación que presenta esta metodología es haber dividido el conjunto de soluciones en 5 regiones (esto es consecuencia de considerar solo las ecuaciones de segundo grado) cuando en realidad puede dividirse en 7 regiones como lo muestra Gordus, además, la metodología se orienta más al aspecto algebraico que al químico.
- En la metodología de Gordus y la del MPA son similares y tienen varios puntos en común. Ambas metodologías utilizan dos ecuaciones químicas (la de disociación y la de autoprotólisis) para plantear el estado de equilibrio del sistema aunque con una trayectoria diferente, mientras que en la metodología de Gordus considera como estado inicial una solución del ácido no disociado en agua autoprotolizada, en el MPA se considera el ácido no disociado en agua no autoprotolizada.
- En la metodología de Gordus las concentraciones de equilibrio están en términos de las concentraciones a y w sin mencionar exactamente su significado aunque a es la concentración disociada del ácido. Por otra parte, estas concentraciones, en el modelo de Perturbaciones están en términos de variables adimensionales (el grado de disociación, α y el grado de autoprotólisis, σ) y de la concentración inicial; además, se muestra cómo están relacionadas las variables adimensionales (a perturbación nula) con los parámetros característicos K_A/C_0 y K_w/C_0^2 .

- De las suposiciones que plantea Gordus dos tienen que ver (al igual que en el modelo de perturbaciones aditivas) con la posibilidad de descartar el equilibrio del agua o que el pH lo imponga el agua, y las otras dos se relacionan con el grado de disociación del ácido. Sin embargo, aunque el porcentaje del grado de aproximación relacionado a la estabilidad es del 1%, el grado de aproximación relacionado a la importancia relativa de ecuaciones químicas no se define explícitamente.
- Si en el modelo de Perturbaciones se define un grado de aproximación general de 1% se obtiene (en la zona donde el ácido es fuerte) $C_0 \geq 10^{-6}$ para descartar el equilibrio del agua y $C_0 \leq 10^{-9}$ para que el agua imponga el pH; el primer valor coincide con el de Gordus pero el segundo no (Anexo 1). Sin embargo, Gordus en un trabajo posterior (1991) corrige esta situación, coincidiendo, ahora sí, ambos valores.
- Gordus menciona que existen nueve regiones en las que se puede dividir el plano pC_0 - pK_A (al igual que en el MPA (aunque en el plano $[-\text{Log}(K_A/C_0) / -\text{Log}(K_W/C_0^2)]$) pero como su interés es la aplicación de ecuaciones aproximadas para calcular $[H^+]$ el plano queda dividido en siete regiones. Al dividir el universo de soluciones en siete regiones esta metodología es más completa que la de Narasaki.
- En general, el comportamiento químico de un sistema está descrito por un cierto número de ecuaciones químicas linealmente independientes. La metodología del MPA se enfoca básicamente en localizar las regiones en donde es posible aproximar el comportamiento químico del sistema con un número de ecuaciones químicas menor que el número original al utilizar conceptos de estabilidad de una especie en solución e importancia relativa de ecuaciones químicas (en el límite el sistema químico podría representarse por una sola ecuación química), y por lo tanto, localizar las regiones en donde el cálculo se puede efectuar en forma analítica, esto es, realizarlo en una forma muy rápida y, localizar las regiones en donde es necesario aplicar métodos numéricos en el cálculo de la composición del sistema.
- En el MPA se generó la GIREQE del sistema monoprótico con nueve regiones porque el interés general es el cálculo de la composición química del sistema y no sólo el cálculo de $[H^+]$ (figura 2.5.3, página 57). Se desarrollaron ecuaciones que permiten calcular la composición en

cada región de la GIREQE del sistema monoprótico. Y se elaboraron libros de trabajo Excel (Microsoft, versión 5) para efectuar los cálculos aproximados y exactos de la composición del sistema.

- Se mostró la metodología del MPA se puede extender al cálculo de la composición de otros sistemas entre ellos: la solución acuosa de una monobase, la solución mezcla equimolar de una monobase con un ácido fuerte, la solución mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte, sistemas del esquema monoprótico en medios amortiguados y sistemas del esquema monoprótico disueltos en solventes anfipróticos (aparte del agua).
- Después de hacer el análisis de la solución de un ácido diprótico bajo tres tipos de metodologías: la del Balance-Electroneutralidad-Constantes de equilibrio, la de Narasaki y la del MPA se pueden establecer las siguientes conclusiones
 - En el caso del modelo del Balance-Electroneutralidad-Constantes de equilibrio se mostró que el método para calcular la concentración de iones hidrógeno es iterativo, ya que la ecuación resultante es de cuarto grado en $[H^+]$. La ecuación de cuarto grado en $[H^+]$ puede sustituirse por una ecuación de menor grado que éste para ciertos valores de ΔpK_A , pC_0 y pK_{A1} .
 - El comportamiento del ácido diprótico es casi igual a la del ácido monoprótico para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1} , cuando ΔpK_A es igual a 8.42, si se acepta una desviación del 1% (o 7.91, si se acepta una desviación del 3%. Anexo 3). Lo anterior permite afirmar que la influencia del anfólito (o del equilibrio de dismutación) es muy poco apreciable (para cualquier valor de pC_0 y pK_{A1}) cuando $\Delta pK_A \geq 8.42$ (o $\Delta pK_A \geq 7.91$), esta influencia es más significativa en la medida que el valor de ΔpK_A disminuye respecto a este valor.
 - La metodología de Narasaki es menos exhaustiva en el sistema diprótico ya que el número de regiones para este sistema es mucho mayor que las del sistema monoprótico (en la sección 3.3.5 se muestra que el sistema se puede dividir en 27 regiones).

- La metodología del MPA aplicado al sistema diprótico permite concluir lo siguiente. El comportamiento químico del sistema está completamente descrito por tres ecuaciones químicas. El conjunto de tres ecuaciones utilizado es la primera disociación del ácido, la dismutación y la autoprotólisis del agua. Se generaron 6 superficies frontera que muestran las regiones en donde es posible reducir el número de ecuaciones químicas que describen el comportamiento químico del sistema y se mostró que la GIREQE está dividida en 27 regiones (sección 3.3.5). Estas regiones se muestran en proyecciones bidimensionales de la GIREQE en el plano $[-\log(KA1/CO), \Delta pKA]$ para diferentes valores de C_0 (Anexo 7). Se desarrollaron ecuaciones que permiten calcular la composición en cada región de la GIREQE del sistema diprótico. Y se elaboraron libros de trabajo Excel (Microsoft, versión 5) para efectuar las cálculos aproximados y exactos de la composición del sistema.
- Lo anterior también permite concluir que se realizó un análisis exhaustivo del sistema diprótico obteniéndose una serie de resultados originales.
- Después de hacer las mediciones de pH de una serie de disoluciones de ácido oxálico, de tres diferentes concentraciones iniciales, se pueden establecer las siguientes conclusiones:
 - Como se puede observar de la tabla 3.4.4 (página 161) el valor teórico que se aleja menos del experimental sucede cuando la concentración inicial del ácido es 5×10^{-3} M. En las otras dos concentraciones el valor absoluto de la diferencia de los resultados es aproximadamente igual a 0.01 unidad de pH. Esta desviación y el orden de magnitud de la misma tiene que ver con el hecho de que los valores de los coeficientes de actividad no son individuales sino valores promedio, así como, con el hecho de que la fuerza iónica de las disoluciones amortiguadoras no son iguales entre sí ni son iguales con las disoluciones del ácido. En lo que respecta a la comparación de los valores de pH obtenidos con la metodología del Modelo de Perturbaciones Aditivas con los obtenidos al considerar que el ácido se comporta como un ácido monoprótico, pH_{monop} se puede observar que no hay diferencias significativas con la primera solución ya que el sistema pertenece a la región S-D, sin embargo, hay diferencias significativas en las otras dos soluciones y las diferencias aumentan conforme la concentración inicial del ácido es menor, como era de esperarse. Esto indica que el modelo es satisfactorio ya que estas desviaciones se deben a la metodología del cálculo y no a desviaciones experimentales.

- Finalmente, una vez que se ha mostrado la validez del MPA al comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura química y con las mediciones experimentales, se aplicó el MPA al planteamiento general del sistema triprótico, y con estos resultados, más los obtenidos en los análisis de los sistemas monoprotico y diprotico, se establecieron los rasgos fundamentales de una teoría general para analizar la disolución del ácido poliprotico de concentración inicial $C_0 \text{ mol dm}^{-3}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALBERTY, R. A. (1991) J. CHEM. EDUC., 68, No. 12, p 984 "Chemical Equations are Actually Matrix Equations"
- [2] BALZHISER, R. E; SAMUELS M. R. (1972) "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ.
- [3] BLAEDEL, W. J.; MELOCHE V. W. (1957) "Elementary Quantitative Analysis: Theory and Practice", Row Peterson and Company.
- [4] BRENEMAN, G. L. (1974) J. CHEM. EDUC., 51, No. 12, p 812-813 "A General Acid-Base Titration Curve Computer Program"
- [5] BURKE, J. D. (1978) J. CHEM. EDUC., 53, No. 2, p 79-80 "On Calculating [H+]"
- [6] BUTLER, J. N. (1964) "Solubility and pH Calculations", Addison-Wesley, Reading.
- [7] COBRANCHI D.P.; EYRING, E.M. (1991) J. CHEM EDUC, 68, No. 1, p 40-41 "Calculating Equilibrium Concentrations by the Continuation Method"
- [8] DE LEVIE, R. (1993) J. CHEM. EDUC., 70, No. 3, p 209-217 "Explicit Expressions of the General Form of the Titration Curve in Terms of Concentrations. Writing a single closed-form expression for the titration curve for a variety of titrations without using approximations or segmentation"
- [9] DUMON, A.; LICHANOT, A.; POQUET, E. (1993) J. CHEM. EDUC., 70, No 1, p 29-30 "From the Extent of Reaction ξ to the Reaction Advancement Ratio χ "

- [10] FELTY, W. L.; (1978) J. CHEM. EDUC., Vol 55, No. 9, 1978, P 576-577. "An Intuitive And General Approach To Acid-Base Equilibrium Calculations".
- [11] FRITZ, J.J.; (1953) J. CHEM. EDUC., 30, P 442
- [12] CHARLOT, G. (1980) "Curso de Química Analítica General", tomo I. Toray-Masson, España
- [13] GORDUS, A. A. (1987) "Química Analítica", Serie Schaum, Capítulo 5; McGraw Hill Latinoamericana: Bogotá Colombia,.
- [14] GORDUS, A. A. (1991) J. CHEM. EDUC., 68, No. 5, p 397-399 "Chemical Equilibrium Weak Acids and Bases"
- [15] GREENSPAN, D.; CASSULLI, V. (1988) "Numerical Analysis for Applied Mathematics, Science and Engineering", Addison-Wesley Publishing Company.
- [16] HARRIS, D. C. (1992) "Análisis Químico Cuantitativo", Grupo Editorial Iberoamericano. México.
- [17] HOUSE, J. E.; REITER, R. C. (1969) J. CHEM. EDUC., 45, No. 10, 1968, p 679-680. "Errors In Calculating Hydrogen Ion Concentration"
- [18] KING, W. D.; KESTER, D. R. (1990) J. CHEM. EDUC., 67, No. 11, p 932-933 "A General Approach for Calculating Polyprotic Acid Speciation and Buffer Capacity"
- [19] KIPP, J. E. (1994) J. CHEM. EDUC., 71, No. 2, p 119-121 "PHCALC: A Computer Program For Acid/base Equilibrium Calculations"
- [20] HALL, H. S.; KNIGHT, S. R. (1982) "Algebra Superior"; UTEHA. México

- [21] MACHADO, A. A. (1980) TALANTA, 27, p 1099-1101 "The Use Of Approximation Formulae In Calculations Of Acid-Base Equilibria"
- [22] MARTELL, A.E.; SMITH, R. M. (1976) "Critical Stability Constants"; Plenum: New York.
- [23] MEITES, L.; (1972) J. CHEM. EDUC., 49, No. 10, p 682-685 "Polybasic Weak Acids Indistinguishable from Monobasic by Titrimetry"
- [24] MEITES, L.; (1981) "An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics", 1st edition. Pergamon Press.
- [25] MYERS, A. C.; MYERS, A. L. (1986) J. CHEM. PHYS., 84, p 5787-5795
- [26] NAKAGAWA, K. (1990) J. CHEM. EDUC., 67, No. 8, p 673-676 "A Modified Graphical Method for Acid-Base Equilibria"
- [27] NARASAKI, H. (1979) TALANTA, 26, p 605-607 "The Use Of Approximation Formulae In Calculations Of Acid-Base Equilibria-I. Mono- and Diprotic Acids and Bases"
- [28] NIGHTINGALE, E.R. (1957) J.CHEM.EDUC. 34, No.6, p 277-280. "The Use Of Exact Expressions In Calculating Hydrogen Ion Concentrations".
- [29] OCHIAI, E. (1990) J.CHEM.EDUC. Vol 67, No.6, p 489. "Paradox of the Activity Coefficient γ_{\pm} ".
- [30] PEREZ, A. J. F. (1987) "Modelo de Perturbaciones para el Estudio de los Equilibrios Químicos en Disolución", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM.
- [31] PEREZ, A. J. F.; ROJAS, H. A.; QUÉRÉ, A. (1988) XXIV Congreso Mexicano De Química Pura y Aplicada y VIII Congreso Nacional De Educación Química. "Criterios De Selección De Los Equilibrios Químicos Que Determinan El Equilibrio Termodinámico En Sistemas Polidispersos De Partícula. II. Estudio DeL Caso General De Sistemas Del Tipo $AP_2/AP/A/P$ "

- [32] PEREZ, A. J. F; ROJAS, H. A. (1990) XXVI Congreso Mexicano De Química Pura y Aplicada y X Congreso Nacional De Educación Química. "Criterios De Selección De Los Equilibrios Químicos Que Determinan El Equilibrio Termodinámico En Sistemas Polidadores De Partícula. III. Estudio De La Mezcla Equimolar De Dos Donadores "
- [33] PEREZ, A. J. F; ROJAS, H. A. (1993) VIII Congreso Nacional De Química Analítica. "Importancia Relativa Para Equilibrios Del Tipo $H_2A/HA/A/H$ "
- [34] PEREZ, A. J. F; ROJAS, H. A. (1994) VIII Simposio De Estudiantes De Posgrado En Química Fernando Romo. "Gráficas De Importancia Relativas De Equilibrios Para Sistemas Dipróticos En Solventes Anfipróticos"
- [35] PEREZ, A. J. F; ROJAS, H. A. (1995) V Congreso Iberoamericano De Química Inorgánica Y XII Congreso Mexicano De Química Inorgánica. "Cálculos De La Composición Química De Sistemas Polipróticos En Solventes Anfipróticos Por Medio De Hojas De Cálculo Excel"
- [36] REICHL, L. E. (1980). "A Modern Course in Statistical Physics". University of Texas: USA
- [37] ROJAS, H. A.; PEREZ, A. J. F; QUÉRÉ, A. (1988) XXIV Congreso Mexicano De Química Pura y Aplicada y VIII Congreso Nacional De Educación Química. "Criterios De Selección De Los Equilibrios Químicos Que Determinan El Equilibrio Termodinámico En Sistemas Polidadores De Partícula. I. Estudio De Los Casos Límite De Sistemas Del Tipo $AP_2/AP/A/P$ "
- [38] ROJAS, H. A.; GONZALEZ, I. (1988) ANAL. CHIM. ACTA, 187, p279
- [39] ROJAS, H. A.; RAMIREZ, M. T.; GONZALEZ, I.; IBAÑEZ, J. G. (1995) J. CHEM. EDUC., 72, No. 12, p 1099-1105 "Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry. Dismutation Processes in Two- Component Systems (M-L)".
- [40] SCHMITZ, G. (1994) J. CHEM EDUC, 71, No. 2, p 117-118 "The Uncertainty of pH"

