



10561 3
2ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN
CAMPO 1.**

**DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION EN LA
FISICOQUIMICA DE SOLUCIONES: UN ENFOQUE
ESTADISTICO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A :
MARIA DEL ROSARIO MOYA HERNANDEZ**

ASESOR: DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO DE MEX.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

**Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES - Cuautitlán
Presente.**

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION EN LA FISICOQUIMICA DE SOLUCIONES: UN ENFOQUE ESTADISTICO".

que presenta el (la) alumno (a) MARIA DEL ROSARIO MOYA HERNANDEZ

con Núm. de cuenta 8706672-2 N° Exp. 100961023
para obtener el grado de MAESTRIA 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"

CUAUTITLAN, IZCALLI, a 1 de OCTUBRE de 19 97.

NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: M.C. GUADALUPE PEREZ CABALLERO

VOCAL: DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

SECRETARIO DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

1er. SUPL. M.C. GUILLERMO VAZQUEZ COUTIÑO

2do. SUPL. M.C. JOSE FRANCO PEREZ AREVALO

Handwritten signatures of the members of the board of examiners: Guadalupe Pérez Caballero, Alberto Rojas Hernández, Dra. María Teresa Ramírez Silva, Guillermo Vázquez Coutiño, and José Franco Pérez Arevalo.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Alberto Rojas Hernández, por haber dirigido este trabajo de tesis.

A los sinodales:

M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

Dr. Alberto Rojas Hernández.

Dra. María Teresa Ramírez Silva.

M en C. Guillermo Vázquez Coutiño.

M en C. José Franco Pérez Arévalo.

gracias por sus aportaciones.

Al Q. Juan Carlos Rueda Jackson por la aproximación por rectas de las trayectorias pM_T y $p\Sigma_M$.

A la Q. Verónica Altamirano Lugo por su colaboración en la elaboración de las hojas de cálculo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por el apoyo económico que me brindó durante mis estudios de Maestría.

A todos mis profesores de la Maestría, por haber colaborado en mi formación académica.

A la UNAM por darme esta oportunidad.

DEDICATORIAS.

A mi madre por haberme apoyado siempre. Donde quiera que te encuentres, este logro también es tuyo.

A mi padre, por haberme apoyado para continuar estudiando.

A Juan Carlos porque nunca se te olvidó decirme "Trabaja".

Al Dr. Alberto Rojas, gracias por haberme permitido desarrollar tus ideas y por creer en mi capacidad.

A mis hermanas: Norma, Susi y Lulú por estar siempre conmigo.

A mis sobrinos: Carlos, Jéssica, César, Brenda y Lalo por los momentos tan felices que paso a su lado.

A la Sra. Hilda Jackson por su apoyo incondicional.

A Rodolfo, por nuestra amistad y por presionarme tanto para que terminara de escribir la tesis.

A mis compañeros de Licenciatura: Evelia, Elena, Rosario R. y Manuel porque los buenos tiempos no se olvidan.

A mis compañeras de Maestría: Yenelli y Verónica.

A Rafa porque estoy segura de que siempre me apoyarás en todas las locuras que se me ocurran.

ÍNDICE.

GLOSARIO.	i
INTRODUCCIÓN.	vi
OBJETIVOS.	1
Objetivo General.	2
Objetivos Particulares.	3
ANTECEDENTES.	4
Función de formación del sistema.	8
SISTEMAS DE UN COMPONENTE.	10
Definición de sistemas de un componente.	11
Distribuciones de Cantidad.	11
Distribuciones de variable discontinua.	12
Diagrama de Zonas de Predominio.	17
Parámetros Estadísticos.	18
Distribuciones de Concentración.	21
Diagrama de Zonas de Predominio.	24
Parámetros Estadísticos.	25
Función de formación como \bar{n} en este sistema.	28
Relación entre pM_T y $p\Sigma_M$.	30
SISTEMA DE DOS COMPONENTES SIN POLINUCLEACIÓN.	37
Definición de un sistema de dos componentes sin polinucleación.	38
Distribución de L en M.	38
Diagrama de Zonas de Predominio.	41
Parámetros Estadísticos.	42
Distribución de M en L.	45
Fracciones de Cantidad.	45
Diagrama de Zonas de Predominio.	49
Parámetros Estadísticos.	50
Fracciones de Concentración.	56
Diagrama de Zonas de Predominio.	59
Parámetros Estadísticos.	60
SISTEMA DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.	66
Definición de un sistema de dos componentes con polinucleación.	67
Distribución de L en M.	67
Fracciones de Cantidad.	67
Diagrama de Zonas de Predominio.	70
Parámetros Estadísticos.	71
Fracciones de Concentración.	74
Diagrama de Zonas de Predominio.	77
Parámetros Estadísticos.	78
Distribución de M en L.	80
Fracciones de Cantidad.	81
Diagrama de Zonas de Predominio.	83
Parámetros Estadísticos.	84
Fracciones de Concentración.	86
Diagrama de Zonas de Predominio.	88

Parámetros Estadísticos.	89
Distribuciones Totales.	92
Fracciones de Cantidad.	92
Parámetros Estadísticos.	94
Fracciones de Concentración.	97
Parámetros Estadísticos.	99
EJEMPLOS.	105
Sistema de dos Componentes sin Polinucleación.	107
Distribución de O-Phen en Fe(II).	107
Diagrama de Zonas de Predominio.	109
Parámetros Estadísticos.	109
Distribución de Fe(II) en O-Phen.	111
Fracciones de Cantidad.	111
Diagrama de Zonas de Predominio.	113
Parámetros Estadísticos.	113
Fracciones de Concentración.	116
Diagrama de Zonas de Predominio.	117
Parámetros Estadísticos.	118
Sistema de dos Componentes con Polinucleación.	120
Distribución de Nta' en Eu'.	121
Fracciones de Cantidad.	121
Diagrama de Zonas de Predominio.	122
Parámetros Estadísticos.	123
Fracciones de Concentración.	125
Diagrama de Zonas de Predominio.	127
Parámetros Estadísticos.	128
Distribución de Eu' en Nta'.	130
Fracciones de Cantidad.	130
Diagrama de Zonas de Predominio.	131
Parámetros Estadísticos.	132
Fracciones de Concentración.	134
Diagrama de Zonas de Predominio.	136
Parámetros Estadísticos.	136
Distribuciones Totales.	138
Fracciones de Cantidad.	139
Parámetros Estadísticos.	140
Fracciones de Concentración.	142
Parámetros Estadísticos.	144
CONCLUSIONES.	149
PROYECCIONES.	150
BIBLIOGRAFÍA.	152
APÉNDICE 1.	154
Construcción de Diagramas de Zonas de Predominio para las diferentes distribuciones estudiadas.	155
Sistemas de un componente.	155

Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad.	156
Diagrama de Zonas de Predominio de Concentración.	157
Sistemas de dos componentes sin polinucleación.	158
Diagrama de Zonas de Predominio de para la distribución de L en M.	158
Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades para la distribución de M en L.	159
Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones para la distribución de M en L.	161
Sistemas de dos componentes con polinucleación.	163
Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades para la distribución de L en ML.	163
Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones para la distribución de L en M.	166
Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades para la distribución de M en L.	168
Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones para la distribución de M en L.	169
APÉNDICE 2.	171
Hojas de cálculo para la construcción de Diagramas de Distribución de Especies para sistemas de dos componentes con polinucleación.	172

SECRET

GLOSARIO.

SECRET

NOMENCLATURA DE FRACCIONES.

f_{M_i}	Fracción de cantidad de la especie M_i para la distribución de cantidades de M.
ϕ_{M_i}	Fracción de concentración de la especie M_i para la distribución de concentraciones de M.
$L/M f_{ML_j}$	Fracción de cantidad y concentración de la especie ML_j para la distribución de L en M en un sistema de dos componentes sin polinucleación.
$M/L f_{ML_j}$	Fracción de cantidad de la especie M_iL_j para la distribución de cantidades de M en L.
$M/L \phi_{ML_j}$	Fracción de concentración de la especie M_iL_j para la distribución de concentraciones de M en L.
$L/M f_{ML_j}$	Fracción de cantidad de la especie M_iL_j para la distribución de cantidades de L en M.
$L/M \phi_{ML_j}$	Fracción de concentración de la especie M_iL_j para la distribución de concentraciones de L en M.
$T f_{M_iL_j}$	Fracción de cantidad de la especie M_iL_j para la distribución de cantidad de sustancia total del sistema M_iL_j .
$T \phi_{M_iL_j}$	Fracción de concentración de la especie M_iL_j para la distribución de concentración total del sistema M_iL_j .

NOMENCLATURA DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS DE LAS DISTRIBUCIONES.

$ L $	Concentración de la especie L libre.
pL	Logaritmo negativo de la concentración de la especie L libre.
$ L _T$	Concentración total de la especie L.

pL_T	Logaritmo negativo de la concentración total de la especie L.
Σ_L	Suma de las concentraciones de todas las especies de L.
$p\Sigma_L$	Logaritmo negativo de la suma las concentraciones de todas las especies de L.
M	Concentración de la especie M libre.
pM	Logaritmo negativo de la concentración de la especie M libre.
M_T	Concentración total de la especie M.
pM_T	Logaritmo negativo de la concentración total de la especie M.
Σ_M	Suma de las concentraciones de todas las especies de M.
$p\Sigma_M$	Logaritmo negativo las concentraciones de todas las especies de M.
Q_T	Cantidad total de sustancia en el sistema M_iL_j .
pQ_T	Logaritmo negativo de la cantidad total de sustancia en el sistema M_iL_j .
Σ_T	Suma de las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema M_iL_j .
$p\Sigma_T$	Logaritmo negativo de la suma de las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema M_iL_j .

NOMENCLATURA DE LOS DIFERENTES MOMENTOS ESTADÍSTICOS ESTUDIADOS EN LAS DISTRIBUCIONES.

\bar{X}_{Mi}	Media de la distribución de cantidades del sistema M_i .
\bar{X}_{Mi}	Media de la distribución de concentraciones del sistema M_i .
${}^{L/M}\bar{X}_{ML_j}$	Media de la distribución de L en M en el sistema ML_j .
${}^{M/L}\bar{X}_M$	Media de M para la distribución de cantidades de M en L.
${}^{M/L}\bar{X}_L$	Media de L para la distribución de cantidades de M en L.

\overline{M}_M	Media de M para la distribución de concentraciones de M en L
\overline{L}_L	Media de L para la distribución de concentraciones de M en L.
\overline{M}_M	Media de M para la distribución de cantidades de L en M.
\overline{L}_L	Media de L para la distribución de cantidades de L en M.
\overline{M}_M	Media de M para la distribución de concentraciones de L en M
\overline{L}_L	Media de L para la distribución de concentraciones de L en M.
S_{Mi}^2	Varianza de la distribución de cantidades del sistema M_i .
S_{Mi}^2	Varianza de la distribución de concentraciones del sistema M_i .
S_{MLi}^2	Varianza de la distribución de L en M en el sistema M_i .
$S_{M_i}^2$	Varianza de M para la distribución de cantidades de M en L.
$S_{L_i}^2$	Varianza de L para la distribución de cantidades de M en L.
$S_{ML_i}^2$	Covarianza para la distribución de cantidades de M en L.
$S_{M_i}^2$	Varianza de M para la distribución de concentraciones de M
$S_{ML_i}^2$	Covarianza para la distribución de concentraciones de M en L.
$S_{L_i}^2$	Varianza de L para la distribución de concentraciones de M en L
$S_{M_i}^2$	Varianza de M para la distribución de cantidades de L en M.
$S_{L_i}^2$	Varianza de L para la distribución de cantidades de L en M.
$S_{ML_i}^2$	Covarianza para la distribución de cantidades de L en M.
$S_{M_i}^2$	Varianza de M para la distribución de concentraciones de L
$S_{L_i}^2$	Varianza de L para la distribución de concentraciones de L en L
$S_{ML_i}^2$	Covarianza para la distribución de concentraciones de L en M.
S_{Mi}	Desviación estándar de la distribución de cantidades del sistema M_i .
S_{Mi}	Desviación estándar de la distribución de concentraciones del sistema M_i .

${}^L M S_{ML}$	Desviación estándar de la distribución de L en M en el sistema ML.
${}^{M L} S_M$	Desviación estándar de M para la distribución de cantidades de M en L.
${}^{M L} S_L$	Desviación estándar de L para la distribución de cantidades de M en L.
${}^{M L} S_{ML}$	Codesviación estándar para la distribución de cantidades de M en L.
${}^{M L} S_M$	Desviación estándar de M para la distribución de concentraciones de M en L.
${}^{M L} S_L$	Desviación estándar de L para la distribución de concentraciones de M en L.
${}^{M L} S_{ML}$	Codesviación estándar para la distribución de concentraciones de M en L.
${}^L M S_M$	Desviación estándar de M para la distribución de cantidades de L en M.
${}^L M S_L$	Desviación estándar de L para la distribución de cantidades de L en M.
${}^L M S_{ML}$	Codesviación estándar para la distribución de cantidades de L en M.
${}^L M S_M$	Desviación estándar de M para la distribución de concentraciones de L en M.
${}^L M S_L$	Desviación estándar de L para la distribución de concentraciones de L en M.
${}^L M S_{ML}$	Codesviación estándar para la distribución de concentraciones de L en M.

INTRODUCCIÓN.

El conocimiento de las concentraciones de equilibrio en solución de iones metálicos y complejos es importante en el análisis de muchos sistemas: para establecer las condiciones más favorables para una determinación, estimar cuales especies interfieren o desarrollar nuevos métodos de análisis. La ley de acción de masas proporciona las bases necesarias para tales cálculos ^(Perrin).

Una representación gráfica de la información química ha encontrado amplia aplicación. Una simple inspección de estos gráficos permite deducir no sólo resultados puntuales concretos para un problema específico, sino visiones panorámicas cuali y cuantitativas de algunos de los factores que intervienen en un fenómeno determinado. Estas gráficas una vez construidas, sirven para resolver problemas análogos, pues conservan la información que resumen, permitiendo en la mayoría de los casos leer directamente resultados o introducir en la resolución de problemas químicos aproximaciones dentro de un límite de error determinado ^(Vicente-Pérez).

Se usan muchos tipos de gráficas, diagramas que tienen el logaritmo de alguna cantidad apropiada, elegida adecuadamente como variable principal; por ejemplo, para representaciones gráficas de equilibrio ácido-base, el pH es la variable principal, para el equilibrio redox el E, y para el equilibrio de complejos, la actividad (concentración) del ligando, etc. ^(Vicente-Pérez).

Un diagrama muy utilizado es el Diagrama de Distribución, que es una representación gráfica de fracciones de las especies de un sistema en función de una variable principal, tal como pL, pM, etc. Este diagrama muestra cómo un cierto átomo central es distribuido sobre varias especies a diferentes valores de la variable elegida. Estos diagramas son utilizados para proporcionar información sobre la contribución de cada una de las especies a la composición total del sistema y para ilustrar el proceso de formación de complejos.

Es necesario aclarar que las fracciones que se presentan en el Diagrama de Distribución son un tipo de fracción molar. Aunque en sistemas gaseosos la fracción molar de una especie se define como la cantidad de sustancia de la misma dividida entre la cantidad de sustancia de todas las especies presentes en

el sistema (porque en ese caso es fácil determinar experimentalmente la presión total del sistema, a la que contribuyen todas las especies), en soluciones es más común definir las fracciones molares parciales por componente porque es fácil conocer la concentración molar total de cada componente. Estas fracciones molares parciales son las que se representan en los Diagramas de Distribución (normalmente para un solo componente).

Por otra parte, la información del Diagrama de Distribución también está contenida en una función que se conoce como función de formación del sistema, Z ; la cual es determinable experimentalmente en muchos casos ^(Meloun). Esta función también se conoce como número promedio de ligantes (\bar{n}) en sistemas binarios mononucleares de M (del tipo $ML_n/ML_{n-1}/\dots/ML/M/L$). Desafortunadamente, esta interpretación no es generalizable para sistemas binarios polinucleares de M (del tipo $M_mL_n/\dots/M_1L/\dots/ML/M/L$), lo que dificulta su aplicación a la determinación experimental de constantes de equilibrio ^(Meloun).

Sería entonces conveniente encontrar otra función determinable experimentalmente, de más fácil interpretación y aplicación que Z .

Para lograr proponer tal función es necesario realizar un estudio fundamental que permita aclarar la relación existente entre Z y las fracciones molares de los Diagramas de Distribución.

En el presente trabajo se demostrará que lo que se conoce como diagramas de distribución son en realidad las familias de las distribuciones reales que son función de variables discontinuas (*coeficientes estequiométricos*), en función de variables de composición del sistema (como pH).

El trabajo está dividido en cinco capítulos:

El capítulo de Antecedentes presenta lo que ha sido desarrollado hasta ahora sobre Diagramas de Distribución y como ha sido desarrollado el concepto de número promedio de ligantes.

El capítulo de Sistemas de un Componente, muestra dos diferentes tipos de distribución: la distribución de cantidades y la distribución de concentraciones

para un sistema hipotético de un componente. A partir de esto se propone un mecanismo termodinámico de polinucleación.

El capítulo de Sistemas de dos Componentes sin Polinucleación, presenta la generalización del método a sistemas de dos componentes (M y L) sin polinucleación, mostrando como se distribuye L en M y viceversa.

El capítulo de Sistemas de dos Componentes con Polinucleación, presenta como se modifican las distribuciones del capítulo anterior al existir polinucleación y se propone un nuevo tipo de distribuciones totales.

El capítulo de Ejemplos, muestra la aplicación del método a sistemas químicos de interés general.

En todos los casos, se realiza un estudio de los dos primeros momentos estadísticos de las distribuciones, su posible relación con el número promedio de ligantes y su posible aplicación a estudios de especiación.

En el apéndice 1, se planea con detalle la construcción de los diferentes diagramas de zonas de predominio mostrados en el trabajo.

En el apéndice 2, se resume el contenido de las hojas de cálculo utilizadas para la construcción de diagramas de distribución de sistemas de dos componentes con polinucleación.

UNION OF OBJECTIVES

The objectives of the project are to develop a system that will allow the user to interact with the system in a natural and intuitive way. The system will be designed to be user-friendly and easy to learn. The objectives of the project are to develop a system that will allow the user to interact with the system in a natural and intuitive way. The system will be designed to be user-friendly and easy to learn.

OBJETIVOS.

The objectives of the project are to develop a system that will allow the user to interact with the system in a natural and intuitive way. The system will be designed to be user-friendly and easy to learn.

OBJETIVO GENERAL.

El objetivo del presente trabajo es elucidar qué tipo de distribuciones son las que se presentan gráficamente en los Diagramas de Distribución desde el punto de vista de la estadística matemática, así como tratar de establecer formalmente la relación de estos Diagramas de Distribución con la función de formación del sistema.

OBJETIVOS PARTICULARES.

Demostrar que los diferentes tipos de distribución de especies presentes en un sistema son distribuciones de variable discontinua, la cual resulta ser el coeficiente estequiométrico.

Proponer un nuevo tipo de distribución adicional a la distribución de cantidades hasta ahora conocida, la distribución de concentraciones del sistema.

Para ambas distribuciones (la de cantidad y concentración) estudiar sus momentos estadísticos más importantes, la media y la desviación estándar, esto con el fin de conocer el tipo de información química que pueden proporcionar.

Encontrar la relación de la función de formación del sistema (Z) con los parámetros estadísticos estudiados.

A partir de la relación entre las distribuciones de cantidad y concentración, proponer un mecanismo termodinámico de polinucleación.

Generalizar el estudio a sistemas de dos componentes que puedan o no presentar fenómenos de polinucleación.

ANTECEDENTES.

El equilibrio químico de complejos en solución se puede definir mediante ecuaciones basadas en la ley de acción de masas. Es posible definir dos tipos de reacciones: las que consideran la formación de complejos mononucleares como ML_n , y las que consideran la formación de complejos polinucleares como M_mL_n .

El caso más estudiado es el de complejos mononucleares, y de éste, el más simple es el de la formación del complejo ML , es decir $n=1$; cuyo equilibrio químico es:



y su constante de equilibrio esta definida por:

$$K_{ML}^{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1.2)$$

Si existe la posibilidad de unir más de un ligando al ion central (M), la formación de estos complejos sucederá por pasos, y el equilibrio estará determinado por tantas constantes de equilibrio como complejos intermedios existan (Ringbom).

Paso	Constante
$M + L \rightleftharpoons ML$	K_1
$ML + L \rightleftharpoons ML_2$	K_2
.....
$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$	K_n

donde K_1, K_2, \dots, K_n son las constantes sucesivas de reacción.

En química analítica, se tiene especial interés en las proporciones relativas de diversos complejos presentes en las soluciones. Lo anterior ha llevado a estudiar la distribución de los distintos complejos dependiendo de las condiciones experimentales del sistema. Para esto, se expresan las fracciones mol de todas las especies presentes en el sistema de acuerdo a la siguiente ecuación: (Hartley)

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{[M_T]} \quad \text{para } i = 0, 1, \dots, N \quad (1.3)$$

en función de las constantes de formación global:

$$\alpha_i = \frac{K_{ML_i}^{M,L} [L]^i}{1 + \sum_{i=0}^{i=N} K_{ML_i}^{M,L} [L]^i} \quad (1.4)$$

$ML_0 = M$ si $i=0$; y por definición:

$$K_{ML_0}^{M,L} = 1 \quad \text{si } i = 0 \quad (1.5)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en 1.4:

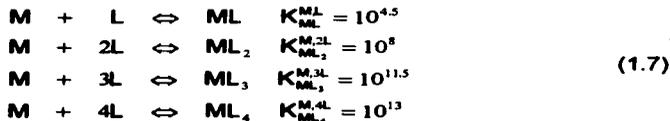
$$\alpha_i = \frac{K_{ML_i}^{M,L} [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^{i=N} K_{ML_i}^{M,L} [L]^i} \quad (1.6)$$

de esta forma, si se conocen las constantes de equilibrio, es posible calcular la fracción mol relativa a la cantidad total del componente M de cada uno de los distintos complejos, como función de la concentración de ligando libre.

Como ejemplo, se ha elegido el siguiente sistema tetradonador de la partícula L:



con las siguientes constantes de formación global:



Estas fracciones pueden representarse gráficamente en función de la concentración de ligando libre como se muestra en la figura 1.1.

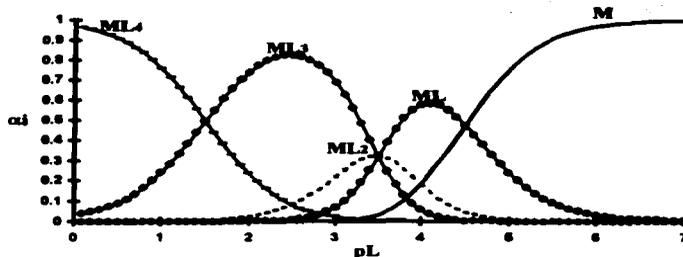


Figura 1.1. Diagrama de Distribución de Especies para el sistema $ML_4/ML_3/ML_2/ML/M/L$ definido en la ecuación 1.7.

Al diagrama de la figura 1.1 se le conoce como diagrama de distribución de especies (Kolthoff).

Cuando más de un tipo de ion metálico y muchos diferentes ligandos están presentes al mismo tiempo, un método iterativo puede ser utilizado para calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies. Tal método es extremadamente laborioso sin el uso de una computadora.

En 1965 Perrin propone un programa computacional para calcular las concentraciones de todas las especies en una mezcla multi-metal-ligando, con la restricción a complejos del tipo ML , ML_2 , ..., ML_n ; esto a partir del pH de la solución, la concentración total de cada metal y agente complejante y las constantes de equilibrio. Posteriormente (Perrin), se perfecciona incluyendo complejos mixtos, hidroxilado, protonados y especies polinucleares.

Basándose en el trabajo de Perrin, algunos autores desarrollaron diferentes programas para determinar la composición química de sistemas en equilibrio (Bos, Dunsmore, Eriksson, Ingri), utilizando diferentes algoritmos; ya sea por minimización de energía libre o utilizando ecuaciones no lineales las cuales se basan en la ley de acción de masas.

El objetivo de estos programas es incluir cada vez mayor número de componentes, con todo tipo de complejos, incluyendo además fases sólidas (Ingri).

FUNCIÓN DE FORMACIÓN DEL SISTEMA.

Un concepto muy importante fue introducido por Niels Bjerrum (1921) y desarrollado más tarde por Jannik Bjerrum (1941) ^(Hartley), el número promedio de ligandos (\bar{n}), llamado también Z por algunos autores ^(Matsun), y está definido por:

$$\bar{n} = \frac{|L_T| - |L|}{|M_T|} \quad (1.8)$$

o bien:

$$\bar{n} = \frac{|ML| + 2|ML_2| + \dots + n|ML_n|}{|M| + |ML| + |ML_2| + \dots + |ML_n|} \quad (1.9)$$

\bar{n} es por lo tanto, el número promedio de grupos coordinados por ion metálico presente; como experimentalmente las concentraciones de ML_n y M no son fácilmente determinadas, es conveniente, expresar \bar{n} como:

$$\bar{n} = \frac{K_{ML}^{M,L} |L| + 2 K_{ML_2}^{M,2L} |L|^2 + \dots + n K_{ML_n}^{M,nL} |L|^n}{1 + K_{ML}^{M,L} |L| + K_{ML_2}^{M,2L} |L|^2 + \dots + K_{ML_n}^{M,nL} |L|^n} \quad (1.10)$$

A la ecuación anterior, Bjerrum la ha llamado "función de formación del sistema" ^(Hartley) y se representa gráficamente en función de la concentración de ligando libre.

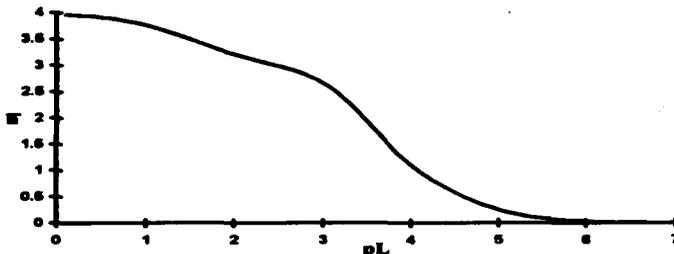


Figura 1.2. Número promedio de ligandos (\bar{n}) en función de pL para el sistema tetradonador $ML/ML_2/ML_3/ML_4$ de la ecuación 1.7.

Debe enfatizarse, que \bar{n} solamente depende de la concentración de ligando libre y no de la concentración total del metal; siendo esto válido sólo para complejos mononucleares.

Cuando se presenta polinucleación en el sistema, ésta puede estar descrita por el siguiente equilibrio químico:



Una forma de averiguar la presencia de especies polinucleares es graficando la función de formación (Z) para diferentes valores de la concentración total del ion central. Si sólo se encuentran presentes especies mononucleares, la curva no se desplazará con el cambio en la concentración del ion central; sin embargo, cuando se presenta polinucleación se producirá un desplazamiento de la curva y, cuanto mayor sea la concentración, mayor será la fracción de complejos polinucleares. Por otra parte, si la solución se diluye, la curva se desplazará hasta alcanzar el "muro mononuclear" que indicará que se ha alcanzado el estado mononuclear, donde Z ya no depende de la concentración del ion central (Ringbom).

SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

DEFINICIÓN DE SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

Considérese un sistema formado por el componente M, que puede presentar polinucleación. Los equilibrios de formación de las especies, quedan representados por:



donde $K_{M_i}^M$ es la constante de equilibrio de formación global para las diferentes especies e i es el coeficiente estequiométrico y toma valores de uno a m .

Si el número de especies que pueden estar presentes en el sistema es m , entonces se necesitan $(m-1)$ equilibrios independientes y una ecuación de balance de M para poder describir químicamente el sistema.

DISTRIBUCIONES DE CANTIDAD.

Las fracciones de cantidad (f), indican cómo contribuye la cantidad de cierto componente en cada especie del sistema, dada una cantidad total de éste (Componente total); este tipo de fracciones presentan la ventaja de que la cantidad total del componente se mantiene constante en un sistema cerrado.

Para describir el sistema en función de fracciones de cantidad, se define la concentración total de M ($|M|_T$) de la siguiente manera:

$$|M|_T = \sum_{i=1}^m i |M_i| \quad (2.2)$$

y en función de las constantes de formación global se puede expresar como:

$$|M|_T = |M| + 2K_{M_2}^{2M}|M|^2 + 3K_{M_3}^{3M}|M|^3 + \dots + iK_{M_i}^{iM}|M|^i \quad (2.3)$$

o bien:

$$|M|_T = \sum_{i=1}^m iK_{M_i}^{iM}|M|^i \quad (2.4)$$

Una vez definida $|M|_T$, las fracciones de cantidad son:

$$f_M = \frac{|M_i|}{|M_T|} \quad \text{recordando que:} \quad \sum_{i=1}^m f_M = 1 \quad (2.5)$$

De esta forma f_M es:

$$f_M = \frac{1}{1 + \sum_{i=2}^m K_{Mi}^M |M|^{i-1}} \quad (2.6)$$

las siguientes fracciones, expresadas en función de f_M quedan definidas como:

$$f_M = f_M K_{Mi}^M |M|^{(i-1)} \quad (2.7)$$

Estas fracciones han sido definidas de forma similar a la del sistema ML_n . Sin embargo, hasta ahora se han reportado representaciones gráficas de la distribución de las especies en función de un parámetro continuo; pL en el caso de la distribución del sistema $ML_n/ML_{n-1}/\dots/ML/M/L$; o bien pM en el caso de un sistema de un componente como el que se trata en este capítulo. Ahora se estudiará a que tipo de distribución corresponde la distribución de cantidades de M , sus variables y parámetros de los cuales depende.

DISTRIBUCIONES DE VARIABLE DISCONTINUA¹.

Una cantidad cuyo valor es un número determinado por el resultado de un experimento es llamada variable aleatoria; en otras palabras, una variable aleatoria es una función la cual asigna un número real a cada punto muestral.

Sea X una variable aleatoria en un espacio muestral S , la cual puede tomar un conjunto contable (finito o infinito) de valores $X(S) = \{x_1, x_2, \dots\}$. Uno puede hacer a $X(S)$ un espacio de probabilidad al definir una probabilidad por cada valor de x_i . El conjunto de valores $f(x_i)$ es llamado distribución de probabilidad de S . La distribución de probabilidad debe satisfacer las siguientes condiciones:

¹ Aunque el término de "variable discreta", es muy usado en el lenguaje estadístico; en el presente trabajo se ha elegido trabajarlo como "variable discontinua", ya que refleja de manera más fiel el comportamiento de las distribuciones estudiadas.

$$f(x_i) \geq 0$$

y

$$\sum_i f(x_i) = 1 \tag{2.8}$$

En la ecuación 2.8 la suma es tomada sobre todos los valores $\{x_i\}$ de la variable aleatoria X . Si nosotros podemos determinar la función de distribución $f(x_i)$, para la variable X , entonces habremos obtenido toda la información posible acerca de ésta. En la práctica, esto es a veces difícil; usualmente no es posible determinar $f(x_i)$; sin embargo se puede obtener información a través de los momentos de X . El n -ésimo momento de X esta definido por ^(Reichl):

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i) \tag{2.9}$$

Algunos momentos tienen nombres especiales. El momento $\langle X \rangle$ es llamado la media o esperanza de X . La combinación $\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ es llamada la varianza de X , y la desviación estándar de X esta definida por ^(Reichl):

$$\sigma_x = \left(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \right)^{1/2} \tag{2.10}$$

Los momentos de X dan información acerca de la extensión y forma de la función de distribución $f(x_i)$. Los momentos más importantes son los de menor orden; el primer momento $\langle X \rangle$ es importante porque indica en donde se encuentra centrada la distribución $f(x_i)$. La desviación estándar es importante porque da una medida de la anchura de la distribución $f(x_i)$. Una desviación estándar pequeña significa que $f(x_i)$ es un pico angosto alrededor de $\langle X \rangle$ y podemos estar seguros que X tendrá un valor cercano a $\langle X \rangle$ ^(Reichl).

Si se observan las ecuaciones 2.5 y 2.7, se puede ver que la función de distribución asociada a las fracciones de cantidad (f_{M_i}) en el sistema, presenta el comportamiento de una distribución estadística de variable discontinua, ésta depende del coeficiente estequiométrico i y $|M|$, donde i resulta ser la variable del sistema y $|M|$ es un parámetro de la distribución.

De esta forma, una representación gráfica más intuitiva de los diagramas de distribución consiste en graficarlos en función de los coeficientes estequiométricos que es la variable natural de la distribución y no de un parámetro continuo como el pM. Esto es, hay una distribución para cada valor de M.

Con el fin de ilustrar las representaciones gráficas de las fracciones de cantidad como distribuciones estadísticas de frecuencias relativas, y definir sus diferentes parámetros estadísticos, se propone el siguiente sistema:

$$M_5 / M_4 / M_3 / M_2 / M$$

con las siguientes constantes de formación global:

$$\begin{aligned}
 M &\leftrightarrow M & \beta_1 &= 1 \\
 2M &\leftrightarrow M_2 & \beta_2 &= 10^{11} \\
 3M &\leftrightarrow M_3 & \beta_3 &= 10^{18} \\
 4M &\leftrightarrow M_4 & \beta_4 &= 10^{22} \\
 5M &\leftrightarrow M_5 & \beta_5 &= 10^{23}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Al sustituir la información anterior en el conjunto de ecuaciones 2.6 y 2.7 el Diagrama de Distribución de Especies (DDE) usual quedaría representado por las fracciones de cantidad en función de pM, como se muestra en la figura 2.1.

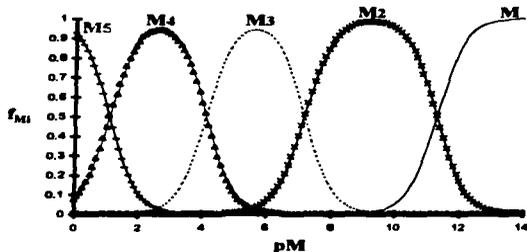


Figura 2.1. Diagrama de Distribución de Especies en función de pM para un sistema de 1 componente definido en la ecuación 2.11.