- [41] SMITH, W. R.; MISSEN R. W. (1982) "Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms"; Wiley: New York
- [42] THOMPSON, R. C.; YAKUB, A. (1976) "Introducción al Álgebra Abstracta y Lineal", UTEHA, México.
- [43] TREJO, C. G.; ROJAS, H. A.; RAMIREZ, S. M.T. (1993) "Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico", UAM-I, México
- [44] VAN ZEGGEREN, F.; STOREY, S. H. (1970) "The Computation of Chemical Equilibria"; Cambridge University: New York.
- [45] WELTIN, E. (1993a) J. CHEM EDUC, 70, No. 7, p 568-571 "Calculating Equilibrium Concentrations for Stepwise Binding of Ligands and Poliprotic Acid-Base Systems"
- [46] WELTIN, E. (1993b) J. CHEM EDUC, 70, No. 7, p 571-573 "Equilibrium Calculations are Easier Than You Think --But You Do Have To Think!"
- [47] WELTIN, E. (1994) J. CHEM EDUC, 71, No. 4, p 295-297 "Let a Computer Balance Your Chemical Equations and Determine the Number of Independent Reactions"
- [48] WELTIN, E. (1995) J. CHEM EDUC, 72, 6, No. p 508-511 "Are the Equilibrium Compositions Uniquely Determined by the Initial Compositions?"
- [49] WINK, D. J. (1994) J. CHEM EDUC, 71, No. 6, p 490-492 "The Use of Matrix Inversion in Spreadsheet Programs To Obtain Chemical Equations"
- [50] WESTCOTT, C. C. (1978) "pH Measurements", Academic Press

ANEXO 1

Demostración de que la Suposición 3 establecida por Gordus no es Congruente con un Grado de Aproximación del 1% como lo sugiere en la Suposición 4 (ver sección 2.4.2)

En la metodología propuesta por Gordus (Sección 2.4.2, pag. 43) para generar la gráfica de pK_A - pC_0 (figura 2.4.2) que muestra las regiones en donde es posible aplicar ecuaciones aproximadas para calcular la concentración de equilibrio de los iones hidrógeno del sistema monoprótico, se establecen cuatro suposiciones. En este Anexo se muestra que las suposiciones 3 y 4 no son congruentes entre sí, es decir, que si se acepta un grado de aproximación del 1% no es posible que la concentración de H^+ producida por la disociación de HA sea menor o igual a 1.99×10^{-9} mol-dm⁻³.

Para mostrar lo anterior se efectúa lo siguiente:

- Se parte del estado de equilibrio planteado por las dos ecuaciones químicas que describen el sistema monoprótico (tabla 2.5.1, pag. 50).
- Se incorpora el grado de aproximación ϵ y se establecen las relaciones entre los parámetros (K_A/C_0 y K_W/C_0^2) cuando se cumplen las ecuaciones: $\sigma = \epsilon\alpha$ y $\alpha = \epsilon\sigma$.
- De las dos relaciones obtenidas en el punto anterior se identifica el valor límite de C_0 en el cual $K_A/C_0 \rightarrow \infty$. Uno de estos valores (cuando $\sigma = \epsilon\alpha$) es 10^{-6} mol-dm⁻³, como lo sugiere Gordus en la suposición 1, pero el otro valor (cuando $\alpha = \epsilon\sigma$) es 10^{-9} mol-dm⁻³ y no 1.99×10^{-9} mol-dm⁻³ como lo sugiere Gordus en la suposición 3.

Las suposiciones que establece Gordus para llegar a la gráfica pK_A - pC_0 (figura 2.4.2, pag. 45) que muestra las regiones en donde es posible aplicar ecuaciones aproximadas para calcular la concentración de equilibrio de los iones hidrógeno del sistema monoprótico son:

Suposición 1 Se puede descartar el equilibrio del agua; $pH < 6.00$.

Suposición 2 A lo sumo hay una disociación del 1% del HA.

- Suposición 3 la $[H^+]$ producida por la disociación del HA es menor que 1.99×10^{-9} , de manera que $pH = 7.000$
- Suposición 4 HA se encuentra disociado más del 99% (o sea que es un ácido fuerte, en lugar de uno débil)

Como se puede observar de las suposiciones 2 y 4 el grado de aproximación que se incorpora para establecer las ecuaciones aproximadas de $[H^+]$ es del 1%.

A continuación se muestra, utilizando el modelo de Perturbaciones Aditivas, que las suposiciones 1 y 2 son congruentes entre sí, sin embargo, las suposiciones 3 y 4 no lo son.

El estado de equilibrio general para la disolución acuosa de un ácido monoprótico al utilizar el modelo de Perturbaciones Aditivas se establece en la tabla 2.5.1, la cual se reproduce a continuación:

Tabla 2.5.1. Tabla de Concentraciones molares de equilibrio de la disociación de un ácido monoprótico en agua.

	HA	⇌	A ⁻	+	H ⁺	H ₂ O	⇌	H ⁺	+	OH ⁻
inicio	C_0					1				
equilibrio	$(1-\alpha)C_0$		αC_0		$(\alpha+\sigma)C_0$	1		$(\alpha+\sigma)C_0$		σC_0

las expresiones que se pueden obtener para α y σ , en términos de los parámetros característicos de las ecuaciones químicas son:

$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{\alpha(\alpha+\sigma)}{(1-\alpha)} \quad (A1.1)$$

$$\frac{K_W}{C_0^2} = \sigma(\alpha+\sigma) \quad (A1.2)$$

Si se incorpora el grado de aproximación en la comparación relativa entre α y σ se obtienen las dos ecuaciones siguientes:

$$\sigma = c\alpha \quad (A1.3)$$

$$\alpha = c\sigma \quad (A1.4)$$

Al sustituir, por una parte la ecuación A1.3 con las relaciones A1.1 y A1.2, y por otra parte la ecuación A1.4 con las mismas relaciones, se obtienen dos ecuaciones que relacionan a los parámetros: K_A/C_0 y K_W/C_0^2 :

si $\sigma = c\alpha$

$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{K_W \cdot C_0^2}{e - \sqrt{\frac{e(K_W \cdot C_0^2)}{1+e}}} \quad (\text{A1.5})$$

si $\alpha = c\sigma$

$$\frac{K_A}{C_0} = \frac{K_W \cdot C_0^2}{(1'e) - \sqrt{\frac{K_W \cdot C_0^2}{e(1+1'e)}}} \quad (\text{A1.6})$$

Se puede observar de las ecuaciones A1.5 y A1.6 que cuando el denominador tiende a cero el parámetro $K_A/C_0 \rightarrow \infty$. Para que esto suceda se debe cumplir con lo siguiente:

si $\sigma = c\alpha$

$$e = \sqrt{\frac{e(K_W \cdot C_0^2)}{1+e}} \quad (\text{A1.7})$$

si $\alpha = c\sigma$

$$1/c = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_0^2}{e(1+1'e)}} \quad (\text{A1.8})$$

A partir de las relaciones a A1.7 y A1.8 es posible despejar los valores límite de C_0 en los cuales $K_A/C_0 \rightarrow \infty$:

si $\sigma = e\alpha$

$$C_0 \rightarrow \sqrt{\frac{K_w}{e(1+e)}} \quad (\text{A1.9})$$

si $\alpha = e\sigma$

$$C_0 \rightarrow e \sqrt{\frac{K_w}{1+e}} \quad (\text{A1.10})$$

y Al evaluar dichos valores cuando $e = 0.01$ y $K_w = 10^{-14}$, los resultados son:

si $\sigma = e\alpha$

$$C_0 \rightarrow 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A1.11})$$

si $\alpha = e\sigma$

$$C_0 \rightarrow 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A1.12})$$

La relación A1.11 concuerda con la suposición 1, sin embargo, la relación A1.12 no concuerda con la suposición 3, que sugiere que el valor debería ser $1.99 \times 10^{-9} \text{ mol-dm}^{-3}$.

Lo anterior demuestra que para que se cumpla con un grado de aproximación del 1%, como lo sugiere la suposición 4, es necesario que el valor asintótico que debe tomar pC_0 sea 9 y no 8.7 como se muestra en la gráfica de Gordus (figura 2.4.2).

En la figura 2.5.4 (pag. 59) se encuentra la GIREQE del sistema monoprotico en el plano pC_0 - pK_A y para un valor de $e = 0.01$, y como se puede observar los valores asintóticos de pC_0 son 8 y 9 como era de esperarse (relaciones A1.11 y A1.12).

ANEXO 2

Resultados De Los Cálculos De Composición De Sistemas Monopróticos Que Cubren Todas Las Regiones De La Gráfica De Importancia Relativa De Ecuaciones Químicas Y Estabilidad: GIREQE

En este anexo se encuentran los resultados de los cálculos, aproximado y exacto, de la composición de diversos sistemas monopróticos junto con la comparación relativa de ambos resultados, para cada una de las regiones de la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) del sistema monoprótico, figura 2.5.3 (pag. 57).

Para llegar a los resultados de la composición química de los diversos sistemas monopróticos, primero, se seleccionan un par de conjuntos de valores de $\{\log(C_0), pK_A\}$ para cada una de las nueve regiones de la figura 2.5.3, esto es, 18 conjuntos de valores. En seguida, se efectúan los cálculos, para cada región, al aplicar el conjunto de ecuaciones que le corresponde a la región a la que pertenece el sistema (y que se desarrollaron en la sección 2.5.5, pag. 60). Los resultados obtenidos al utilizar las ecuaciones aproximadas se comparan con los que se obtienen al utilizar el método de iteración, esto es, el cálculo exacto, para evaluar, así, el error relativo entre ambos resultados. Los cálculos se realizaron por medio de un libro de trabajo Excel 5 de Microsoft incorporando la rutina Solver para obtener los resultados del cálculo exacto. Los resultados del cálculo aproximado y exacto de la composición de los sistemas por región junto con la comparación relativa de ambos resultados se muestran en las tablas A2.1 - A2.8, la tabla A2.9 muestra sólo los resultados de los cálculos exactos ya que los sistemas monopróticos que se resuelven pertenecen a la región S-DA de la GIREQE por lo que no es posible incorporar aproximación alguna.

Cada una de estas tablas muestra los resultados de: el grado de disociación, el grado de autoprotólisis, las concentraciones de equilibrio del ácido, de la base, del ión hidrógeno, y del ión hidróxido, así como el pH de la disolución, por región, por ejemplo en la tabla A2.1 se muestran los

resultados de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región I-D (ácido inestable, ecuación química Disociación).

Algunos comentarios relativos a los resultados que se muestran en las tablas A2.1—A2.9 se discuten en la sección 2.5.6 (pág. 67).

Tabla A2.1 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región I-D de la GIREQE (ácido inestable-ecuación química Disociación, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -3 pK _A = 0	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	1x10 ⁻⁸	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻³	1x10 ⁻³	1x10 ⁻¹¹	3
cálculo exacto	0.999	1.001x10 ⁻⁸	9.98x10 ⁻⁷	9.99x10 ⁻⁴	9.99x10 ⁻⁴	1.001x10 ⁻¹¹	3.0004
% error relativo	-0.1	0.1	-0.20	-0.10	-0.10	0.1	0.01
Log C ₀ = -6 pK _A = 4	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	0.01	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	6
cálculo exacto	0.990	9.999x10 ⁻³	9.902x10 ⁻⁹	9.901x10 ⁻⁷	1.000x10 ⁻⁶	9.99x10 ⁻⁹	5.99996
% error relativo	-1.00	-0.01	-0.99	-1.00	0.10	-0.01	-0.00

Tabla A2.2 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región E-D de la GIREQE (ácido Estable-ecuación química Disociación, figura 2.5.3)

Log $C_0 = -3$ $pK_A = 7$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.01	1×10^{-6}	1×10^{-3}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-9}	5
cálculo exacto	0.00995	1.005×10^{-6}	9.90×10^{-4}	9.95×10^{-6}	9.95×10^{-6}	1.005×10^{-9}	5.0021
% error relativo	-0.51	0.49	-1.00	-0.51	-0.50	0.49	0.04
Log $C_0 = -4.5$ $pK_A = 7.75$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.02371	4.22×10^{-4}	3.16×10^{-5}	7.50×10^{-7}	7.50×10^{-7}	1.33×10^{-8}	6.125
cálculo exacto	0.02323	4.23×10^{-4}	3.09×10^{-5}	7.34×10^{-7}	7.48×10^{-7}	1.34×10^{-8}	6.126
% error relativo	-2.10	0.27	-2.36	-2.10	-0.27	0.27	0.02

Tabla A2.3 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región S-D de la GIREQE (ácido Semiestable-ecuación química Disociación, figura 2.5.3)

Log $C_0 = -2$ $pK_A = 2.5$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.4260	2.35×10^{-10}	5.74×10^{-3}	4.26×10^{-3}	4.26×10^{-3}	2.35×10^{-12}	2.3705
cálculo exacto	0.4260	2.35×10^{-10}	5.74×10^{-3}	4.26×10^{-3}	4.26×10^{-3}	2.35×10^{-12}	2.3705
% error relativo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Log $C_0 = -5.75$ $pK_A = 6$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.5197	6.08×10^{-3}	8.54×10^{-7}	9.24×10^{-7}	9.24×10^{-7}	1.082×10^{-6}	6.0342
cálculo exacto	0.5177	6.04×10^{-3}	8.58×10^{-7}	9.21×10^{-7}	9.31×10^{-7}	1.074×10^{-6}	6.0308
% error relativo	-0.38	-0.79	0.41	-0.38	0.78	-0.79	-0.06

Tabla A2.4 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monoproticos que pertenecen a la región I-A de la GIREQE (ácido Inestable-ecuación química Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -9.5 pK _A = 4.5							
	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	316.23	1×10^{-12}	3.16×10^{-10}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	0.9968	315.73	9.98×10^{-13}	3.15×10^{-10}	1.001×10^{-7}	9.98×10^{-8}	6.9993
% error relativo	-0.32	-0.16	-0.16	-0.32	0.16	-0.16	-0.01
Log C ₀ = -8.8 pK _A = 5.3							
	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	63.09	3.16×10^{-11}	1.58×10^{-9}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	0.9803	62.61	3.12×10^{-11}	1.55×10^{-9}	1.008×10^{-7}	9.923×10^{-8}	6.9966
% error relativo	-2.01	-0.78	-1.22	-2.01	0.77	-0.78	-0.05

Tabla A2.5 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región E-A de la GIREQE (ácido Estable-ecuación química Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -8.5 pK _A = 10.5	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	3.16×10^{-4}	31.62	3.16×10^{-9}	9.997×10^{-13}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	3.16×10^{-4}	31.62	3.16×10^{-9}	1×10^{-12}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
% error relativo	-0.03	0	-0.03	-0.03	0	0	0
Log C ₀ = -6.4 pK _A = 9.4	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	3.98×10^{-4}	0.251	3.981×10^{-7}	1.584×10^{-9}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	3.93×10^{-4}	0.249	3.965×10^{-7}	1.57×10^{-9}	1.008×10^{-7}	9.92×10^{-8}	6.9966
% error relativo	-1.18	-0.79	-0.39	-1.18	0.78	-0.78	-0.05

Tabla A2.6 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monoproticos que pertenecen a la región S-A de la GIREQE (ácido Semiestable-ecuación química Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -10 pK _A = 7	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.5	1000	5×10^{-11}	5×10^{-11}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	0.4999	999.75	5.00×10^{-11}	4.99×10^{-11}	1.00×10^{-7}	9.98×10^{-8}	6.9999
% error relativo	-0.01	-0.02	0.01	-0.01	0.02	-0.02	-0.00
Log C ₀ = -9.5 pK _A = 8.25	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.05324	316.23	3×10^{-10}	1.684×10^{-11}	1×10^{-7}	1×10^{-7}	7
cálculo exacto	0.05323	316.20	3×10^{-10}	1.683×10^{-11}	1.00×10^{-7}	9.99×10^{-8}	6.9999
% error relativo	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.01	-0.01	-0.00

Tabla A2.7 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región I-DA de la GIREQE (ácido inestable-ecuaciones químicas: Disociación y Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -7.25 pK _A = 3.75	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	1.3472	4.174x10 ⁻¹¹	5.623x10 ⁻⁸	1.32x10 ⁻⁷	7.576x10 ⁻⁸	6.8794
cálculo exacto	0.9992	1.3475	4.170x10 ⁻¹¹	5.619x10 ⁻⁸	1.319x10 ⁻⁷	7.577x10 ⁻⁸	6.8795
% error relativo	-0.07	0.02	-0.09	-0.07	-0.02	0.02	0.00
Log C ₀ = -8 pK _A = 5.25	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	1	9.5125	1.87x10 ⁻¹⁰	1x10 ⁻⁸	1.051x10 ⁻⁷	9.51x10 ⁻⁸	6.9783
cálculo exacto	0.9816	9.5212	1.83x10 ⁻¹⁰	9.82x10 ⁻⁹	1.050x10 ⁻⁷	9.52x10 ⁻⁸	6.9787
% error relativo	-1.87	0.09	-1.96	-1.87	-0.09	0.09	0.006

Tabla A2.8 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monoproticos que pertenecen a la región E-DA de la GIREQE (ácido Estable -ecuaciones químicas: Disociación y Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log C ₀ = -4.5 pK _A = 9.5		α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	0.00224	0.002236	3.16x10 ⁻⁵	7.07x10 ⁻⁶	1.414x10 ⁻⁷	7.071x10 ⁻⁸	6.8494	
cálculo exacto	0.00223	0.002237	3.15x10 ⁻⁵	7.06x10 ⁻⁶	1.413x10 ⁻⁷	7.075x10 ⁻⁸	6.8497	
% error relativo	-0.17	0.056	-0.22	-0.17	-0.056	0.056	0.00	
Log C ₀ = -3.3 pK _A = 9.3		α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo aproximado	9.81x10 ⁻⁸	3.90x10 ⁻⁵	5.007x10 ⁻⁴	4.915x10 ⁻⁷	5.108x10 ⁻⁷	1.957x10 ⁻⁸	6.2915	
cálculo exacto	9.80x10 ⁻⁸	3.91x10 ⁻⁵	5.01x10 ⁻⁴	4.912x10 ⁻⁷	5.111x10 ⁻⁷	1.958x10 ⁻⁸	6.2917	
% error relativo	-0.05	0.05	-0.10	-0.05	-0.05	0.05	0.00	

Tabla A2.9 Resultados de los cálculos de composición de dos sistemas monopróticos que pertenecen a la región S-DA de la GIREQE (ácido Semiestable -ecuaciones químicas: Disociación y Autoprotólisis, figura 2.5.3)

Log $C_0 = -7$ $pK_A = 7.25$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo exacto	0.3237	0.8512	6.76×10^{-6}	3.24×10^{-6}	1.17×10^{-7}	8.51×10^{-8}	6.9300
Log $C_0 = -5.5$ $pK_A = 8.25$	α	σ	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	pH
cálculo exacto	0.0330	0.01917	3.06×10^{-6}	1.04×10^{-7}	1.65×10^{-7}	6.06×10^{-8}	6.7827

ANEXO 3

Demostración Gráfica De Que Cuando El ΔpK_A Del Anfolito De Un Ácido Diprótico Es 8.42 Y 7.91 El Error Relativo De La Concentración De Iones Hidrógenos Del Ácido Monoprótico Relativo Al Sistema Diprótico Es 1 % Y 3 % Respectivamente

En este Anexo se demuestra gráficamente que cuando el ΔpK_A del anfolito de un ácido diprótico es 8.42 y 7.91 el error relativo de la concentración de iones hidrógenos del ácido monoprótico relativo al sistema diprótico es 1 % y 3 %, respectivamente. Lo que significa que el comportamiento del sistema diprótico se puede aproximar para casi cualquier valor de pK_{A1} y C_0 al del sistema monoprótico. Para ello se realiza lo siguiente.

Se analiza el sistema diprótico a través de la ecuación general de la concentración de iones hidrógeno, que en este caso es una ecuación de cuarto grado (ecuación 3.3.1a, pag. 82).

$$[H^+]^4 + K_{A1}[H^+]^3 + (K_{A1}^2 K_D - K_{A1} C_0 - K_W)[H^+]^2 - (2K_{A1}^2 K_D C_0 + K_{A1} K_W)[H^+] - K_{A1}^2 K_D K_W = 0$$

Las soluciones de esta ecuación se comparan con las del sistema monoprótico (ecuación 2.3.1, pag. 34),

$$[H^+]^3 + K_A [H^+]^2 - (K_A C_0 + K_W)[H^+] - K_A K_W = 0 \quad (2.3.1)$$

esta comparación se realiza por medio del error relativo, $\%E_H$, definido como (pag. 85)

$$\%E_H = \frac{\left(\frac{[H^+]_{DP}}{[H^+]_{MON}} - 1 \right)}{\frac{[H^+]_{DP}}{[H^+]_{MON}}} \times 100$$

Las ecuaciones 3.1.1a y 2.3.1 se resuelven por un método iterativo utilizando la rutina Solver de Excel 5 y un valor de 10^{-14} para K_W , se dan diversos valores de ΔpK_A hasta obtener un $\%E_H$ del 1% y 3%. Las gráficas resultantes se encuentran en las figuras A3.1 y A3.2 respectivamente.

Comparación Relativa de la Concentración de Iones hidrógeno del Ácido Monoprótico (ec. cúbica) Respecto a la del Ácido Diprótico (ec. de 4º grado) cuando $\Delta pK_A = 8.42$

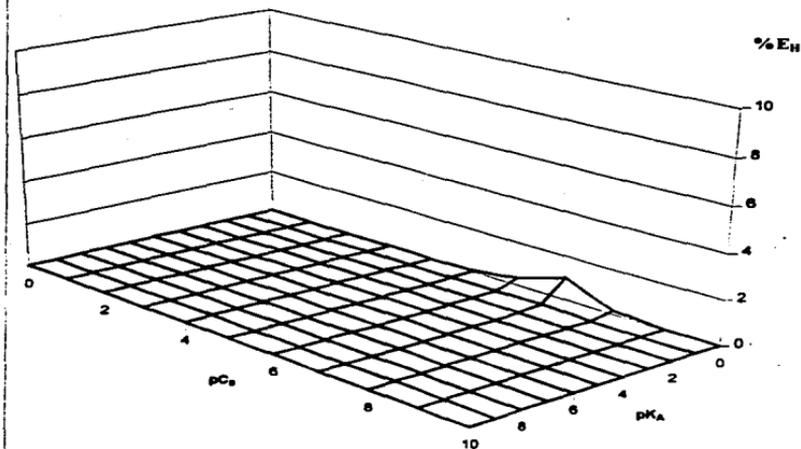


Figura A3.1 Comparación de la concentración de H^+ del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico ($\%E_H$, ecuación 3.1.4) cuando $\Delta pK_A = 8.42$. Se puede observar el error máximo es del 1%. Esto significa que en el 99% de los resultados posibles el comportamiento del sistema diprótico se puede aproximar al del sistema monoprótico, la ecuación cúbica en $[H^+]$ aproxima a la ecuación de cuarto grado, pero además la ecuación de tercer grado puede reducirse a ecuaciones de segundo, primer y grado cero al aplicar GIREQE del sistema monoprótico, Figura 2.5.4

Comparación Relativa de la Concentración de Iones hidrógeno del Ácido Monoprótico (ec. cúbica) Respecto a la del Ácido Diprótico (ec. de 4º grado) cuando $\Delta pK_A = 7.91$

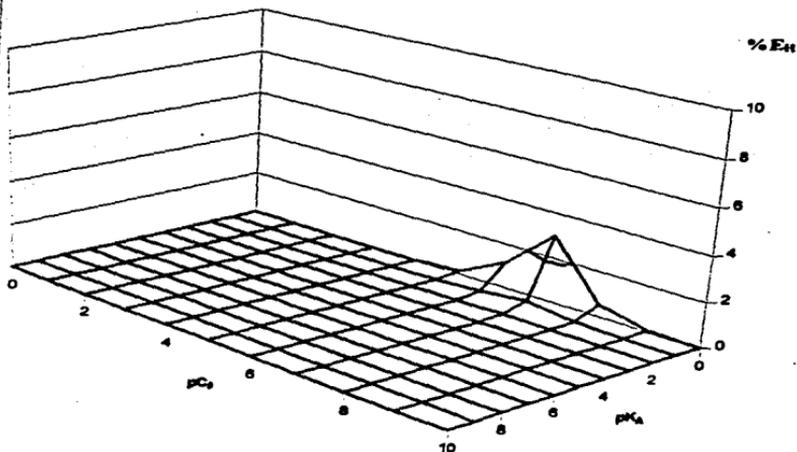


Figura A3.2 Comparación de la concentración de H^+ del sistema monoprótico respecto del sistema diprótico ($\%E_H$, ecuación 3.1.4) cuando $\Delta pK_A = 7.91$. Se puede observar el error máximo es del 3%. Esto significa que en el 97% de los resultados posibles el comportamiento del sistema diprótico se puede aproximar al del sistema monoprótico, la ecuación cúbica en $[H^+]$ aproxima a la ecuación de cuarto grado, pero además la ecuación de tercer grado puede reducirse a ecuaciones de segundo, primer y grado cero al aplicar GIREQE del sistema monoprótico, Figura 2.5.3

ANEXO 5

Desarrollo Para Obtener La Gráfica De Importancia Relativa De Equilibrios Químicos Y Estabilidad Para El Sistema Diprótico Cuando Se Considera Que La Interferencia Del Equilibrio De Dismutación Es Total: Sistema Diprótico Con Anfolito Inestable

El estado de equilibrio de la solución acuosa de un ácido diprótico se puede representar por tres ecuaciones químicas. Un conjunto posible de estas ecuaciones es el siguiente: como ecuación principal la primera disociación del ácido y, como equilibrios de interferencia (sobre la ecuación principal), la dismutación del anfolito y la autoprotólisis del agua, respectivamente (Sección 3.3.1, pag 98). Sin embargo, si desde el principio se considera que la interferencia del equilibrio de dismutación sobre el equilibrio principal es total, entonces la descripción del sistema se puede reducir de tres ecuaciones químicas a dos. Esta situación corresponde a un caso límite del sistema diprótico: Sistema Diprótico con Anfolito Inestable. Existen en total seis posibles casos límite para el sistema Diprótico (sección 3.3.2, pag 100). A continuación se aplica la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas (desarrollado en la sección 2.5, pag. 46) para obtener la Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos y Estabilidad (GIREQE) para este caso límite del sistema diprótico. El interés de esto es tener representaciones gráficas de al menos tres casos límite del sistema diprótico para que cuando se tenga la representación tridimensional de la GIREQE del sistema sin aproximaciones se observe que estos casos límite se encuentran incluidos en las proyecciones bidimensionales de esta gráfica. La GIREQE del primer caso límite es la del esquema monoprótico, en donde al sustituir K_A/C_0 por K_{A1}/C_0 corresponde al caso en el cual la interferencia de la dismutación (sobre el equilibrio principal) es nula; el segundo caso límite es éste (la interferencia de la dismutación es total) y el tercero, que se encuentra en el anexo 6, corresponde a la situación en donde la interferencia de la autoprotólisis del agua es nula.

El estado de equilibrio del sistema diprótico cuando la interferencia de la dismutación del anfolito es total se encuentra representado por la disociación global del ácido, como ecuación principal, y como equilibrio de interferencia la autoprotólisis del agua. En la tabla A5.1 se muestra el estado de equilibrio del sistema.

Tabla A.5.1. Tabla de Concentraciones molares de equilibrio de la disociación de un ácido diprótico en agua, cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es total.

		H_2A	\rightleftharpoons	A^{2-}	+	2H^+	\rightleftharpoons	H_2O^+	\rightleftharpoons	OH^-	+	H^+
inicio	C_0							1				
equil.	$C_0(1-\alpha)$	αC_0		$(2\alpha+\sigma)C_0$		1		σC_0		$(2\alpha+\sigma)C_0$		

en este caso α representa el grado de disociación global del ácido referido a la concentración inicial.

Al sustituir las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas en la tabla A5.1 en las constantes termodinámicas de las ecuaciones químicas y, al expresar en términos de los parámetros característicos de cada ecuación se obtienen las relaciones A5.1 y A5.2.

$\frac{K_{a0}}{C_0^2} = \frac{\alpha(2\alpha + \sigma)^2}{1 - \alpha} \quad (\text{A5.1})$	$\frac{K_w}{C_0} = \sigma(2\alpha + \sigma) \quad (\text{A5.2})$
--	--

A partir de la Tabla A5.1 se puede observar que la comparación relativa, por una parte, entre el grado de disociación global y el grado de autoprotólisis permite señalar los casos límite que están relacionados a la importancia relativa de las ecuaciones químicas. Por otra parte, la comparación relativa entre el grado de disociación y la unidad define los casos límite relativos a la estabilidad del ácido. Al incorporar el grado de aproximación que se está dispuesto a aceptar en las comparaciones relativas de estas variables, los casos límites se delimitan como se menciona más adelante. En primer lugar, se analiza la comparación relativa entre σ y 2α .

- Si $0 < \sigma \leq e(2\alpha)$, se acepta que σ es despreciable frente a 2α ($\sigma \ll 2\alpha$) en esta situación el estado de equilibrio, representado en la tabla A5.1, se puede simplificar de la siguiente forma,

$$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + 2\text{H}^+ \quad \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$$

Inicio	C ₀			1		
equil.	C ₀ (1-α)	αC ₀	≈ 2αC ₀	1	σC ₀	≈ 2αC ₀

esto significa que el estado del sistema puede representarse sólo por la ecuación química de la disociación global del ácido. Al sustituir la relación: $\sigma = 2e\alpha$, en las ecuaciones A5.1 y A5.2, se obtiene la ecuación A5.3. Ecuación a partir de la cual se obtiene la línea frontera relativa a la interferencia de la autoprotólisis del agua. Esta línea frontera divide el caso límite del caso general.