Si se representa en tres dimensiones la figura 2.1, incluyendo un nuevo eje correspondiente a los coeficientes estequiométricos (i) de las diferentes especies de M existentes en el sistema; los cuales son la variable natural de esta distribución; se obtendrá un diagrama como el mostrado en la figura 2.2. En este diagrama es posible observar que existe una distribución diferente para cada valor de pM ; es decir, la figura 2.1 no es más que la superposición de las diferentes familias de distribución de variable discontinua que son los coeficientes estequiométricos en función de pM .

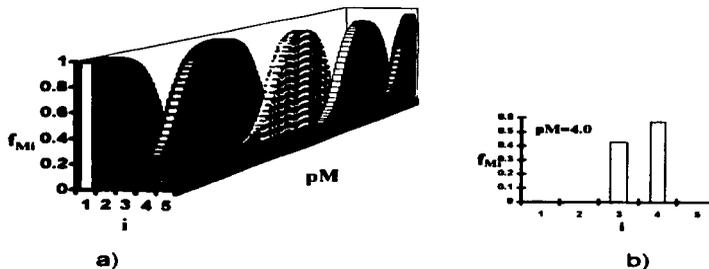


Figura. 2.2. a) Diagrama de Distribución de Especies mostrado como distribuciones de variable discontinua para un sistema de 1 componente. b) Diagrama de distribución de especies, a un valor de $pM=4.0$

En estadística, a la representación gráfica de la figura 2.2b) se le conoce como gráficas de frecuencia relativa (Kreuzzig); esto es correcto cuando se trabaja con una muestra de la población y se determinan probabilidades; sin embargo, en este estudio se está considerando a toda la población y no a una muestra; por lo tanto la gráfica representa fracciones y no frecuencias relativas.

Estas familias de distribuciones estadísticas pueden graficarse además, en función de otras variables continuas como pM_T (definida en la ecuación 2.2) o $p\Sigma_M$, siendo Σ_M la suma de concentraciones de todas las especies de M :

$$\Sigma_M = \sum_{i=1}^m |M_i| \quad (2.12)$$

La representación gráfica más adecuada, dependerá de las necesidades de su uso; por ejemplo, si lo más accesible es medir el cambio en la concentración de M libre, la representación más adecuada será la de f_{M_i} en función de pM ; sin embargo, si se realizan experimentos a diferentes concentraciones totales de M, lo más adecuado será la representación en función de pM_T ; pero si se mide una propiedad dependiente de la suma de concentraciones, entonces se deberá elegir la representación en función de $p\Sigma M_i$; estas dos últimas gráficas se muestran en las Figuras 2.3 y 2.4.

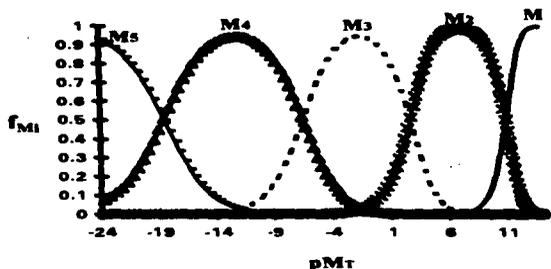


Figura 2.3. Diagrama de Distribución de Especies en función de pM_T para un sistema de 1 componente definido en la ecuación 2.11.

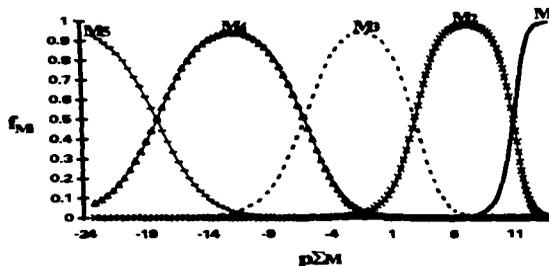


Figura 2.4. Diagrama de Distribución de Especies en función de $p\Sigma M$ para un sistema de 1 componente definido en la ecuación 2.11.

En las figuras 2.3 y 2.4, se observa como aumenta la polinucleación al aumentar la concentración de M total o bien la suma de concentraciones de las especies de M en el sistema; aunque a simple vista ambos diagramas son muy semejantes, más adelante se concluirá que los valores donde se encuentran las fronteras de predominio de las especies están recorridos.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO².

Si se observan los Diagramas de Distribución de Especies en función de variables continuas, tales como pM (figura 2.1), se concluye que a menores valores de pM la especie con mayor número de ligandos $M(M)_n$ (donde $n=m-1$) presenta la mayor fracción, por lo tanto será la especie que tiene mayor cantidad de M. La intersección de estas fracciones indica igualdad de cantidades de M en ambas especies; después de la intersección, será la especie $M(M)_{n-1}$ quien predomine sobre las demás y determine las propiedades del sistema. De lo anterior, es posible construir un Diagrama de Zonas de Predominio unidimensional en función de $pM^{(Rojas, 1995)}$, como se muestra en la figura 2.5.

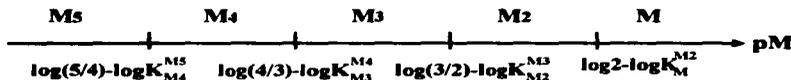
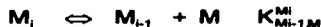


Figura 2.5. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidad para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM.

En el diagrama de zonas de predominio, se observa que las constantes de equilibrio asociadas a las fronteras están relacionadas con equilibrios de disociación sucesivos del tipo:



además de las constantes de equilibrio, éstas fronteras de predominio de cantidad están relacionadas con la relación $(i+1/i)$ de los coeficientes estequiométricos.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Considerando el sistema estudiado en el presente capítulo, sabemos que una cantidad total de M será distribuida entre las diferentes especies que pueden existir en el sistema (M_n, M_{n-1}, \dots, M); si fuese sencillo conocer la cantidad de M en cada una de estas especies, entonces se tendría toda la información acerca de la distribución de cantidades de M , pero en la práctica esto no es sencillo. Sin embargo, es posible obtener información de la forma y comportamiento de la distribución a través de sus momentos estadísticos, siendo los más importantes los de menor orden ya que proporcionan información acerca del comportamiento general de la distribución. El primer momento es la media de la distribución y es una medida de tendencia central, la varianza es una medida de la dispersión de la distribución con respecto a la media.

De acuerdo a la ecuación 2.9, la media de una distribución de variable discontinua está definida por: (Kreuzzig)

$$\bar{X}_{nm} = \sum_{i=1}^m if_{M_i} \quad (2.13)$$

En la figura 2.6 se presenta la gráfica de la media en función de pM ; este momento de la distribución indica en qué especie se encuentra centrada la distribución de cantidades de M en el sistema.

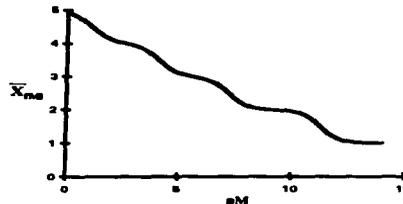


Figura 2.6. Media de la distribución de cantidades de M en función de pM , para un sistema de un componente descrito en la ecuación 2.11.

² Para mayor información sobre la construcción del Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades, pasar al apéndice 1.

En la gráfica de la figura 2.6, es posible observar que la media de la distribución toma valores entre uno y cinco, dependiendo éste valor del coeficiente estequiométrico en el cual se encuentre centrada la distribución, también se observa la formación de mesetas, las cuales corresponden a zonas de predominio en cantidad de las diferentes especies de M; por ejemplo, en $pM \approx 2.5$, se presenta una meseta a $\bar{X}_{M_i} = 4$, lo cual indica que la especie M_4 es la que más M consume bajo estas condiciones y la distribución se encuentra centrada en esta especie.

De la ecuación 2.10 se observa que la raíz cuadrada positiva de la varianza (segundo momento), es la desviación estándar, y se emplea en lugar de la varianza cuando se desea una medida en las mismas unidades que la variable aleatoria ^(Kreuzsig).

$$S_{M_i}^2 = \sum_{i=1}^m (i - \bar{X}_{M_i})^2 f_{M_i} \quad (2.14)$$

$$S_{M_i} = \sqrt{S_{M_i}^2}$$

En las figuras 2.7 y 2.8 se muestran las gráficas de la varianza y desviación estándar en función de pM para esta distribución. El segundo momento, indica el grado de dispersión de la distribución con respecto a la media; esto es, cuando la desviación estándar tiende a cero, la cantidad de M se encuentra distribuida en una sola especie. Al aumentar S, dispersión de la distribución aumenta y la cantidad de M se encontrará distribuida en dos o más especies. Cuando S es máximo, se tendrá la mayor dispersión en la distribución y M estará distribuido entre varias especies.

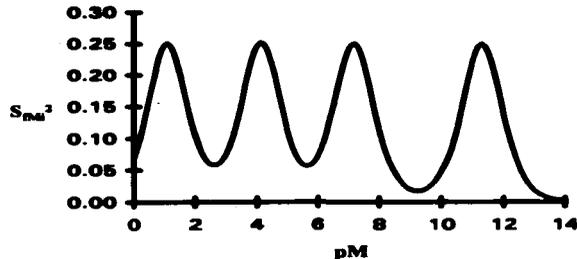


Figura 2.7. Varianza de la distribución de fracciones de cantidad para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM.

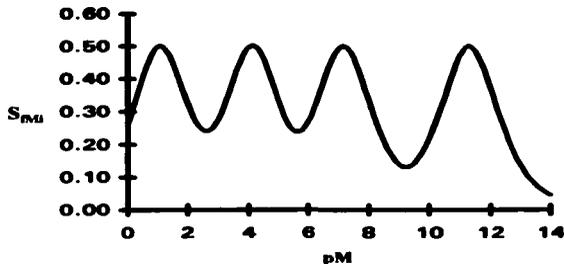


Figura 2.8. Desviación estándar de la distribución de fracciones de cantidad para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM.

En las figuras 2.7 y 2.8, se observan varios máximos y mínimos relativos; los máximos corresponden a condiciones donde predominan dos o más especies, ya que la distribución de M se encuentra dispersa, por lo tanto, la cantidad de M se encuentra distribuida entre dos o más especies; por otro lado, los mínimos corresponden a condiciones donde una sola especie está consumiendo la mayor cantidad de M en el sistema.

DISTRIBUCIONES DE CONCENTRACIÓN.

En el estudio del equilibrio químico, así como en estudios de especiación, es necesario tener información adicional además de la composición analítica del sistema.

En potenciometría, la medida de la fem proporciona la actividad o concentración de la especie a la cual el electrodo responde; en extracción, el coeficiente de distribución es calculado a partir de la actividad o concentración del ligando; en espectrofotometría, las medidas de absorbancia en un intervalo del espectro seleccionado proporciona información que puede ser relacionada con la concentración de las especies absorbentes. Se observa que la mayoría de las técnicas utilizadas en química analítica relacionan las propiedades medidas con la concentración de una o varias especies presentes en la solución. De lo anterior, se plantea la necesidad de definir un nuevo tipo de fracciones molares en términos de concentración.

Las fracciones de concentración (ϕ) indican la contribución en concentración de cada una de las especies a la suma de la concentración total de las especies (Σ); sin embargo, este tipo de distribución presenta la característica de que la suma de las concentraciones no se mantiene constante en un sistema cerrado cuando existen fenómenos de polinucleación.

Para describir la composición química del sistema a partir de fracciones de concentración, se define la suma de concentraciones de las especies (Σ) como:

$$\Sigma_M = \sum_{i=1}^m |M_i| \quad (2.15)$$

y en función de las constantes de formación global:

$$\Sigma_M = |M| + K_{M2}^{2M} |M|^2 + K_{M3}^{3M} |M|^3 + \dots + K_{Mm}^{mM} |M|^m \quad (2.16)$$

o bien:

$$\Sigma_M = \sum_{i=1}^m K_{Mi}^{iM} |M|^i \quad (2.17)$$

Las fracciones de concentración son:

$$\phi_M = \frac{|M_i|}{\Sigma_M} \quad \text{sabiendo que:} \quad \sum_{i=1}^m \phi_M = 1 \quad (2.18)$$

Análogo a f_M , se define ϕ_M como:

$$\phi_M = \frac{1}{1 + \sum_{i=2}^m K_{MI}^{iM} M^{i-1}} \quad (2.19)$$

y las siguientes fracciones, expresadas en función de ϕ_M quedan definidas como:

$$\phi_M = \phi_M K_{MI}^{iM} |M|^{(i-1)} \quad (2.20)$$

Se propone etiquetar a las fracciones de concentración con una ϕ para distinguirlas de las fracciones de cantidad definidas con una f .

En el caso de fracciones de concentración, el diagrama de distribución quedaría representado por las fracciones en función de pM (figura 2.9).

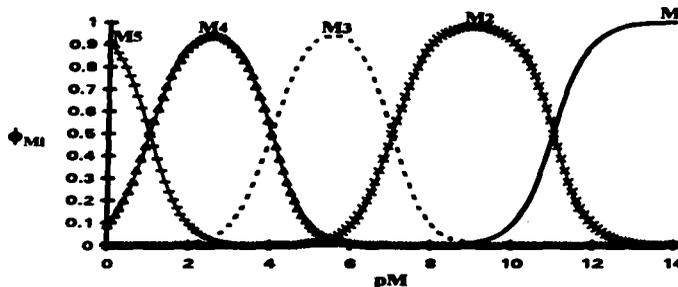


Figura 2.9. Diagrama de Distribución de Concentraciones en función de pM para un sistema de 1 componente (ecuación 2.11).

Al igual que para el caso de las fracciones de cantidad, estas fracciones pueden representarse en función de pM_T (ecuación 2.2) o $p\Sigma_M$ (ecuación 2.12) dependiendo de las necesidades de uso, figuras 2.10 y 2.11.

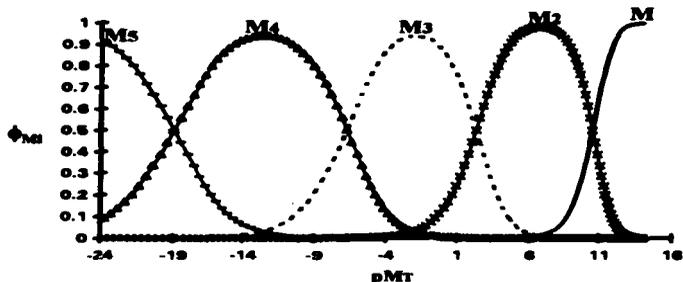


Figura 2.10. Diagrama de Distribución de Concentraciones en función de pM_T para un sistema de 1 componente (ecuación 2.11).

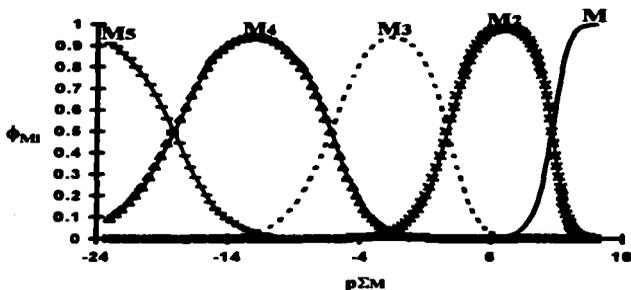


Figura 2.11. Diagrama de Distribución de Concentraciones en función de $p\Sigma_M$ para un sistema de 1 componente (ecuación 2.11).

En la figura 2.12, se muestra un diagrama de distribución de concentraciones como una distribución de variable discontinua (i) a pM fijo.

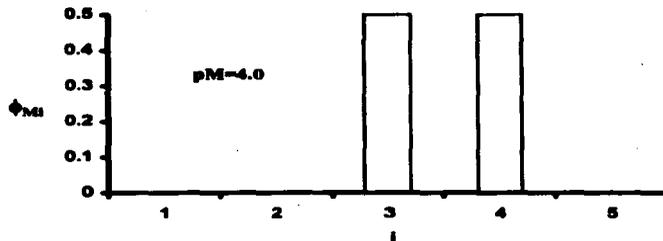


Figura 2.12. Diagrama de Distribución de Concentraciones a $pM=4.0$ para un sistema de 1 componente (ecuación 2.11).

Si se observan las figuras 2.2b y 2.12, se observa que bajo las mismas condiciones ($pM=4.0$), la especie M_4 tiene mayor cantidad de M , mientras que tiene la misma concentración que la especie M_3 . Lo anterior, muestra la importancia de definir fracciones tanto de cantidad como de concentración.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO³.

Si se observan los Diagramas de Distribución de Especies en función de variables continuas, tales como pM , se concluye que a menores valores de pM la especie con mayor número de ligandos $M(M)_n$ (donde $n=m-1$) presenta la mayor fracción de concentración; por lo tanto, será la que más contribuya a las propiedades del sistema para aquellas propiedades que dependan de la concentración. La intersección de estas fracciones indica igualdad de concentraciones de ambas especies; después de la intersección, será la especie $M(M)_{n-1}$ quien predomine sobre las demás y determine las propiedades del sistema. De lo anterior, es posible construir Diagramas de Zonas de Predominio unidimensionales en función de pM ^(Rojas, 1995), como se muestra en la figura 2.14.

³ Para mayor información sobre la construcción del Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones, pasar al apéndice 1.

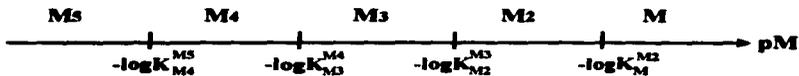


Figura 2.13. Diagrama de Zonas de Predominio de concentración para un sistema de un componente (ecuación 2.11).

Al igual que el diagrama de predominio de cantidades, las fronteras se encuentran relacionadas con equilibrios de disociación sucesivos, pero no dependen de los coeficientes estequiométricos.

Comparando los Diagramas de Zonas de Predominio de las figuras 2.5 y 2.13, es posible observar que las fronteras de cantidad se dan antes que las fronteras de concentración; es decir, ambas fronteras dependen de el logaritmo de las constantes de formación sucesivas, solo que las de cantidad tienen un término adicional que depende de los coeficientes estequiométricos, lo cual provoca que al incrementarse la concentración de M en el sistema primero se alcanza la frontera de cantidad, y la especie $M(M)_{n-1}$ consume mayor cantidad de M mientras que en concentración continúa predominando la especie $M(M)_n$; posteriormente se alcanza la frontera de concentración y será hasta este punto cuando $M(M)_{n-1}$ predomine también en concentración.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Un estudio estadístico de las distribuciones de concentración de las diferentes especies de M, lleva al igual que en el caso de distribución de cantidades, a la obtención de los dos primeros momentos estadísticos: la media y la varianza.

La media está definida por^(Kreyzig):

$$\bar{X}_{pM} = \sum_{i=1}^m i \phi_{M_i} \quad (2.21)$$

La figura 2.14 muestra la gráfica de la media de esta distribución en función de pM.

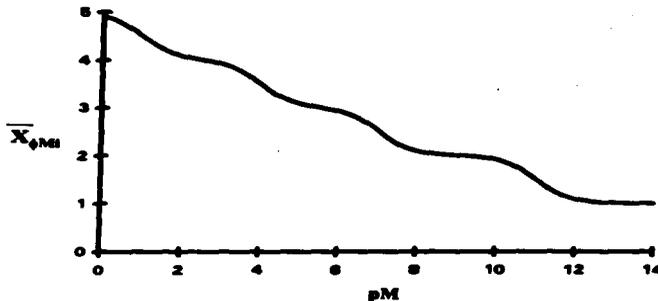


Figura 2.14. Media de la distribución de concentraciones para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM.

El comportamiento de la media de la distribución de concentraciones (figura 2.14), es muy similar al de la media de la distribución de cantidades (figura 2.6); la formación de mesetas, corresponden en este caso a zonas de predominio en concentración de las diferentes especies de M.

La varianza y la desviación estándar de esta distribución están definidas por (Kreyszig):

$$S_{\phi MI}^2 = \sum_{i=1}^m (i - \bar{X}_{\phi MI})^2 \phi_{MI} \quad (2.22)$$

$$S_{\phi MI} = \sqrt{S_{\phi MI}^2}$$

En las figuras 2.15 y 2.16, se representan la varianza y la desviación estándar de la distribución de concentración del sistema estudiado.

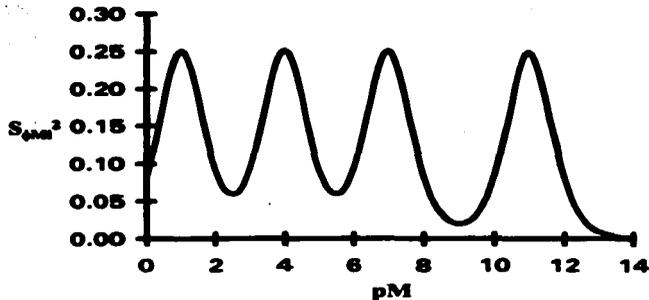


Figura 2.15. Varianza de la distribución de concentraciones para un sistema de un componente en función de pM

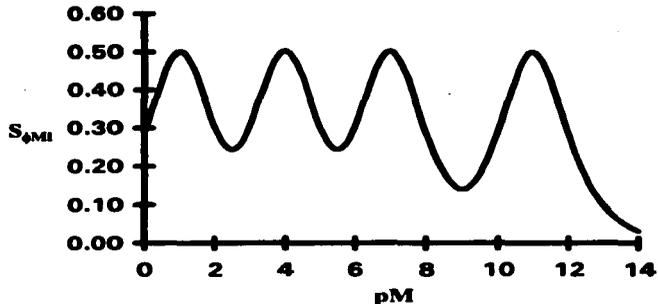


Figura 2.16. Desviación estándar de la distribución de concentraciones para un sistema de un componente en función de pM

La varianza y la desviación estándar, son parámetros indicativos de la dispersión de la distribución. En las figuras 2.15 y 2.16 se observa la aparición de varios máximos y mínimos relativos. Los mínimos indican que la dispersión es pequeña bajo esas condiciones, es decir, a concentración de una de las especies de M es mucho mayor a la concentración de todas las demás; si se comparan

estas figuras con la figura 2.9 se concluye que la posición de los mínimos corresponde a las zonas de franco predominio de una sola especie, por otro lado, los máximos indican mayor dispersión de la distribución.

FUNCIÓN DE FORMACIÓN COMO \bar{n} EN ESTE SISTEMA.

Para definir el número promedio de ligandos (\bar{n}) de este sistema, es necesario considerar a una partícula de M como el receptor del sistema (M^R), y a las demás como partículas (M^P) como se muestra en los siguientes equilibrios:



De esta forma, $|M^P|_T$ queda definido como:

$$|M^P|_T = |M^P| + |M^R M^P| + 2|M^R M_2^P| + 3|M^R M_3^P| + \dots + n|M^R M_n^P| \quad \text{donde } n = (m-1) \tag{2.24}$$

y $|M^R|_T$ como:

$$|M^R|_T = |M^R| + |M^R M^P| + |M^R M_2^P| + |M^R M_3^P| + \dots + |M^R M_n^P| \quad \text{donde } n = (m-1) \tag{2.25}$$

De esta forma:

$$|M^P|_T + |M^R|_T = |M|_T + |M| \tag{2.26}$$

Comparando las ecuaciones 2.12 y 2.23, se concluye que:

$$\Sigma_M = |M^R|_T \tag{2.27}$$

Por definición^(Hartley), \bar{n} es:

$$\bar{n} = \frac{|M^P|_T - |M^P|}{|M^R|_T} \tag{2.28}$$

o bien:

$$\bar{n} = \frac{|M_2| + 2|M_3| + 3|M_4| + \dots + (m-1)|M_m|}{\Sigma M} \quad (2.29)$$

Expresándolo como función de las fracciones de concentración:

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^m (i-1)\psi_{mi} \quad (2.30)$$

Comparando las ecuaciones 2.20 y 2.28, se obtiene la siguiente relación entre \bar{n} y la media de la distribución de concentraciones:

$$\bar{n} = \bar{X}_{mi} - 1 \quad (2.31)$$

En la figura 2.17, se observan la función de formación del sistema y las medias de la distribución de cantidades y de concentraciones para el sistema estudiado en función de pM .

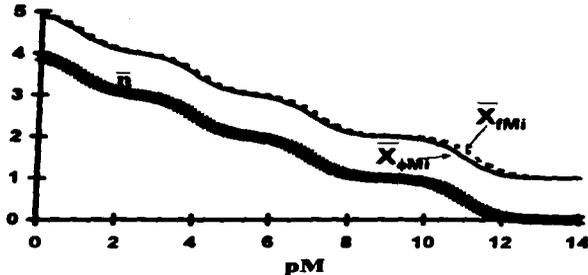


Figura 2.17. Función de formación y medias de las distribuciones de cantidad y de concentración para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM .

En la figura 2.17 se observa como la función de formación esta desplazada una unidad con respecto a la media de la distribución de concentraciones; por otro lado, aunque ambas medias (cantidad y concentración) son muy similares, la media de cantidades esta desplazada hacia la derecha de la media de concentraciones.

RELACION ENTRE pM_T Y $p\Sigma_M$.

Observando los diagramas de distribución y cantidad en función de pM , es posible distinguir que el valor de pM donde se igualan las fracciones de dos especies en cantidad no corresponde con el valor donde se igualan estas fracciones en concentración.

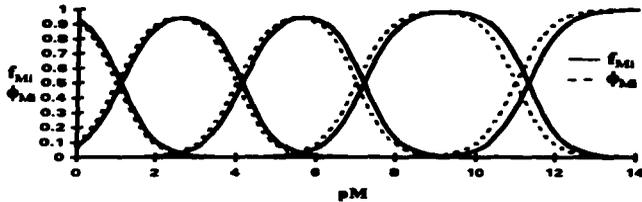


Figura.2.18 Diagramas de Distribución de cantidad y de concentración en función de pM .

En la figura 2.18, se muestran las familias de diagramas de distribución de cantidad y de concentración en función de pM , si se incrementa la concentración de M , se encontrará primero la frontera de predominio de cantidad; después se encontrará una zona en pM donde predominan una especie en cantidad y otra en concentración para posteriormente, encontrar la frontera de concentración.

Para explicar lo anterior, se encontrarán las relaciones de pM_T y $p\Sigma_M$ en función de pM ,

pM_T es:

$$pM_T = -\log \sum_{i=1}^m i K_M^M |M|^i \quad (2.32)$$

Si se considera una aproximación por rectas de la relación entre pM_T y pM , la especie que contiene mayor cantidad de M en el sistema, M_T en un intervalo de pM dado es:

$$pM_T = -\log iK_M^M |M|^i \text{ cuando } M_i \text{ tiene mayor cantidad de } M. \quad (2.33)$$

De esta forma se obtiene la siguiente serie de funciones para pM_T en función de pM , cuyos límites indican igualdad de cantidades de M en la distribución de las especies:

$$pM_T \approx \left\{ \begin{array}{ll} -\log 5 - \log K_{M_5}^{2M} + 5pM & \text{si } pM \leq \log \frac{5}{4} - \log K_{M_4}^{M_5} \\ -\log 4 - \log K_{M_4}^{4M} + 4pM & \text{si } \log \frac{5}{4} - \log K_{M_4}^{M_5} \leq pM \leq \log \frac{4}{3} - \log K_{M_3}^{M_4} \\ -\log 3 - \log K_{M_3}^{3M} + 3pM & \text{si } \log \frac{4}{3} - \log K_{M_3}^{M_4} \leq pM \leq \log \frac{3}{2} - \log K_{M_2}^{M_3} \\ -\log 2 - \log K_{M_2}^{2M} + 2pM & \text{si } \log \frac{3}{2} - \log K_{M_2}^{M_3} \leq pM \leq \log 2 - \log K_M^{M_2} \\ pM & \text{si } pM \geq \log 2 - \log K_M^{M_2} \end{array} \right\} \quad (2.34)$$

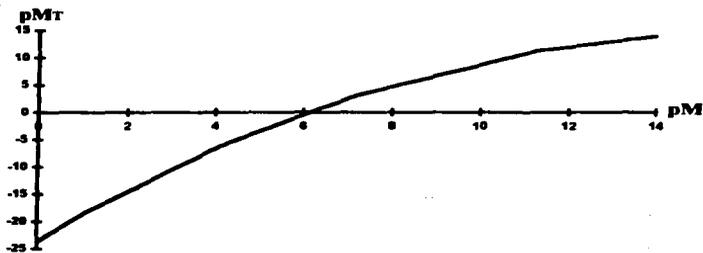


Figura 2.19. pM_T en función de pM .

Por otra parte, se tiene que $p\Sigma_M$ puede expresarse de la siguiente manera:

$$p\Sigma_M = -\log \sum_{i=1}^m K_{M_i}^M |M|^i \quad (2.35)$$

Haciendo una aproximación por rectas de la relación entre $p\Sigma_M$ y pM tenemos:

$$p\Sigma_M = -\log K_{M_i}^{M_i} M_i \quad \text{cuando predomina } M_i. \quad (2.36)$$

De esta aproximación tenemos las siguientes funciones:

$$p\Sigma_M \approx \left\{ \begin{array}{ll} -\log K_{M_5}^{M_5} + 5pM & \text{si } pM \leq -\log K_{M_4}^{M_5} \\ -\log K_{M_4}^{M_4} + 4pM & \text{si } -\log K_{M_4}^{M_5} \leq pM \leq -\log K_{M_3}^{M_4} \\ -\log K_{M_3}^{M_3} + 3pM & \text{si } -\log K_{M_3}^{M_4} \leq pM \leq -\log K_{M_2}^{M_3} \\ -\log K_{M_2}^{M_2} + 2pM & \text{si } -\log K_{M_2}^{M_3} \leq pM \leq -\log K_{M_1}^{M_2} \\ pM & \text{si } pM \geq -\log K_{M_1}^{M_2} \end{array} \right. \quad (2.37)$$

En la Figura 2.20 se presenta la aproximación por rectas de estas funciones, recordando que los límites de cada una indican la igualdad de concentración de dos especies.

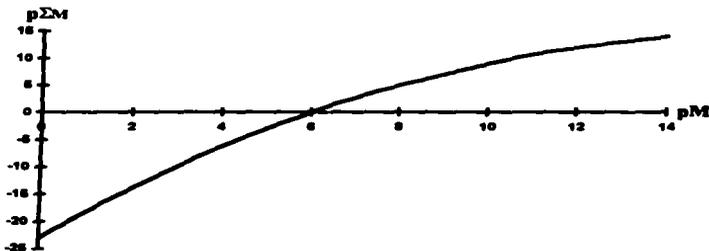


Figura 2.20. $p\Sigma_M$ en función de pM .

Como se ha observado en la figura 2.18, primero se da la frontera de cantidad, es decir una especie consume mayor cantidad de M , para

posteriormente predominar en concentración. A partir de las relaciones anteriores, la relación aproximada entre pM_T y $p\Sigma_M$ queda dada por las siguientes funciones:

$$\left. \begin{array}{l}
 -\log 5 + p\Sigma_M \\
 -\log 5 + \frac{5}{4}p\Sigma_M - \frac{1}{4}\log K_{3M4}^{3M4} \\
 -\log 4 + p\Sigma_M \\
 -\log 4 + \frac{4}{3}p\Sigma_M - \frac{1}{3}\log K_{3M4}^{4M3} \\
 pM_T \approx -\log 3 + p\Sigma_M \\
 -\log 3 + \frac{3}{2}p\Sigma_M - \frac{1}{2}\log K_{2M3}^{3M2} \\
 -\log 2 + p\Sigma_M \\
 -\log 2 + 2p\Sigma_M - \log K_{2M}^{2M} \\
 p\Sigma_M
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{si} \\
 \text{si}
 \end{array} \left. \begin{array}{l}
 p\Sigma_M \leq -\log K_{3M4}^{4M5} \\
 -\log K_{3M4}^{4M5} \leq p\Sigma_M \leq \log\left(\frac{5}{4}\right)^4 - \log K_{3M4}^{4M5} \\
 \log\left(\frac{5}{4}\right)^4 - \log K_{3M4}^{4M5} \leq p\Sigma_M \leq -\log K_{3M4}^{3M4} \\
 -\log K_{3M4}^{3M4} \leq p\Sigma_M \leq \log\left(\frac{4}{3}\right)^3 - \log K_{4M3}^{3M4} \\
 \log\left(\frac{4}{3}\right)^3 - \log K_{4M3}^{3M4} \leq p\Sigma_M \leq -\log K_{3M4}^{2M3} \\
 -\log K_{3M4}^{2M3} \leq p\Sigma_M \leq \log\left(\frac{3}{2}\right)^2 - \log K_{3M2}^{2M3} \\
 \log\left(\frac{3}{2}\right)^2 - \log K_{3M2}^{2M3} \leq p\Sigma_M \leq -\log K_{2M}^{M2} \\
 -\log K_{2M}^{M2} \leq p\Sigma_M \leq \log 2 - \log K_{2M}^{M2} \\
 \log 2 - \log K_{2M}^{M2} \leq p\Sigma_M
 \end{array} \right\}$$

(2.38)

En la literatura ^(Rojas, 1995), se ha reportado que no es posible aproximar la trayectoria $pM_T=f(p\Sigma_M)$ por rectas sin manifestar discontinuidad en las fronteras de predominio, sin embargo, la ecuación 2.37 demuestra que considerando ambas fronteras, las de cantidad y las de concentración si es posible dicha aproximación sin que la función presente discontinuidad.

A diferencia de lo reportado por Ringbom ^(Ringbom), donde se asocia a las fronteras de predominio equilibrios de polinucleación sucesivos, las fronteras de predominio en la relación entre pM_T y $p\Sigma_M$, están asociadas con equilibrios de polinucleación directa del tipo ^(Rojas, 1995):

$$jMi \Leftrightarrow iMj \text{ donde } i \in \{1, 2, \dots, (j-1)\}; j \in \{2, 3, \dots, m\} \quad (2.39)$$

En la figura 2.21, se muestra la relación entre pM_T y $p\Sigma_M$, y se asigna a cada región la especie que contiene mayor cantidad de M y la especie predominante en concentración. Se puede observar que la relación pM_T y $p\Sigma_M$ en las zonas donde predomina una misma especie en cantidad y en concentración está dada por líneas paralelas de pendiente uno; mientras que en las zonas donde una especie consume mayor cantidad de M y otra predomina en concentración, la razón de cambio de M con respecto a $p\Sigma_M$ cambia.

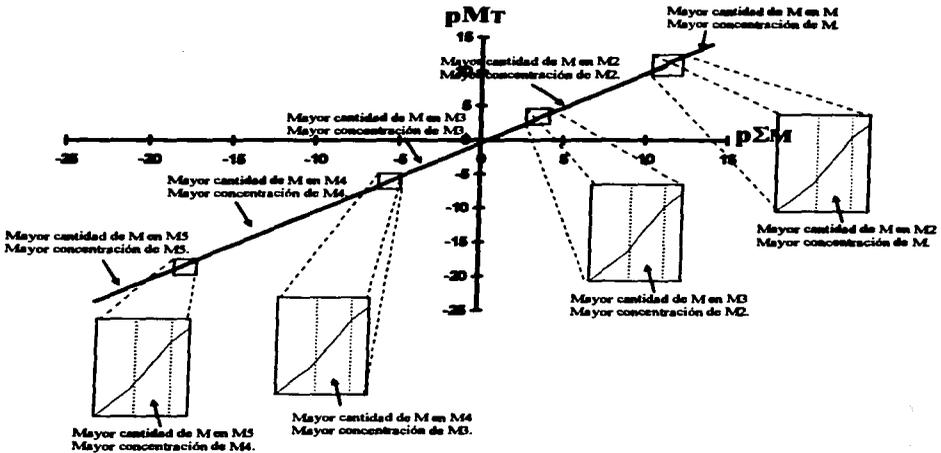


Figura 2.21. pM_T en función de $p\Sigma_M$

Al aumentar la concentración de M en el sistema (disminuyendo pM) se alcanza primero la condición de que la cantidad de M en la especie M es igual a la de M en M_2 , y después de un lapso de $\log 2$ en la escala de pM , se igualan las concentraciones de M y M_2 , para el caso de M_2 y M_3 , el lapso es de $\log (3/2)^2$, etc. De esta forma, la distancia entre la frontera de cantidad y de concentración entre las especies M_i y M_{i+1} está dada por $\log ((i+1)/i)^i$.

De lo anterior, se concluye que el mecanismo termodinámico de la polinucleación está directamente relacionado con equilibrios de polinucleación directa y, para que una especie pueda predominar en concentración, primero necesita ser la que más M consume, como se muestra en la figura 2.22.



Figura 2.22. Mecanismo termodinámico de la polinucleación.

En la figura 2.23, se observa que la aproximación por rectas de la relación pM_T y $p\Sigma_M$, presenta un error por exceso en las fronteras de cantidad, es decir, se aproxima por arriba de la trayectoria real en dichas fronteras; sin embargo, presenta un error por deficiencia en las fronteras de concentración; es decir, se aproxima por debajo en dichas fronteras.

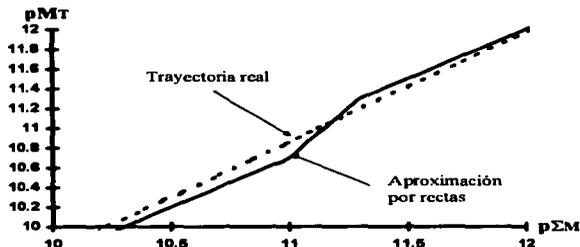


Figura 2.23. Comparación entre la trayectoria real y la aproximación por rectas de la trayectoria pM_T en función de $p\Sigma_M$.

En este capítulo, se ha demostrado que la distribución de especies en un sistema es una distribución de variable discontinua, la cual resulta ser el coeficiente estequiométrico (i). De acuerdo a esto, se propone un nuevo tipo de representación gráfica en función de la variable natural de la distribución.

Ya que la mayoría de las técnicas analíticas relacionan las propiedades medidas con concentraciones y no con cantidades, se propone un nuevo tipo de distribución adicional a la distribución de cantidades hasta ahora conocida, la distribución de concentraciones del sistema.

Para ambas distribuciones se estudiaron sus momentos estadísticos más importantes, la media y la desviación estándar, esto con el fin de conocer el tipo de información química que pueden proporcionar.

Se encontró que la función de formación del sistema (\bar{n}) esta relacionada con la media de la distribución de concentraciones, pero no con la media de la distribución de cantidades.

Finalmente, a partir de las fronteras de predominio de cantidad y de concentración, se propone un mecanismo termodinámico de polinucleación, relacionado con equilibrios de polinucleación directa.



DEFINICIÓN DE UN SISTEMA DE DOS COMPONENTES SIN POLINUCLEACIÓN.

Se considera ahora un sistema de dos componentes: M y L; los cuales pueden complejarse en diferentes especies, cuya formación puede representarse por el conjunto de equilibrios:



Es posible estudiar la distribución de las especies de L en M y, además, la distribución de las especies de M en L, caso no muy común en los estudios de Diagramas de Distribución de Especies.

Como en este capítulo se estudian dos distribuciones, la de L en M y la de M en L, ya no basta distinguir la nomenclatura de las fracciones de cantidad y de concentración. Ahora es necesario distinguir de cual de las dos distribuciones se trata; para esto se propone el superíndice L/M para las fracciones de la distribución de L en M y el superíndice M/L para las fracciones de la distribución de M en L.

Se iniciará el estudio con la distribución de las especies de L en M, ya que es el caso más estudiado en la literatura.

DISTRIBUCIÓN DE L EN M.

Este tipo de distribución estudia cómo se distribuye L entre las diferentes especies de M presentes en el sistema (M, ML, ML_2, \dots, ML_n). Cuando no existen fenómenos de polinucleación para M (es decir $i=1$), la distribución sólo depende de la concentración de L y es independiente de la concentración de M; además, las fracciones de cantidad y de concentración son las mismas, ya que M_T y Σ_M son iguales:

$$|M|_T = \Sigma_M = \sum_{i=0}^n |ML_i| \quad (3.2)$$

Representando la ecuación 3.2 en función de las constantes de formación global:

$$|M|_T = \Sigma_M = |M| \left(1 + \sum_{j=1}^n K_{ML_j}^{M,j,L} |L|^j \right) \quad (3.3)$$

De esta forma, las fracciones molares de las especies de M quedan definidas como:

$${}^{L/M}f_{ML_j} = \frac{|ML_j|}{|M|_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{j=0}^n {}^{L/M}f_{ML_j} = 1 \quad (3.4)$$

así, ${}^{L/M}f_M$ o ${}^{L/M}f_{MLO}$ será:

$${}^{L/M}f_M = \frac{|M|}{|M| \left(1 + \sum_{j=1}^n K_{ML_j}^{M,j,L} |L|^j \right)} \quad (3.5)$$

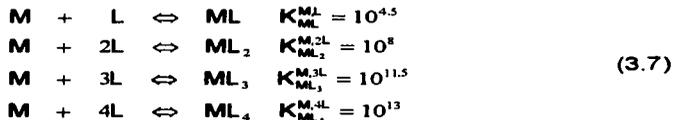
y las demás fracciones en función de ${}^{L/M}f_M$ quedan definidas como:

$${}^{L/M}f_{ML_j} = {}^{L/M}f_M K_{ML_j}^{M,j,L} |L|^j \quad (3.6)$$

Para ejemplificar este tipo de distribución, se ha elegido el siguiente sistema tetradador:



con las siguientes constantes de formación global:



La familia de Diagramas de Distribución de Especies, queda representada por una gráfica de fracciones mol en función de pL, como se muestra en la figura 3.1.

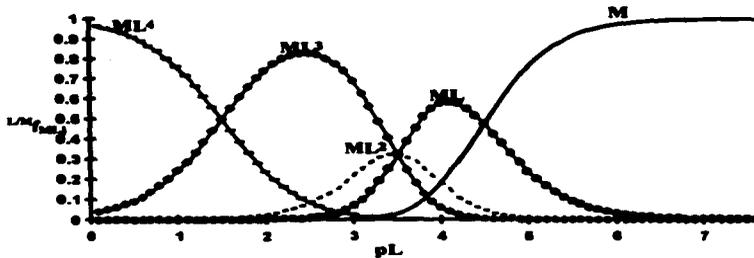


Figura 3.1. Diagrama de Distribución de Especies en función de pL para un sistema de dos componentes sin polinucleación definido en la ecuación 3.7.

Sin embargo, la gráfica que muestra la figura anterior realmente es la superposición de las familias de distribución de variable discontinua (coeficientes estequiométricos) en función de un parámetro continuo (pL), como se muestra en la figura 3.2.

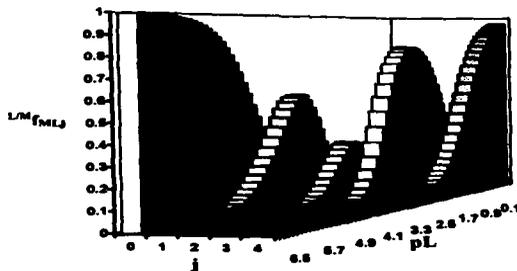


Figura 3.2. Familia de Diagramas de Distribución de Especies mostrados como distribuciones de la variable discontinua j (coeficiente estequiométrico) para el sistema $ML_4/ML_3 \dots ML/M/L$ definido en la ecuación 3.7.

En un sistema de dos componentes, es necesario considerar dos coeficientes estequiométricos, el de M (i) y el de L (j); sin embargo, ya que el

sistema no presenta polinucleación, en todos los complejos formados (ML_n) el valor de i es uno. Además, como se está estudiando la distribución de L en M , la especie L libre (con valor $i=0$) no se considera; por lo tanto, en todas las especies consideradas en esta distribución $i=1$. Esto nos lleva a representar el diagrama de distribución de especies en función del coeficiente estequiométrico j , que toma valores de cero a cuatro como se muestra en la figura 3.2.

Como se mencionó en el capítulo anterior, existe un diagrama de distribución de especies diferente para cada valor de pL en el sistema.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO¹.

Cuando la fracción de una de las especies ML_j es mayor que la de todas las demás especies, se dice que esa especie predomina en el sistema; mientras que las intersecciones en las trayectorias del diagrama mostrado en la figura 3.1, indican igualdad de cantidades y de concentraciones de las especies de M . De aquí, se puede establecer el siguiente diagrama de zonas de predominio^(Rojas, 1995):



Figura 3.3 Diagrama de Zonas de Predominio para las especies de M en el sistema ML_j sin polinucleación definido en la ecuación 3.7.

Cuando se da el caso de que la fracción de una especie nunca llega a ser mayor que la de las demás, se dice que ésta no puede llegar a predominar en el sistema; por lo tanto, no aparece en el diagrama de zonas de predominio^(Rojas, 1995).

¹ Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS:

Como se mencionó en el capítulo anterior, el estudio de los primeros momentos estadísticos nos proporciona información sobre la forma y comportamiento de la distribución de especies.

Para este sistema, la media está definida como ^(Kroyatz):

$${}^{LM}\bar{X}_{ML_1} = \sum_{j=1}^n j {}^{LM}f_{ML_j} \quad (3.8)$$

El número promedio de ligandos (\bar{n}), para este sistema está definido por la siguiente ecuación ^(Hartley):

$$\bar{n} \equiv \frac{L_T - L_1}{M_T} \quad (3.9)$$

o bien:

$$\bar{n} = \frac{ML_1 + 2ML_2 + \dots + nML_n}{M_T} = {}^{LM}f_{ML_1} + 2{}^{LM}f_{ML_2} + \dots + n{}^{LM}f_{ML_n} \quad (3.10)$$

De las ecuaciones 3.8 y 3.10, se concluye que:

$${}^{LM}\bar{X}_{ML_1} = \bar{n} \quad (3.11)$$

En la figura 3.3, se muestra la gráfica del número promedio de ligandos (\bar{n}), en función de pL , para el sistema tetradonador definido en el conjunto de ecuaciones 3.7.

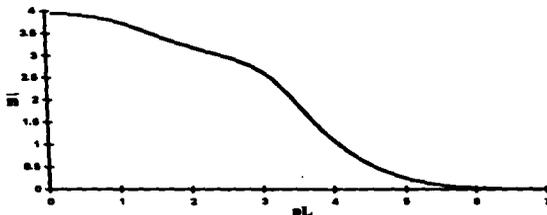


Figura 3.3. Número promedio de ligandos (\bar{n}), en función de pL para el sistema $ML_4/ML_3/\dots/ML/M/L$ definido en el conjunto de ecuaciones 2.7.

La media de la distribución, o bien el número promedio de ligandos es un parámetro estadístico que indica en qué o entre qué especies se encuentra centrada la distribución de L en M. Cuando predomina una especie, se forma un escalón en la gráfica de la figura 3.3, como se explica en el capítulo anterior; sin embargo, la zona de predominio de la especie ML no presenta este comportamiento; esto se debe a que, la fracción de las especies ML_2 y M es significativa aunque bajo estas condiciones ($pL \approx 4.2$) predomina ML.

La varianza y desviación estándar están definidas por ^(Kreyzig):

$$L/M S_{MLj}^2 = \sum_{j=1}^n (j - \bar{n})^2 L/M f_{MLj} \quad (3.12)$$

$$L/M S_{MLj} = \sqrt{L/M S_{MLj}^2}$$

La desviación estándar es una medida de la dispersión de la distribución; por lo tanto, su valor indica si L se encuentra distribuido entre una o varias especies de M en el sistema.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran la varianza y la desviación estándar en función de pL

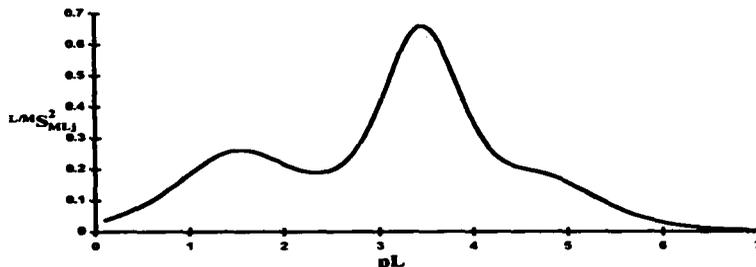


Figura 3.4. Varianza (S^2) de la distribución de L en M en función de pL , para el sistema $ML_1/ML_2/\dots/ML/M/L$ definido en el conjunto de ecuaciones 2.7.

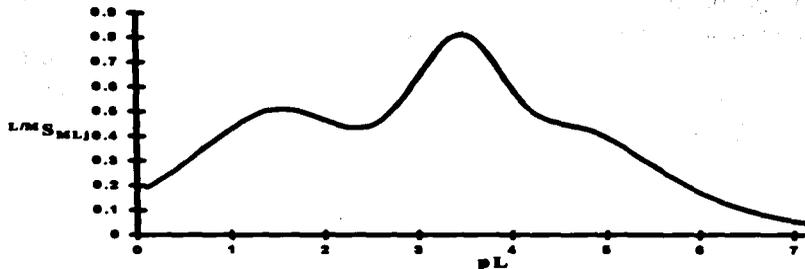


Figura. 3.5. Desviación estándar (S) de la distribución de L en M en función de pL , para el sistema $ML_3/ML_2/\dots/ML/M/L$ definido en el conjunto de ecuaciones 3.7.

Hasta ahora, el único parámetro estadístico estudiado para esta distribución es el número promedio de ligantes, el cuál ha resultado ser la media de la distribución de L en M; sin embargo, el estudio de la desviación estándar de las distribuciones puede ser de gran utilidad, ya que es un parámetro que indica la dispersión de la distribución. Si fuera posible medir experimentalmente este parámetro junto con la media de la distribución, juntos pueden tener gran aplicación en estudios de especiación química.

En la figura 3.5 se muestra la gráfica de la desviación estándar en función de pL ; esta función presenta varios máximos y mínimos relativos; los máximos corresponden a las condiciones donde la distribución presenta mayor dispersión, es decir L se encuentra distribuido entre diferentes especies de M; se observa que a un valor de $pL=3.5$, se encuentra el máximo principal; bajo estas condiciones, L se encuentra distribuido entre tres especies diferentes (ML_3 , ML_2 y ML), debido a esto, la dispersión es máxima en este punto; los otros máximos corresponden a condiciones donde L se encuentra distribuido entre dos especies principalmente. En estas figuras, si es posible observar la formación de un mínimo en la zona de predominio de la especie ML , por lo que se concluye que la

información proporcionada por la desviación estándar con respecto al predominio de las especies se encuentra más depurada que en la media de la distribución.

DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

Ahora, se estudiará la distribución del componente M, entre las diferentes especies de L existentes en el sistema (L, ML, ML_2, \dots, ML_n). La formación de estas especies puede quedar representada por el siguiente equilibrio:



Se observa que las combinaciones que se presentan tienen la forma matemática de la polinucleación para las diferentes especies de L en el sistema (Ver "Sistemas de un componente"); lo anterior, lleva a definir fracciones de cantidad y fracciones de concentración que serán diferentes para el caso de la distribución de M en L. Estas fracciones, ya no dependen sólo de la concentración de M_T , sino también de la de L_T .

DISTRIBUCIÓN DE CANTIDAD:

Para estudiar la distribución de M en L en fracciones de cantidad, se define L_T como:

$$|L|_T = |L| + \sum_{j=1}^n |ML_j| \quad (3.14)$$

y en función de las constantes de formación:

$$|L|_T = |L| + K_{ML}^{M,L} |M||L| + 2K_{ML_2}^{M,2L} |M|^2 |L|^2 + 3K_{ML_3}^{M,3L} |M|^3 |L|^3 + \dots + nK_{ML_n}^{M,nL} |M|^n |L|^n \quad (3.15)$$

La fracción de cantidad de L queda definida como:

$${}^{M/L}f_L = \frac{|L|}{|L|_T} \quad (3.16)$$

y las demás fracciones serán:

$${}^{ML}f_{MLj} = \frac{j|ML_j|}{[L]_T} \quad (3.17)$$

Las fracciones de cantidad de estas especies pueden representarse gráficamente en función de pL , pM , pM_{total} , etc. dependiendo de las necesidades de su uso. En las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran las familias diagramas de distribución de cantidad pL , pM y pM_{total} a pL_T constante.

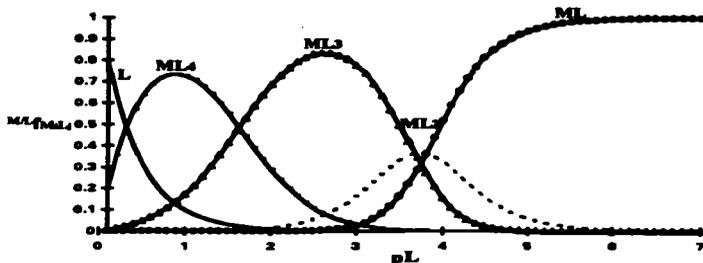


Figura 3.6. Familia de Diagramas de Distribución de Especies de cantidad de M en L en función de pL para el sistema $ML_4/ML_3/.../ML_2/ML$ definido en el conjunto de ecuaciones 3.7 a $pL_T=0$.

En la figura 3.6, se observa que a concentraciones pequeñas de L en el sistema ($pL > 6$), M se distribuye solo en ML , si comienza a aumentar la concentración de L en el sistema, se formarán complejos superiores, es decir, ML_2 , ML_3 , etc; sin embargo, si la concentración de L es muy alta ($pL < 0.3$), la especie L libre predomina sobre las demás.

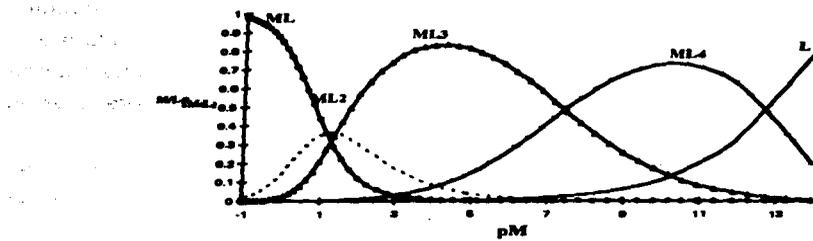


Figura 3.7, Familia de Diagramas de Distribución de Especies de cantidad de M en L en función de pM para el sistema $ML_4/ML_3/.../ML/M/L$ definido en el conjunto de ecuaciones 3.7 a $pL_T=0$.

En la figura 3.7, se observa que el comportamiento de la distribución es inverso con respecto al de la figura 3.6. Es decir, si la concentración de M libre es pequeña, predomina L libre en el sistema, cuando se incrementa la concentración de M, el primer complejo formado será ML_4 , posteriormente se formarán ML_3 , ML_2 y ML sucesivamente. Cabe hacer notar, que existe un cambio muy drástico en el coeficiente estequiométrico j al pasar del predominio de L libre a ML_4 ; esto se verá reflejado más adelante en los parámetros estadísticos.

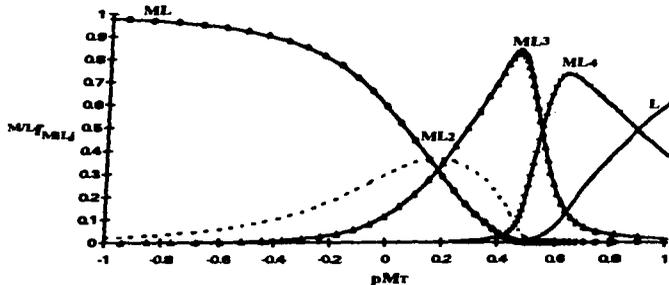


Figura 3.8, Familia de Diagramas de Distribución de Especies de cantidad de M en L en función de pM_T para el sistema $ML_4/ML_3/.../ML/M/L$ definido en el conjunto de ecuaciones 3.7 a $pL_T=0$.

En la figura 3.8, es posible observar que la zona donde se encuentra contenida toda la información de la distribución de especies esta restringida a una unidad de pM_T ($0 < pM_T < 1$). A diferencia de pL y pM , la escala se compacta cuando se trabaja controlando la concentración de M_T ; esto debe ser considerado en el diseño de experimentos.

Como se mencionó anteriormente, los diagramas de distribución son distribuciones estadísticas de variable discontinua las cuales resultan ser los coeficientes estequiométricos, para un sistema de dos componentes se tienen dos coeficientes estequiométricos el de M (i) y el de L (j). A diferencia de la distribución de L en M , ahora el coeficiente estequiométrico i puede tomar dos valores, cero y uno; por lo tanto, para representar gráficamente los diagramas de distribución, se necesita un eje para la variable i , otro eje para la variable j y otro para las fracciones; por lo tanto, la representación será tridimensional. Si se deseará tener una representación gráfica que incluya algún parámetro continuo como pM , sería necesaria una representación en cuatro dimensiones. Este diagrama se presenta en la figura 3.9 a condiciones fijas de pM_T y pL_T .

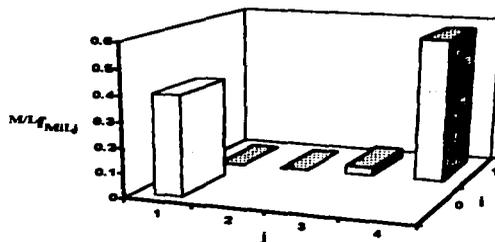


Figura 3.9, Diagrama de Distribución de Especies de cantidad de M en L ; representado como una distribución de variables discontinuas (j e i), para el sistema M,L , sin polinucleación a $pL_T=0$, $pM=12.247$ y $pM_T=0.814$.

A diferencia de la distribución de L en M, el eje correspondiente a al coeficiente estequiométrico i puede tomar los valores de cero y uno; mientras que el coeficiente estequiométrico j toma valores de uno a cuatro.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO².

La distribución de M en L depende tanto de la concentración de M como de L; por lo tanto, la representación de las zonas de predominio de cantidad de las diferentes especies de L es en dos dimensiones. La representación más apropiada para este tipo de distribución es pL_T (que es función de la cantidad) en función de pM como se muestra en la figura 3.10. En la distribución estudiada, se mantiene fija la concentración de L_T a $1M$; es decir a $pL_T=0$; por lo tanto, un corte del diagrama a $pL_T=0$, nos proporciona los valores de pM donde se cruzan las fracciones en la figura 3.7.

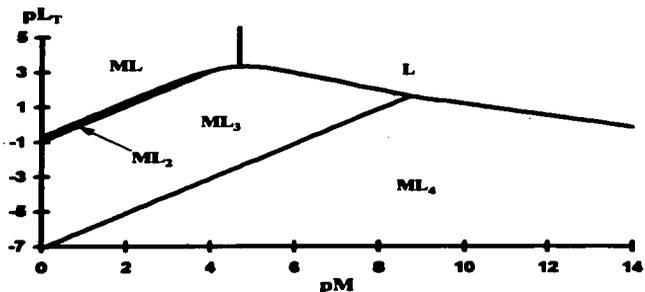


Figura 3.10. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema ML_j sin polinucleación.

En el diagrama de la figura 3.3, se observa que no existen condiciones para que pueda existir más L en la especie ML_2 ; es decir, en la distribución de L

² Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

en M, la especie ML_2 no puede predominar. Sin embargo, de acuerdo al diagrama de la figura 3.10 si existe una zona donde es posible que exista más M en ML_2 , o sea que en la distribución de L en M, la especie ML_2 si puede predominar en cantidad.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

El caso de la distribución de M en L, es más complicado de estudiar estadísticamente, ya que presenta dependencia de dos variables, j e i. Los momentos de la distribución se definen como^(Kreyszig):

$$m_{k,l} \equiv \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n i^k j^l f(i,j) \quad (3.18)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, el momento $m_{1,0}$ ($k=1, l=0$), corresponde a la media de la distribución con respecto al coeficiente estequiométrico i, mientras que el momento $m_{0,1}$ ($k=0, l=1$) corresponde a la media de la distribución con respecto al coeficiente estequiométrico j.

Los momentos centrales para una distribución de dos variables discontinuas (j e i) se definen como^(Kreyszig):

$$m_{k,l}^* \equiv \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n (i - m_{1,0})^k (j - m_{0,1})^l f(i,j) \quad (3.19)$$

De acuerdo a la ecuación anterior, $m_{2,0}^*$ ($k=2, l=0$) corresponde a la varianza con respecto al coeficiente estequiométrico i; $m_{0,2}^*$ ($k=0, l=2$) corresponde a la varianza con respecto al coeficiente estequiométrico j; mientras que $m_{1,1}^*$ ($k=1, l=1$) corresponde a una covarianza que involucra a ambos coeficientes estequiométricos.

De acuerdo a la ecuación 3.18, existen dos medias para esta distribución, la correspondiente a M (relacionada con el coeficiente estequiométrico i) y la media correspondiente a L (relacionada con el coeficiente estequiométrico j).

Utilizando la nomenclatura que se ha venido manejando hasta ahora, estas medias quedan definidas como ^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} \frac{M/L}{\tau} \bar{X}_M &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n i \cdot M/L f_{ML,j} \\ \frac{M/L}{\tau} \bar{X}_L &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n j \cdot M/L f_{ML,j} \end{aligned} \quad (3.20)$$

En las figuras 3.11 y 3.12 se representan estas dos medias en función de pL y en función de pM para el sistema estudiado.

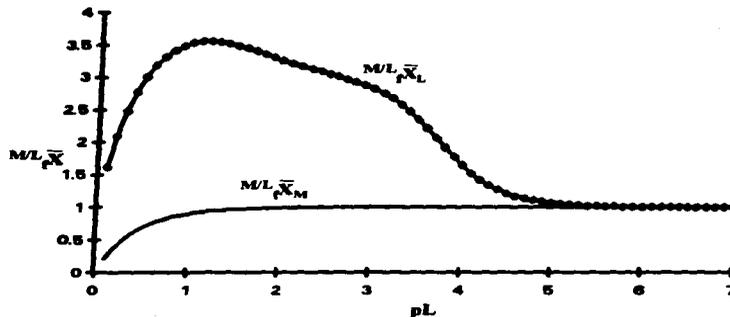


Figura 3.11. Medias de la distribución de cantidades de M en L en función de pL para el sistema ML, sin polinucleación.

En la figura 3.11, se representa la media de la distribución de cantidades de M en L en función de pL, debe notarse que el valor de pL está limitado por el valor de pL_T; es decir pL no puede llegar a ser mayor que pL_T.

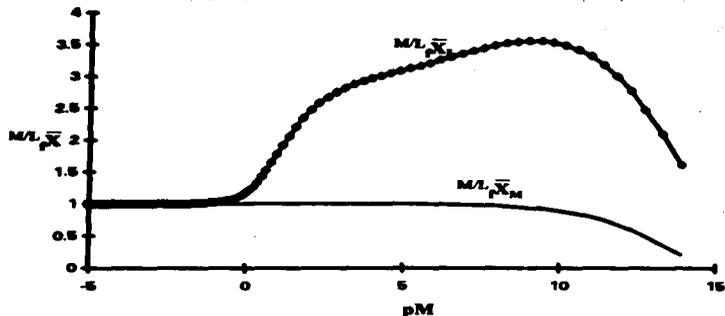


Figura 3.12. Medias de la distribución de cantidades de M en L en función de pM para el sistema M/L , sin polinucleación.

A diferencia de la representación de las medias en función de pL , la representación de las medias en función de pM no tiene límite sobre el valor que puede tomar pM .

Las medias de la distribución son medidas de tendencia central que indican en que coeficiente estequiométrico se encuentra centrada la distribución de cantidad tanto para i (coeficiente estequiométrico de M) como para j (coeficiente estequiométrico de L). Al tener el valor de ambas medias, se conoce la o las especies en las cuales se encuentra centrada la distribución. Estos parámetros, proporcionan una información más deconvolucionada que la función de formación del sistema (\bar{n}).

En la figura 3.9, se puede observar que el eje correspondiente al coeficiente estequiométrico de M (i), toma valores entre cero y uno, mientras que el correspondiente al coeficiente estequiométrico de L (j) toma valores entre uno y cuatro; por esta razón, la distribución de cantidades se encontrará centrada en $i=0$ cuando predomina L, mientras que tiende a uno cuando predominan los diferentes complejos; de igual forma, el valor de la media de L queda restringido entre uno y

cuatro, dependiendo su valor de las especies que contengan mayor cantidad de M a un pM dado.

De acuerdo a la ecuación 3.19, para esta distribución existe una varianza relacionada con el coeficiente estequiométrico de M (i), una relacionada con el coeficiente estequiométrico de L (j) y una covarianza relacionada con ambos.

De acuerdo a la nomenclatura utilizada hasta ahora, las varianzas de esta distribución quedan definidas como^(Kroyzsis):

$$\begin{aligned} M/L S_M^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n \left(i - \frac{M/L}{i} \bar{X}_M \right)^2 M/L f_{MNL_j} \\ M/L S_L^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n \left(j - \frac{M/L}{j} \bar{X}_L \right)^2 M/L f_{MNL_j} \\ M/L S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n \left[\left(i - \frac{M/L}{i} \bar{X}_M \right) \left(j - \frac{M/L}{j} \bar{X}_L \right) \right] M/L f_{MNL_j} \end{aligned} \quad (3.21)$$

En las figuras 3.13 y 3.14, se presentan las varianzas y covarianza en función de pL y pM para el sistema estudiado.

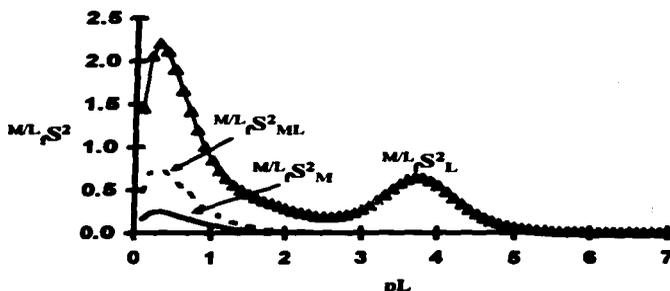


Figura 3.13. Varianzas y covarianza de la distribución de cantidades de M en L en función de pL para el sistema M_iL_j sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a pL_i=0.

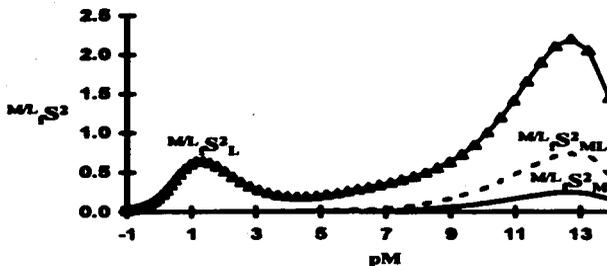


Figura 3.14. Varianzas y covarianza de la distribución de cantidades de M en L en función de pM para el sistema M_L sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a p_L = 0.

Al igual que en el caso de las medias, debe recordarse que la escala de pL se encuentra restringida por el valor de p_L; sin embargo, la escala de pM no presenta restricción.

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyszig):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L}_I S_M &= \sqrt{{}^{M/L}_I S_M^2} \\
 {}^{M/L}_I S_L &= \sqrt{{}^{M/L}_I S_L^2} \\
 {}^{M/L}_I S_{ML} &= \sqrt{{}^{M/L}_I S_{ML}^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

En las figuras. 3.15 y 3.16 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM para el sistema estudiado.

Las desviaciones estándar, son un parámetro indicativo de la dispersión de la distribución de cantidades de M y L entre las diferentes especies de L existentes en el sistema.

En las gráficas de las varianzas y desviaciones estándar se observa la formación de máximos y mínimos relativos; al igual que en el caso de sistemas de un componente, los máximos corresponden a condiciones donde la dispersión de la distribución es grande, mientras que los mínimos corresponden a pequeñas dispersiones.

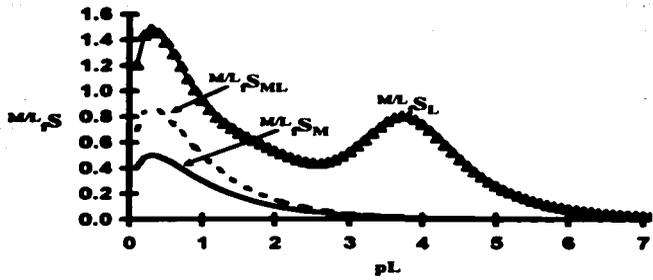


Figura 3.15. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades de M en L en función de pL para el sistema M_L sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $p_{L_T}=0$.