Si $\sigma = 2e\alpha$,

$$\frac{K_{A0}}{C_0^2} = \left(\frac{1+e}{e} \right) \left\{ \frac{[K_w / C_0^2]^{3/2}}{[2\sqrt{e}(1+e) - \sqrt{K_w C_0^2}]} \right\} \quad (\text{A5.3})$$

- Si $0 < 2\alpha \leq e$, se acepta que 2α es despreciable frente a σ ($2\alpha \ll \sigma$) en esta situación el estado de equilibrio se puede simplificar de la siguiente forma,

$$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + 2\text{H}^+ \quad \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$$

Inicio	C ₀					
equil.	C ₀ (1-α)	αC ₀	≈ σC ₀	1	σC ₀	≈ σC ₀

esto implica que la ecuación química de mayor importancia relativa es la de la autoprotólisis del agua; por lo tanto, la concentración de iones hidrógeno en la solución es aproximadamente 10^{-7} mol dm⁻³. La ecuación relacionada a la línea frontera, para esta situación, se muestra a continuación.

Si $2\alpha = e\sigma$,

$$\frac{K_{A0}}{C_0^2} = (1 + e) \left\{ \frac{[K_w/C_0^2]^{1/2}}{2\sqrt{1/e} (1 + 1/e) - \sqrt{K_w/C_0^2}} \right\} \quad (A5.4)$$

La representación logarítmica de las ecuaciones A5.3 y A5.4, para un grado de aproximación de 3%, se muestra en la figura A5.1. Como se puede observar en esta figura, las dos líneas frontera definen tres regiones en el plano $[-\text{Log}(K_{A0}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$; en la zona superior, el sistema diprótico (con una interferencia total del equilibrio de dismutación) puede representarse sólo por la disociación global del ácido, en la zona intermedia está representada tanto por la disociación global como por la autoprotólisis del agua y, en la zona inferior el sistema es posible representarlo por la autoprotólisis del agua.

La figura A5.1 corresponde a la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas (GIREQ) del Sistema Diprótico cuando la interferencia de la ecuación de dismutación sobre el equilibrio principal es total.

Si ahora se consideran los casos límite que están relacionados a la estabilidad del ácido; esto es, a la comparación relativa entre el grado de disociación global y la unidad se llega a lo siguiente:

- Si $0 < \alpha \leq e$ se acepta que $\alpha \ll 1$, por lo tanto, $[H_2A] = C_0$, y el ácido se considera estable (débil). Al sustituir la relación: $\alpha = e$, en las ecuaciones A5.1 y A5.2, y al efectuar un desarrollo algebraico se obtiene la ecuación A5.5 que se encuentra relacionada a una de las líneas frontera que delimita las regiones en donde el ácido es estable y semiestable

Si $\alpha = e$,

$$\frac{K_w}{C_0^2} = \sqrt{\frac{1-e}{e}} (K_{A0}/C_0^2) \left[\sqrt{\frac{1-e}{e}} (K_{A0}/C_0^2) - 2e \right] \quad (A5.5)$$

Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos del Sistema Diprótico (GIREQ) Cuando la Interferencia del Equilibrio de Dismutación es Total

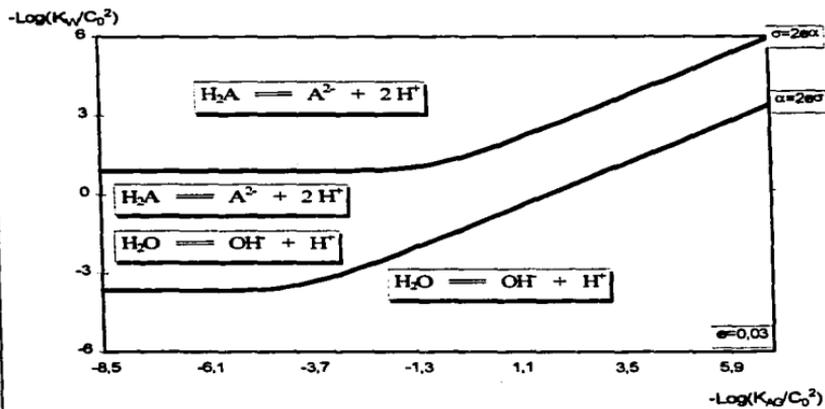


Figura A5.1. Representación en el plano $[-\text{Log}(K_{a0}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ de la importancia relativa de las ecuaciones químicas de la solución acuosa de un ácido diprótico para la situación en la que la interferencia del equilibrio de dismutación (sobre el equilibrio principal) es total y para un grado de aproximación del 3%. El plano está dividido en tres regiones: en la parte superior la descripción del sistema se puede aproximar sólo por la disociación global del ácido, en la parte inferior se puede aproximar sólo por la autoprotólisis del agua y en la parte central no es posible establecer aproximación alguna sobre la importancia relativa de las ecuaciones químicas, por lo que es necesario tomar en cuenta simultáneamente las dos ecuaciones químicas para la descripción del sistema.

- Si $1-e \leq \alpha < 1$, se acepta que α es aproximadamente igual a la unidad, por tanto, $[H_2A] \rightarrow 0$, y el ácido se considera inestable (fuerte). Al sustituir la relación: $\alpha = 1-e$, en las ecuaciones A.4.1 y A5.2, y al efectuar un desarrollo algebraico se obtiene la ecuación A5.6, que se encuentra relacionada con la otra línea frontera que delimita las regiones en donde el ácido es inestable y semiestable.

Si $\alpha = 1-e$,

$$\frac{K_w}{C_0^2} = \sqrt{\left(\frac{e}{1-e}\right) (K_{AG}/C_0^2)} \left[\sqrt{\left(\frac{e}{1-e}\right) (K_{AG}/C_0^2)} - 2(1-e) \right] \quad (A5.6)$$

En la figura A5.2 se encuentra la representación gráfica de las ecuaciones A5.5 y A5.6 en el plano $[-\text{Log}(K_{AG}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ para un valor del grado de aproximación del 3% y cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es total. A la izquierda de la figura el ácido se comporta como inestable, entre las dos líneas frontera el ácido se considera semiestable y a la derecha de la figura el ácido se considera estable. La figura A5.2 es la gráfica de estabilidad de un ácido diprótico para una interferencia total del equilibrio de dismutación.

La superposición de las figuras A5.1 y A5.2 genera la Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) de un sistema diprótico cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es total, figura A5.3. Es importante señalar que la forma general de la figura tiene una estructura similar a la del sistema monoprotico (figura 2.4.3), aunque en el caso actual las variables naturales son $[-\text{Log}(K_{AG}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$.

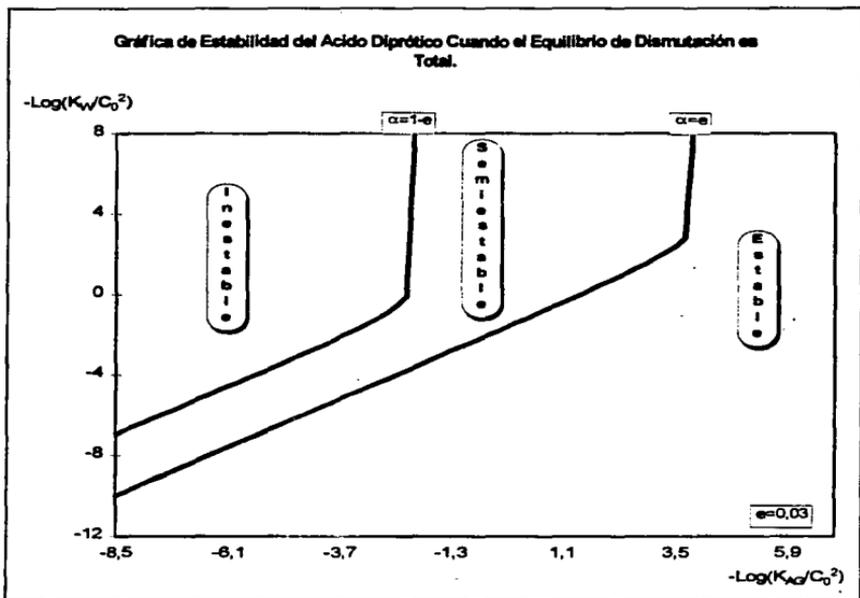


Figura A5.2. Representación en el plano $[-\text{Log}(K_A/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ de la estabilidad del ácido diprótico para la situación en la que la interferencia del equilibrio de dismutación (sobre el equilibrio principal) es total y, para un grado de aproximación de 3%. El plano está dividido en tres regiones: a la izquierda de la figura el ácido se considera inestable (o fuerte), a la derecha se considera estable y en la parte central no es posible establecer aproximación alguna sobre la estabilidad del ácido por lo que se le considera inestable.

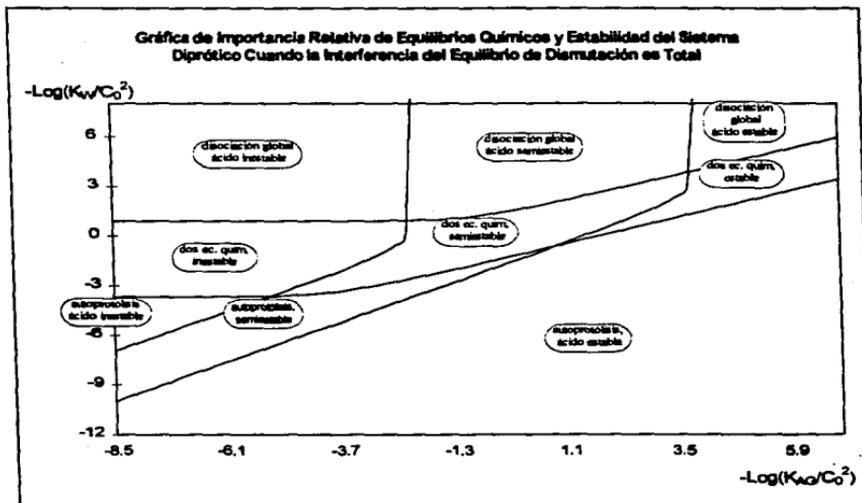


Figura A5.3. Representación en el plano $[-\text{Log}(K_{\text{AQ}}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ de la importancia relativa de las ecuaciones químicas y estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido diprótico para la situación en la que la interferencia del equilibrio de dismutación (sobre el equilibrio principal) es total y, para un grado de aproximación de 3%. El plano está dividido en nueve regiones. Por ejemplo, en la región superior izquierda de la figura es posible incorporar dos aproximaciones sobre el estado del sistema, por una parte el comportamiento químico puede establecerse por una sola ecuación química: la de la disociación global, y por otra parte, el ácido se puede considerar estable. Nótese que en la región de la porción central no es posible incorporar aproximación alguna ni sobre la estabilidad, ni sobre la importancia relativa de las ecuaciones químicas.

La GIREQE del sistema diprótico cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es total, divide el plano en nueve regiones. En cuatro de estas regiones es posible incorporar simultáneamente

dos aproximaciones: en la parte superior-izquierda, en la superior-derecha, en la inferior-izquierda y en la parte inferior-derecha. En otras cuatro regiones es posible incorporar sólo una aproximación: región central-izquierda, central-derecha, región central-superior y central-inferior. Finalmente en la región central-central no es posible incorporar aproximación alguna, ni sobre la estabilidad, ni sobre la importancia relativa de ecuaciones químicas. En la tabla A5.2 se muestran las aproximaciones que se pueden incorporar para cada una de las regiones de la figura A5.3

Tabla A.5.2. Tabla que señala las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido diprótico al utilizar la figura A5.3. En la región superior-izquierda, por ejemplo, se pueden incorporar dos aproximaciones: por una parte, el ácido tiende a ser inestable por lo que el grado de disociación es aproximadamente igual a 1; por otra parte, de las dos ecuaciones que describen al sistema la de mayor importancia relativa es la de la disociación global del ácido.

Región	Aproximación sobre la estabilidad	Aproximación sobre las ecuaciones químicas
superior-izquierda	inestable ($\alpha \approx 1$)	disociación global del ácido
superior-central	ninguna (semiestable)	disociación global del ácido
superior-derecha	estable ($\alpha \ll 1$)	disociación global del ácido
inferior-izquierda	inestable ($\alpha \approx 1$)	autoprotólisis del agua
inferior-central	ninguna (semiestable)	autoprotólisis del agua
inferior-derecha	estable ($\alpha \ll 1$)	autoprotólisis del agua
central-izquierda	inestable ($\alpha \approx 1$)	ninguna (disociación global y autoprotólisis)
central-derecha	estable ($\alpha \ll 1$)	ninguna (disociación global y autoprotólisis)
central-central	ninguna (semiestable)	ninguna (disociación global y autoprotólisis)

Los parámetros característicos de la figura A5.3 son $[-\text{Log}(K_{A0}/C_0^2), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$. sin embargo, con el propósito de poder comparar la GIREQE de este caso límite (representada por dos ecuaciones químicas) con las proyecciones bidimensionales de la GIREQE del caso general del sistema diprótico (representado por tres ecuaciones químicas) en la sección 3.3.4, se han superpuesto las figuras A5.1 y A5.2 en el plano $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$, generando así la figura A5.4; para ello, se utiliza la relación A5.7 y un valor de ΔpK_A igual a -5.

$$-\text{Log}\left(\frac{K_{A1}}{C_0}\right) = \frac{1}{2} \left[-\text{Log}\left(\frac{K_{A0}}{C_0^2}\right) - \Delta pK_A \right] \quad (\text{A5.7})$$

La ecuación A5.7 indica que sólo es necesario realizar una transformación lineal sobre los valores de $-\text{Log}(K_{A0}/C_0^2)$ para obtener los valores de $-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$, así que las figuras A.4.3 y A.4.4 tienen el mismo significado, sólo que la primera está representada en su variable natural y la segunda en el eje $-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$.

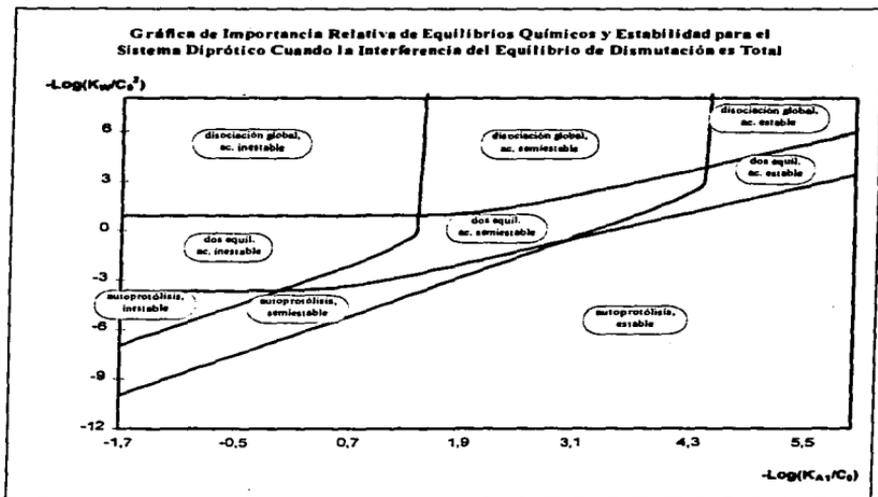


Figura A.5.4. Representación en el plano $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ de la importancia relativa de las ecuaciones químicas y estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido diprótico para la situación en la que la interferencia del equilibrio de dismutación (sobre el equilibrio principal) es total y, para un grado de aproximación de 3%. Esta figura tiene el mismo significado que el de la figura A5.3.