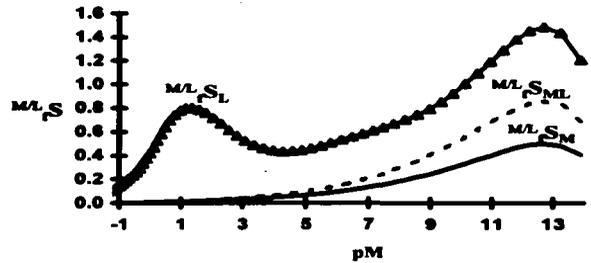


Figura 3.16. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades de M en L en función de pM para el sistema M_L sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $p_{L_T}=0$.

Si se comparan las figuras 3.16 y 3.7, se observa que la desviación estándar de M tiende a cero mientras predominan los complejos ML_i (con coeficiente estequiométrico $i=1$); sin embargo, cuando empieza a ser considerable la fracción correspondiente a L (con coeficiente estequiométrico $i=0$), la desviación estándar de M aumenta; esto es porque ahora las especies con mayor cantidad de M tienen diferentes coeficientes estequiométricos, uno y cero. Por otro lado, la desviación estándar de L presenta dos máximos relativos, el primero entre 1 y 2 en la escala de pM , donde se encuentra M distribuido en tres

diferentes especies, ML , ML_2 y ML_3 , con diferentes coeficientes estequiométricos j . El segundo máximo relativo de la desviación estándar de L se encuentra alrededor de 12 en la escala de pM , donde predominan ML_2 y L en cantidad, se puede observar que éste máximo toma valores mayores que el anterior; esto se debe a que ahora el coeficiente estequiométrico de L (j), cambia drásticamente de uno hasta cuatro.

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

En el caso de las fracciones de concentración, Σ_L queda definida de la siguiente manera:

$$\Sigma_L = |L| + \sum_{j=1}^m |ML_j| \quad (3.23)$$

y en función de las constantes de formación:

$$\Sigma_L = |L| + K_{ML}^{M,L} |M||L| + K_{ML_2}^{M,2L} |M||L|^2 + K_{ML_3}^{M,3L} |M||L|^3 + \dots + K_{ML_j}^{M,jL} |M||L|^j \quad (3.24)$$

De esta forma, la fracción ${}^{M/L}\phi_L$ es:

$${}^{M/L}\phi_L = \frac{|L|}{\Sigma_L} \quad (3.25)$$

y las demás fracciones en función de ${}^{M/L}\phi_L$:

$${}^{M/L}\phi_{ML_j} = {}^{M/L}\phi_L K_{ML_j}^{M,jL} |M||L|^{j-1} \quad (3.26)$$

Las fracciones de cantidad y concentración pueden representarse gráficamente en función de pL , pM , pM_{total} , etc. dependiendo de las necesidades de su uso. En las figuras 3.17, 3.18 y 3.19, se muestran los diagramas de distribución de concentración en función de pL , pM y pM_{total} .

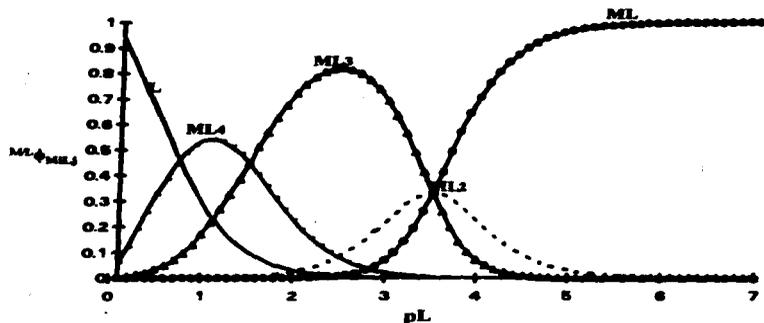


Figura 3.17. Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L en función de pL para el sistema M,L , sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_T=0$.

Como se mencionó anteriormente, la escala de pL mostrada en la figura 3.17 se encuentra restringida por el valor de $pL_T=0$; es decir, la concentración de L libre no puede llegar a ser mayor que la concentración de L_T . Comparando este diagrama con el mostrado en la figura 3.6, se observa un comportamiento muy similar; sin embargo, en esta distribución, la fracción correspondiente a ML_2 no puede llegar a predominar.

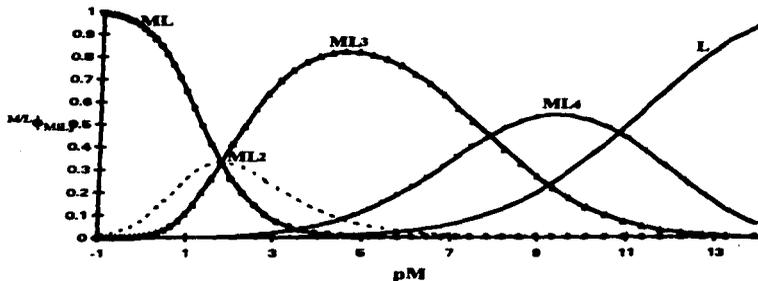


Figura 3.18. Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L en función de pM para el sistema M,L , sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_T=0$.

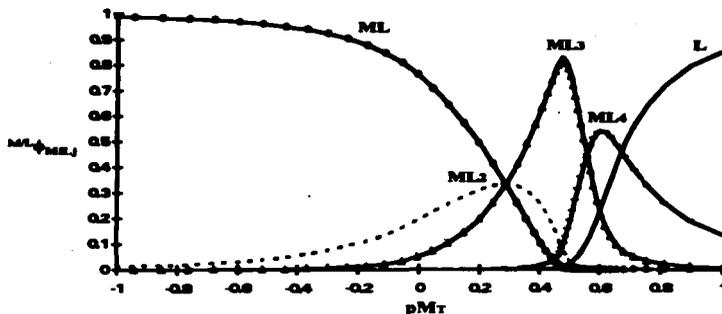


Figura 3.19. Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L en función de pM_T para el sistema M_L , sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_T=0$.

Al igual que en el caso de la distribución de cantidades, la distribución de concentraciones de M en L concentra la información en una unidad en la escala de pM_T , como se observa en la figura 3.19.

Recordando que los diagramas de distribución son distribuciones estadísticas de variable discontinua, que dependen tanto de i como de j , la representación gráfica del diagrama en función de estas variables es una representación tridimensional, como se muestra en la figura 3.20, donde se presenta este diagrama a condiciones fijas de pM_T y pL_T .

En los diagramas mostrados en las figuras 3.9 y 3.20, se observa cómo se distribuye M en cantidad y en concentración entre las diferentes especies de L presentes en el sistema; ambos diagramas se representan bajo las mismas condiciones, y es posible observar que mientras que la especie que contiene mayor cantidad de M es el complejo ML_4 , la especie predominante en concentración es L.

$\rho_{\Sigma L}$
 $\rho_{\Sigma L}$
 $\rho_{\Sigma L}$
 $\rho_{\Sigma L}$
 $\rho_{\Sigma L}$
 $\rho_{\Sigma L}$

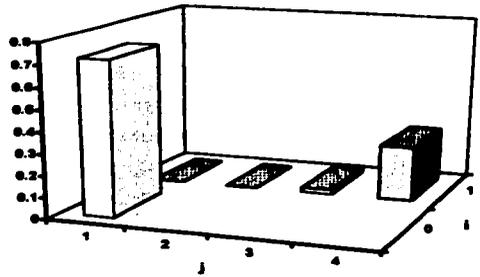


Figura 3.20, Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L; representado como una distribución de variables discontinuas (j e i), para el sistema ML_j sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_7=0$ y $pM_7=0.814$.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO³.

En la distribución de concentraciones, la representación más apropiada para el diagrama de zonas de predominio es $p\Sigma_L$ (que es función de las concentraciones) en función de pM .

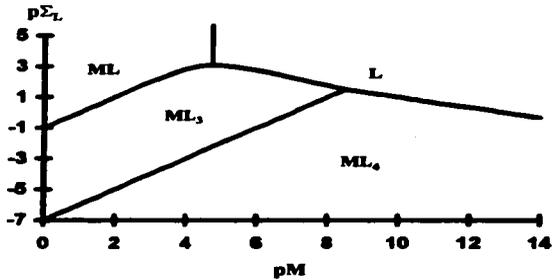


Figura 3.21 Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema ML_j sin polinucleación en función de pM .

A diferencia del diagrama de zonas de predominio de cantidad mostrado en la figura 3.10, en la distribución de concentraciones de M en L, no existen condiciones en las cuales la especie ML_2 pueda predominar. Por otro lado, aunque en esta distribución se mantiene constante la concentración de L, esto no implica un valor de Σ_L constante; por lo tanto los valores de pM donde las fracciones se igualan en la figura 3.19 no se obtienen de un corte del diagrama a $p\Sigma_L$ constante.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Al igual que para las fracciones de cantidad, para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su codesviación estándar.

Las medias están definidas como ^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} \bar{X}_M^{M/L} &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n i \frac{M/L}{\phi_{MLj}} \\ \bar{X}_L^{M/L} &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n j \frac{M/L}{\phi_{MLj}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Las figuras 3.22 y 3.23 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM. Las medias de la distribución indican en qué o entre qué coeficientes estequiométricos especie se encuentra centrada la distribución de concentraciones tanto de M como de L.

Comparando las medias de la distribución de cantidades con las de la distribución de concentraciones, se puede observar un comportamiento muy similar; la diferencia se encuentra en el corrimiento de los máximos.

³ Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

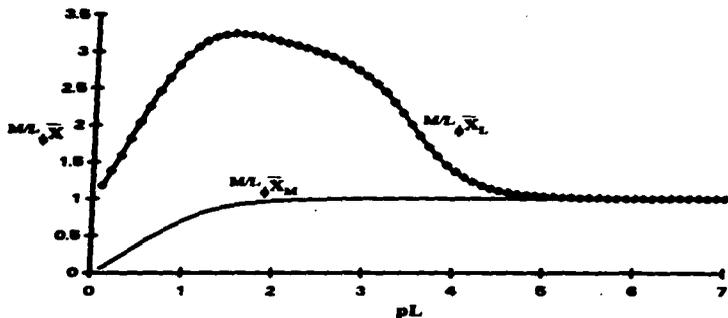


Figura 3.22. Medias de la distribución de concentración de M en L en función de pL para el sistema ML_1 sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_T=0$.

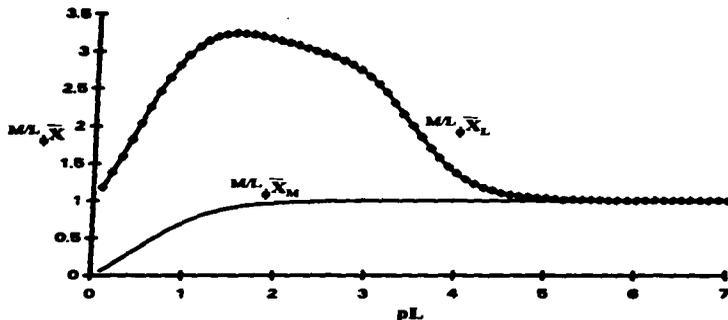


Figura 3.23. Medias de la distribución de concentración de M en L en función de pL para el sistema ML_1 sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $pL_T=0$.

Se definen también dos varianzas, la correspondiente a M y la correspondiente a L y una covarianza como se muestra en la ecuación 3.25^(Kroyado):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L}S_M^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n (i - {}^{M/L}\bar{X}_M)^2 {}^{M/L}A_{ML,i} \\
 {}^{M/L}S_L^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n (j - {}^{M/L}\bar{X}_L)^2 {}^{M/L}A_{ML,i} \\
 {}^{M/L}S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n [(i - {}^{M/L}\bar{X}_M)(j - {}^{M/L}\bar{X}_L)] {}^{M/L}A_{ML,i}
 \end{aligned}
 \tag{3.26}$$

En las figuras 3.24 y 3.25 , se presentan las varianzas y covarianza en función de p_L y p_M para el sistema estudiado.

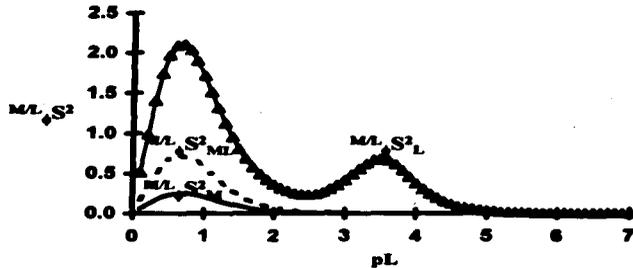


Figura 3.24. Varianzas y covarianza de la distribución de concentraciones de M en L en función de p_L para el sistema M/L , sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $p_{L,T}=0$.

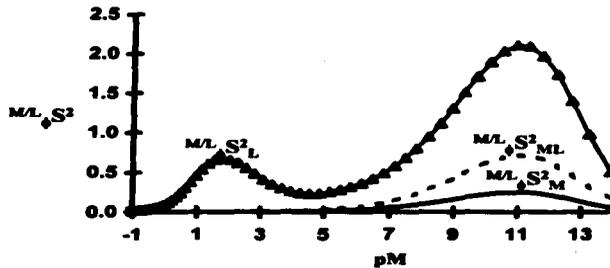


Figura 3.25. Varianzas y covarianza de la distribución de concentraciones de M en L en función de p_M para el sistema M/L , sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a $p_{L,T}=0$.

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} M/L \cdot S_M &= \sqrt{M/L \cdot S_M^2} \\ M/L \cdot S_L &= \sqrt{M/L \cdot S_L^2} \\ M/L \cdot S_{ML} &= \sqrt{M/L \cdot S_{ML}^2} \end{aligned} \quad (3.29)$$

En las figuras. 3.26 y 3.27 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM para el sistema estudiado.

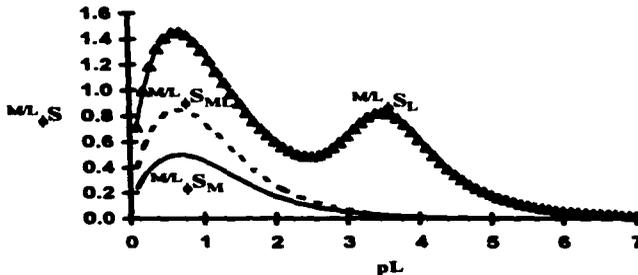


Figura 3.26. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de M en L en función de pL para el sistema M₁L₁ sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a pL_T=0.

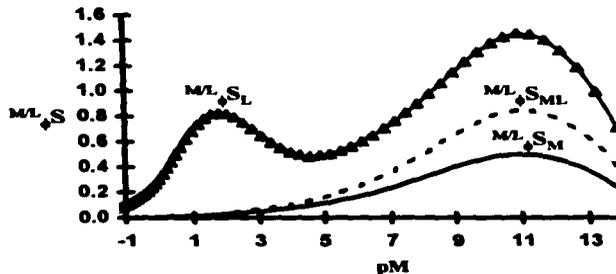


Figura 3.27. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de M en L en función de pM para el sistema M₁L₁ sin polinucleación definido en la ecuación 3.7 a pL_T=0.

Las desviaciones estándar, son un parámetro indicativo de la dispersión de la distribución de concentraciones de M y L entre las diferentes especies de L existentes en el sistema.

Al igual que las medias, las desviaciones estándar de concentración muestran el mismo comportamiento que las desviaciones estándar de cantidad, solo que las posiciones de los máximos se recorren.

En este capítulo se han estudiado las diferentes distribuciones existentes en un sistema polidonador del tipo $ML_n/ML_{n-1}/\dots/ML/M/L$. Para la distribución de L en M se demostró que la distribución de cantidades es equivalente a la distribución de concentraciones, la media de esta distribución corresponde a la función de formación del sistema^(Hartley), mientras que su desviación estándar está relacionada con la dispersión de la distribución.

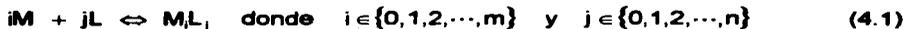
Por otro lado, se presenta una distribución poco estudiada, la de M en L. Esta distribución, depende de la concentración de M_T en el sistema así como de la concentración de L_T ; para este estudio, se propone una concentración de L_T constante; sin embargo, debe recordarse que L_T constante no implica Σ_L constante. Para este caso, las fracciones de cantidad no son equivalentes a las fracciones de concentración. Dichas distribuciones, dependen ahora de dos variables discontinuas, el coeficiente estequiométrico de M (i) y el coeficiente estequiométrico de L (j). Las representaciones gráficas de las familias de diagramas de distribución en función de diferentes parámetros continuos como p_L , p_M y p_{M_T} , muestran que la información completa de la distribución de especies se encuentra contenida en un amplio intervalo de concentraciones de L y M libres; sin embargo, toda la información se concentra en una sola unidad en la escala de p_{M_T} , lo cual debe ser considerado en el diseño de experimentos. En la representación de los diagramas de distribución como distribuciones de variable discontinua, se requiere una representación tridimensional, ya que dichas distribuciones dependen de dos variables discontinuas, j e i. Para los diagramas de zonas de predominio, se propone una representación bidimensional, p_{M_T} en función de p_M para la distribución de cantidades y p_{Σ_L} en función de p_M para la

distribución de concentraciones. Se encontró que algunas especies que pueden llegar a predominar en cantidad, es decir pueden ser las especies de L que más M consuman, no llegan a predominar en concentración (figuras 3.10 y 3.21). Para estas distribuciones se definen dos medias, una relacionada con el coeficiente estequiométrico de M (i) y la otra relacionada con el coeficiente estequiométrico de L (j), cada una de las cuales indica en qué o entre qué coeficientes estequiométricos se encuentra centrada la distribución tanto para i como para j ; de la misma forma, se definen dos desviaciones estándar, la de M y la de L, relacionadas con la dispersión de la distribución con respecto a cada uno de los coeficientes; de lo anterior se concluye que la información proporcionada por estos parámetros se encuentra más deconvolucionada que la información proporcionada por la función de formación; finalmente, también se define una codesviación estándar relacionada con la dispersión de ambos coeficientes estequiométricos.

SISTEMA DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.

DEFINICIÓN DE UN SISTEMA DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.

Se considera ahora un sistema de dos componentes: M y L; los cuales pueden complejarse en diferentes formas, representadas por el siguiente conjunto de equilibrios:



En este caso, se observa la posible formación de especies polinucleares. Lo anterior complica el estudio, ya que ambas distribuciones (la de L en M y la de M en L) tienen la forma matemática de la polinucleación.

La distribución para este sistema depende ahora de dos variables discontinuas, los coeficientes estequiométricos j e i .

Considerando una solución conteniendo a M, a la cual se le agrega L, lo más lógico, sería pensar en la distribución de L entre las diferentes especies de M presentes en el sistema.

DISTRIBUCIÓN DE L EN M.

Debido a los efectos de polinucleación de M, la distribución de L entre las diferentes especies de M presentes en el sistema (M , ML , ML_2 , M_2L_3 , ..., M_mL_n) depende ahora, de la concentración de M además de la concentración de L; por lo tanto, las fracciones de cantidad y de concentración son diferentes.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

Para estudiar la distribución de L en M en fracciones de cantidad, se define M_T como:

$$M_T = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n |M_iL_j| \quad (4.2)$$

y en función de las constantes de formación global:

$$|M|_T = |M| \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n i K_{ML_j}^{M,i} |M|^{i-1} |L|^j \right) \quad (4.3)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$$L_{M,i,j}^{LM} = \frac{i |M_i L_j|}{|M|_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n L_{M,i,j}^{LM} = 1 \quad (4.4)$$

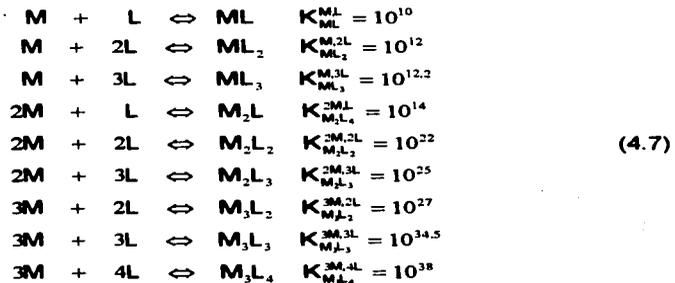
así, $L_{M,0}^{LM}$ o $L_{M,0}^{LMLO}$ será:

$$L_{M,0}^{LM} = \frac{1}{\left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n i K_{ML_j}^{M,i} |M|^{i-1} |L|^j \right)} \quad (4.5)$$

y las demás fracciones en función de f_M quedan definidas como:

$$L_{M,i,j}^{LM} = i L_{M,0}^{LM} K_{ML_j}^{M,i} |M|^{i-1} |L|^j \quad (4.6)$$

Para ejemplificar este tipo de distribución, se ha elegido el siguiente sistema, con sus respectivas constantes de formación global:



Para el estudio de las diferentes distribuciones existentes en el sistema, se mantuvo constante la concentración total de la especie M a 0.01M.

Es posible representar el Diagrama de Distribución de Especies, en función de p_L , p_M o $p_{L,T}$, en las figuras 4.1 y 4.2 se muestran los diagramas de distribución de cantidad de L en M en función de p_L y p_M .

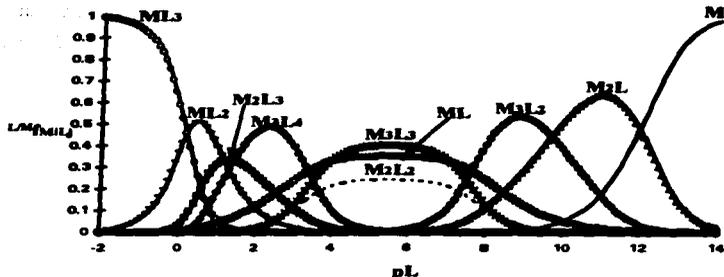


Figura 4.1. Diagrama de Distribución de Cantidad de L en M en función de pL para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

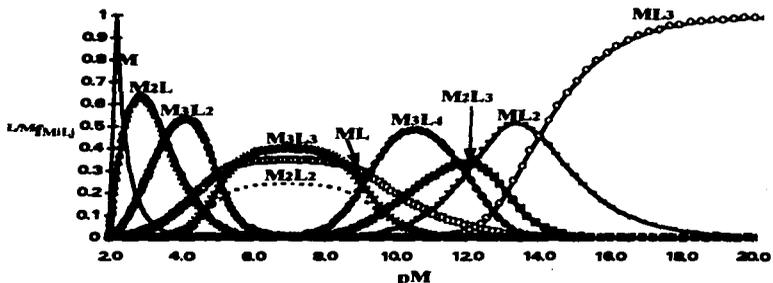


Figura 4.2. Diagrama de Distribución de Cantidad de L en M en función de pM para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

En las figuras 4.1 y 4.2, se muestran las familias de distribución de cantidades de L en M en función de pL y pM ; puede observarse que conforme aumenta la concentración de L libre en el sistema, la relación M/L de las fracciones de especies predominantes disminuye.

No debe olvidarse, que las gráficas anteriores muestran la superposición de las familias de distribución de variables discontinuas (coeficientes

estequiométricos j e i) en función de un parámetro continuo; en la figura 4.3, se muestra el Diagrama de Distribución de Cantidad de L en M en función de las variables j e i a pM_T y pL fijos.

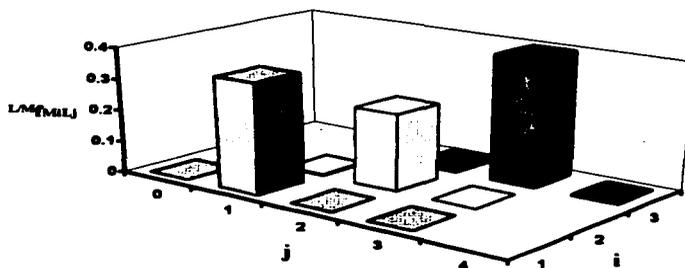


Figura 4.3. Diagrama de Distribución de Cantidad de L en M mostrado como distribuciones de variable discontinua (coeficientes estequiométricos) para el sistema $MiLj$ con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$ y $pL=6$.

Como se observa en la figura 4.3, el eje correspondiente al coeficiente estequiométrico j puede tomar valores de cero a cuatro, mientras que el correspondiente al coeficiente estequiométrico i toma valores de uno a tres.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO¹.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la representación más apropiada para el diagrama de zonas de predominio en este tipo de distribución es pM_T en función de pL como se muestra en la figura 4.4. En la distribución estudiada, se mantiene fija la concentración de M_T a $0.01M$; es decir a $pM_T=2$; por lo tanto, un corte del diagrama a $pL_T=2$, nos proporciona los valores de pL donde se cruzan las fracciones en la figura 4.1.

¹ Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

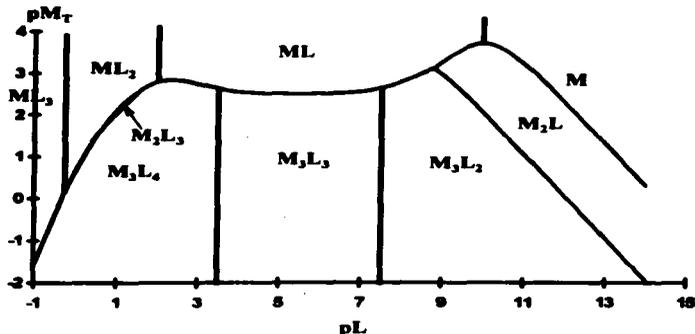


Figura 4.4. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de L en las diferentes especies de M en función de pL para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

En el diagrama de la figura 4.4, se muestra que existe una pequeña zona, donde es posible que predomine la especie M_2L_3 , aunque esta dismuta en casi todo el intervalo de concentraciones de L. Por otro lado, la especie M_2L dismuta a pL menores de 9.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como ^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{L/M} \bar{X}_M &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n i \cdot {}^{L/M} f_{MLj} \\
 {}^{L/M} \bar{X}_L &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n j \cdot {}^{L/M} f_{MLj}
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM.

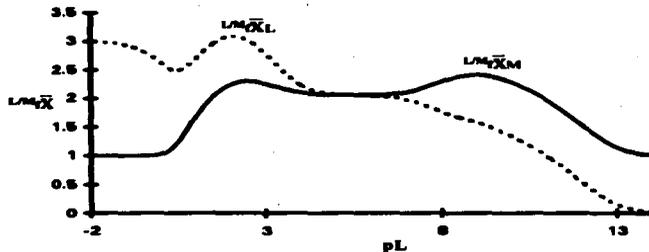


Figura 4.5. Medias de la distribución de cantidad de L en M en función de pL para el sistema ML_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

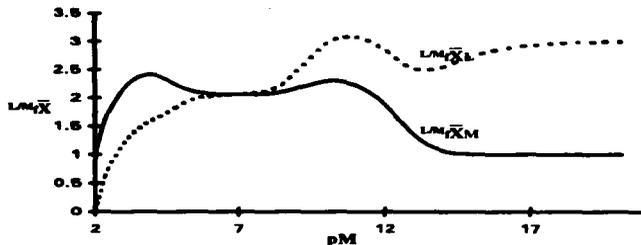


Figura 4.6. Medias de la distribución de cantidad de L en M en función de pM para el sistema ML_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

En las figuras 4.5 y 4.6, se puede observar que la media de L toma su valor máximo cuando existen condiciones tales que exista más M en especies M_iL_j donde el coeficiente j toma valores máximos, como en la especie M_3L_4 , M_3L_3 , M_2L_3 ; por otro lado, se minimiza cuando predominan en cantidad especies cuyo valor de j es mínimo o nulo como es el caso de M , ML , etc. Lo mismo sucede con la media de M, ya que esta toma su valor máximo cuando existe más M en especies polinucleares con coeficientes i mayores y se minimiza cuando existe más M en especies mononucleares. Es posible observar en ambos casos que la media es un promedio de los coeficientes estequiométricos; de j para L y de i para M.

Las medias de la distribución son medidas de tendencia central que indican el coeficiente estequiométrico en el cual se encuentra centrada la distribución de cantidades tanto de M como de L.

Se definen también dos varianzas, la correspondiente a M y la correspondiente a L y una covarianza como se muestra en la ecuación 4.9^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} L/M, S_M^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n (i - L/M, \bar{X}_M)^2 L/M f_{MLj} \\ L/M, S_L^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n (j - L/M, \bar{X}_L)^2 L/M f_{MLj} \\ L/M, S_{ML}^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n [(i - L/M, \bar{X}_M)(j - L/M, \bar{X}_L)] L/M f_{MLj} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} L/M, S_M &= \sqrt{L/M, S_M^2} \\ L/M, S_L &= \sqrt{L/M, S_L^2} \\ L/M, S_{ML} &= \sqrt{L/M, S_{ML}^2} \end{aligned} \quad (4.10)$$

En las figuras. 4.7 y 4.8 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM para el sistema estudiado.

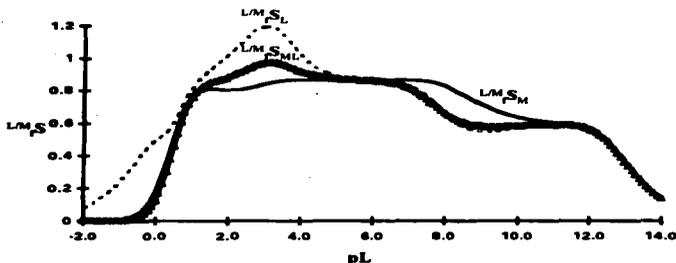


Figura 4.7. Desviaciones estándar de la distribución de cantidad de L en M en función de pL para el sistema M,L, con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

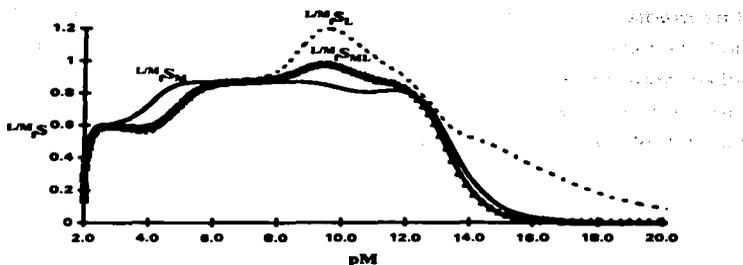


Figura 4.8. Desviaciones estándar de la distribución de cantidad de L en M en función de pM para el sistema ML_2 sin polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

La desviación estándar de M es una medida de la dispersión de los coeficientes estequiométricos i , mientras que la de L es una medida de la dispersión de los coeficientes estequiométricos j . Se observa que ambas desviaciones se igualan en condiciones donde predominan las especies con coeficientes estequiométricos j e i iguales; esto es, debido a que en estas condiciones la dispersión sobre ambos coeficientes es la misma.

Como se observa en las figuras 4.7 y 4.8, la codesviación estándar, presenta un comportamiento similar a la desviación estándar de M en algunas zonas y similar a la desviación estándar de L en otras; sin embargo, hasta ahora solo se puede asegurar que se encuentra relacionada con la dispersión de ambos coeficientes estequiométricos.

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

Para estudiar la distribución de L en M en fracciones de concentración, se define Σ_M como:

$$\Sigma_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n |M_i L_j| \quad (4.11)$$

y expresándola en función de las constantes de formación global:

$$\Sigma_M = |M| \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n K_{MLj}^{M,L} |M|^{i-1} |L|^j \right) \quad (4.12)$$

De esta forma, las fracciones de concentración quedan definidas como:

$${}^{L/M} \phi_{MLj} = \frac{|M_L j|}{\Sigma_M} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n {}^{L/M} \phi_{MLj} = 1 \quad (4.13)$$

así, ${}^{L/M} \phi_M$ o ${}^{L/M} \phi_{MLO}$ será:

$${}^{L/M} \phi_M = \frac{1}{\left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n K_{MLj}^{M,L} |M|^{i-1} |L|^j \right)} \quad (4.14)$$

y las demás fracciones en función de ${}^{L/M} \phi_M$ quedan definidas como:

$${}^{L/M} \phi_{MLj} = {}^{L/M} \phi_M K_{MLj}^{M,L} |M|^{i-1} |L|^j \quad (4.15)$$

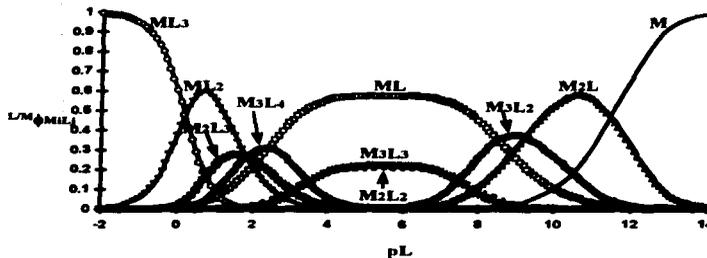


Figura 4.9. Diagrama de Distribución de Concentración de L en M en función de pL para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

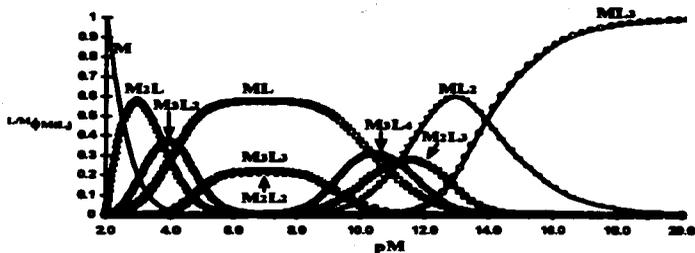


Figura 4.10. Diagrama de Distribución de Concentración de L en M en función de pM para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

En la figura 4.11, se representa el Diagrama de Distribución de concentración de L en M mostrado como distribuciones de variables discontinuas (j e i).

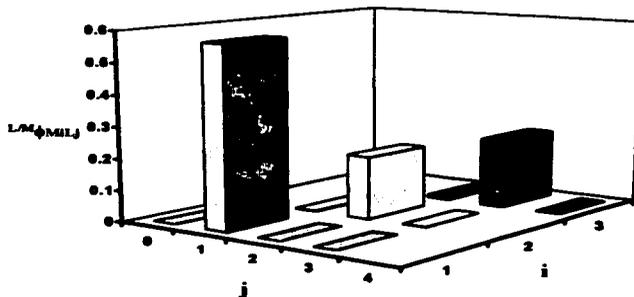


Figura 4.11. Diagrama de Distribución de Concentraciones de L en M mostrado como distribuciones de variable discontinua (coeficientes estequiométricos) para el sistema M_iL_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$ y $pL=6$.

De las figuras 4.3 y 4.11, es posible observar que bajo las mismas condiciones, predomina M_3L_3 en cantidad y ML en concentración; esto es, hay

más M en la especie M_3L_3 aunque ML es la especie con mayor concentración en el sistema

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO².

Para esta distribución, la representación del diagrama de zonas de predominio es $p\Sigma_M$ en función de pL .

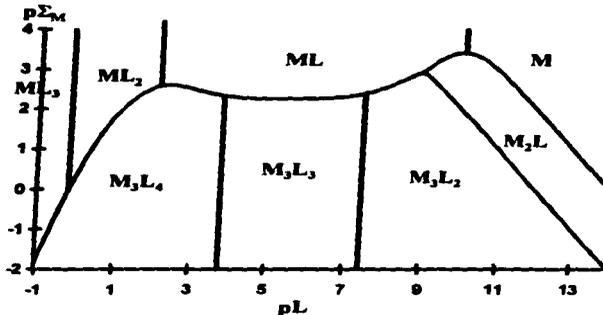


Figura 4.12. Diagrama de Zonas de Predominio de concentración para las diferentes especies de M en función de pL para el sistema ML_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

Comparando los diagramas de zonas de predominio de las figuras 4.4 y 4.12, se observa que en concentración M_2L disminuye a valores de pL menores de nueve, mientras que la especie M_2L_3 no puede llegar a predominar en cantidad.

² Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Al igual que para las fracciones de cantidad, para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva codesviación estándar. Las medias están definidas como^(Kroyzig):

$$\begin{aligned} L/M \bar{X}_M &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n i L/M A_{MLj} \\ L/M \bar{X}_L &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n j L/M A_{MLj} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM.

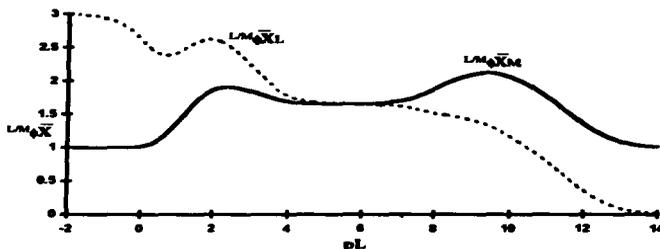


Figura 4.13. Medias de la distribución de concentración de L en M en función de pL para el sistema M,L_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

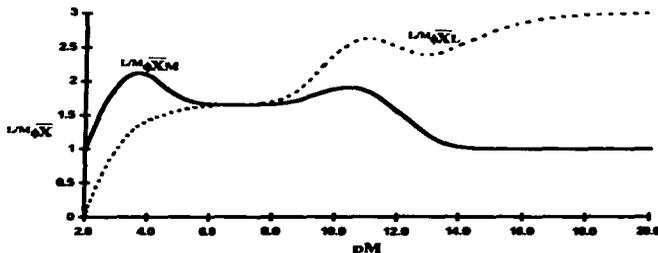


Figura 4.14. Medias de la distribución de concentración de L en M en función de pM para el sistema M,L_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

Se presenta el mismo comportamiento de las medias que en el caso de las distribuciones de cantidad.

Se definen también dos varianzas, la correspondiente a M y la correspondiente a L y una covarianza como se muestra en la ecuación 4.17^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{L/M} \phi S_M^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n (i - {}^{L/M} \bar{X}_M)^2 {}^{L/M} \phi_{MLj} \\
 {}^{L/M} \phi S_L^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n (j - {}^{L/M} \bar{X}_L)^2 {}^{L/M} \phi_{MLj} \\
 {}^{L/M} \phi S_{ML}^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n [(i - {}^{L/M} \bar{X}_M)(j - {}^{L/M} \bar{X}_L)] {}^{L/M} \phi_{MLj}
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{L/M} S_M &= \sqrt{{}^{L/M} \phi S_M^2} \\
 {}^{L/M} S_L &= \sqrt{{}^{L/M} \phi S_L^2} \\
 {}^{L/M} S_{ML} &= \sqrt{{}^{L/M} \phi S_{ML}^2}
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

En las figuras. 4.15 y 4.16 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM para el sistema estudiado.

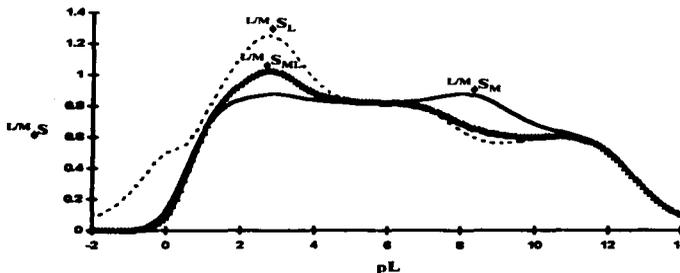


Figura 4.15. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de L en M en función de pL para el sistema M,L, sin polinucleación definido en la ecuación 4.7 a pM₁=2.

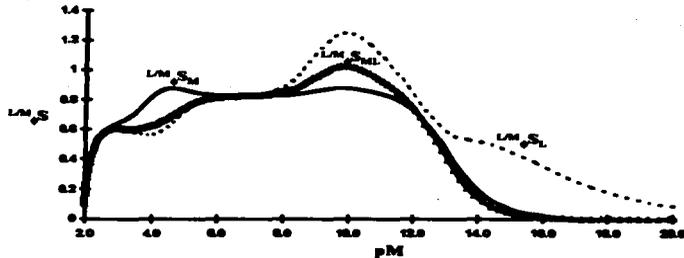


Figura 4.16. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de L en M en función de pM para el sistema M,L, con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

Al igual que en el caso de la distribución de cantidad, la desviación estándar de L es un parámetro de la dispersión de los coeficientes estequiométricos j , mientras que la desviación estándar de M es un parámetro de la dispersión de los coeficientes estequiométricos i en la distribución de concentraciones.

DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

Aunque la intuición indique que para estudiar este tipo de distribución se necesita fijar la concentración total de L en el sistema y agregar M; se debe aclarar que en cualquier caso, todas las distribuciones existen, y el tipo de distribución que se estudie dependerá del interés que se tenga en cada una de ellas.

Ahora, se estudia la distribución del componente M, entre las diferentes especies de L existentes en el sistema (L, ML, ML_2 , ..., ML_j).

Se observa que las combinaciones que se presentan tienen la forma matemática de la polinucleación para las diferentes especies de L en el sistema. Estas fracciones, ya no dependen sólo de la concentración de M_T , sino también de la de L_T .

FRACCIONES DE CANTIDAD.

Se define $|L|_T$ como:

$$|L|_T = \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n j |M_i L_j| \quad (4.19)$$

y en función de las constantes de formación:

$$|L|_T = |L| \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n j K_{ML_j}^{M_i} |M_i| |L|^{j-1} \right) \quad (4.20)$$

La fracción de cantidad de L queda definida como:

$$f_L = \frac{|L|}{|L|_T} \quad (4.21)$$

y las demás fracciones:

$$f_{M_i L_j} = j^{M_i} f_L K_{ML_j}^{M_i} |M_i| |L|^{j-1} \quad (4.22)$$

Las fracciones de cantidad pueden representarse gráficamente en función de pL , pM , pM_{total} , etc. En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran los diagramas de distribución de cantidad de M en L en función de pL y pM a pM_T constante.

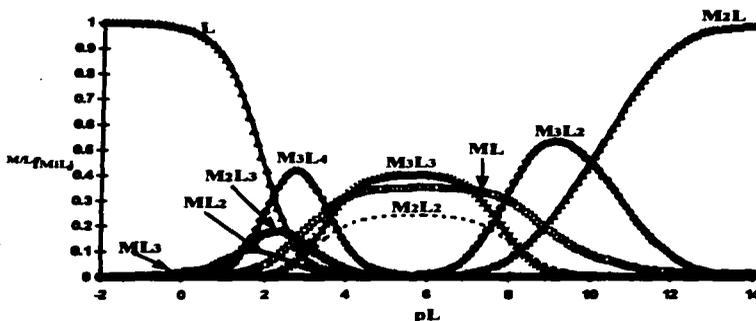


Figura 4.17. Diagrama de Distribución de Especies de cantidad de M en L en función de pL para el sistema M_3L_4 con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

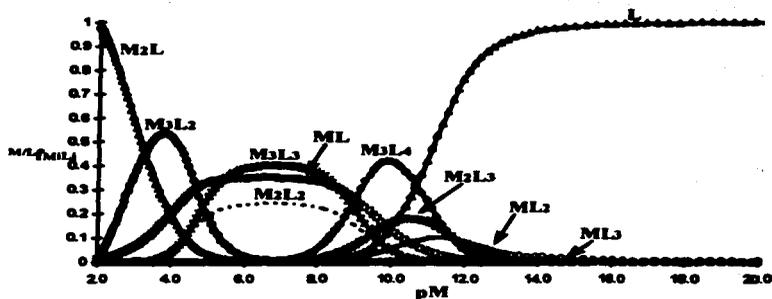


Figura 4.18. Diagrama de Distribución de Especies de cantidad de M en L en función de pM para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

En la figura 4.19 se presenta este diagrama en función de las variables j e i a condiciones fijas de pM_7 y pL .

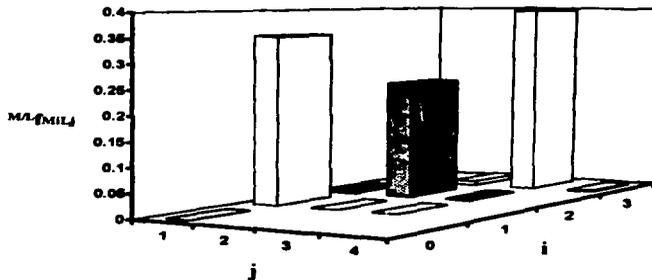


Figura 4.19. Diagrama de Distribución de Especies de cantidad de M en L; representado como una distribución de variables discontinuas (j e i), para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$ y $pL=6$.

Se debe recordar que existe un Diagrama de Distribución de Especies de cantidad de M en L diferente para cada valor diferente de pL en el sistema. A diferencia del diagrama para la distribución de L en M, en la distribución de M en

L, el eje correspondiente al coeficiente estequiométrico j toma valores de uno a cuatro mientras que el correspondiente a i toma valores de cero a tres.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO³.

El diagrama de zonas de predominio se representa con pL_T en función de pM como se muestra en la figura 4.20.

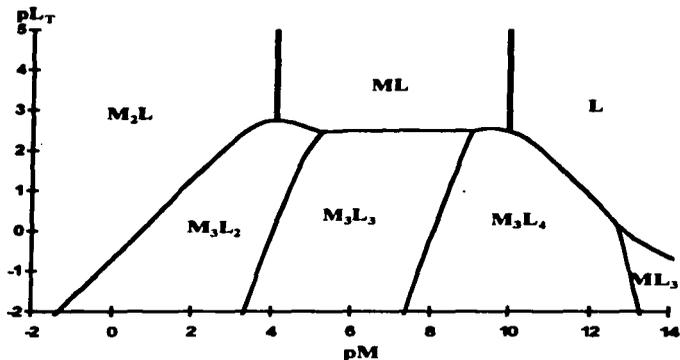


Figura 4.20. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de M en las diferentes especies de L en función de pM para el sistema M,L_1 con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

En el diagrama de la figura 4.20, se observa que la especie ML_3 dismuta a pM menores de 13. A diferencia de los diagramas correspondientes a las distribuciones de L en M, la especie ML_2 no puede predominar en esta distribución.

³ Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Las medias de M y de L están definidas como (Kreyzig):

$$M/L, \bar{X}_M = \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n i M/L f_{ML,j}$$

$$M/L, \bar{X}_L = \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n j M/L f_{ML,j} \quad (4.23)$$

En las figuras 4.21 y 4.22 se representan estas dos medias en función de pL y en función de pM para el sistema estudiado.

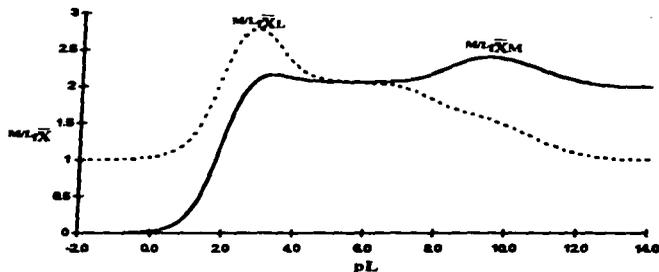


Figura 4.21. Medias de la distribución de cantidades de M en L en función de pL para el sistema M₁L₁ con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a pM₁=2.

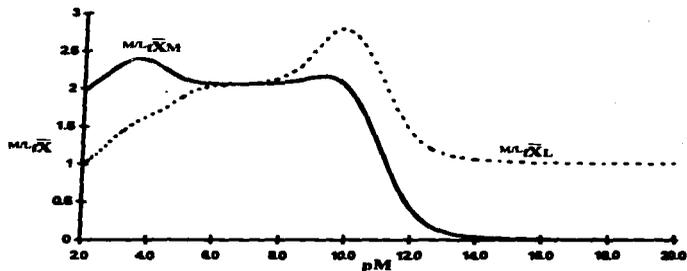


Figura 4.22. Medias de la distribución de cantidades de M en L en función de pM para el sistema M₁L₁ con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a pM₁=2.

En las figuras 4.5 y 4.21, se observa un comportamiento similar de las medias de cantidad de M en la distribución de L en M con la de M en L; sin embargo, en esta última, el valor mínimo de esta media es cero, esto se debe a que en esta distribución se considera a la especie L, con coeficiente $i=0$. Con lo que respecta a la media de L, en la distribución de L en M la media parte de 3, mientras que en la distribución de M en L, parte de 1; este comportamiento se justifica observando las figuras 4.1 y 4.17, donde se observa que mientras en un caso predomina ML_3 ($j=3$), en el otro predomina L ($j=1$).

Se definen también dos varianzas, la correspondiente a M y la correspondiente a L y una covarianza como se muestra en la ecuación 4.24^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L}_r S_M^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n (i - {}^{M/L}_r \bar{X}_M)^2 {}^{M/L}_r f_{MLj} \\
 {}^{M/L}_r S_L^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n (j - {}^{M/L}_r \bar{X}_L)^2 {}^{M/L}_r f_{MLj} \\
 {}^{M/L}_r S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n [(i - {}^{M/L}_r \bar{X}_M)(j - {}^{M/L}_r \bar{X}_L)] {}^{M/L}_r f_{MLj}
 \end{aligned}
 \tag{4.24}$$

Las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L}_r S_M &= \sqrt{{}^{M/L}_r S_M^2} \\
 {}^{M/L}_r S_L &= \sqrt{{}^{M/L}_r S_L^2} \\
 {}^{M/L}_r S_{ML} &= \sqrt{{}^{M/L}_r S_{ML}^2}
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

En las figuras. 4.23 y 4.24 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de p_L y p_M para el sistema estudiado.

Al igual que en la distribución de L en M, las desviaciones estándar son un parámetro de la dispersión de los coeficientes estequiométricos j e i ; mientras que la raíz cuadrada de la covarianza es un parámetro de dispersión de las especies en la distribución de la concentración.

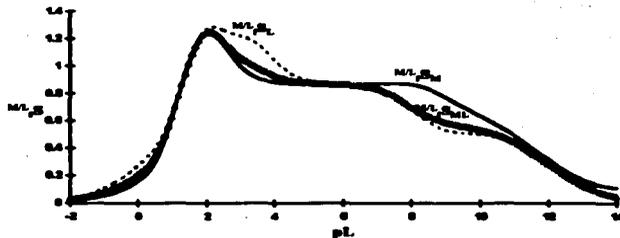


Figura 4.23. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades de M en L en función de pL para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

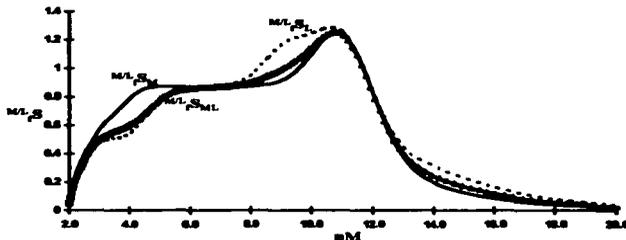


Figura 4.24. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades de M en L en función de pM para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

En el caso de las fracciones de concentración, Σ_L queda definida de la siguiente manera:

$$\Sigma_L = \sum_{i=0}^m \sum_{j=1}^n |M_i L_j| \quad (4.26)$$

y en función de las constantes de formación:

$$\Sigma_L = |L| \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n K_{M_i L_j}^{M_i L_j} |M|^i |L|^{j-1} \right) \quad (4.27)$$

De esta forma, la fracción $M^L \phi_L$ es:

$$M^L \phi_L = \frac{|L|}{\Sigma_L} \quad (4.28)$$

y las demás fracciones en función de $M^L \phi_L$:

$$M^L \phi_{ML_j} = M^L \phi_L K_{ML_j}^{M,L} |M^L| |L|^{-1} \quad (4.29)$$

En las figuras 4.25 y 4.26, se muestran los diagramas de distribución de concentración de M en L en función de pL y pM a pM_T constante.

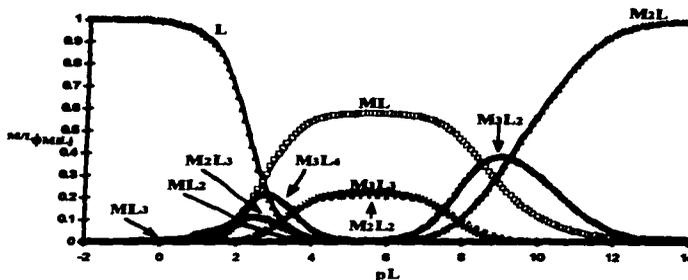


Figura 4.25, Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L en función de pL para el sistema M,L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

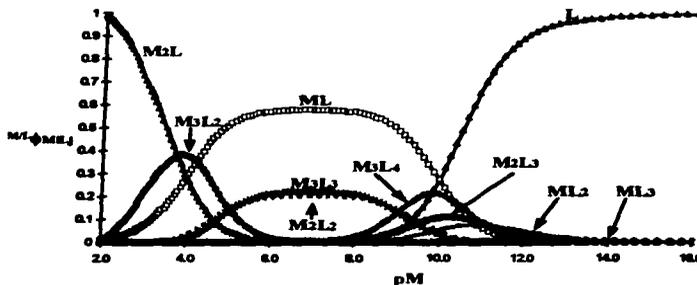


Figura 4.26, Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L en función de pM para el sistema M,L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

En la figura 4.27 se presenta este diagrama a unas condiciones fijas de pM_T y pL como distribuciones estadísticas de variable discontinua (j e i).

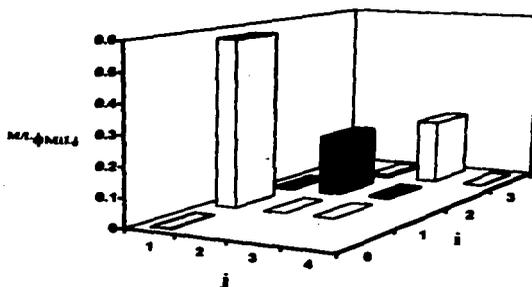


Figura 4.27. Diagrama de Distribución de Especies de concentración de M en L; representado como una distribución de variables discontinuas (j e i), para el sistema ML_i con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$ y $pL=6.0$.

En los diagramas mostrados en las figuras 4.17 y 4.27 se observa cómo bajo las mismas condiciones, la especie M_3L_3 predomina en cantidad y la especie ML en concentración; esto es, aunque hay más L en la especie M_3L_3 , ML es la más concentrada del sistema.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO⁴.

El diagrama de zonas de predominio de concentraciones se representa como $p\Sigma_L$ en función de pM .

⁴ Para mayores detalles sobre la construcción del diagrama de zonas de predominio, consultar el apéndice 1.

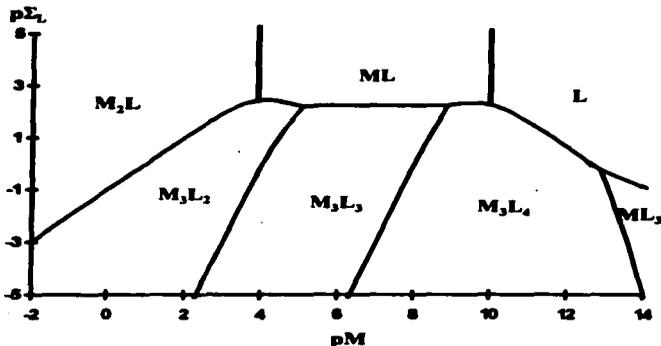


Figura 4.28. Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema M,L_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

El diagrama mostrado en la figura 4.28, presenta el mismo comportamiento que la distribución de cantidades, sin embargo, los límites de predominio no son equivalentes. No debe olvidarse que el mantener constante la concentración de M_T no implica mantener constante la cantidad Σ_L .

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Las medias están definidas como^(Kreyzig):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L}\phi\bar{X}_M &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n i \quad {}^{M/L}\phi_{M,L,j} \\
 {}^{M/L}\phi\bar{X}_L &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n j \quad {}^{M/L}\phi_{M,L,j}
 \end{aligned}
 \tag{4.30}$$

Las figuras 4.29 y 4.30 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM.

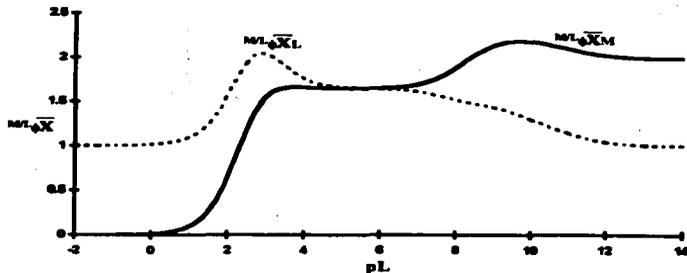


Figura 4.29. Medias de la distribución de concentración de M en L en función de pL para el sistema M, L_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

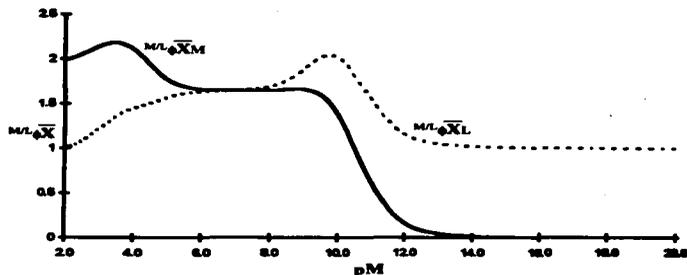


Figura 4.30. Medias de la distribución de concentración de M en L en función de pM para el sistema M, L_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

Se definen también dos varianzas, la correspondiente a M y la correspondiente a L y una covarianza como se muestra en la ecuación 3.31 ^(Kroyezig):

$$\begin{aligned}
 {}^{M/L} S_M^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n (i - {}^{M/L} \bar{X}_M)^2 {}^{M/L} \phi_{MLj} \\
 {}^{M/L} S_L^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n (j - {}^{M/L} \bar{X}_L)^2 {}^{M/L} \phi_{MLj} \\
 {}^{M/L} S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^1 \sum_{j=1}^n [(i - {}^{M/L} \bar{X}_M)(j - {}^{M/L} \bar{X}_L)] {}^{M/L} \phi_{MLj}
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Las respectivas desviaciones estándar son^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} M/L, S_M &= \sqrt{M/L, S_M^2} \\ M/L, S_L &= \sqrt{M/L, S_L^2} \\ M/L, S_{ML} &= \sqrt{M/L, S_{ML}^2} \end{aligned} \quad (4.32)$$

En las figuras. 4.31 y 4.32 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM para el sistema estudiado.

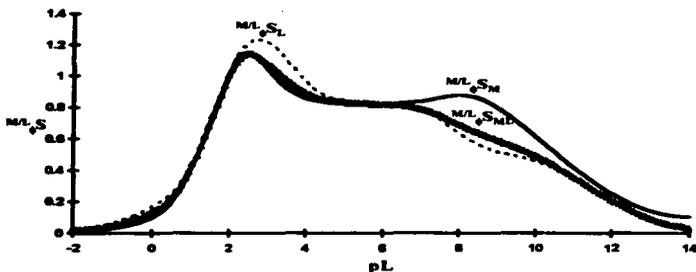


Figura 4.31. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de M en L en función de pL para el sistema M/L_1 con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

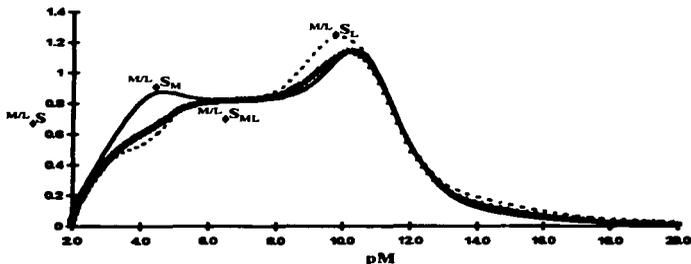


Figura 4.32. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de M en L en función de pM para el sistema M/L_1 con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

DISTRIBUCIONES TOTALES.

Se estudia ahora un nuevo tipo de distribuciones, donde se considera la contribución de cada una de las especies a la suma de concentraciones totales (Σ_T) o bien a la suma de cantidades totales (Q_T). Es decir, ahora se considerarán en la distribución todas las especies de M así como las de L, incluyendo M y L libres. En el estudio de gases, es usual la determinación de presiones, esta propiedad está relacionada con cantidades o concentraciones totales; de aquí que la definición de fracciones mol utilizada para estos sistemas corresponda a la definición de fracciones totales utilizada en este trabajo.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

Para definir las fracciones de cantidad, definimos la cantidad total (Q_T) como:

$$Q_T = M_T + L_T \quad (4.32)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$${}^T f_{MLj} = \frac{(i+j)M_i L_j}{Q_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n {}^T f_{MLj} = 1 \quad (4.33)$$

o bien:

$${}^T f_{MLj} = \frac{(i+j)M^i L^j K_{MLj}^{M,L}}{Q_T} \quad (4.34)$$

En las figuras 4.33 y 4.34 se representan los Diagramas de Distribución de cantidades totales en función de pL y pM.

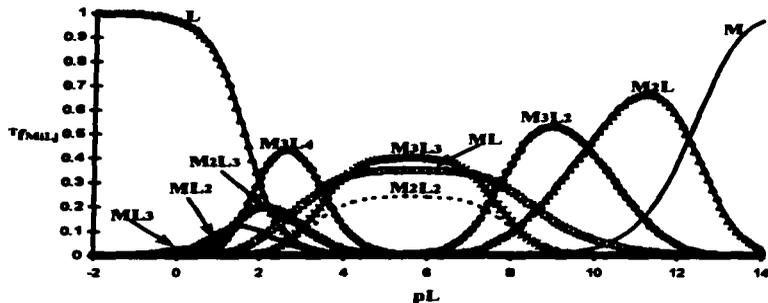


Figura 4.33. Diagrama de Distribución de Cantidades totales en función de pL para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

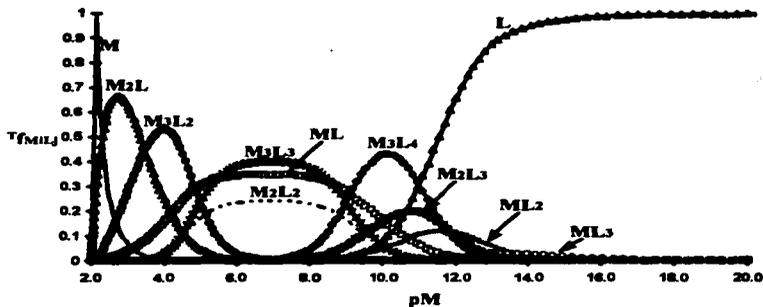


Figura 4.34. Diagrama de Distribución de Cantidades totales en función de pM para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

En la figura 4.35, se muestra el Diagrama de Distribución de Cantidades totales en función de las variables j e i .

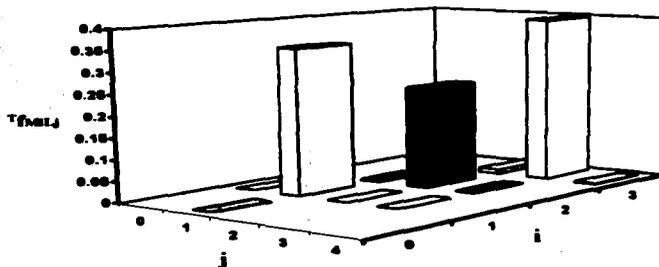


Figura 4.35. Diagrama de Distribución de Cantidades totales mostrado como distribuciones de variable discontinua (coeficientes estequiométricos) para el sistema $MiLj$ con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$ y $pL=6$.

En la figura 4.35 se observa que ahora ambos ejes, el de j y el de i corren desde cero; esto es debido a que en esta distribución se consideran todas las especies incluyendo L (con coeficiente $i=0$) y M (con coeficiente $j=0$) libres.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Al igual que para las distribuciones anteriores, se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} T_r \bar{X}_M &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n i T_{f_{MLj}} \\ T_r \bar{X}_L &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n j T_{f_{MLj}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Las figuras 4.36 y 4.37 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM .

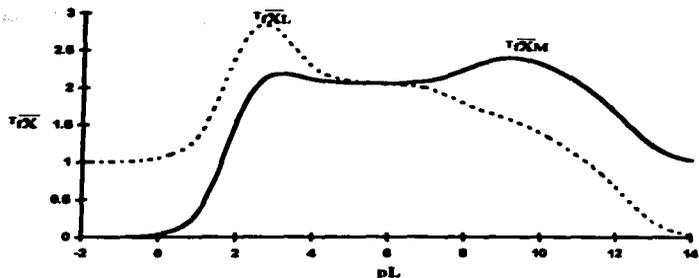


Figura 4.36. Medias de la distribución de cantidades totales en función de pL para el sistema M,L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

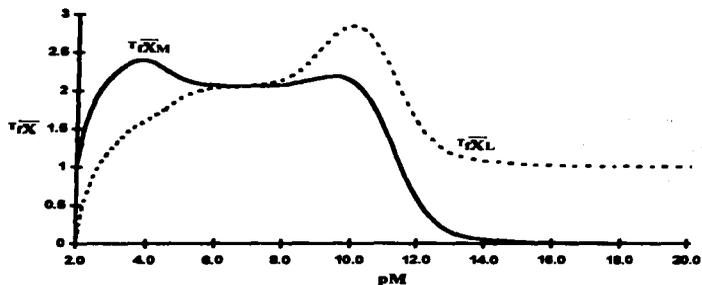


Figura 4.37. Medias de la distribución de cantidades totales en función de pM para el sistema M,L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

Ambas medias, la de L y la de M pueden llegar a valer cero, la de M tomará este valor cuando predomine L y viceversa. En ambas medias se observa un máximo relativo a pL de 3 aproximadamente; si se observa la figura 4.33, se justifica este máximo, ya que bajo estas condiciones la cantidad total se encuentra distribuida entre varias especies con coeficientes estequiométricos j e i diferentes. Por otro lado, la media de M presenta otro máximo relativo a pM alrededor de 9 ya

que a estas condiciones, el coeficiente estequiométrico i de las especies predominantes cambia de uno a 3.

Las varianzas y la covarianza se definen como^(Kroyazig):

$$\begin{aligned} \tau_r S_M^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (i - \bar{X}_M)^2 \tau f_{MLj} \\ \tau_r S_L^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (j - \bar{X}_L)^2 \tau f_{MLj} \\ \tau_r S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n [(i - \bar{X}_M)(j - \bar{X}_L)] \tau f_{MLj} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Las respectivas desviaciones estándar son^(Kroyazig):

$$\begin{aligned} \tau_r S_M &= \sqrt{\tau_r S_M^2} \\ \tau_r S_L &= \sqrt{\tau_r S_L^2} \\ \tau_r S_{ML} &= \sqrt{\tau_r S_{ML}^2} \end{aligned} \quad (4.37)$$

En las figuras. 4.38 y 4.39 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar de la distribución de cantidades totales en función de pL y pM para el sistema estudiado.

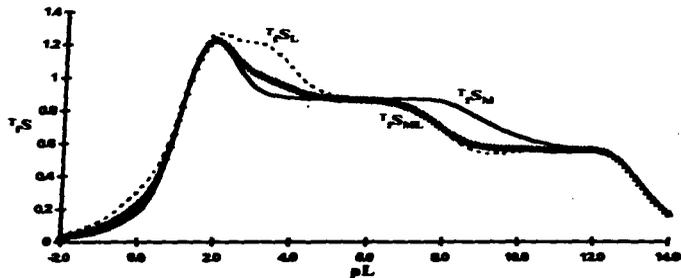


Figura 4.38. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades totales en función de pL para el sistema ML_2 con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM\tau=2$.

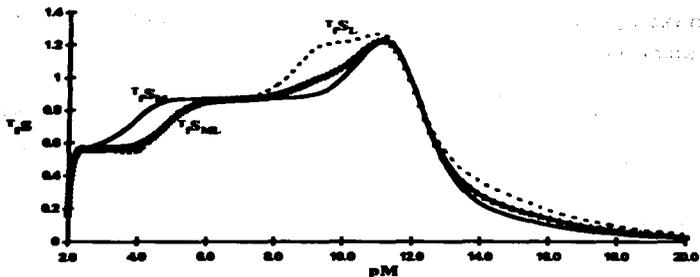


Figura 4.39. Desviaciones estándar de la distribución de cantidades totales en función de pM para el sistema M_Lj con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

Al igual que en los casos anteriores, las desviaciones estándar aumentan en las zonas donde la distribución se da entre varias especies del sistema. Para el caso de la desviación estándar de L , ésta será mayor cuando en la distribución de cantidades se encuentren predominando especies con coeficientes estequiométricos j diferentes, mientras que la de M aumentará cuando en la distribución predominen especies con coeficientes estequiométricos i diferentes.

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

Para definir las fracciones de concentración, definimos Σ_T como:

$$\Sigma_T = \Sigma_M + |L| \quad (4.38)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$$T_{A_{MLj}} = \frac{|M_i L_j|}{\Sigma_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n T_{A_{MLj}} = 1 \quad (4.39)$$

o bien:

$$T_{A_{MLj}} = \frac{|M^i L^j| K_{MLj}^{M,L}}{\Sigma_T} \quad (4.40)$$

En las figuras 4.40 y 4.41 se representan los Diagramas de distribución de concentraciones totales en función de pL y pM.