La utilidad de la GIREQE del sistema diprótico (cuando la interferencia del equilibrio de dismutación es total) tiene que ver directamente con el cálculo de la composición química del sistema. En cuatro de las regiones que se presentan en esta gráfica es posible incorporar una aproximación sobre el estado de equilibrio general y en otras cuatro regiones es posible incorporar simultáneamente dos aproximaciones. Esto permite generar ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en una forma más simple y rápida que si se efectuase el cálculo exacto. Sólo en una de las regiones (de las nueve posibles) es necesario efectuar el cálculo exacto. Finalmente, la metodología que se puede plantear para calcular la composición química del sistema es la siguiente: para un sistema dado se determinan los parámetros: $-\text{Log}(K_{AG}/C_0^2)$ y $-\text{Log}(K_{AW}/C_0^2)$ estos valores señalan un punto en la GIREQE que muestran la región a la que pertenece el sistema; según la región, se aplica el método de cálculo que le corresponda, para obtener así, la composición química del sistema. Nótese que la zona en donde es necesario aplicar un método de cálculo exacto corresponde sólo a una porción mas o menos pequeña del plano $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$

La forma de la GIREQE del sistema diprótico, cuando la interferencia del equilibrio de dismutación sobre la ecuación principal es total, debe de coincidir con la proyección en dos dimensiones de la representación tridimensional de la GIREQE del sistema diprótico cuando el valor de ΔpK_A sea mucho menor que cero. Lo anterior se demuestra en la Sección 3.3.4 (pag. 110).

ANEXO 6

Desarrollo Para Obtener La Gráfica De Importancia Relativa De Equilibrios Químicos Y Estabilidad Para El Sistema Diprótico Cuando Se Considera Que El Solvente No Interfiere (Perturbación Nula) En El Estado Del Equilibrio Químico: Sistema Bidonador

El estado de equilibrio de la solución acuosa de un ácido diprótico está representado por tres ecuaciones químicas. Un conjunto posible de estas ecuaciones es el siguiente: como ecuación principal la primera disociación del ácido y, como equilibrios de interferencia (sobre la ecuación principal), la dismutación del anfolito y la autoprotólisis del agua, respectivamente. Sin embargo, si desde el principio se considera que la interferencia del la autoprotólisis del agua sobre el equilibrio principal es nula, entonces la descripción del sistema se puede reducir de tres ecuaciones químicas a dos. Esta situación corresponde a un caso límite del sistema diprótico y que en adelante se le nombrará sistema bidonador. Existen en total seis posibles casos límite (sección 3.3.2). A continuación se aplica la metodología del modelo de Perturbaciones Aditivas (desarrollada en la sección 2.5) para obtener la Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos y Estabilidad (GIREQE) del Sistema Bidonador. El interés de esto es tener representaciones gráficas de al menos tres casos límite del sistema diprótico para que cuando se tenga la representación tridimensional de la GIREQE del sistema sin aproximaciones se observe que estos casos límite se encuentran incluidos en las proyecciones bidimensionales de esta gráfica. La GIREQE del primer caso límite es la del esquema monoprótico, en donde al sustituir K_A/C_0 por K_{A1}/C_0 corresponde al caso en el cual la interferencia de la dismutación (sobre el equilibrio principal) es nula; el segundo caso límite, que se encuentra en el Anexo 5, corresponde a la situación en donde la interferencia de la dismutación es total y el tercero, corresponde a este caso, en donde la perturbación de la autoprotólisis es nula.

El estado de equilibrio del sistema bidonador se encuentra representado por la primera disociación del donador, como ecuación principal y, como equilibrio de interferencia, la dismutación del anfótero. En la tabla A6.1 se representa el estado de equilibrio del sistema.

Tabla A6.1. Tabla de Concentraciones molares de equilibrio de la disociación de un ácido diprótico en agua, cuando la interferencia de la autoprotólisis del agua sobre el equilibrio principal es nula (Sistema Bidonador)

H_2A		\rightleftharpoons	HA^-	+	H^+	$2 HA^-$	\rightleftharpoons	H_2A	+	A^{2-}
inicio	C_0									
equil.	$C_0(1-\alpha+\gamma)$		$(\alpha-2\gamma)C_0$		αC_0	$(\alpha-2\gamma)C_0$		$C_0(1-\alpha+\gamma)$		γC_0

Al sustituir las concentraciones de equilibrio en las constantes termodinámicas de cada una de las ecuaciones químicas involucradas en la tabla A6.1 y al expresar en términos de los parámetros característicos de cada ecuación se obtienen las ecuaciones A6.1 y A6.2.

$$\frac{K_{A1}}{C_0} = \left[\frac{\alpha(\alpha-2\gamma)}{(1-\alpha+\gamma)} \right] \quad (A6.1)$$

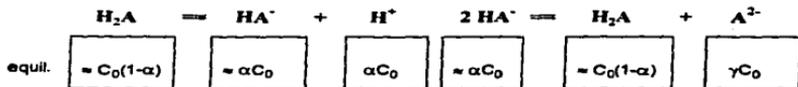
$$\frac{K_{A2}}{K_{A1}} = K_D = \left[\frac{\gamma(1-\alpha+\gamma)}{(\alpha-2\gamma)^2} \right] \quad (A6.2)$$

De la tabla A6.1 se observa que los casos límite del sistema bidonador se obtienen, por una parte, al establecer comparaciones relativas entre los valores del grado de disociación y el grado de dismutación, y por otra parte, al establecer comparaciones relativas entre los valores del grado de disociación y la unidad. La primera comparación tiene que ver con la importancia relativa de las ecuaciones químicas del sistema (Equilibrio Químico Representativo, EQR) y, la segunda

comparación está relacionada a la estabilidad del bionador. Al incorporar el grado de aproximación que se está dispuesto a aceptar en las comparaciones relativas de estas variables, los casos límites se delimitan como se menciona más adelante.

En primer lugar se analiza la comparación relativa entre α y 2γ .

- Si $0 < 2\gamma \leq \alpha$, se acepta que 2γ es despreciable frente a α ($2\gamma \ll \alpha$), en esta situación el estado de equilibrio general, representado en la tabla A6.1, se puede simplificar de la siguiente forma,



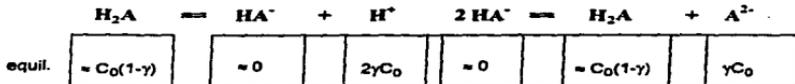
esto significa que el estado del sistema puede representarse sólo por la ecuación de la primera disociación. El dominio de valores de 2γ , de este caso, resulta al considerar que el anfótero es estable.

Al sustituir el intervalo de 2γ en las relaciones A6.1 y A6.2 y al efectuar un desarrollo algebraico se obtiene la siguiente desigualdad que limita a este caso límite:

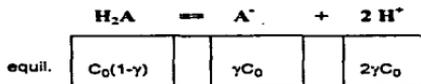
Si $0 < 2\gamma \leq \alpha$,

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \leq \left\{ \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) K_D \left[\frac{4(1-\epsilon)^2}{\epsilon} K_D + (2-\epsilon) \right] \right\}^{-1} \quad (A6.3)$$

- Si $(1-\epsilon)\alpha \leq 2\gamma < \alpha$ se acepta que $2\gamma = \alpha$, al sustituir esta relación en la tabla A6.1 se obtiene el siguiente estado de equilibrio aproximado,



Las expresiones anteriores también se obtienen si se considera la disociación global del ácido como ecuación química representativa (EQR)



en donde γ , en esta situación, representa la fracción global que se disocia del bidonador. El dominio de 2γ se obtiene al considerar al anfólito inestable. La desigualdad A6.4 delimita a este caso límite.

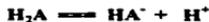
Si $(1-\epsilon)\alpha \leq 2\gamma < \alpha$,

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \geq \left\{ \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) K_D \left[\frac{4\epsilon^2}{(1-\epsilon)} K_D + (1+\epsilon) \right] \right\}^{-1} \quad (\text{A6.4})$$

La región que se encuentra entre las desigualdades A6.3 y A6.4 delimita la situación en la cual el sistema bidonador está representado por las dos ecuaciones químicas.

En la figura A6.1 se muestra la representación logarítmica de las desigualdades A6.3 y A6.4, para un valor del grado de aproximación del 3%. Como se observa en la figura, el plano $\{\Delta pK_A, -\log(K_{A1}/C_0)\}$ está dividido en tres regiones.

La región de la derecha, incluyendo la línea frontera, representa a todos aquellos sistemas bidonadores que pueden describirse sólo por la ecuación de la primera disociación del bidonador, al aceptar un grado de aproximación del 3%.



La región de la izquierda representa a los sistemas bidonadores que pueden describirse por la ecuación de la disociación global.

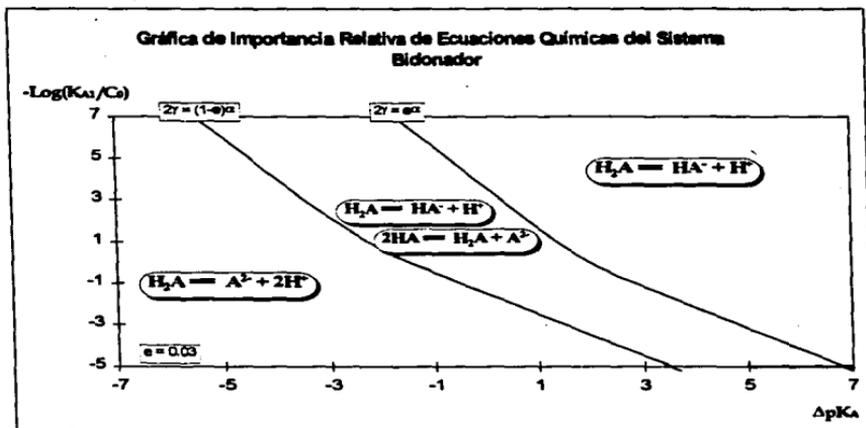


Figura A6.1. Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas de la solución acuosa de un ácido diprótico en donde la interferencia de la autoprotólisis del agua sobre el equilibrio principal es nula (Sistema Bidonador). El plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ (en donde $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$) muestra tres regiones: a la derecha el sistema está descrito por la ecuación de la primera disociación (al aceptar un grado de aproximación del 3%), a la izquierda por la ecuación de la disociación global y en el centro está descrito por las dos ecuaciones químicas ya que no es posible incorporar ninguna aproximación sobre la importancia relativa de las ecuaciones químicas.

En la región del centro no es posible hacer ninguna aproximación sobre la importancia relativa de equilibrios así que el comportamiento químico de la solución está dado por las dos ecuaciones químicas.



La figura A6.1 recibe el nombre de Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas (GIREQ) del Sistema Bidonador (a perturbación nula de la autoprotólisis).

Ahora se consideran los casos límite que están relacionados a la estabilidad del bidonador.

- Si $0 < (\alpha - \gamma) \leq e$ se acepta que $(\alpha - \gamma) \ll 1$, por tanto, $[H_2A] = C_0$, y el ácido se considera estable (débil). Al sustituir este intervalo en las relaciones A6.1 y A6.2, y al efectuar un desarrollo algebraico se obtiene la siguiente desigualdad que define la región en donde el bidonador es estable,

Si $0 < (\alpha - \gamma) \leq e$,

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \leq \frac{e^2 - \left[\frac{2eK_D + (1-e) + \sqrt{4(1-e)eK_D + (1-e)^2}}{2K_D} \right]^2}{(1-e)} \quad (A6.5)$$

- Si $(1-e) \leq (\alpha - \gamma) < 1$ se acepta que $(\alpha - \gamma) \approx 1$, por tanto, $[H_2A] \rightarrow 0$, y el ácido se considera inestable (fuerte). La desigualdad que limita la región de este caso límite es,

Si $(1-e) \leq (\alpha - \gamma) < 1$,

$$\frac{K_{A1}}{C_0} \geq \frac{(1+e)^2 - \left[\frac{2K_D(1-e) + e + \sqrt{4K_D(1-e)e + e^2}}{2K_D} \right]^2}{e} \quad (A6.6)$$

En la figura A6.2 se encuentra la gráfica resultante al utilizar las desigualdades A6.5 y A6.6 en forma logarítmica y un valor del grado de aproximación del 3%. Como se puede observar en la figura el plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ se encuentra dividido en tres regiones. En la parte superior del plano el ácido se considera estable, en la parte inferior se considera inestable y en la parte central es semiestable. La figura A6.2 recibe el nombre de Gráfica de Estabilidad del Sistema Bidonador.

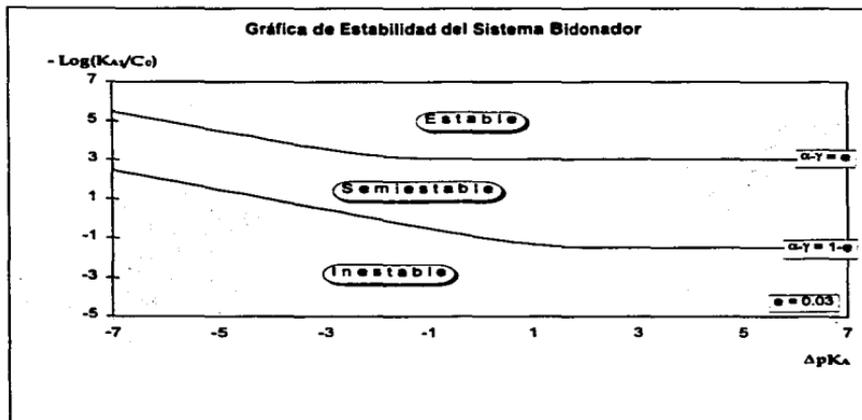


Figura A6.2. Gráfica de Estabilidad del sistema bidonador relativa a la solución acuosa de un ácido diprótico en donde la interferencia de la autoprotólisis del agua sobre el equilibrio principal se considera nula (sistema bidonador). El plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ (en donde $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$) muestra tres regiones. En la parte superior del diagrama el ácido se considera estable (al aceptar un grado de aproximación del 3%), en la parte inferior, inestable y en la parte central, semiestable.

Si se superponen las figuras A6.1 y A6.2 se genera la GIREQE del Sistema Bidonador la cual se encuentra en la figura A6.3. Como se observa en la figura, el plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ está dividido

en nueve regiones. La región central corresponde a una situación en donde no es posible incorporar ninguna aproximación sobre el estado de equilibrio del sistema bidonador. En cualquiera de las otras regiones (excepto la central) es posible incorporar aproximaciones que tienen que ver con la importancia relativa de las ecuaciones químicas, con la estabilidad del ácido o con ambas; así que el cálculo de la composición química del sistema, en estas regiones, puede efectuarse en forma aproximada.

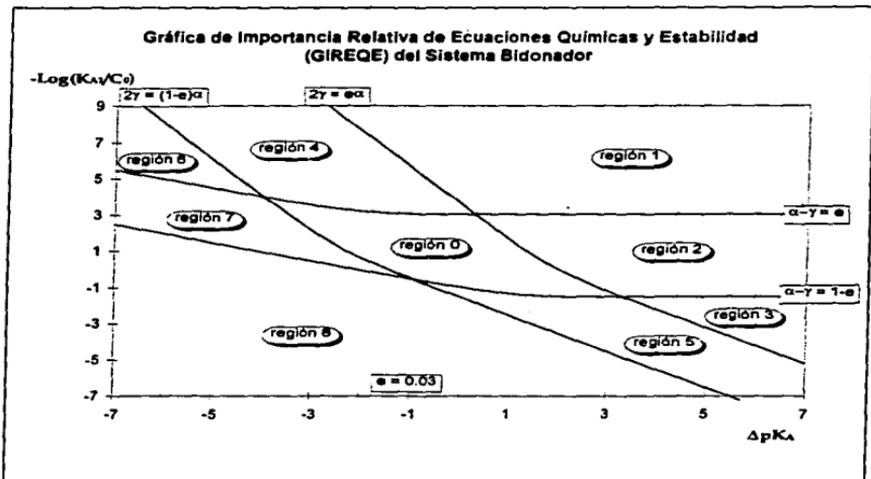


Figura A6.3. Gráfica de Importancia Relativa de Ecuaciones Químicas y Estabilidad (GIREQE) de la solución acuosa de un ácido diprótico en donde la interferencia de la autoprotólisis del agua sobre el equilibrio principal es nula (sistema bidonador). El plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ muestra nueve regiones. En las regiones 1, 3, 6 y 8 se pueden incorporar dos aproximaciones en el estado de equilibrio del sistema, en las regiones 2, 4, 5 y 7 sólo se puede incorporar una aproximación y en la región 0 no es posible incorporar aproximación alguna. Una de las aplicaciones de esta gráfica es utilizar métodos aproximados de cálculo de la composición química del sistema cuyos resultados presenten errores, respecto al cálculo exacto, menores o iguales al grado de aproximación.

Existen cuatro regiones en la GIREQE del sistema bionador en donde es posible incorporar dos aproximaciones en forma simultánea. En las regiones 1 y 3 se pueden incorporar dos aproximaciones en el estado de equilibrio del sistema, en primer lugar ambas regiones se representan por una ecuación química: la de mayor importancia relativa que corresponde a la primera disociación del ácido. Además, en la región 1 se considera que el ácido es estable, mientras que en la región 3 se considera inestable. También en las regiones 6 y 8 se pueden incorporar dos aproximaciones, por un lado ambas regiones se describen por un EQR: la disociación global, y por otra parte, en la región 6 el ácido se considera estable y en la región 8 se considera inestable. En estas cuatro regiones el cálculo de la composición del sistema es relativamente más simple, que en cualquier otra región, ya que se pueden incorporar sobre el estado del sistema dos aproximaciones.

En las otras cuatro regiones sólo se puede incorporar una aproximación en el estado de equilibrio del sistema. En las regiones 4 y 5 el ácido se puede considerar estable e inestable, respectivamente, sin embargo, es necesario utilizar las dos ecuaciones químicas (primera disociación y dimerización). En las regiones 2 y 7, la aproximación que se puede incorporar es que ambas se pueden describir por una sola ecuación química, en la región 2 por la primera disociación y en la 7 por la disociación global, sin embargo, en ambas regiones el ácido es semiestable. El cálculo de la composición química en estas cuatro regiones es menos simple que el de las regiones donde se incorporan simultáneamente dos aproximaciones, pero más simple que el de la región 0.

En la tabla A6.2 se muestra en forma resumida las aproximaciones que se pueden incorporar para cada una de las regiones de la figura A6.3.

Una de las aplicaciones que se le puede dar a la GIREQE de sistema bionador es desarrollar métodos de cálculo para obtener la composición química del sistema en cada región. En todas las regiones, con excepción de la región 0, se puede incorporar al menos una aproximación sobre el estado de equilibrio del sistema, por lo que, los métodos de cálculo en estas regiones son más simples y tentativamente más rápidos que el método del cálculo exacto. Los resultados de la composición química obtenidos de los métodos de cálculo que incorporan aproximaciones presentan un error relativo respecto del cálculo exacto menor o igual al grado de aproximación. Finalmente, para un sistema dado se determinan los parámetros: ΔpK_A y $-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$, estos valores señalan un punto

en la GIREQE que muestran la región a la que pertenece el sistema, según la región se aplica el método de cálculo que le corresponda, para obtener así, la composición química del sistema. Nótese que la zona en donde es necesario aplicar un método de cálculo exacto corresponde sólo a una porción mas o menos pequeña del plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$.

Tabla A6.2. Tabla que señala las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido monoprótico al utilizar la figura A6.3. En la región 1, por ejemplo, se pueden incorporar dos aproximaciones: por una parte, el ácido tiende a ser estable por lo que el grado de disociación es mucho menor que 1; por otra parte, de las dos ecuaciones que describen al sistema la de mayor importancia relativa es la de la primera disociación del ácido.

Región	Aproximación sobre la estabilidad	Aproximación sobre las ecuaciones químicas
1	estable ($\alpha \ll 1$)	primera disociación del ácido
2	ninguna (semiestable)	primera disociación del ácido
3	inestable ($\alpha \approx 1$)	primera disociación del ácido
4	estable ($\alpha \ll 1$)	ninguna (primera disociación y dismutación)
5	inestable ($\alpha \approx 1$)	ninguna (primera disociación y dismutación)
6	estable ($\alpha \ll 1$)	disociación global
7	ninguna (semiestable)	disociación global
8	inestable ($\alpha \approx 1$)	disociación global
0	ninguna (semiestable)	ninguna (primera disociación y dismutación)

La forma de la GIREQE del Sistema Bidonador debe de coincidir con la proyección en dos dimensiones de la representación tridimensional de la GIREQE del sistema diprótico cuando el valor de $-\text{Log}(K_W/C_0^2)$ sea mucho mayor que cero como se muestra en la sección 3.3.4.

ANEXO 7

Proyecciones Bidimensionales, En El Plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$, De La Gráfica De Importancia Relativa De Equilibrios Químicos Y Estabilidad (GIREQE) Del Sistema Diprótico Para Un Intervalo De Concentraciones Iniciales de 10^{-1} a 10^{-9} M

La superposición de las seis superficies frontera, desarrolladas en sección 3.3.4, generarían la Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios Químicos y Estabilidad (GIREQE) del Sistema Diprótico. La superposición de todas las superficies divide al espacio $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0), -\text{Log}(K_w/C_0^2)]$ en 27 regiones (como se muestra en la sección 3.3.5). En todas estas regiones, excepto en una de ellas, es posible incorporar aproximaciones que tienen que ver con la estabilidad del ácido y con la reducción del número de las ecuaciones químicas que describen el sistema (posible reducción de tres ecuaciones químicas a dos y/o de dos a una ecuación química).

Con el propósito de visualizar las regiones en las que se divide la GIREQE del sistema diprótico se hace una proyección bidimensional de la misma en el plano $[\Delta pK_A, -\text{Log}(K_{A1}/C_0)]$ para diferentes valores de C_0 (cortes en el eje z).

A continuación se muestran las proyecciones bidimensionales de la GIREQE para un intervalo de concentraciones de 10^{-1} a 10^{-9} mol dm⁻³.

La razón por la cual cada una de las figuras se encuentra dividida en menos de 27 regiones se debe a que las 27 regiones se visualizarían si se tuviese la representación tridimensional de la GIREQE y no sólo una proyección bidimensional de la misma. De hecho si se observa en detalle el conjunto de gráficas de las proyecciones bidimensionales que se encuentran en el este Anexo se podrá comprobar que el número total de regiones involucradas es efectivamente de 27.

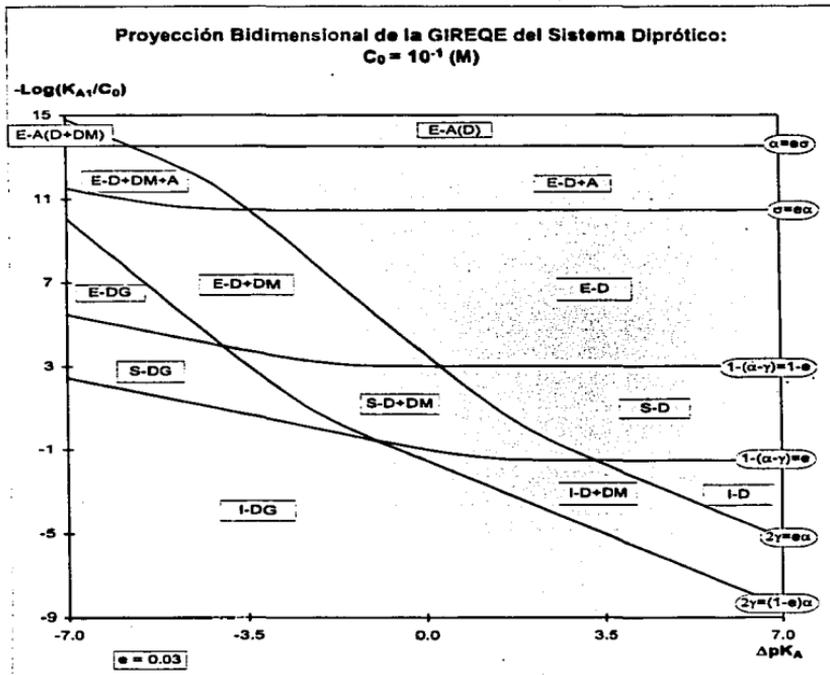


Figura A7.1. Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-1} M . El plano se encuentra dividido en trece regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

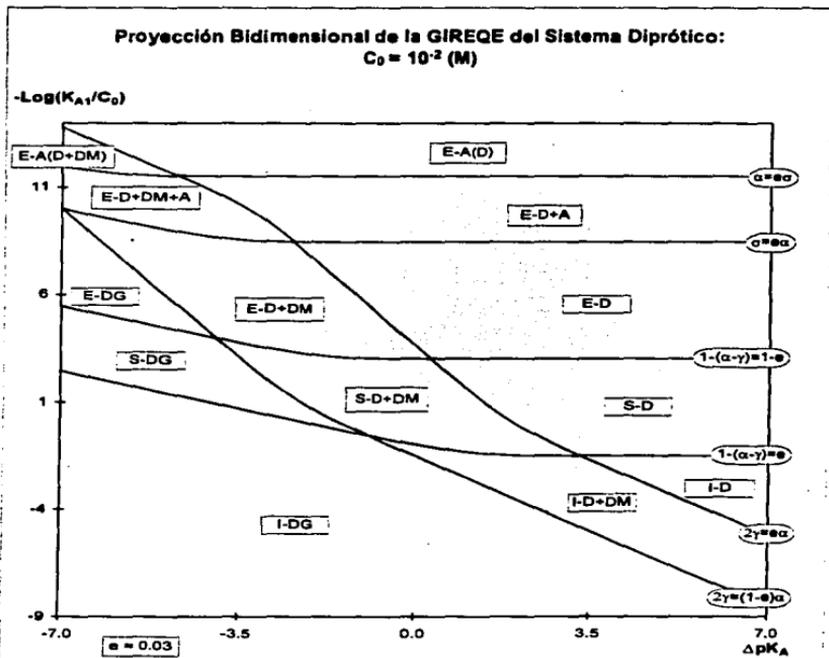


Figura A7.2 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-2} M. El plano se encuentra dividido en trece regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

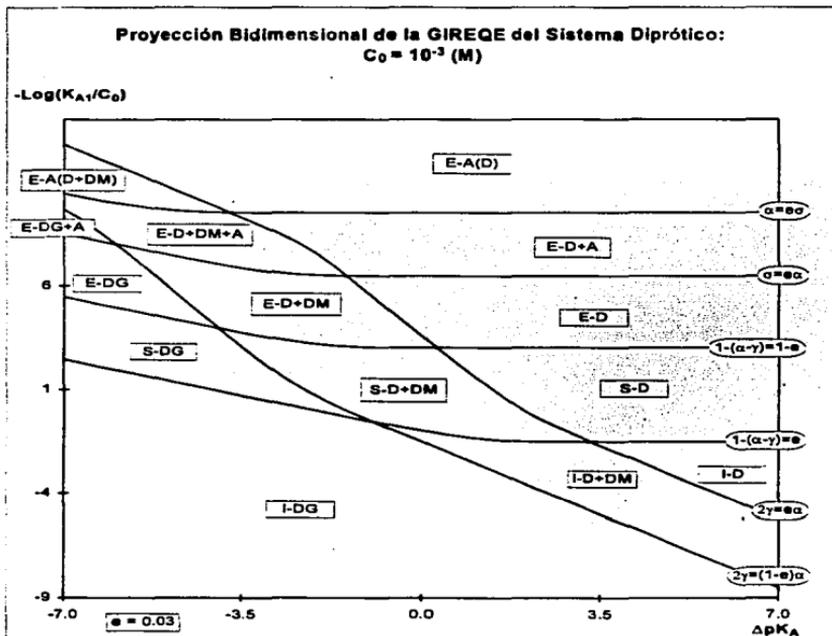


Figura A7.3. Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-3} M. El plano se encuentra dividido en 14 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. En esta figura se tiene una región adicional, respecto de las figuras A7.1 y A7.2, que corresponde a E-DG+A. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

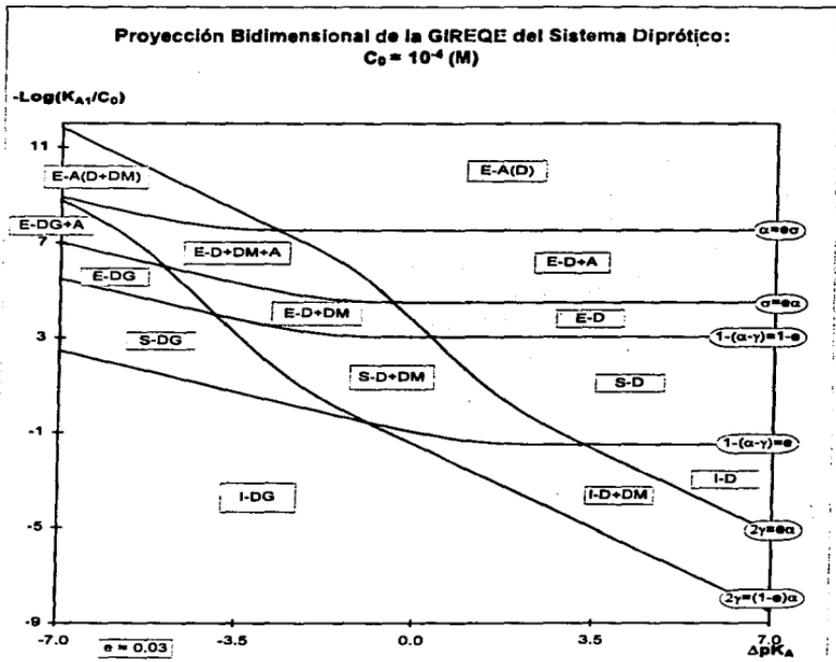


Figura A7.4 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-4} M . El plano se encuentra dividido en 14 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. En esta figura se tiene una región adicional, respecto de las figuras A7.1 y A7.2, que corresponde a E-DG+A. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

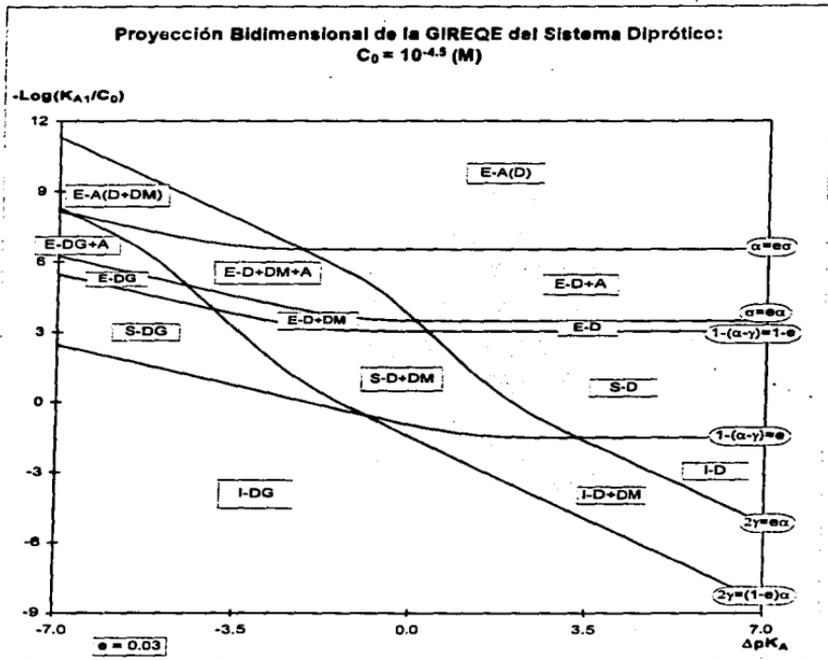


Figura A7.5 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, $10^{-4.5}$ M. El plano se encuentra dividido en 14 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. En esta figura se tiene una región adicional, respecto de las figuras A7.1 y A7.2, que corresponde a E-DG+A. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