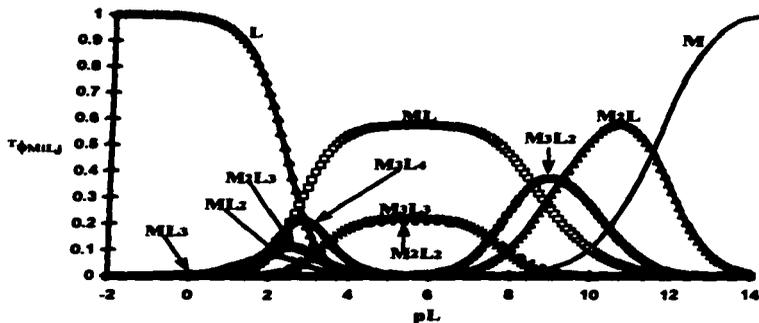


Figura 4.40. Diagrama de Distribución de Concentraciones totales en función de pL para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

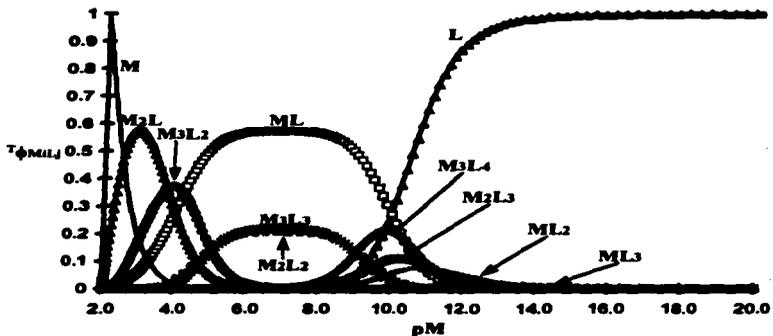


Figura 4.41. Diagrama de Distribución de Concentraciones totales en función de pM para un sistema de dos componentes con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_7=2$.

En la figura 4.42, se muestra el Diagrama de Distribución de concentraciones totales en función de las variables j e i.

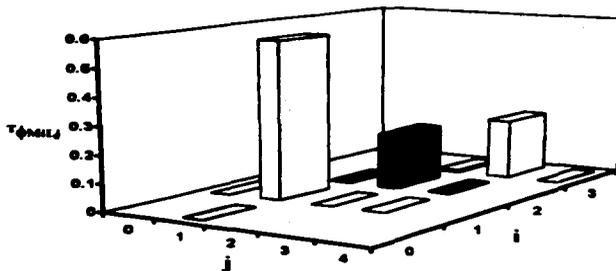


Figura 4.42. Diagrama de Distribución de Concentraciones totales mostrado como distribuciones de variable discontinua (coeficientes estequiométricos) para el sistema MIL_j con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$ y $pL=6$.

Comparando las figuras 4.35 y 4.42, es posible observar que mientras la distribución de cantidades favorece a la especie M_3L_3 , la distribución de concentraciones favorece a ML . Es decir, bajo las mismas condiciones existe mayor cantidad de componente en M_3L_3 y predomina en concentración ML .

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Las medias están definidas como ^(Kreyzig):

$$\begin{aligned} T\phi \bar{X}_M &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n i T\phi_{MLj} \\ T\phi \bar{X}_L &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n j T\phi_{MLj} \end{aligned} \quad (4.41)$$

Las figuras 4.43 y 4.44 muestran las medias de M y de L en función de pL y pM .

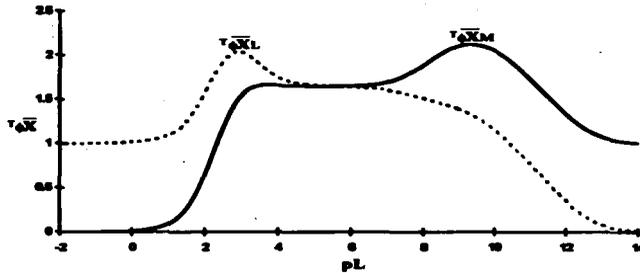


Figura 4.43. Medias de la distribución de concentraciones totales en función de pL para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

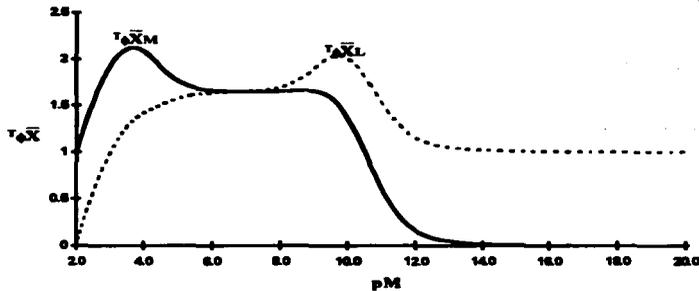


Figura 4.44. Medias de la distribución de concentraciones totales en función de pM para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_T=2$.

Las varianzas y la covarianza se definen como^(Kroyzig):

$$\begin{aligned}
 T_{\phi} S_M^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (i - T_{\phi} \bar{X}_M)^2 T_{\phi_{ML}, i} \\
 T_{\phi} S_L^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n (j - T_{\phi} \bar{X}_L)^2 T_{\phi_{ML}, j} \\
 T_{\phi} S_{ML}^2 &= \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n [(i - T_{\phi} \bar{X}_M)(j - T_{\phi} \bar{X}_L)] T_{\phi_{ML}, ij}
 \end{aligned}
 \tag{4.42}$$

Las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned} \tau_p S_M &= \sqrt{\tau_p S_M^2} \\ \tau_p S_L &= \sqrt{\tau_p S_L^2} \\ \tau_p S_{ML} &= \sqrt{\tau_p S_{ML}^2} \end{aligned} \quad (4.43)$$

En las figuras. 4.45 y 4.46 se muestran las gráficas de las desviaciones estándar en función de pL y pM.

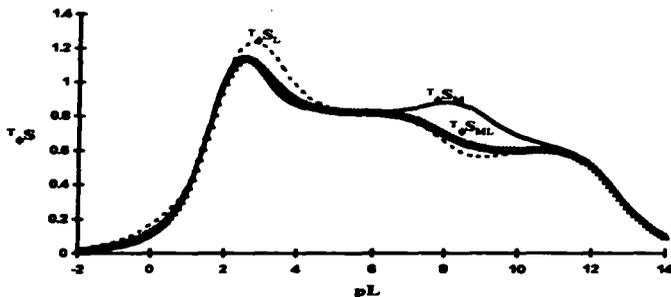


Figura 4.45. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones totales en función de pL para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

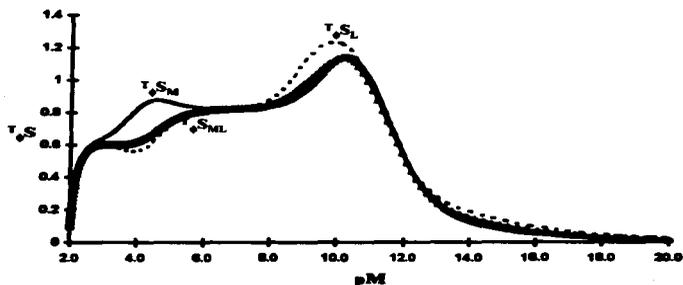


Figura 4.46. Desviaciones estándar de la distribución de concentraciones totales en función de pM para el sistema M_L con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

Las medias y las desviaciones estándar de la distribución de concentraciones totales presentan el mismo comportamiento que la distribución de cantidades, al igual que los casos anteriores, la diferencia esta en las posiciones de los máximos relativos.

Finalmente, se considera el parámetro Z que es la función de formación del sistema (llamado también \bar{n} , número promedio de ligantes para sistemas mononucleares), definido por:

$$Z = \frac{|L_T| - |L|}{|M_T|} \quad (4.44)$$

Con el fin de hacer una comparación, en las figuras 4.47 y 4.48, se representa el parámetro Z junto con las medias de todas las distribuciones estudiadas en función de pL.

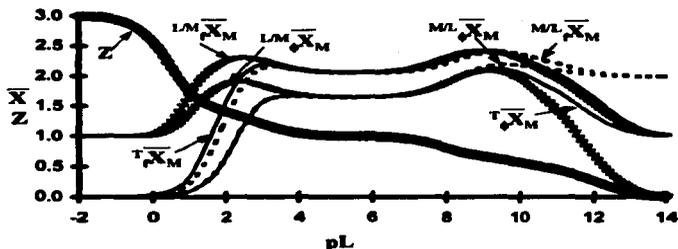


Figura 4.47. Z en función de pM para el sistema ML₂ con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a pM₁=2.

En la figura 4.49 se compara el parámetro Z con las medias correspondientes al coeficiente estequiométrico de M de las diferentes distribuciones estudiadas en este capítulo. Es posible observar que Z no corresponde a ninguna de estas medias.

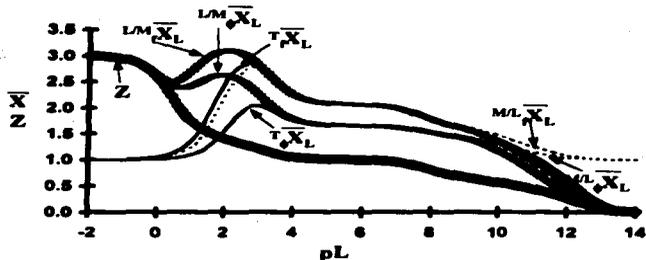


Figura 4.48. Z en función de pM para el sistema ML, con polinucleación definido en la ecuación 4.7 a $pM_1=2$.

En la figura 4.48 se compara el parámetro Z con las medias correspondientes al coeficiente estequiométrico de L de las diferentes distribuciones estudiadas en este capítulo. Es posible observar que Z presenta el mismo comportamiento que las medias de L para la distribución de L en M en cantidad y en concentración a pL menores de 0; esto es cuando las fracciones de especies polinucleares no son importantes. A valores de pL mayores a cero, el comportamiento de Z ya no corresponde con ninguna de estas medias.

En el presente capítulo se han estudiado las diferentes distribuciones existentes en un sistema de dos componentes que presenta polinucleación; la distribución de L en M, la de M en L y se propone el estudio de un nuevo tipo de distribuciones, las distribuciones totales, las cuales consideran a todas las especies presentes en el sistema, incluyendo a L y M libres; para cada uno de estos casos, se estudia la distribución de cantidades y de concentraciones. Se propone una representación gráfica tridimensional en función de sus coeficientes estequiométricos para cada una de estas distribuciones.

Para cada distribución, se definen dos medias, la correspondiente a M y la correspondiente a L, las cuales indican el o los coeficientes estequiométricos donde se encuentran centradas dichas distribuciones; se encontró que ninguno de estos parámetros corresponde a la función de formación del sistema (Z); sin

embargo, Z presenta el mismo comportamiento que la media de L de cantidad y concentración en condiciones donde no se presenta polinucleación en el sistema. Finalmente, se estudian también las desviaciones estándar correspondientes a cada una de las distribuciones, se define una desviación estándar para el coeficiente i correspondiente a la especie M, una correspondiente a j el coeficiente estequiométrico de L y una codesviación estándar relacionada con ambos coeficientes. Cada uno de estos parámetros proporcionan información sobre la dispersión de la distribución con respecto al coeficiente estequiométrico involucrado.

La definición de la composición de una solución en términos de las especies formadas es de suma importancia en el estudio de procesos químicos. Al principio, solo eran considerados complejos mononucleares y varios métodos fueron utilizados para calcular sus constantes de estabilidad. Posteriormente, en el desarrollo del uso de métodos gráficos ^(Nelson), también fueron consideradas las especies polinucleares. Hoy en día con el uso de programas computacionales es posible el estudio de sistemas complicados con gran número de especies involucradas.

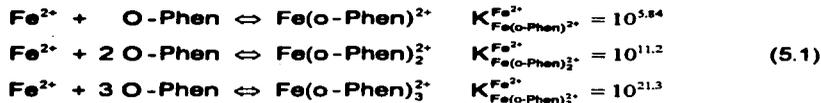
Sin embargo, en el tratamiento de los datos experimentales por métodos computacionales, es importante tener alguna idea de las especies principales. El uso de gráficas de funciones determinadas experimentalmente (función de formación Z, medias de la distribución y desviaciones estándar), cuya forma está determinada por las especies formadas y sus constantes de estabilidad, permite la determinación de la composición de las especies.

Con el uso de las computadoras, el número de experimentos y la variación de parámetros se ha incrementado enormemente. Por ejemplo, en un sistema de dos componentes, es posible realizar experimentos a diferentes concentraciones de M_T , a diferentes concentraciones de L_T , variando L libre o bien M libre, e inclusive la cantidad total de sustancia o la suma total de concentraciones. Lo anterior, da lugar al estudio de diferentes distribuciones como se ha demostrado en los capítulos anteriores.

Para estudiar la composición de un sistema químico, se debe elegir correctamente el estudio de la distribución más adecuada de acuerdo a los parámetros determinados experimentalmente. Si fuera posible la determinación experimental de los parámetros estadísticos de dicha distribución, su uso sería de gran utilidad para la determinación de las especies formadas, las cuales pueden ser posteriormente alimentadas a los programas computacionales para la determinación de constantes de equilibrio.

SISTEMA DE DOS COMPONENTES SIN POLINUCLEACIÓN.

Para ejemplificar la distribución en este tipo de sistema, se eligió el sistema Fe(II)/O-Phen; con las siguientes constantes de formación global de complejos reportadas en la literatura ^(Martel):



A partir de los datos de la ecuación 5.1, se estudiarán las distribuciones de O-Phen en Fe(II) y, la de Fe(II) en O-Phen.

DISTRIBUCIÓN DE O-Phen EN Fe(II).

La distribución de O-Phen en Fe(II), como se indicó en el capítulo 2, depende solamente de la concentración de O-Phen, mientras que es independiente de la concentración de Fe(II); esto es debido a que en este sistema no se presentan fenómenos de polinucleación; es decir, en los diferentes complejos formados, el coeficiente estequiométrico de Fe(II) es 1. Dicho esto, las fracciones de cantidad y de concentración son las mismas y están definidas por:

$$f_{\text{Fe(O-Phen)}}^{\text{Fe}^{2+}} = \frac{|\text{Fe(O-Phen)}_1^{2+}|}{|\text{Fe}|_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{j=0}^3 f_{\text{Fe(O-Phen)}_j}^{\text{Fe}^{2+}} = 1 \quad (5.2)$$

Siendo $|\text{Fe}|_T$, de acuerdo a la ecuación 3.2:

$$|\text{Fe}|_T = \Sigma_{F_o} = |\text{Fe}^{2+}| + |\text{Fe(o-Phen)}^{2+}| + |\text{Fe(o-Phen)}_2^{2+}| + |\text{Fe(o-Phen)}_3^{2+}| \quad (5.3)$$

De esta forma $f_{\text{Fe}^{2+}}$ está definido por:

$$f_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{|\text{Fe}^{2+}|}{|\text{Fe}^{2+}|(1 + 10^{5.84}|\text{O-Phen}| + 10^{11.2}|\text{O-Phen}|^2 + 10^{21.3}|\text{O-Phen}|^3)} \quad (5.4)$$

y las demás fracciones en función de $f_{\text{Fe}^{2+}}$ son:

$$f_{\text{Fe(O-Phen)}_j^{2+}} = f_{\text{Fe}^{2+}} K_{\text{Fe}^{2+}, \text{O-Phen}}^j [\text{O-Phen}]^j \quad (5.5)$$

La familia de Diagramas de Distribución, representada en función del parámetro pO-Phen se muestra en la figura 5.1.

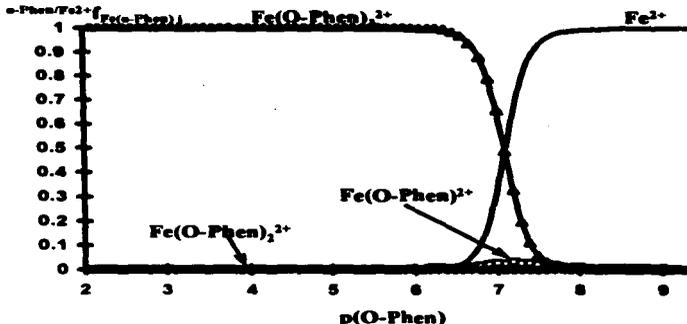


Figura 5.1. Familia de Diagramas de Distribución de Especies de O-Phen en Fe(II) en función de pO-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen.

En la figura 5.2, se muestra uno de los Diagramas de Distribución que forman la familia mostrada en la figura 5.1, a un pO-Phen de 7.2.

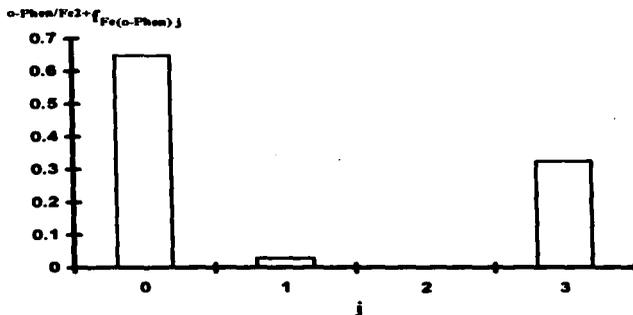


Figura 5.2. Diagrama de Distribución de Especies para el sistema Fe(II)/O-Phen a pO-Phen=7.2.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

De la figura 5.1, es posible observar que las fracciones de los complejos 1:2 y 1:1, nunca llegan a predominar sobre las demás; esto es, su fracción no es mayor a las otras a ningún valor de pO-Phen. Las únicas especies predominantes son: el Fe libre y el complejo 1:3. El valor de pO-Phen donde se igualan estas fracciones indica igualdad de cantidad de O-Phen en ambas especies y también igualdad de concentración. De esto, es posible establecer el siguiente Diagrama de Zonas de Predominio.

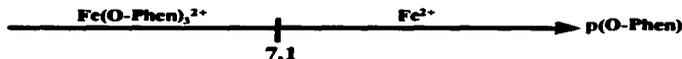


Figura 5.3. Diagrama Zonas de Predominio para el sistema Fe(II)/O-Phen en función de pO-Phen.

Se debe recordar que aunque los complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 no predominan, si se encuentran presentes en el sistema, aunque en menor cantidad y concentración.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Como se explica en el capítulo 3. La media de esta distribución es equivalente al número promedio de ligandos, los cuales están definidos por:

$$\bar{X}_{\text{Fe}(\text{O-Phen})_n^{2+}} = \bar{n} = \frac{|\text{O-Phen}|_T - |\text{O-Phen}|}{|\text{Fe}|_T} \quad (5.6)$$

En la figura 5.4, se muestra la gráfica del número promedio de ligandos (\bar{n}) en función de pO-Phen.

Este parámetro (\bar{n}), proporciona información sobre la especie en la cual se encuentra centrada la distribución; la distribución se encuentra centrada en el complejo 1:3 a valores de pO-Phen menores a 6.5 y en el Fe libre; a pO-Phen mayores a 7. En el valor de pO-Phen correspondiente a igualdad de fracciones

molares de estas especies, la distribución se centra en el complejo 1:1, lo cual no indica que dicho complejo predomine.

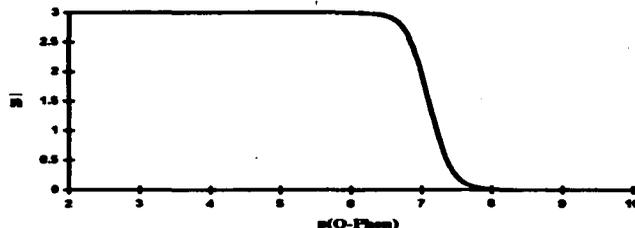


Figura 5.4. Número promedio de ligandos, en función de pO-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen en función de pO-Phen.

La varianza y la desviación estándar quedan definidas por^(Kreyzig):

$$S_{Fe(O-Phen)}^2 = (1-\bar{n})^2 f_{FeO-Phen} + (2-\bar{n})^2 f_{Fe(O-Phen)} + (3-\bar{n})^2 f_{Fe(O-Phen)} \quad (5.7)$$

$$S_{Fe(O-Phen)} = \sqrt{S_{Fe(O-Phen)}^2}$$

En la figura 5.5, se presenta la desviación estándar de este sistema en función de pO-Phen.

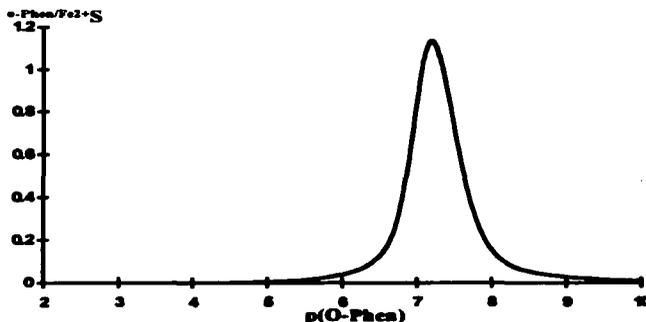


Figura 5.5. Desviación estándar (S), en función de pO-Phen para la distribución de en O-Phen en Fe(II) para el sistema Fe(II)/O-Phen

De la figura 5.5, se concluye que alrededor de 7.1 en pO-Phen, la dispersión de la distribución de O-Phen en Fe se incrementa, esto es, porque en estas condiciones, contribuyen a la distribución el complejo 1:3, el complejo 1:1 y el Fe libre; esto es, participan tres especies en la distribución. Mientras tanto, a valores de pO-Phen menores que este valor, la distribución favorece solo al complejo 1:3, por lo que la dispersión es mínima; y a valores mayores de pO-Phen, esta favorece al Fe libre; también a una sola especie por lo tanto también la dispersión se minimiza.

DISTRIBUCIÓN DE Fe(II) EN O-Phen.

La distribución de Fe(II) entre las diferentes especies de O-Phen presentes en el sistema, tiene la forma matemática de la polinucleación (Ver Capítulo 3). De lo anterior, esta distribución dependerá además de la concentración de Fe, de la de O-Phen; esto, nos lleva a definir dos tipos de distribución de Fe(II) en O-Phen, la de cantidades y la de concentraciones. Para el presente estudio, se mantuvo constante la concentración total de O-Phen a 0.01M.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

Se define O-Phen_T como:

$$|\text{O-Phen}|_T = |\text{O-Phen}| + |\text{Fe}(\text{O-Phen})^{2+}| + 2|\text{Fe}(\text{O-Phen})_2^{2+}| + 3|\text{Fe}(\text{O-Phen})_3^{2+}| \quad (5.8)$$

Las fracciones de cantidad están definidas por:

$$f_{\text{Fe}(\text{O-Phen})_i^{2+}} = \frac{|\text{Fe}(\text{O-Phen})_i^{2+}|}{|\text{O-Phen}|_T} \quad (5.9)$$

Estas familias de distribuciones, se pueden representar en función de parámetros continuos como pO-Phen, pFe, etc. En la figura 5.6, se muestran las Familias de los Diagramas de Distribución de Especies en función de pO-Phen.

01. 0.000000
 02. 0.000000
 03. 0.000000
 04. 0.000000
 05. 0.000000
 06. 0.000000
 07. 0.000000
 08. 0.000000
 09. 0.000000
 10. 0.000000
 11. 0.000000
 12. 0.000000
 13. 0.000000
 14. 0.000000
 15. 0.000000
 16. 0.000000
 17. 0.000000
 18. 0.000000
 19. 0.000000
 20. 0.000000
 21. 0.000000
 22. 0.000000
 23. 0.000000
 24. 0.000000
 25. 0.000000
 26. 0.000000
 27. 0.000000
 28. 0.000000
 29. 0.000000
 30. 0.000000
 31. 0.000000
 32. 0.000000
 33. 0.000000
 34. 0.000000
 35. 0.000000
 36. 0.000000
 37. 0.000000
 38. 0.000000
 39. 0.000000
 40. 0.000000
 41. 0.000000
 42. 0.000000
 43. 0.000000
 44. 0.000000
 45. 0.000000
 46. 0.000000
 47. 0.000000
 48. 0.000000
 49. 0.000000
 50. 0.000000
 51. 0.000000
 52. 0.000000
 53. 0.000000
 54. 0.000000
 55. 0.000000
 56. 0.000000
 57. 0.000000
 58. 0.000000
 59. 0.000000
 60. 0.000000
 61. 0.000000
 62. 0.000000
 63. 0.000000
 64. 0.000000
 65. 0.000000
 66. 0.000000
 67. 0.000000
 68. 0.000000
 69. 0.000000
 70. 0.000000
 71. 0.000000
 72. 0.000000
 73. 0.000000
 74. 0.000000
 75. 0.000000
 76. 0.000000
 77. 0.000000
 78. 0.000000
 79. 0.000000
 80. 0.000000
 81. 0.000000
 82. 0.000000
 83. 0.000000
 84. 0.000000
 85. 0.000000
 86. 0.000000
 87. 0.000000
 88. 0.000000
 89. 0.000000
 90. 0.000000
 91. 0.000000
 92. 0.000000
 93. 0.000000
 94. 0.000000
 95. 0.000000
 96. 0.000000
 97. 0.000000
 98. 0.000000
 99. 0.000000
 100. 0.000000

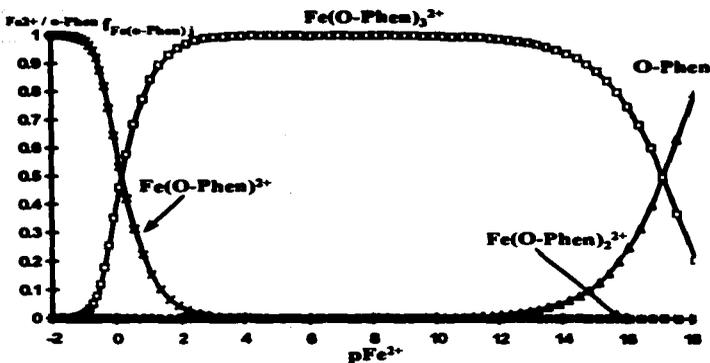


Figura 5.6. Familia de Diagramas de Distribución de cantidades de Fe(II) en O-Phen en función de pFe^{2+} para el sistema Fe(II)/O-Phen.

En la figura 5.7 se observa el Diagrama de Distribución de cantidades de Fe(II) en O-Phen a un $pFe^{2+}=0.32$ y $pO-Phen=7.9$.

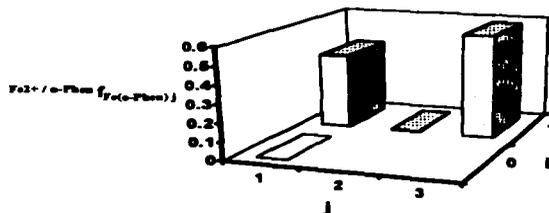


Figura 5.7. Diagrama de Distribución de cantidades de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen a $pFe^{2+}=0.32$ y $pO-Phen=7.9$.

En la figura 5.6, se observa, que en la distribución de Fe(II) en O-Phen, la fracción del complejo 1:1, puede llegar a predominar en cantidad; contrario a lo concluido en la distribución de O-Phen en Fe(II).

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Como se explica en el capítulo 3; la representación más adecuada para el Diagrama de Zonas de Predominio es $pO\text{-Phen}_T$ en función de pFe , como se muestra en la figura 5.8.

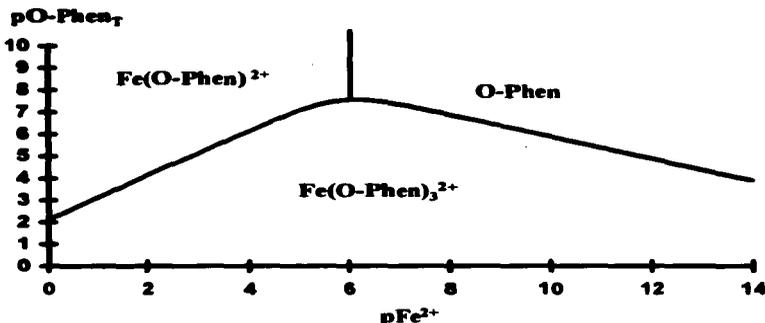


Figura 5.8. Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Este tipo de distribución, depende de ambos coeficientes estequiométricos, el de Fe(II) (i) y el de O-Phen (j). Se definen dos medias, la de Fe(II) y la de O-Phen, definidas por:

$$\begin{aligned} \bar{X}_{Fe(II)} &= f_{Fe(O\text{-Phen})^{2+}} + f_{Fe(O\text{-Phen})_2^{2+}} + f_{Fe(O\text{-Phen})_3^{2+}} \\ \bar{X}_{O\text{-Phen}} &= f_{O\text{-Phen}} + f_{Fe(O\text{-Phen})^{2+}} + 2f_{Fe(O\text{-Phen})_2^{2+}} + 3f_{Fe(O\text{-Phen})_3^{2+}} \end{aligned}$$

(5.10)

En la figura 5.9, se representan las medias de Fe(II) y O-Phen en función de pFe^{2+} .

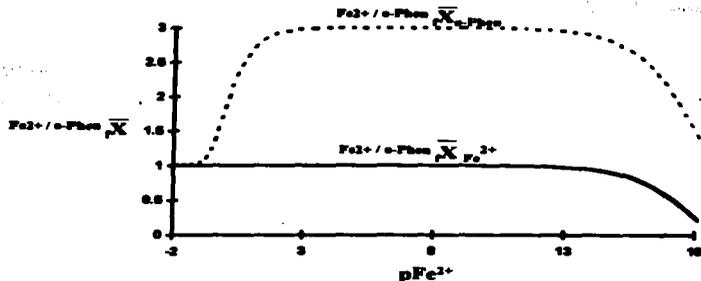


Figura 5.9. Media de Fe(II) y O-Phen en función de pFe^{2+} para la distribución de cantidades de Fe(II) en O-Phen en el sistema Fe(II)/O-Phen a $pO-Phen_T=2.0$.

La media de Fe(II), corre de 1 a cero; esto es, mientras predominan los complejos $Fe(O-Phen)_2^{2+}$, la media de i es 1, pero cuando predomina la especie O-Phen, la media de i es 0. Por otro lado, la media de O-Phen corre de 1 a 3; siendo 1 cuando predominan en cantidad las especies $Fe(O-Phen)_2^{2+}$ y O-Phen, con coeficiente $j=1$; mientras que es 3 cuando predomina el complejo 1:3.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.11 y 5.12.

$$\begin{aligned}
 {}_i S_{Fe(II)}^2 &= (-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})^2 f_{O-Phen} + (1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})^2 f_{Fe(O-Phen)_2^{2+}} + (1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})^2 f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \\
 &\quad + (1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})^2 f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \\
 {}_i S_{O-Phen}^2 &= (1-{}_i \bar{X}_{O-Phen})^2 f_{O-Phen} + (1-{}_i \bar{X}_{O-Phen})^2 f_{Fe(O-Phen)_2^{2+}} + (2-{}_i \bar{X}_{O-Phen})^2 f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \\
 &\quad + (3-{}_i \bar{X}_{O-Phen})^2 f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \\
 {}_i S_{FeO-Phen}^2 &= [(-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})(1-{}_i \bar{X}_{O-Phen})] f_{O-Phen} + [(1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})(1-{}_i \bar{X}_{O-Phen})] f_{Fe(O-Phen)_2^{2+}} \\
 &\quad + [(1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})(2-{}_i \bar{X}_{O-Phen})] f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} + [(1-{}_i \bar{X}_{Fe(II)})(3-{}_i \bar{X}_{O-Phen})] f_{Fe(O-Phen)_3^{2+}}
 \end{aligned}
 \tag{5.11}$$

De 5.11, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned} r S_{Fe(II)} &= \sqrt{r S_{Fe(II)}^2} \\ r S_{O-Phen} &= \sqrt{r S_{O-Phen}^2} \\ r S_{FeO-Phen} &= \sqrt{r S_{FeO-Phen}^2} \end{aligned} \quad (5.12)$$

En la figura 5.10, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de pFe^{2+} .

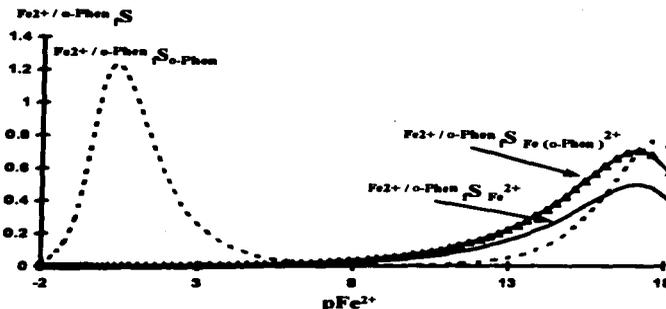


Figura 5.10. Desviación estándar (S), en función de pFe^{2+} para la distribución de cantidades de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen.

La desviación estándar de O-Phen presenta dos máximos; uno a pFe^{2+} pequeños, donde predominan dos especies de O-Phen, el complejo 1:1 y el 1:3; al aumentar el valor de pFe^{2+} disminuye, ya que la cantidad de Fe(II) se distribuye solamente en el complejo 1:3, y al seguir aumentando el valor de pFe^{2+} , vuelve a presentarse un máximo, ya que Fe(II) se distribuye entre otras dos especies, el complejo 1:1 y O-Phen libre.

La desviación estándar de Fe(II) presenta solo un máximo, cuando predominan el complejo 1:3 y O-Phen libre; esto se debe a que bajo estas condiciones, las especies predominantes en cantidad, presentan dos coeficientes

estequiométricos i diferentes; mientras que en otras condiciones, los diferentes complejos predominantes presentan el mismo coeficiente estequiométrico $i=1$.

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

De acuerdo a la teoría presentada en el capítulo 2, se define Σ_{O-Phen} como:

$$\Sigma_{O-Phen} = |O-Phen| + |Fe(O-Phen)^{2+}| + |Fe(O-Phen)_2^{2+}| + |Fe(O-Phen)_3^{2+}| \quad (5.13)$$

y la fracción de concentración de O-Phen es:

$$\phi_{O-Phen} = \frac{|O-Phen|}{\Sigma_{O-Phen}} \quad (5.14)$$

y las demás fracciones en función de ϕ_{O-Phen} :

$$\phi_{Fe(O-Phen)_i^{2+}} = \phi_{O-Phen} \frac{K_{Fe^{2+}, iO-Phen}}{K_{Fe(O-Phen)_i^{2+}}} |Fe^{2+}| |O-Phen|^{i-1} \quad (5.15)$$

Estas fracciones, al igual que las fracciones de concentración pueden representarse en función de pFe^{2+} , de $pO-Phen$, etc. En la figura 5.11, se muestra familia de Distribuciones de concentración del sistema estudiado en función de Fe^{2+} .