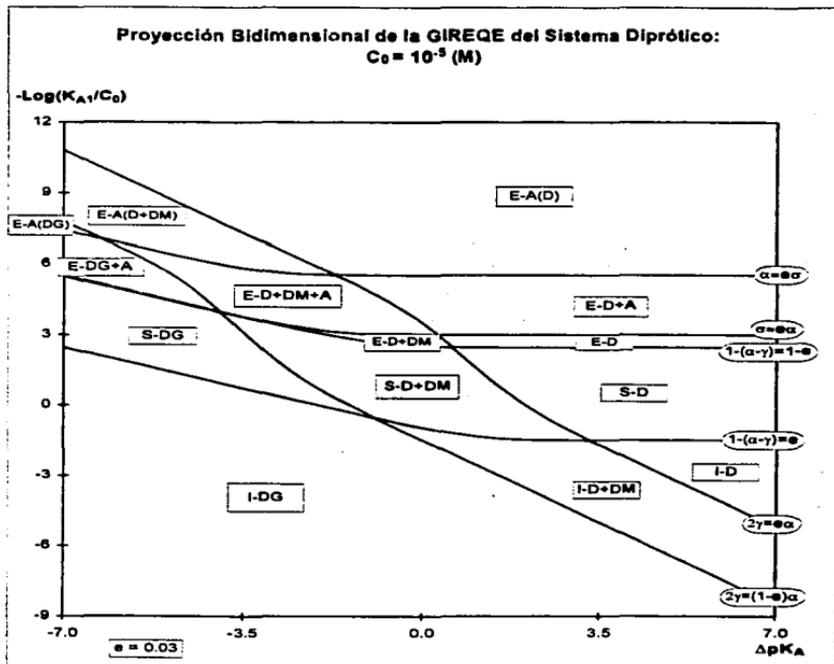


Figura A7.6 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-5} M. El plano se encuentra dividido en 14 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), esto significa que para esta concentración inicial del ácido no es necesario utilizar la ecuación de cuarto grado en la concentración de iones hidrógeno al considerar un grado de aproximación del 3%. Respecto a la figura A7.5 se observa una nueva región: E-A(DG), pero ya no se observa la región: E-DG. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

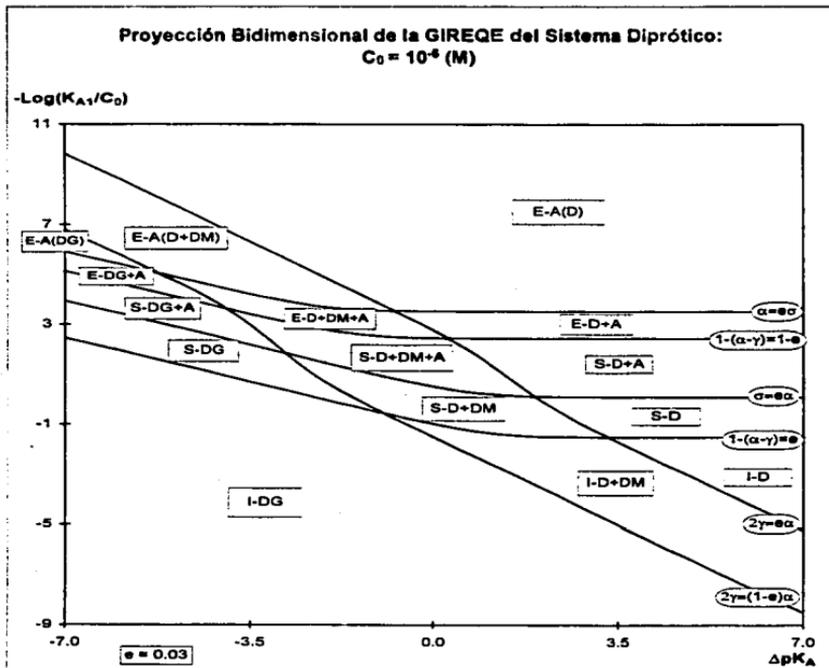


Figura A.7.7 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-6} M. El plano se encuentra dividido en 15 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), excepto en la región S-D+DM+A en donde es necesario aplicar la ecuación de cuarto grado en $[H^+]$, al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

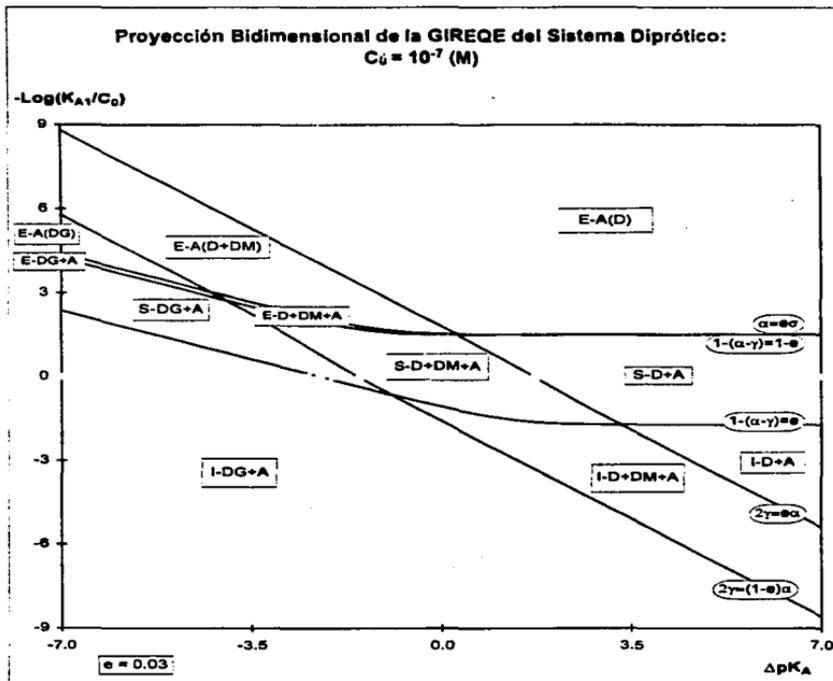


Figura A7.8 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-7} M. El plano se encuentra dividido en 11 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), excepto en la región S-D+DM+A en donde es necesario aplicar la ecuación de cuarto grado en $[H^+]$, al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

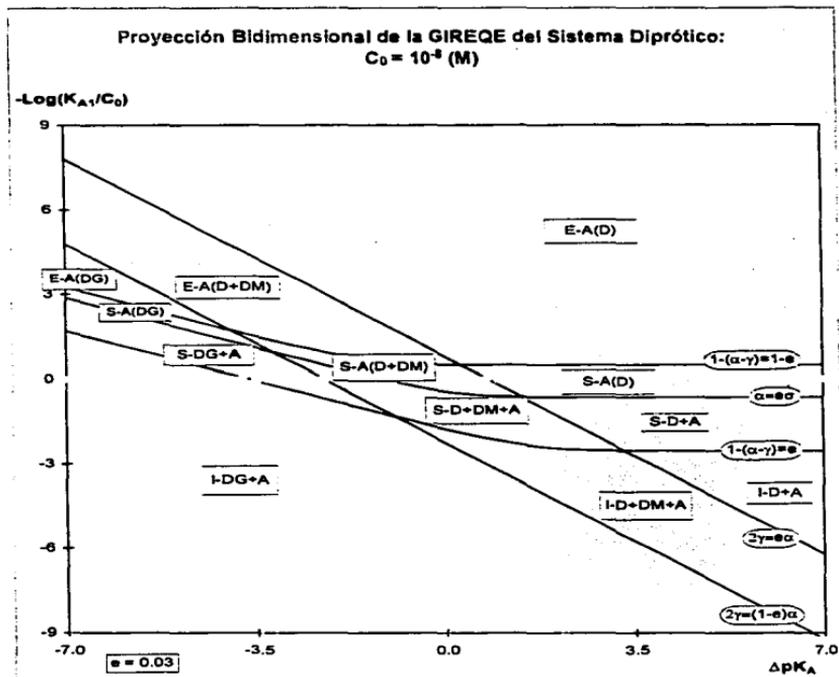


Figura A7.9. Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-2} M. El plano se encuentra dividido en 11 regiones. En todas las regiones es posible incorporar al menos una aproximación (consultar tabla 3.3.2), excepto en la región S-D+DM+A en donde es necesario aplicar la ecuación de cuarto grado en $[H^+]$, al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

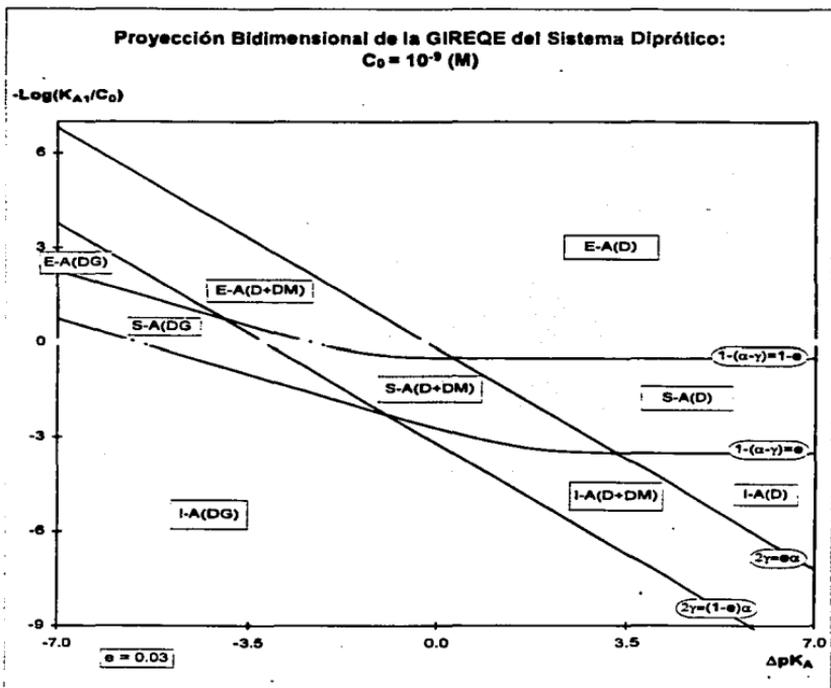


Figura A.7.9 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 10^{-9} M. El plano se encuentra dividido en 9 regiones. En todas las regiones el equilibrio de la autoprotólisis del agua es el de mayor importancia relativa, así que el pH es aproximadamente igual a 7, no es necesario aplicar la ecuación de cuarto grado en $[H^+]$, al considerar un grado de aproximación del 3%. Las ecuaciones aproximadas que permiten calcular la composición del sistema en cada región se encuentran en la sección 3.3.6.

ANEXO 8

Aplicación De Las Gráficas De Importancia Relativa De Equilibrios Químicos Y Estabilidad Del Sistema Diprótico Para Establecer el Comportamiento Químico De La Disolución Acuosa Del Ácido Oxálico En Tres Concentraciones Iniciales Distintas: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol-dm $^{-3}$ (Secciones 3.4.1 y 3.4.3)

En este anexo se aplican las proyecciones bidimensionales de las GIREQE's del sistema diprótico en las concentraciones: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol-dm $^{-3}$ para establecer el comportamiento químico de la disolución acuosa del ácido oxálico en estas tres concentraciones iniciales.

Para ello, primero se muestran las proyecciones bidimensionales de las GIREQE's. La figura A8.1 corresponde a la concentración 5×10^{-2} mol-dm $^{-3}$, la figura A8.2 a la concentración 5×10^{-3} mol-dm $^{-3}$ y la figura A8.3 a 5×10^{-4} mol-dm $^{-3}$. Para la elaboración de estas gráficas se consideró un grado de aproximación del 1%.

En seguida, se aplican estas gráficas para localizar la región a la que pertenece el sistema del ácido oxálico en cada una de las concentraciones iniciales.

Finalmente, al conocer la región a la que pertenece el sistema, se incorporan las aproximaciones válidas sobre cada uno de éstos para establecer el comportamiento químico de los mismos. Para calcular la composición de los sistemas se utilizan las ecuaciones desarrolladas en la sección 3.3.6 (página 132).

En la tabla A8.1 se encuentra los datos necesarios para determinar las regiones a las que pertenecen las disoluciones del ácido oxálico: la concentración inicial del ácido, C_0 , la etiqueta de la figura de la GIREQE que corresponde a cada concentración, y los parámetros necesarios del sistema del ácido oxálico que permiten determinar el punto $[-\text{Log}(K_{A1}/C_0), \text{Dp}K_A]$ sobre cada una de las figuras. Estos parámetros se evaluaron al utilizar los valores del logaritmo negativo base diez de las constantes de equilibrio de los procesos de disociación, reportados por Smith y Martell (1976) a 25 °C y a una fuerza iónica igual a cero: $\text{p}K_{A1} = 1.252$, $\text{p}K_{A2} = 4.266$

Tabla A8.1 Resultados que permiten establecer las regiones a la que pertenecen las disoluciones acuosas de ácido oxálico para las concentraciones: 5×10^{-2} , 5×10^{-3} y 5×10^{-4} mol-dm⁻³

		Ácido Oxálico		
Concentración inicial (mol-dm ⁻³)	Figura	$-\text{Log}(K_{A1}/C_0)$	ΔpK_A	Región
5×10^{-2}	A8.1	-0.05	3.01	S-D
5×10^{-3}	A8.2	-1.05	3.01	S-D+DM
5×10^{-4}	A8.3	-2.05	3.01	I-D+DM

La disolución acuosa del ácido oxálico 5×10^{-2} mol-dm⁻³ pertenece a la región S-D, lo cual significa que el ácido es semiestable y que la ecuación química de mayor importancia relativa es la primera disociación del ácido. Esto significa que las perturbaciones del equilibrio de dismutación y del equilibrio de autoprotólisis sobre la ecuación química principal son casi nulas. En esta situación el comportamiento químico del sistema se puede aproximar al de un ácido monoprótico de fuerza media (semiestable), el cálculo de la composición del sistema se puede efectuar al utilizar las ecuaciones desarrolladas en el apartado 12 de la sección 3.3.6 (páginas 140-141).

Cuando la concentración inicial del ácido oxálico es 5×10^{-3} mol-dm⁻³ la región que le corresponde es S-D+DM. En este caso el ácido es semiestable y es necesario utilizar las ecuaciones químicas de la disociación y de la dismutación, es decir, que la perturbación del equilibrio de autoprotólisis sobre la ecuación química principal es casi nula. Para esta concentración inicial del ácido el comportamiento químico del sistema se puede aproximar al de un sistema bionador en donde el ácido es semiestable, el cálculo de la composición del sistema se puede efectuar al utilizar las ecuaciones desarrolladas en el apartado 24 de la sección 3.3.6 (página 151).

Proyección Bidimensional de la GIREQE de un Acido Diprótico
 $C_0 = 5 \times 10^{-2}$ (M)

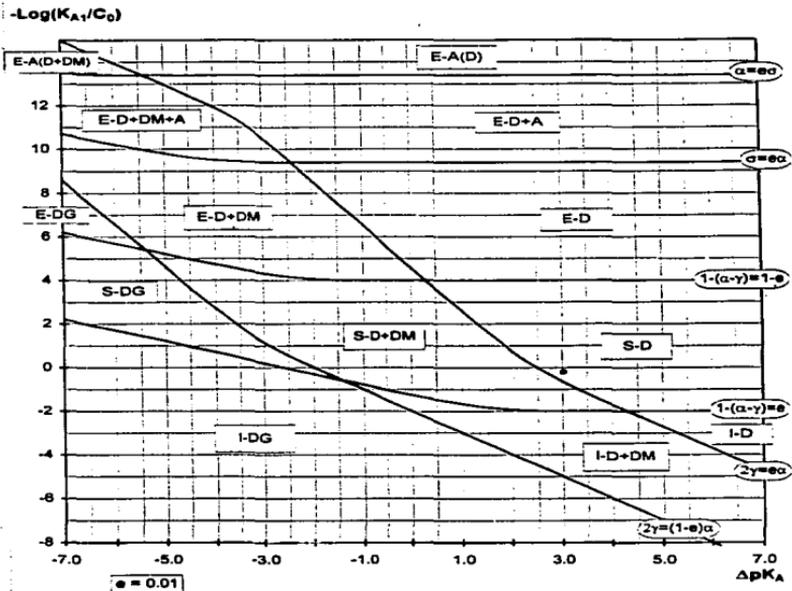


Figura AB.1 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 5×10^{-2} mol-dm⁻³ al considerar un grado de aproximación del 1%. El punto sobre el plano señala la región a la que pertenece la disolución acuosa del ácido oxálico. Para esta concentración la región es S-D.

Proyección Bidimensional de la GIREQE de un Acido Ditrótico:
 $C_0 = 5 \times 10^{-3}$ (M)

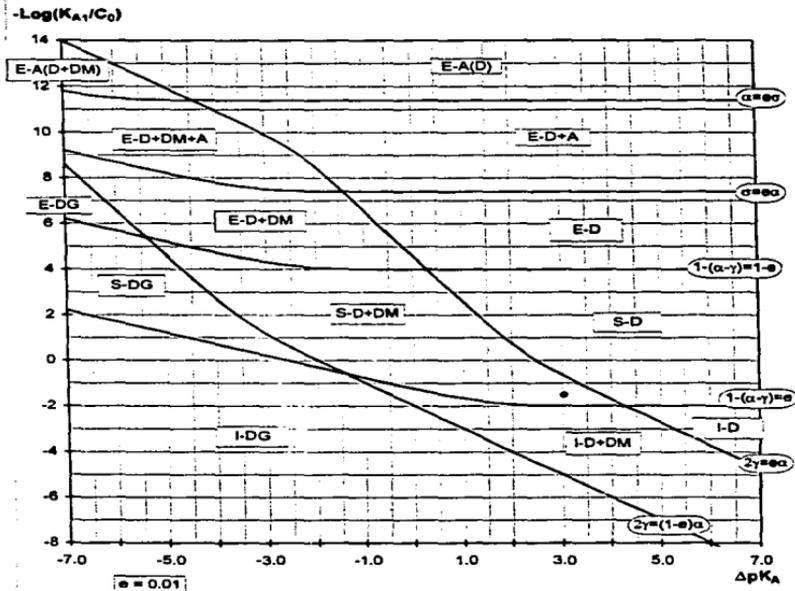


Figura A8.2. Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 5×10^{-3} mol-dm⁻³ al considerar un grado de aproximación del 1%. El punto sobre el plano señala la región a la que pertenece la disolución acuosa del ácido oxálico. Para esta concentración la región es S-D+DM.

Proyección Bidimensional de la GIREQE de un Sistema Diprótico:
 $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ (M)

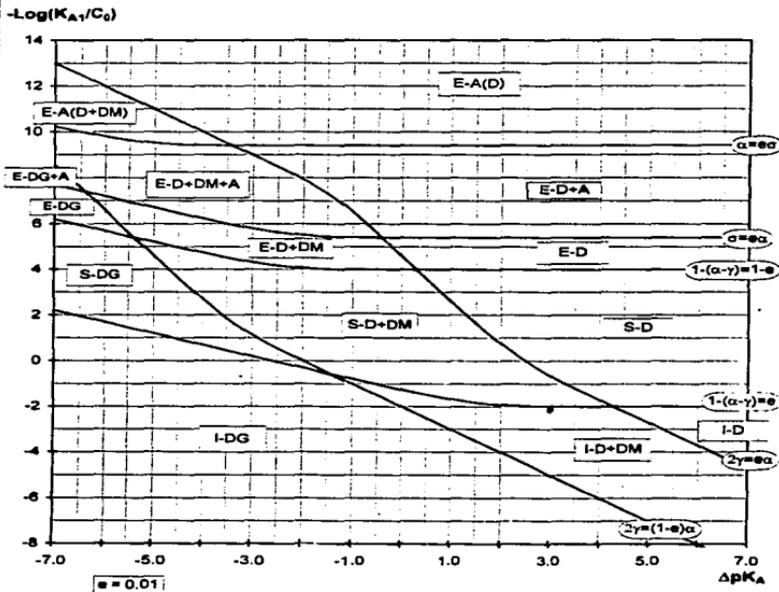


Figura A8.3 Proyección bidimensional de la GIREQE de la solución acuosa de un ácido diprótico de concentración inicial, 5×10^{-4} mol-dm⁻³ al considerar un grado de aproximación del 1%. El punto sobre el plano señala la región a la que pertenece la disolución acuosa del ácido oxálico. Para esta concentración la región es I-D+DM.

Finalmente, cuando la concentración inicial del ácido oxálico es 5×10^{-4} mol-dm⁻³ la región que le corresponde es I-D+DM. En este caso el ácido es inestable y es necesario utilizar las ecuaciones químicas de la disociación y de la dismutación, es decir, que la perturbación del equilibrio de autoprotólisis sobre la ecuación química principal es casi nula. Para esta concentración inicial del ácido el comportamiento químico del sistema se puede aproximar al de la mezcla equimolar de un ácido fuerte con el ácido HA⁻ de fuerza media, el cual se describe al utilizar una sola ecuación química: la de la segunda disociación del ácido ya que la especie HA⁻ ha perdido su propiedad receptora (de la partícula H⁺) manteniendo solamente la propiedad donadora. El cálculo de la composición del sistema se puede efectuar al utilizar las ecuaciones desarrolladas en el apartado 23 de la sección 3.3.6 (página 150).

ANEXO 9

Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante el proceso de calibración del pH-metro

En este anexo se muestran las gráficas de pH en función del tiempo durante el proceso de calibración del pH-metro digital marca Coming modelo 240 con un electrodo combinado de la misma marca.

La calibración del pH-metro se efectuó con la solución amortiguadora de pH = 4.008, a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. La calibración se monitoreaba en función del tiempo y se aceptaba que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación en las medidas no era superior a ± 0.003 unidad de pH, en general esto se lograba cuando el electrodo permanecía sumergido durante un lapso aproximado de una hora. Se realizaron en total once calibraciones, en las figuras se muestra el comportamiento del electrodo de vidrio durante la calibración en función del tiempo de un día de trabajo particular. La serie completa de figuras se presentan a continuación

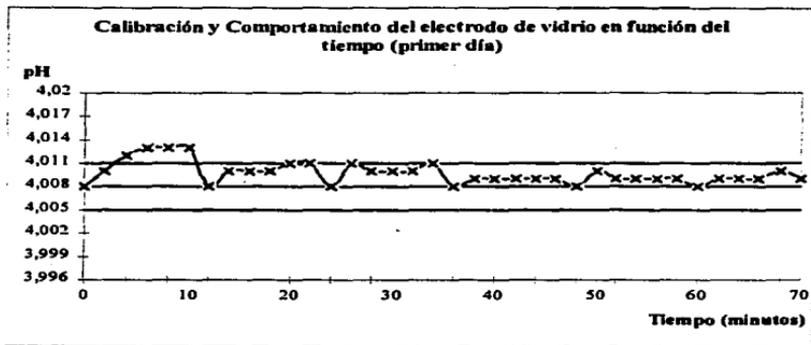


Figura A9.1 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4.008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno . Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

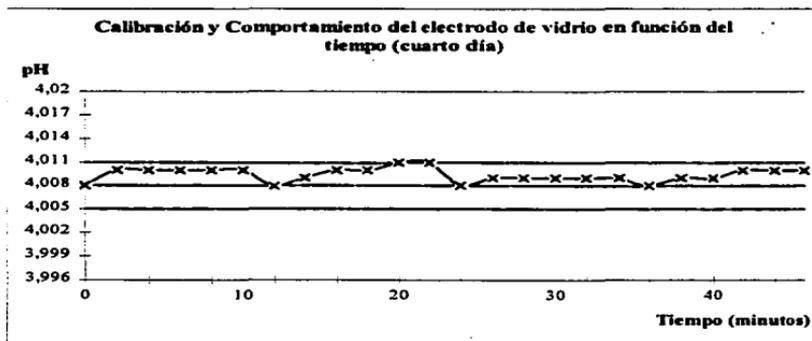
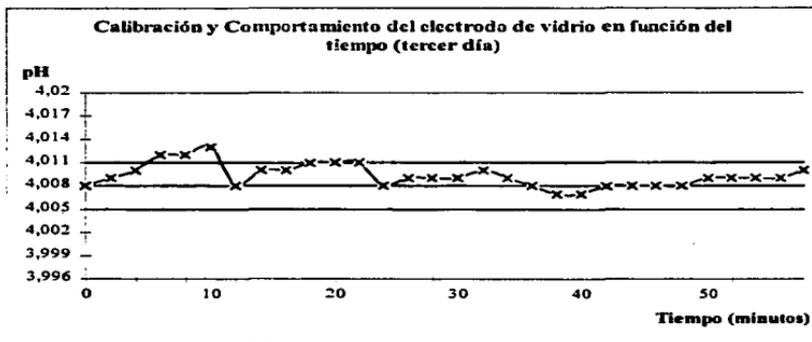


Figura A9.2 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4,008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a $\pm 0,003$ unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

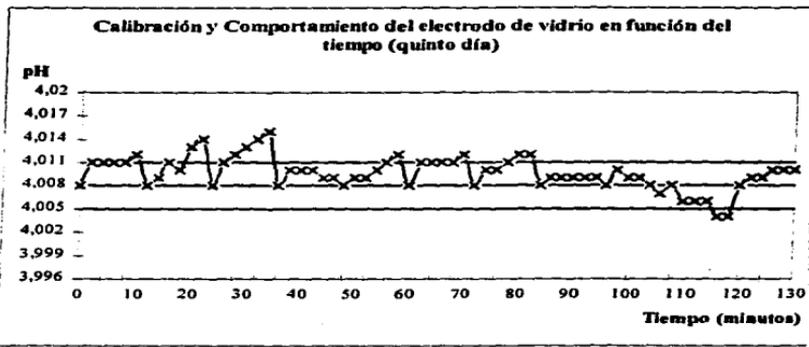


Figura A9.3 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4.008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se logra después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

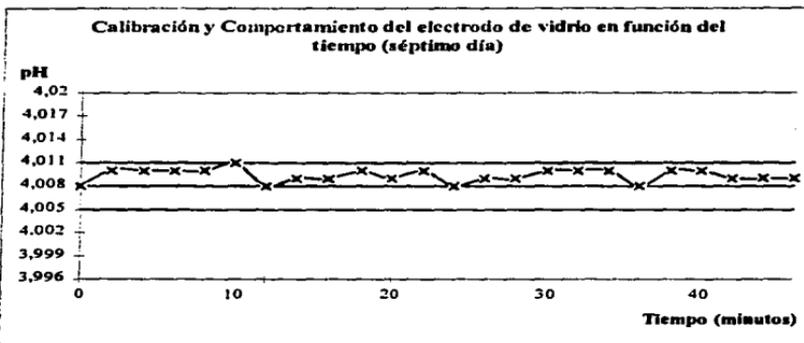


Figura A9.4 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4.008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

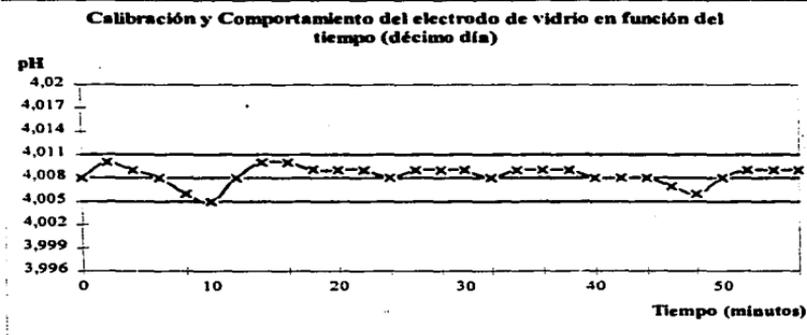
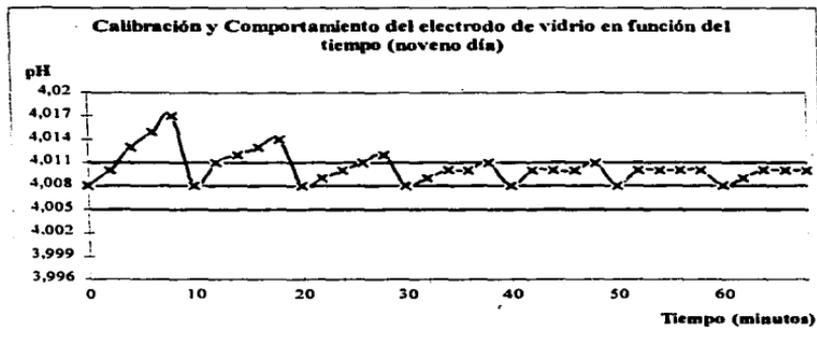


Figura A9.5 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4.008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno. Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.

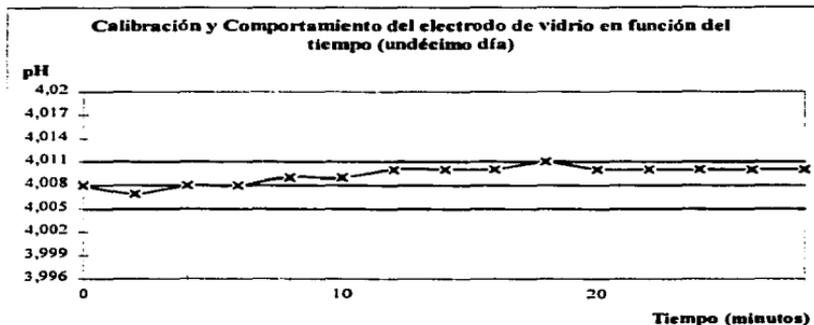


Figura A9.6 Comportamiento del electrodo de vidrio en función del tiempo durante la calibración con una solución amortiguadora de pH = 4,008 (línea horizontal central), a 25 °C y en una atmósfera inerte de nitrógeno . Se aceptó que el pH-metro estaba calibrado cuando la fluctuación no era superior a ± 0.003 unidad de pH (líneas horizontales superior e inferior) en general esto se lograba después de una hora de tener el electrodo sumergido en la solución amortiguadora.