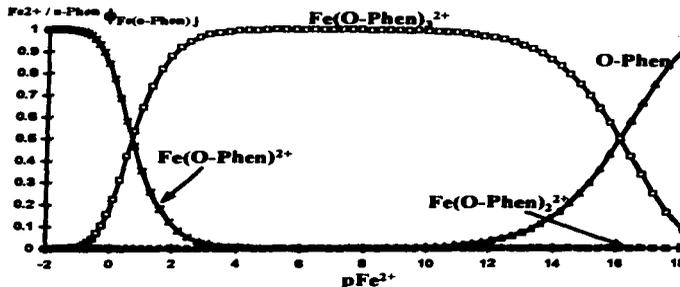


Figura 5.11. Familia de Diagramas de Distribución de concentraciones de Fe(II) en O-Phen en función de pFe^{2+} para el sistema Fe(II)/O-Phen.

En la figura 5.12, se representa el Diagrama de Distribución de concentraciones a una valor de $p\text{Fe}^{2+}=0.32$ y $p\text{O-Phen}=7.9$.

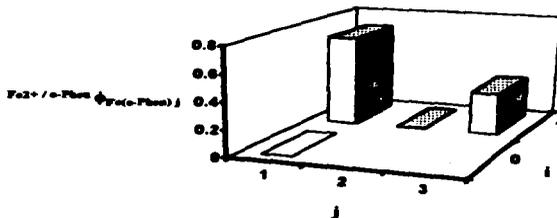


Figura 5.12. Diagrama de Distribución de concentraciones de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen a $p\text{Fe}^{2+}=0.32$ y $p\text{O-Phen}=7.9$.

En la figura 5.12, se observa, que en la distribución de Fe(II) en O-Phen, la fracción del complejo 1:1, puede llegar a predominar en concentración; contrario a lo concluido en la distribución de O-Phen en Fe(II). Esto se debe, a que en esta distribución, no se considera la fracción de la especie Fe^{2+} , ya que solo se consideran las diferentes especies de O-Phen (O-Phen, $\text{Fe}(\text{O-Phen})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{O-Phen})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{O-Phen})_3^{2+}$); sin considerar Fe^{2+} .

Comparando los diagramas de las figuras 5.7 y 5.12, se observa que bajo las mismas condiciones, la especie que tiene mayor cantidad de Fe(II) es el complejo 1:3; mientras que la especie con mayor concentración es el complejo 1:1. De lo anterior, la importancia de definir fracciones tanto de cantidad como de concentración.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Para esta distribución, el Diagrama de Zonas de Predominio se representa como $p\Sigma_{\text{O-Phen}}$ en función de $p\text{Fe}^{2+}$.

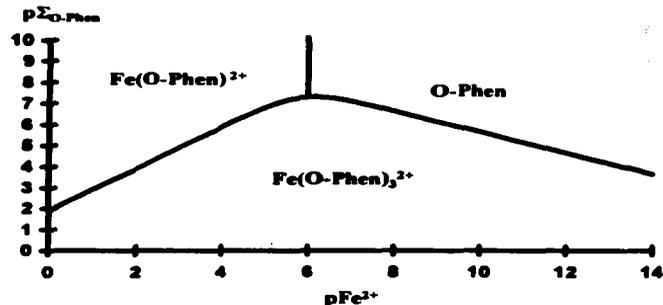


Figura 5.13. Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen.

Aunque los diagramas de zonas de predominio de cantidad y de concentración son muy similares, debe notarse que en la distribución de cantidades, el valor de $pO-Phen_T$ es constante, por lo que, para obtener los valores de pFe^{2+} donde se cruzan las fracciones en la figura 5.11 solo se necesita hacer un corte en $pO-Phen_T=2$; lo anterior no es válido para el diagrama de concentraciones, ya que $pO-Phen_T$ constante no implica $p\Sigma_{O-Phen}$ constante.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Se definen los mismos parámetros que para la distribución de cantidades; y de acuerdo a lo presentado en el capítulo 3, tenemos las medias definidas por:

$$\begin{aligned} \bar{X}_{Fe(II)} &= \phi_{Fe(O-Phen)^{2+}} + \phi_{Fe(O-Phen)_2^{2+}} + \phi_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \\ \bar{X}_{O-Phen} &= \phi_{O-Phen} + \phi_{Fe(O-Phen)^{2+}} + 2\phi_{Fe(O-Phen)_2^{2+}} + 3\phi_{Fe(O-Phen)_3^{2+}} \end{aligned} \quad (5.16)$$

En la figura 5.14 se presentan las medias de esta distribución en función de pFe^{2+} .

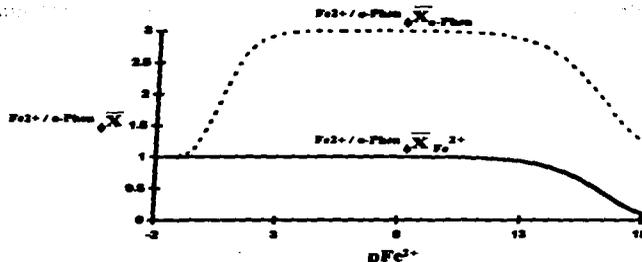


Figura 5.14. Media de Fe(II) y O-Phen en función de $p\text{Fe}^{2+}$ para la distribución de concentraciones de Fe(II) en O-Phen en el sistema Fe(II)/O-Phen a $p\text{O-Phen} = 2.0$.

El comportamiento de estas medias es el mismo que el presentado en la distribución de cantidades.

Finalmente, tenemos las varianzas, la covarianza y las respectivas desviaciones estándar, definidas por:

$$\begin{aligned}
 {}_p S_{\text{Fe(II)}}^2 &= (-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})^2 \phi_{\text{O-Phen}} + (1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}^{2+}} + (1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^-} \\
 &\quad + (1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^+} \\
 {}_p S_{\text{O-Phen}}^2 &= (1-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})^2 \phi_{\text{O-Phen}} + (1-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}^{2+}} + (2-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^-} \\
 &\quad + (3-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})^2 \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^+} \\
 {}_p S_{\text{FeO-Phen}}^2 &= [(-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})(1-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})] \phi_{\text{O-Phen}} + [(1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})(1-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})] \phi_{\text{Fe(O-Phen)}^{2+}} \\
 &\quad + [(1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})(2-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})] \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^-} + [(1-, \bar{X}_{\text{Fe(II)}})(3-, \bar{X}_{\text{O-Phen}})] \phi_{\text{Fe(O-Phen)}_3^+}
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

y las desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
 {}_p S_{\text{Fe(II)}} &= \sqrt{{}_p S_{\text{Fe(II)}}^2} \\
 {}_p S_{\text{O-Phen}} &= \sqrt{{}_p S_{\text{O-Phen}}^2} \\
 {}_p S_{\text{FeO-Phen}} &= \sqrt{{}_p S_{\text{FeO-Phen}}^2}
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Las desviaciones estándar de la distribución de concentraciones de Fe(II) en O-Phen, se presentan en la figura 5.15.

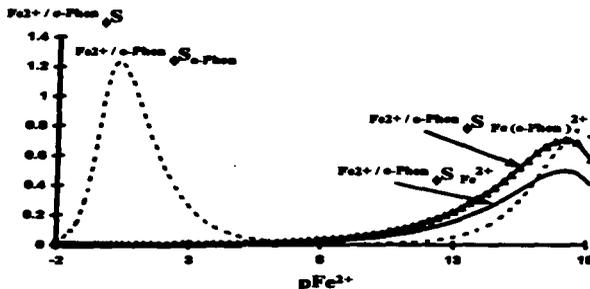


Figura 5.15. Desviación estándar (S), en función de pFe^{2+} para la distribución de concentraciones de Fe(II) en O-Phen para el sistema Fe(II)/O-Phen.

Al igual que en el caso de las medias, las desviaciones estándar presentan el mismo comportamiento que en la distribución de cantidades.

SISTEMA DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.

Para ilustrar estas distribuciones, se eligió el sistema Eu(III)/Nta/H₂O; sin embargo, éste es un sistema de tres y no de dos componentes; pero, si se considera un amortiguamiento en pH, es posible definir especies generalizadas⁽¹³⁾, tales como Eu(III)' y Nta' y estudiar el sistema como si se tratara de un sistema de dos componentes.

De esta forma, se definen las siguientes constantes de formación^(Rojas, 1991) condicionales a un valor de pH amortiguado de 2.0:



Para este sistema, es posible establecer tres tipos de distribución, la de Nta' en Eu(III)', la de Eu(III)' en Nta' y la distribución total que involucra a todas las especies presentes en el sistema.

DISTRIBUCIÓN DE Nta' EN Eu(III)'

Debido a la presencia de especies polinucleares, es posible definir fracciones de cantidad y fracciones de concentración, estas dependen tanto de la concentración de Nta' como de la de Eu(III)'; para estudiar esta distribución se mantuvo constante la concentración total de Eu(II)' a 0.001M.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

De acuerdo a la ecuación 4.3 se define la concentración total de Eu(III)' como:

$$|Eu|_T = |Eu| \left(1 + 10^{3.78} |Nta| + 10^{5.18} |Nta|^2 + 10^{5.18} |Nta|^3 |Eu| \right) \quad (5.20)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$$Nta/Eu' f_{Eu' (Nta)_j} = \frac{|Eu'_j Nta'_j|}{|Eu|_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n Nta/Eu' f_{Eu' (Nta)_j} = 1 \quad (5.21)$$

La fracción de Eu' queda definida como:

$$Nta/Eu' f_{Eu'} = \frac{1}{\left(1 + 10^{3.78} |Nta| + 10^{5.18} |Nta|^2 + 10^{5.18} |Nta|^3 |Eu| \right)} \quad (5.22)$$

y las demás fracciones en función de $f_{Eu'}$ son:

$$Nta/Eu' f_{Eu' (Nta)_j} = j Nta/Eu' f_{Eu'} K_{Eu' (Nta)_j}^{Eu' (Nta)_j} |Eu|^{j-1} |Nta|^j \quad (5.23)$$

Es posible representar las familias de los diagramas de distribución en función de $pNta'$, pEu' , etc. En la figura 5.16, se muestra la familia de diagramas de distribución de Nta' en Eu' en función de $pNta'$.

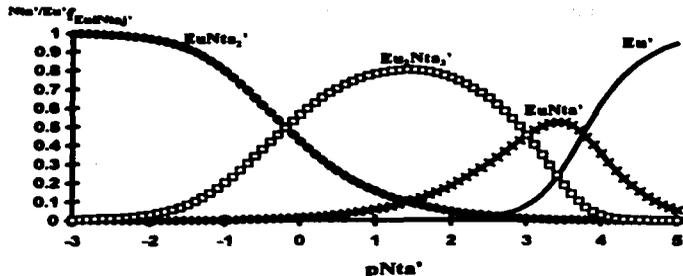


Figura 5.16. Familia de Diagramas de Distribución de cantidades de Nta' en Eu(III)' en función de pNta' para el sistema Eu(III)/Nta'.

En la figura 5.17, se muestra el Diagrama de distribución de cantidades de Nta' en Eu(III)' a concentraciones fijas de Eu' y Nta'.

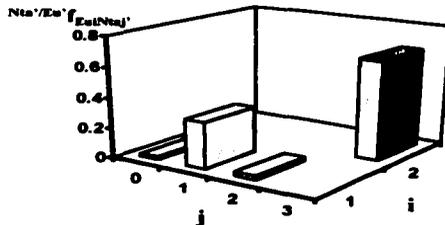


Figura 5.17. Diagrama de Distribución de cantidades de Nta' en Eu(III)' para el sistema Eu(III)/Nta' a $pEu' = 3.0$ y $pNta' = 2.5$.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Para esta distribución, el Diagrama Zonas de Predominio de Cantidad se representa como pEu'_T en función de $pNta'$.

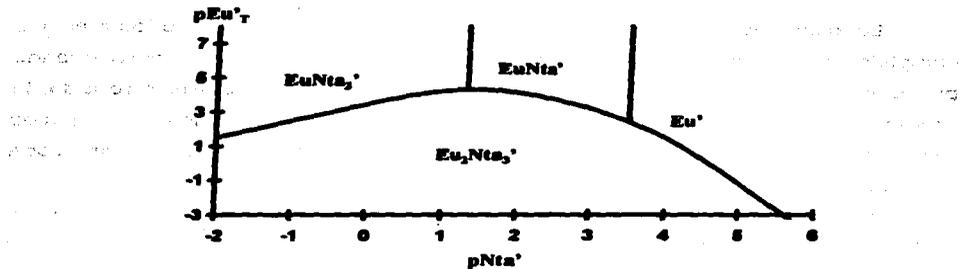


Figura 5.18. Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad de Nta' en Eu(III)' para el sistema Eu(III)/Nta'.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como:

$$\begin{aligned} \text{Na}'/\text{Eu}' \bar{X}_{\text{Eu}'} &= f_{\text{Eu}'} + f_{\text{Eu}'\text{Na}'2} + f_{\text{Eu}'\text{Na}'2} + 2f_{\text{Eu}'2\text{Na}'3} \\ \text{Na}'/\text{Eu}' \bar{X}_{\text{Na}'} &= f_{\text{Eu}'\text{Na}'} + 2f_{\text{Eu}'\text{Na}'2} + 3f_{\text{Eu}'2\text{Na}'3} \end{aligned} \quad (5.24)$$

La figura 5.19 muestra las medias de Eu' y de Nta' en función de pNta' para esta distribución.

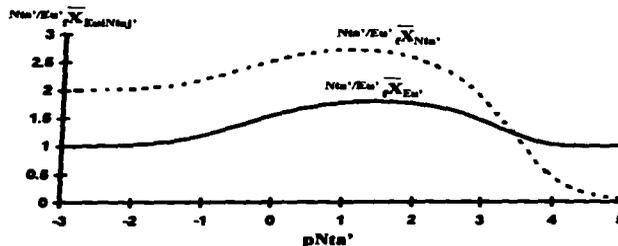


Figura 5.19. Medias de la distribución de cantidad de Nta' en Eu' en función de pNta' para el sistema Eu(III)/Nta' a pEu'_{\tau}=3.

La media de $Eu(III)'$, corre de 1 a 2; esto es, mientras predominan los complejos mononucleares $EuNta'$ y $EuNta_2'$, la media de i es 1, pero cuando predomina el complejo polinuclear Eu_2Nta_3' , la media de i es 2. Por otro lado, la media de Nta' corre de 0 a 3; dependiendo su valor de los coeficientes estequiométricos j de la o las especies predominantes en cantidad para cada valor de $pNta'$.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.25 y 5.26.

$$\begin{aligned}
 N_{Na}/E_{U'} S_{E_{U'}}^2 &= (1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{E_{U'}} + (1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{Eu2Na2'} \\
 &+ (1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{Eu2Na2'} + (2 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{Eu2Na3'} \\
 N_{Na}/E_{U'} S_{N_{Na}}^2 &= (-N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{E_{U'}} + (1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{EuNa2'} \\
 &+ (2 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{EuNa2'} + (3 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}})^2 N_{Na}/E_{U'} f_{Eu2Na3'} \\
 N_{Na}/E_{U'} S_{EuNa2'}^2 &= \left[(1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})(-N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}}) \right] N_{Na}/E_{U'} f_{E_{U'}} + \left[(1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})(1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}}) \right] N_{Na}/E_{U'} f_{EuNa2'} \\
 &+ \left[(1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})(2 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}}) \right] N_{Na}/E_{U'} f_{EuNa2'} + \left[(1 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{E_{U'}})(3 - N_{Na}/E_{U'} \bar{X}_{N_{Na}}) \right] N_{Na}/E_{U'} f_{Eu2Na3'}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
 N_{Na}/E_{U'} S_{E_{U'}} &= \sqrt{N_{Na}/E_{U'} S_{E_{U'}}^2} \\
 N_{Na}/E_{U'} S_{N_{Na}} &= \sqrt{N_{Na}/E_{U'} S_{N_{Na}}^2} \\
 N_{Na}/E_{U'} S_{EuNa2'} &= \sqrt{N_{Na}/E_{U'} S_{EuNa2'}^2}
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

En la figura 5.20, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de $pNta'$.

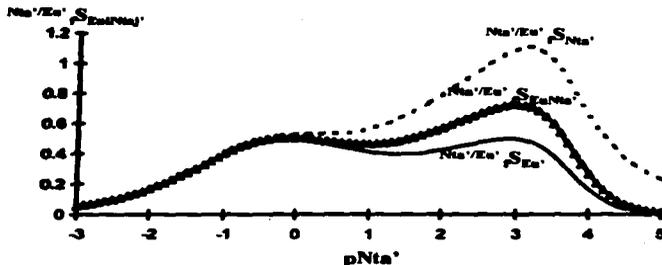


Figura 5.20. Desviación estándar (S), en función de $pNta'$ para la distribución de cantidades de Nta' en $Eu(III)'$ para el sistema $Eu(III)/Nta'$.

Todas las desviaciones estándar presentan dos máximos; uno a $pNta'$ alrededor de cero y otro alrededor de 3, esto es donde se presenta el cambio de predominio entre el dímero y los diferentes monómeros del sistema, ya que a estos valores, cambian ambos coeficientes estequiométricos, tanto i como j ; se observa que la desviación estándar de Nta' tiene un valor mayor que la de Eu' en el segundo máximo, esto se debe a que el cambio en el coeficiente estequiométrico j es más drástico (de 3 a uno) que el de i (dos a uno).

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

De acuerdo a la teoría presentada en el capítulo 3, se define $\Sigma_{Eu'}$ como:

$$\Sigma_{Eu'} = |Eu'| + |EuNta'| + |EuNta_2'| + |Eu2Nta3'| \quad (5.27)$$

y la fracción de concentración de Eu' es:

$$\frac{Na'/Eu'}{\phi_{Eu'}} = \frac{1}{(1 + 10^{3.76} |Nta'| + 10^{5.18} |Nta'|^2 + 10^{13.56} |Eu'| |Nta'|^3)} \quad (5.28)$$

y las demás fracciones en función de $\phi_{Eu'}$:

$$\frac{Na'/Eu'}{\phi_{Eu' (Nta')}} = \frac{Na'/Eu'}{\phi_{Eu'}} K_{Eu' (Nta')}^{(Eu', Nta')} |Eu'|^{-1} |Nta'| \quad (5.29)$$

Estas fracciones, al igual que las fracciones de concentración pueden representarse en función de $pNta'$, de pEu' , etc. En la figura 5.21, se muestra la familia de Distribuciones de concentración del sistema estudiado en función de $pNta'$.

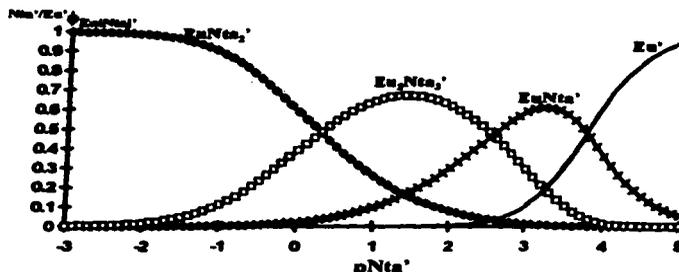


Figura 5.21. Familia de Diagramas de Distribución de concentraciones de Nta' en $Eu(III)'$ en función de $pNta'$ para el sistema $Eu(III)'/Nta'$.

En la figura 5.22, se representa el Diagrama de Distribución de concentraciones a una valor de $pEu_T'=3$ y $pNta'=2.5$.

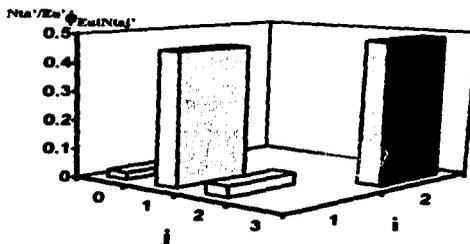


Figura 5.22. Diagrama de Distribución de concentraciones de Nta' en $Eu(III)'$ en para el sistema $m Eu(III)'/Nta'$ a $pEu_T'=3$ y $pNta'=2.5$.

Comparando los diagramas de las figuras 5.17 y 5.22, se observa que bajo las mismas condiciones, la especie que tiene mayor cantidad de Nta' es el

complejo $\text{Eu}_2\text{Nta}_3'$, mientras que en concentración predominan dos especies, el dímero y el complejo 1:1.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Para esta distribución, la representación del Diagrama de Zonas de Predominio es de $p\Sigma_{\text{Eu}'}$ en función de $p\text{Nta}'$.

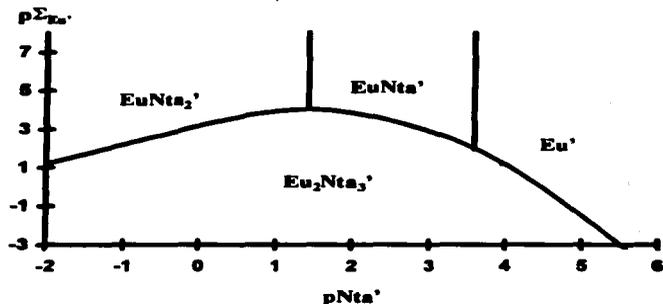


Figura 5.23. Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad de Nta' en $\text{Eu(III)}'$ para el sistema $\text{Eu(III)}/\text{Nta}'$.

Aunque los diagramas de zonas de predominio de cantidad y de concentración son muy similares, debe notarse que en la distribución de cantidades, el valor de $p\text{Eu}'_{\text{T}}$ es constante, por lo que, para obtener los valores de $p\text{Nta}'$ donde se cruzan las fracciones en la figura 5.16 solo se necesita hacer un corte en $p\text{Eu}'_{\text{T}}=3$; lo anterior no es válido para el diagrama de concentraciones, ya que $p\text{Eu}'_{\text{T}}$ constante no implica $p\Sigma_{\text{Eu}'}$ constante.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Al igual que en la distribución de cantidades, se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como:

$$\begin{aligned} \text{Na}'/\text{Eu}' \bar{X}_{\text{Eu}'} &= \rho_{\text{Eu}'} + \rho_{\text{EuNa}'} + \rho_{\text{EuNa}'}^2 + 2\rho_{\text{Eu}'}^2 \text{Na}'^3 \\ \text{Na}'/\text{Eu}' \bar{X}_{\text{Na}'} &= \rho_{\text{EuNa}'} + 2\rho_{\text{EuNa}'}^2 + 3\rho_{\text{Eu}'}^2 \text{Na}'^3 \end{aligned} \quad (5.30)$$

La figura 5.24 muestra las medias de Eu' y de Na' en función de $p\text{Na}'$ para esta distribución.

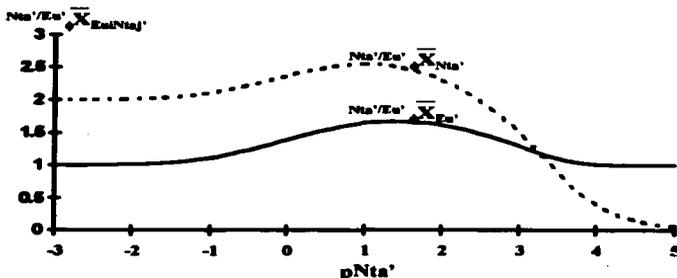


Figura 5.24. Medias de la distribución de concentración de Na' en Eu' en función de $p\text{Na}'$ para el sistema $\text{Eu}(\text{III})/\text{Na}'$ a $p\text{Eu}'_1=3$.

El comportamiento de las medias en la distribución de concentraciones, es el mismo que para la distribución de cantidades, la diferencia está en que los máximos se recorren.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.31 y 5.32.

$$\begin{aligned}
N_{Eu} S_{Eu}^2 &= \left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)^2 N_{Eu} + \left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)^2 N_{Eu} \\
&+ \left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)^2 N_{Eu}^2 + \left(2 - \bar{X}_{Eu}\right)^2 N_{Eu}^3 \\
N_{Nt} S_{Nt}^2 &= \left(-\bar{X}_{Nt}\right)^2 N_{Nt} + \left(1 - \bar{X}_{Nt}\right)^2 N_{Nt} \\
&+ \left(2 - \bar{X}_{Nt}\right)^2 N_{Nt}^2 + \left(3 - \bar{X}_{Nt}\right)^2 N_{Nt}^3 \\
N_{EuNt} S_{EuNt}^2 &= \left[\left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)\left(-\bar{X}_{Nt}\right)\right] N_{Eu} + \left[\left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)\left(1 - \bar{X}_{Nt}\right)\right] N_{Eu} \\
&+ \left[\left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)\left(2 - \bar{X}_{Nt}\right)\right] N_{Eu}^2 + \left[\left(1 - \bar{X}_{Eu}\right)\left(3 - \bar{X}_{Nt}\right)\right] N_{Eu}^3
\end{aligned}
\tag{5.31}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
S_{Eu} &= \sqrt{N_{Eu} S_{Eu}^2} \\
S_{Nt} &= \sqrt{N_{Nt} S_{Nt}^2} \\
S_{EuNt} &= \sqrt{N_{EuNt} S_{EuNt}^2}
\end{aligned}
\tag{5.32}$$

En la figura 5.25, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de p_{Nt} .

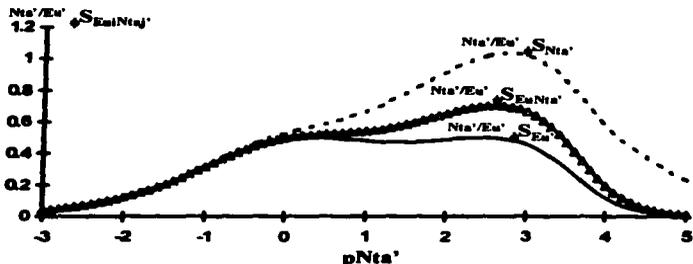


Figura 5.25. Desviación estándar (S), en función de p_{Nt} para la distribución de concentraciones de Nt en $Eu(III)$ para el sistema $Eu(III)/Nt$.

Todas las desviaciones estándar presentan dos máximos; uno a p_{Nt} alrededor de cero y otro alrededor de 3, esto es donde se presenta el cambio de predominio entre el dímero y los diferentes monómeros del sistema, ya que a

estos valores, cambian ambos coeficientes estequiométricos, tanto i como j ; se observa que la desviación estándar de Nta' tiene un valor mayor que la de Eu' en el segundo máximo, esto se debe a que el cambio en el coeficiente estequiométrico j es más drástico (de 3 a uno) que el de i (dos a uno).

DISTRIBUCIÓN DE $Eu(III)'$ EN Nta' .

Para esta distribución, se definen fracciones de cantidad y fracciones de concentración, estas dependen tanto de la concentración de Nta' como de la de $Eu(III)'$; para estudiar esta distribución se mantuvo constante la concentración total de Nta' a 0.01M.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

De acuerdo a la ecuación 4.19 se define la concentración total de Nta' como:

$$|Nta'|_T = |Nta'| (1 + 10^{3.76} |Eu'| + 10^{5.18} |Eu'| |Nta'| + 10^{5.18} |Eu'|^2 |Nta'|^2) \quad (5.33)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$$f_{Eu'(Nta')}^{Eu'/Na'} = \frac{|Eu', Nta'|}{|Nta'|_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=0}^2 \sum_{j=1}^3 f_{Eu'(Nta')}^{Eu'/Na'} = 1 \quad (5.34)$$

La fracción de Nta' queda definida como:

$$f_{Nta'}^{Eu'/Na'} = \frac{1}{(1 + 10^{3.76} |Eu'| + 10^{5.18} |Eu'| |Nta'| + 10^{5.18} |Eu'|^2 |Nta'|^2)} \quad (5.35)$$

y las demás fracciones en función de $f_{Nta'}$ son:

$$f_{Eu'(Nta')}^{Eu'/Na'} = j \frac{Eu'/Na'}{Na'} K_{Eu'(Nta')}^{Eu', Nta'} |Eu'|^j |Nta'|^{j-1} \quad (5.36)$$

Es posible representar las familias de los diagramas de distribución en función de $pNta'$, pEu' , etc. En la figura 5.16, se muestra la familia de diagramas de distribución de cantidades de Eu' en Nta' pEu' .

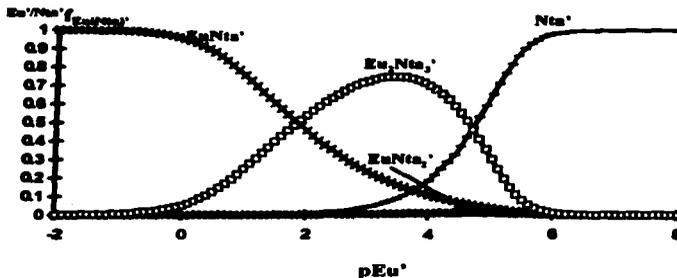


Figura 5.26. Familia de Diagramas de Distribución de cantidades de Eu(III)' en Nta' en función de pEu' para el sistema Eu(III)/Nta'.

En la figura 5.27, se muestra el Diagrama de distribución de cantidades de Eu' en Nta' a concentraciones fijas de Eu' y Nta' .

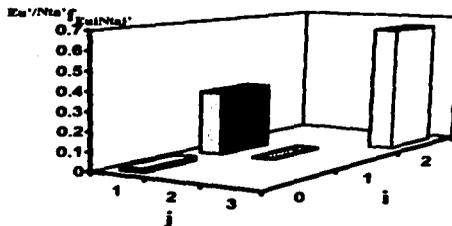


Figura 5.27. Diagrama de Distribución de cantidades de $Eu(III)'$ en Nta' para el sistema Eu(III)/Nta' a $pEu'=2.5$ y $pNta'_T=2.0$.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

Para esta distribución, el Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad se representa como $pNta'_T$ en función de pEu' .

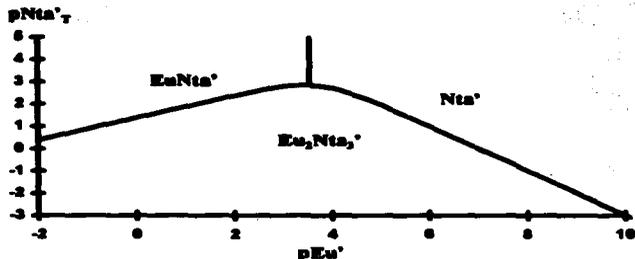


Figura 5.28. Diagrama de Zonas de Predominio de Cantidad de Eu(III)' en Nta' para el sistema Eu(III)'/Nta'.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como:

$$\begin{aligned} \frac{Eu}{Nta}' \bar{X}_{Eu}' &= f_{EuNta} + f_{Eu2Nta2} + 2f_{Eu2Nta3} \\ \frac{Eu}{Nta}' \bar{X}_{Nta}' &= f_{Nta} + f_{EuNta} + 2f_{Eu2Nta2} + 3f_{Eu2Nta3} \end{aligned} \quad (5.37)$$

La figura 5.19 muestra las medias de Eu' y de Nta' en función de pNta' para esta distribución.

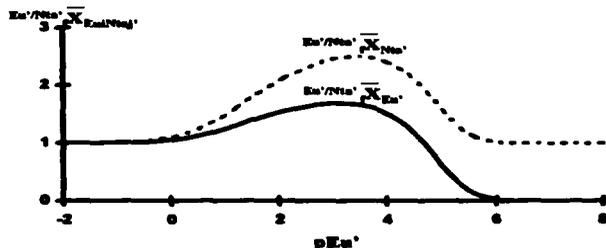


Figura 5.29. Medias de la distribución de cantidad de Eu' en Nta' en función de pEu' para el sistema Eu(III)'/Nta' a pNta'_T=2.0.

La media de $Eu(III)'$, corre de 0 a 2; esto es, mientras predomina la especie Nta' , la media de Eu' es cero; cuando predominan los complejos mononucleares $EuNta'$ y $EuNta_2'$, la media de i es 1, pero cuando predomina el complejo polinuclear Eu_2Nta_3' también existen cantidades importantes de los monómeros, lo cual evita que la media de i suba hasta 2. Por otro lado, la media de Nta' corre de 1 a 3; dependiendo su valor de los coeficientes estequiométricos j de la o las especies predominantes en cantidad para cada valor de $pNta'$, y no llega hasta cero debido a que no se considera en la distribución a la especie Eu' .

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.38 y 5.39.

$$\begin{aligned}
 Eu/Nta', S_{Eu}^2 &= (-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})^2 Eu/Nta' f_{Nta'} + (1-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})^2 Eu/Nta' f_{EuNta'} \\
 &\quad + (1-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})^2 Eu/Nta' f_{EuNta_2'} + (2-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})^2 Eu/Nta' f_{Eu_2Nta_3'} \\
 Eu/Nta', S_{Nta}^2 &= (1-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})^2 Eu/Nta' f_{Nta'} + (1-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})^2 Eu/Nta' f_{EuNta'} \\
 &\quad + (2-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})^2 Eu/Nta' f_{EuNta_2'} + (3-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})^2 Eu/Nta' f_{Eu_2Nta_3'} \\
 Eu/Nta', S_{EuNta}^2 &= [(-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})(1-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})] Eu/Nta' f_{Nta'} + [(1-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})(1-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})] Eu/Nta' f_{EuNta'} \\
 &\quad + [(1-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})(2-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})] Eu/Nta' f_{EuNta_2'} + [(1-Eu/Nta', \bar{X}_{Eu})(3-Eu/Nta', \bar{X}_{Nta})] Eu/Nta' f_{Eu_2Nta_3'}
 \end{aligned} \tag{5.38}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
 Eu/Nta', S_{Eu} &= \sqrt{Eu/Nta', S_{Eu}^2} \\
 Eu/Nta', S_{Nta} &= \sqrt{Eu/Nta', S_{Nta}^2} \\
 Eu/Nta', S_{EuNta} &= \sqrt{Eu/Nta', S_{EuNta}^2}
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

En la figura 5.30, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de $pNta'$.

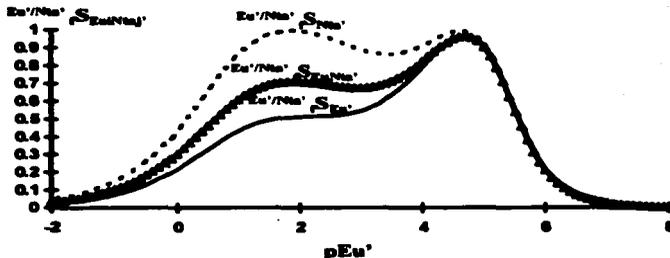


Figura 5.30. Desviación estándar (S), en función de pEu' para la distribución de cantidades de $Eu(III)'$ en Nta' para el sistema $Eu(III)'/Nta'$.

Todas las desviaciones estándar presentan dos máximos; uno a pEu' alrededor de 2 y otro alrededor de 5, esto es donde se presenta el cambio de predominio entre el dímero y los diferentes monómeros del sistema, ya que a estos valores, cambian ambos coeficientes estequiométricos, tanto i como j ; se observa que la desviación estándar de Nta' tiene un valor mayor que la de Eu' en el segundo máximo, esto se debe a que. Al igual que en la distribución de Nta' en Eu' , el cambio en el coeficiente estequiométrico j es más drástico (de 3 a uno) que el de i (dos a uno).

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

De acuerdo a la teoría presentada en el capítulo 3, se define $\Sigma_{Nta'}$ como:

$$\Sigma_{Nta'} = |Nta'| + |EuNta'| + |EuNta_2'| + |Eu_2Nta_3'| \quad (5.40)$$

y la fracción de concentración de Nta' es:

$$\phi_{Nta'}^{Eu'/Nta'} = \frac{1}{(1 + 10^{3.76} |Eu'| + 10^{5.18} |Eu'| |Nta'| + 10^{13.56} |Eu'|^2 |Nta'|^2)} \quad (5.41)$$

y las demás fracciones en función de $\phi_{Nta'}$:

$$\phi_{Eu'(Nta)j}^{Eu'/Nta'} = \phi_{Nta'}^{Eu'/Nta'} K_{Eu(Nta)j}^{Eu', Nta'} |Eu'|^j |Nta'|^{j-1} \quad (5.42)$$

Estas fracciones, al igual que las fracciones de concentración pueden representarse en función de $pNta'$, de pEu' , etc. En la figura 5.31, se muestra la familia de Distribuciones de concentración del sistema estudiado en función de $pNta'$.

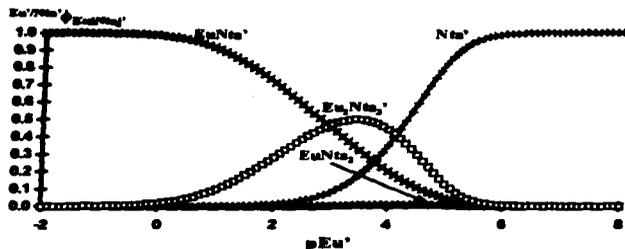


Figura 5.31. Familia de Diagramas de Distribución de concentraciones de $Eu(III)'$ en Nta' en función de pEu' para el sistema $Eu(III)'/Nta'$.

En la figura 5.32, se representa el Diagrama de Distribución de concentraciones a una valor de $pEu'=2.5$ y $pNta'_T=2.0$.

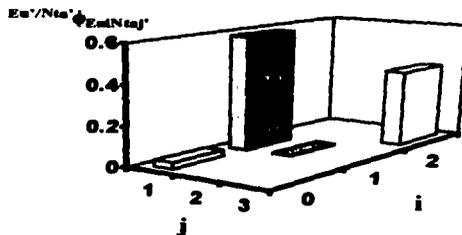


Figura 5.22. Diagrama de Distribución de concentraciones de Nta' en $Eu(III)'$ en para el sistema $Eu(III)'/Nta'$ a $pEu'=2.5$ y $pNta'_T=2.0$.

Comparando los diagramas de las figuras 5.27 y 5.32, se observa que bajo las mismas condiciones, la especie que tiene mayor cantidad de Eu' es el complejo Eu_2Nta_3' , mientras que en concentración predomina la especie $EuNta'$.

La figura 5.34 muestra las medias de Eu' y de Nta' en función de $pNta'$ para esta distribución.

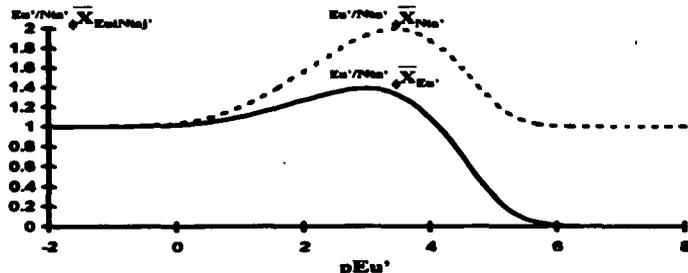


Figura 5.34. Medias de la distribución de concentración de Eu' en Nta' en función de pEu' para el sistema $Eu(III)/Nta'$ a $pNta'_{\tau} = 2.0$.

El comportamiento de las medias en la distribución de concentraciones, es el mismo que para la distribución de cantidades, la diferencia está en que los máximos se recorren.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.44 y 5.45.

$$\begin{aligned}
 Eu'/Nta', S_{Eu'}^2 &= (-Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'} + (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Eu'} \\
 &\quad + (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Eu'}^2 + (2 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Eu'}^2 \\
 Eu'/Nta', S_{Nta'}^2 &= (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'} + (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'} \\
 &\quad + (2 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'}^2 + (3 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})^2 Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'}^3 \\
 Eu'/Nta', S_{Eu'Nta'}^2 &= [(-Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'}) (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})] Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'} + [(1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'}) (1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})] Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'} \\
 &\quad + [(1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'}) (2 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})] Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'}^2 + [(1 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Eu'}) (3 - Eu'/Nta', \bar{X}_{Nta'})] Eu'/Nta' \cdot \bar{X}_{Nta'}^3
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
 \frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{Eu'} &= \sqrt{\frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{Eu'}^2} \\
 \frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{Nta'} &= \sqrt{\frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{Nta'}^2} \\
 \frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{EuNta'} &= \sqrt{\frac{Eu}{Nta'} \cdot S_{EuNta'}^2}
 \end{aligned}
 \tag{5.45}$$

En la figura 5.35, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de $pNta'$.

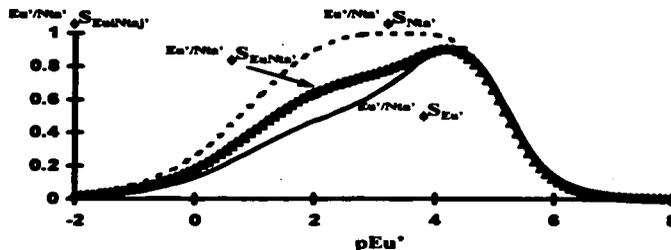


Figura 5.35. Desviación estándar (S), en función de pEu' para la distribución de concentraciones de $Eu(III)'$ en Nta' para el sistema $Eu(III)'/Nta'$.

Al igual que en el caso de la distribución de Nta' en Eu' , los parámetros estadísticos de cantidad y concentración presentan el mismo comportamiento, solo que los máximos se recorren.

DISTRIBUCIONES TOTALES.

Se estudia ahora, el nuevo tipo de distribuciones propuesto, donde se considera la contribución de cada una de las especies a la suma de concentraciones totales (Q_T) o bien a la suma de cantidades totales (Σ_T). Es decir, ahora se consideran en la distribución todas las especies de M así como las de L, incluyendo M y L libres. Para estudiar esta distribución se mantuvo constante la concentración total de $Eu(III)'$ a 0.001M.

FRACCIONES DE CANTIDAD.

De acuerdo a la ecuación 3.3 se define la concentración total como:

$$Q_T = [Eu]_T + [Nta]_T \quad (5.46)$$

De esta forma, las fracciones de cantidad quedan definidas como:

$$T_{f_{Eu'Nta'_j}} = \frac{(i+j)[Eu'_i Nta'_j]}{Q_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^3 T_{f_{Eu'Nta'_j}} = 1 \quad (5.47)$$

o bien:

$$T_{f_{Eu'Nta'_j}} = \frac{(i+j)[Eu']^i [Nta']^j K_{Eu'Nta'_j}^{Eu', Nta'}}{Q_T} \quad (5.48)$$

Es posible representar las familias de los diagramas de distribución en función de $pNta'$, pEu' , etc. En la figura 5.36, se muestra la familia de diagramas de distribución de Nta' en Eu' en función de $pNta'$.

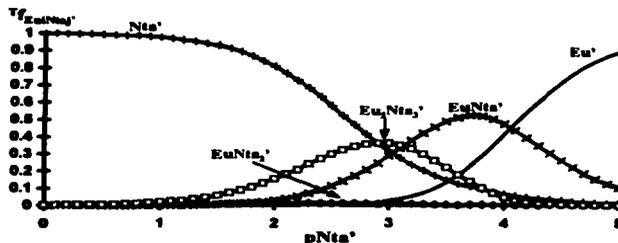


Figura 5.36. Familia de Diagramas de Distribución total en función de $pNta'$ para el sistema $Eu(III)/Nta'$.

En la figura 5.37, se muestra el Diagrama de distribución total a concentraciones fijas de Eu' y Nta' .

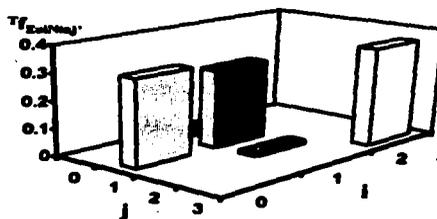


Figura 5.37. Diagrama de Distribución total para el sistema $\text{Eu(III)}/\text{Nta}'$ a $p\text{Eu}'=3.0$ y $p\text{Nta}'=3.0$.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Para esta distribución se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como:

$$\begin{aligned} T_f \bar{X}_{\text{Eu}'} &= f_{\text{Eu}'} + f_{\text{EuNta}'} + f_{\text{EuNta}'^2} + 2f_{\text{Eu}^2\text{Nta}'^3} \\ T_f \bar{X}_{\text{Nta}'} &= f_{\text{Nta}'} + f_{\text{EuNta}'} + 2f_{\text{EuNta}'^2} + 3f_{\text{Eu}^2\text{Nta}'^3} \end{aligned} \quad (5.49)$$

La figura 5.39 muestra las medias de Eu' y de Nta' en función de $p\text{Nta}'$ para esta distribución.

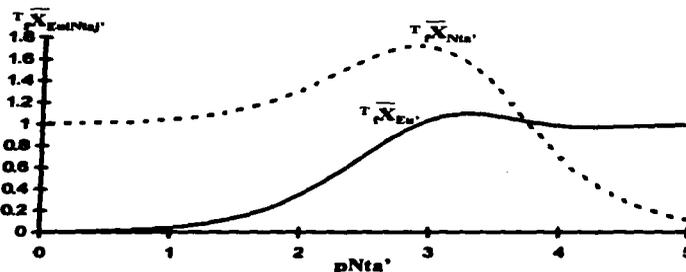


Figura 5.39. Medias de la distribución total en función de $p\text{Nta}'$ para el sistema $\text{Eu(III)}/\text{Nta}'$ a $p\text{Eu}'=3$.

La media de $Eu(III)$, corre de 0 a 2; esto es, mientras predominan los complejos mononucleares $EuNta_1'$ y $EuNta_2'$, la media de i es 1, pero cuando predomina el complejo polinuclear Eu_2Nta_3' , la media de i es 2. Por otro lado, la media de Nta' corre de 0 a 3; dependiendo su valor de los coeficientes estequiométricos j de la o las especies predominantes en cantidad para cada valor de $pNta'$.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 4, como se muestra en las ecuaciones 5.50 y 5.51.

$$\begin{aligned}
 {}^T_r S_{Eu}^2 &= (1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})^2 {}^T_r f_{Eu} + (-{}^T_r \bar{X}_{Eu})^2 {}^T_r f_{Nta'} + (1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})^2 {}^T_r f_{EuNta_1'} \\
 &\quad + (1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})^2 {}^T_r f_{EuNta_2'} + (2-{}^T_r \bar{X}_{Eu})^2 {}^T_r f_{Eu_2Nta_3'} \\
 {}^T_r S_{Nta'}^2 &= (-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})^2 {}^T_r f_{Eu} + (1-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})^2 {}^T_r f_{Nta'} + (1-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})^2 {}^T_r f_{EuNta_1'} \\
 &\quad + (2-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})^2 {}^T_r f_{EuNta_2'} + (3-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})^2 {}^T_r f_{Eu_2Nta_3'} \\
 {}^T_r S_{EuNta'}^2 &= [(1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})(-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})] {}^T_r f_{Eu} + [(-{}^T_r \bar{X}_{Eu})(1-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})] {}^T_r f_{Nta'} + [(1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})(1-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})] {}^T_r f_{EuNta_1'} \\
 &\quad + [(1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})(2-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})] {}^T_r f_{EuNta_2'} + [(1-{}^T_r \bar{X}_{Eu})(3-{}^T_r \bar{X}_{Nta'})] {}^T_r f_{Eu_2Nta_3'}
 \end{aligned} \tag{5.50}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
 {}^T_r S_{Eu} &= \sqrt{{}^T_r S_{Eu}^2} \\
 {}^T_r S_{Nta'} &= \sqrt{{}^T_r S_{Nta'}^2} \\
 {}^T_r S_{EuNta'} &= \sqrt{{}^T_r S_{EuNta'}^2}
 \end{aligned} \tag{5.51}$$

En la figura 5.40, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de $pNta'$.

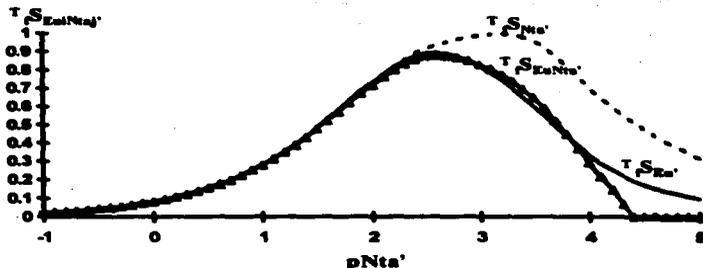


Figura 5.40. Desviación estándar (S), en función de $pNta'$ para la distribución total para el sistema $Eu(II)/Nta'$.

Todas las desviaciones estándar presentan un máximo; a $pNta'$ alrededor de 2.5, esto es donde se presenta el cambio de predominio entre el dímero y los diferentes monómeros del sistema, ya que a estos valores, cambian ambos coeficientes estequiométricos, tanto i como j .

FRACCIONES DE CONCENTRACIÓN.

De acuerdo a la teoría presentada en el capítulo 3, se define $\Sigma_{Eu'}$ como:

$$\Sigma_T = \Sigma_{Eu'} + |Nta'| \quad (5.52)$$

y la fracciones totales son:

$$T_{Eu(Nta)'} = \frac{|Eu_i Nta_j'|}{\Sigma_T} \quad \text{recordando que} \quad \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^3 T_{Eu(Nta)'} = 1 \quad (5.53)$$

o bien:

$$T_{Eu(Nta)'} = \frac{|Eu_i'| |Nta_j'| K_{Eu, Nta}^{Eu', Nta'}}{\Sigma_T} \quad (5.54)$$

En la figura 5.41, se muestra la familia de Distribuciones totales del sistema estudiado en función de $pNta'$.

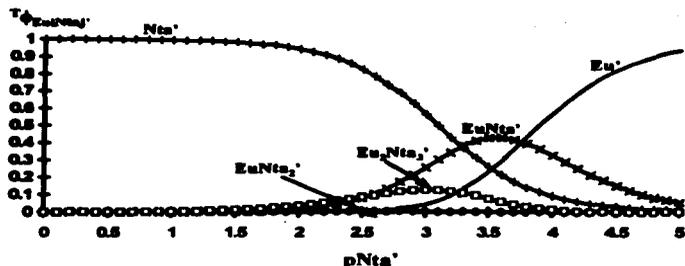


Figura 5.41. Familia de Diagramas de Distribución de concentraciones de Nta' en $Eu(III)'$ en función de $pNta'$ para el sistema $Eu(III)'/Nta'$.

En la figura 5.42, se representa el Diagrama de Distribución total a una valor de $pEu_r'=3$ y $pNta'=3.0$.

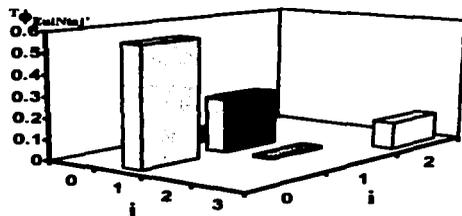


Figura 5.42. Diagrama de Distribución total para el sistema $m Eu(III)'/Nta'$ a $pEu_r'=3$ y $pNta'=3.0$.

Comparando los diagramas de las figuras 5.37 y 5.42, se observa que bajo las mismas condiciones, la especie que tiene mayor cantidad es el complejo Eu_2Nta_3' , mientras que en concentración predomina la especie Nta' .

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.

Al igual que en la distribución de cantidades, se definen dos medias, dos varianzas y desviaciones estándar y una covarianza con su respectiva raíz cuadrada.

Las medias están definidas como:

$$\begin{aligned} T_p \bar{X}_{Eu'} &= A_{Eu'} + A_{EuNta'} + A_{EuNta^2} + 2A_{Eu2Nta^3} \\ T_p \bar{X}_{Nta'} &= A_{Nta'} + A_{EuNta'} + 2A_{EuNta^2} + 3A_{Eu2Nta^3} \end{aligned} \quad (5.55)$$

La figura 5.44 muestra las medias de Eu' y de Nta' en función de pNta' para esta distribución.

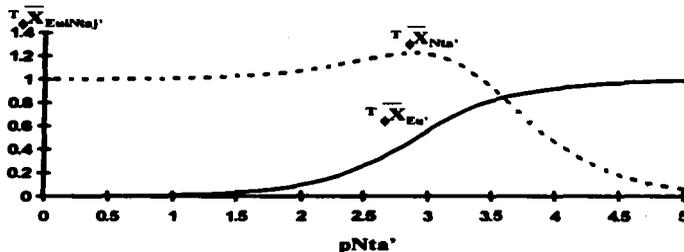


Figura 5.44. Medias de la distribución total en función de pNta' para el sistema Eu(III)/Nta' a pEu_T=3.

El comportamiento de las medias en la distribución de concentraciones, es el mismo que para la distribución de cantidades, la diferencia esta en que los máximos se recorren.

Las varianzas, la covarianza y sus respectivas desviaciones estándar, se definen de la misma forma que en el capítulo 3, como se muestra en las ecuaciones 5.56 y 5.57.

$$\begin{aligned}
{}^T S_{Eu}^2 &= (1-{}^T \bar{X}_{Eu})^2 {}^T A_{Eu} + (-{}^T \bar{X}_{Eu})^2 {}^T A_{Nta} + (1-{}^T \bar{X}_{Eu})^2 {}^T A_{EuNta1} \\
&\quad + (1-{}^T \bar{X}_{Eu})^2 {}^T A_{EuNta2} + (2-{}^T \bar{X}_{Eu})^2 {}^T A_{EuNta3} \\
{}^T S_{Nta}^2 &= (-{}^T \bar{X}_{Nta})^2 {}^T A_{Eu} (1-{}^T \bar{X}_{Nta})^2 {}^T A_{Nta} + (1-{}^T \bar{X}_{Nta})^2 {}^T A_{EuNta1} \\
&\quad + (2-{}^T \bar{X}_{Nta})^2 {}^T A_{EuNta2} + (3-{}^T \bar{X}_{Nta})^2 {}^T A_{EuNta3} \\
{}^T S_{EuNta}^2 &= \left[(1-{}^T \bar{X}_{Eu})(-{}^T \bar{X}_{Nta}) \right] {}^T A_{Eu} + \left[(-{}^T \bar{X}_{Eu})(1-{}^T \bar{X}_{Nta}) \right] {}^T A_{Nta} + \left[(1-{}^T \bar{X}_{Eu})(1-{}^T \bar{X}_{Nta}) \right] {}^T A_{EuNta1} \\
&\quad + \left[(1-{}^T \bar{X}_{Eu})(2-{}^T \bar{X}_{Nta}) \right] {}^T A_{EuNta2} + \left[(1-{}^T \bar{X}_{Eu})(3-{}^T \bar{X}_{Nta}) \right] {}^T A_{EuNta3}
\end{aligned}
\tag{5.56}$$

Finalmente, las respectivas desviaciones estándar son:

$$\begin{aligned}
{}^T S_{Eu} &= \sqrt{{}^T S_{Eu}^2} \\
{}^T S_{Nta} &= \sqrt{{}^T S_{Nta}^2} \\
{}^T S_{EuNta} &= \sqrt{{}^T S_{EuNta}^2}
\end{aligned}
\tag{5.57}$$

En la figura 5.45, se presentan las desviaciones estándar de esta distribución de cantidades en función de $pNta'$.

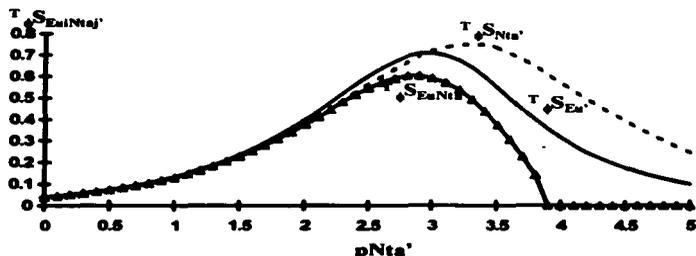


Figura 5.45. Desviación estándar (S), en función de $pNta'$ para la distribución total para el sistema $Eu(III)/Nta'$.

Las desviaciones estándar de la distribución de concentración total, presenta también el mismo comportamiento que en la distribución de cantidades totales.

CONCLUSIONES.

Se ha demostrado que la distribución de especies en un sistema es una distribución de variable discontinua, la cual resulta ser el coeficiente estequiométrico.

De acuerdo a lo anterior, se propone un nuevo tipo de representación gráfica en función de la variable natural de la distribución que es el coeficiente estequiométrico.

Ya que la mayoría de las técnicas analíticas relacionan las propiedades medidas con concentraciones y no con cantidades, se propone el estudio de la distribución de concentraciones del sistema.

Para ambas distribuciones se estudiaron sus momentos estadísticos más importantes, la media y la desviación estándar, así como la información química que dichos parámetros proporcionan para el estudio del equilibrio químico.

Se encontró que para sistemas de un componente la función de formación del sistema (\bar{n}) esta relacionada con la media de la distribución de concentraciones.

A partir de las fronteras de predominio de cantidad y de concentración para sistemas de un componente, se propone un mecanismo termodinámico de polinucleación, relacionado con equilibrios de polinucleación directa.

Se estudiaron las diferentes distribuciones existentes en un sistema de dos componentes sin polinucleación.

Para la distribución de L en M se demostró que la distribución de cantidades es equivalente a la distribución de concentraciones, la media de esta distribución corresponde a la función de formación del sistema; mientras que su desviación estándar está relacionada con la dispersión de la distribución.

Se estudió una distribución poco común, la de M en L. Ambas distribuciones, la de cantidad y concentración dependen de dos variables discontinuas, el coeficiente estequiométrico de M (i) y el coeficiente estequiométrico de L (j).

Las representaciones gráficas de las familias de diagramas de distribución para estos sistemas en función de diferentes parámetros continuos como p_L , p_M y p_{M_T} , muestran que la información completa de la distribución se encuentra contenida en un amplio intervalo de concentraciones de L y M libres; sin embargo, toda la información se concentra en una sola unidad en la escala de p_{M_T} , lo cual debe ser considerado en el diseño de experimentos.

En la representación de los diagramas de distribución como distribuciones de variable discontinua, se requiere una representación tridimensional, ya que dichas distribuciones dependen de dos variables discontinuas, j e i .

Para estas distribuciones se definen dos medias, una relacionada con el coeficiente estequiométrico de M (i) y la otra relacionada con el coeficiente estequiométrico de L (j), se definen también dos desviaciones estándar, la de M y la de L, relacionadas con la dispersión de la distribución con respecto a cada uno de los coeficientes; y también se define una codesviación estándar relacionada con la dispersión de ambos coeficientes estequiométricos.

Para sistemas de dos componentes con polinucleación; se propone un nuevo tipo de distribuciones además de las estudiadas anteriormente, las distribuciones totales, las cuales consideran a todas las especies presentes en el sistema, incluyendo a L y M libres.

Se encontró que para este tipo de sistemas, ninguno de los parámetros estadísticos definidos corresponde a la función de formación del sistema (Z).

PROYECCIONES.

Se propone generalizar este estudio a sistemas de más de dos componentes.

Involucrar fases condensadas en el estudio de las distribuciones.

Estudiar la posible determinación experimental de los parámetros estadísticos estudiados en el presente trabajo, o bien a partir de alguna relación con la función de formación del sistema (Z), para su posterior aplicación a la especiación química, ya que la información proporcionada por estos parámetros que se encuentra ya deconvolucionada.

Si lo anterior es posible, estudiar la propagación del error, y compararla con respecto a la función Z de Sillén.

BIBLIOGRAFÍA.

- (1) **Bos M and H Q J Meershoek. Anal Chim Acta (1972) 61, 185.**
- (2) **Dunsmore, H W, D Midge, Anal Chim Acta (1974) 72, 121.**
- (3) **Eriksson, G, Anal Chim Acta (1979) 112, 375.**
- (4) **Hartley, F R, C Burgess and R M Alcock, Solution Equilibria, Ellis Horwood, Chichester, 1980.**
- (5) **Ingri, N, L G Kakolowicz, L G Sillén, and B Warnquist, Talanta (1967) 14, 1261.**
- (6) **Kreysig, Erwin, Introducción a la estadística matemática: principios y métodos. Limusa, México, 1976.**
- (7) **Kolthoff I. M. y P. J. Elving. Treatise on Analytical Chemistry. Part 1. Theory and practice. 2ª. Edición.**
- (8) **Legget D J and A E McBryde, Talanta (1975) 22, 781.**
- (9) **Martell A E, G Smith, Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, 1975-1980.**
- (10) **Meloun, M, J Havel and E Högfeldt. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction, and spectrophotometry. Ellis Horwood, Chichester, 1988.**
- (11) **Perrin, D D, Nature (1965) 206, 170.**
- (12) **Perrin, DD and I G Sayce, Talanta (1967) 14, 833.**
- (13) **Reichl L.E: A Modern Course in Statistical Physics. University of Texas Press, Austin. (1980).**
- (14) **Ringbom, A, Formación de complejos en química analítica. Alhambra, México, 1979.**
- (15) **Rojas-Hernández A, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana (1995)**
- (16) **Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, J G Ibañez and I González, J Electrochem Soc (1991 a) 246, 435,35.**
- (17) **Vicente-Pérez Santiago. Química de las Disoluciones. Diagramas y cálculos gráficos. Alhambra. Madrid, (1985).**

APÉNDICE 2.

CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LAS DIFERENTES DISTRIBUCIONES ESTUDIADAS.

La construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio mostrados en el presente trabajo, esta basada en el Método de Especies y Equilibrios Generalizados (Rejes 1985).

Los Diagramas de Distribución de Especies, proporcionan una información completa sobre la contribución de cada una de las especies a la composición del sistema bajo condiciones específicas; mientras que los Diagramas de Zonas de Predominio, proporcionan información sobre las especies mayoritarias para un amplio intervalo de concentraciones del parámetro principal de la distribución.

De lo anterior, cuando se desea una visión general de un sistema a diferentes condiciones, lo más práctico es el uso de diagramas de zonas de predominio. Pero si se desea información completa sobre la composición de un sistema a ciertas condiciones, lo mejor es utilizar un diagrama de distribución de especies.

Se dice que una especie puede predominar en el sistema, cuando su fracción es mayor que la fracción de todas las demás especies consideradas en la distribución. Como en el presente trabajo se presentan distribuciones de cantidad y distribuciones de concentración, estas dan lugar a diagramas de zonas de predominio de cantidad y diagramas de zonas de predominio de concentración.

SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

En el sistema estudiado en el primer capítulo, la polinucleación aumenta en el sistema conforme la concentración de M aumenta. La frontera de predominio entre dos especies esta dada por el valor de pM donde se igualan las fracciones de dichas especies. Como en este sistema existe una distribución de cantidades y una de concentraciones, se presentan dos diagramas de zonas de predominio.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CANTIDAD.

La frontera de predominio de cantidad entre las especies M_i y M_{i-1} , se encuentra igualando ambas fracciones, como se muestra en la ecuación A1.1.

$$\begin{aligned} f_{M_i} &= f_{M_{i-1}} \\ f_{M_i} i K_{M_i}^{M_i} |M_i|^{(i-1)} &= f_{M_{i-1}} (i-1) K_{M_{i-1}}^{(i-1)M_{i-1}} |M_{i-1}|^{(i-2)} \end{aligned} \quad (A1.1)$$

despejando $|M_i|$ de la ecuación anterior:

$$|M_i| = \frac{(i-1)}{i} K_{M_{i-1}}^{M_i} \quad (A1.2)$$

por lo tanto, la frontera de predominio entre las especies M_i y M_{i-1} estará determinada por:

$$pM = -\log \frac{(i-1)}{i} - \log K_{M_{i-1}}^{M_i} \quad (A1.3)$$

o bien:

$$pM = \log \frac{i}{(i-1)} - \log K_{M_{i-1}}^{M_i} \quad (A1.4)$$

Al sustituir los datos del sistema mostrado en la ecuación 2.11 en la ecuación A1.4, se obtiene el siguiente diagrama de zonas de predominio de cantidades:

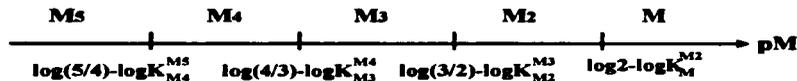


Figura A1.1. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidad para un sistema de un componente (ecuación 2.11) en función de pM .

En el diagrama de zonas de predominio, se observa que las constantes de equilibrio asociadas a las fronteras están relacionadas con equilibrios de disociación sucesivos del tipo:



además de las constantes de equilibrio, éstas fronteras de predominio de cantidad están relacionadas con la relación $\log(i+1/i)$ de los coeficientes estequiométricos.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CONCENTRACIÓN.

La frontera de predominio de concentración entre las especies M_i y M_{i-1} , se encuentra igualando ambas fracciones, como se muestra en la ecuación A1.6.

$$\begin{aligned} A_{M_i} &= A_{M_{i-1}} \\ A_{M_i} K_{M_i}^{M_i} M_i^{(i-1)} &= A_{M_{i-1}} K_{M_{i-1}}^{(i-1)M_{i-1}} M_i^{(i-2)} \end{aligned} \quad (A1.6)$$

despejando M_i de la ecuación anterior:

$$M_i = K_{M_{i-1}}^{M_i} \quad (A1.7)$$

por lo tanto, la frontera de predominio entre las especies M_i y M_{i-1} , estará determinada por:

$$pM = -\log K_{M_{i-1}}^{M_i} \quad (A1.8)$$

Al sustituir los datos del sistema mostrado en la ecuación 2.11 en la ecuación A1.8, se obtiene el siguiente diagrama de zonas de predominio de concentraciones:

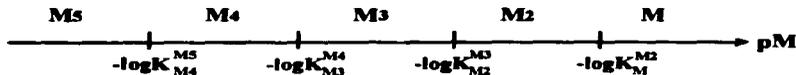


Figura A1.2. Diagrama de Zonas de Predominio de concentración para un sistema de un componente (ecuación 2.11).

Al igual que el diagrama de predominio de cantidades, las fronteras de predominio de concentración se encuentran relacionadas con equilibrios de disociación sucesivos, pero no dependen de los coeficientes estequiométricos.

SISTEMAS DE DOS COMPONENTES SIN POLINUCLEACIÓN.

Para este sistema, se estudian las distribuciones de L en M, y las de M en L, para las distribuciones de L en M, se concluyó que la distribución de cantidades y de concentraciones es la misma; mientras que para las distribuciones de M en L si se presentan diferencias entre ambas distribuciones.

DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA LA DISTRIBUCIÓN DE L EN M.

Cuando la fracción de una de las especies ML_j es mayor que la de todas las demás especies de M en el sistema, se dice que esa especie predomina; para encontrar la frontera de predominio, se igualan las fracciones de ambas especies y se despeja el valor de pL .

$${}^{L/M}f_{ML_j} = {}^{L/M}f_{ML_{j-1}} \quad (A1.9)$$

$${}^{L/M}f_M K_{ML_j}^{M,j} |L|^j = {}^{L/M}f_M K_{ML_{j-1}}^{M,j-1} |L|^{j-1}$$

despejando $|L|$ se tiene:

$$|L| = K_{ML_{j-1}}^{ML_j} \quad (A1.10)$$

De la ecuación anterior, las fronteras de predominio de las especies de M están dadas por:

$$p|L| = -\log K_{ML_{j-1}}^{ML_j} \quad (A1.11)$$

Al sustituir los datos del sistema de dos componentes sin polinucleación mostrado en la ecuación 3.7 en la ecuación A1.11, se obtiene el siguiente diagrama de zonas de predominio de concentraciones:



Figura A1.3 Diagrama de Zonas de Predominio para las especies de M en el sistema ML_j sin polinucleación definido en la ecuación 3.7.

La fracción de la especie ML_2 nunca llega a ser mayor que la de las demás, por lo que no puede llegar a predominar en esta distribución. Por lo tanto, para encontrar el límite de predominio entre las especies ML_3 y ML se igualan estas fracciones, encontrándose la frontera de predominio mostrada en el diagrama de la figura A1.3.

Las fronteras de predominio de este diagrama, está relacionado con las constantes de disociación sucesivas del tipo:



DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CANTIDADES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

La distribución de M en L depende tanto de la concentración de M como de L; por lo tanto, la representación gráfica de las diferentes zonas de predominio de cantidad de las especies de L es en dos dimensiones. La representación más apropiada para este tipo de distribución es pL_T (que es función de la cantidad) en función de pM .

La construcción de este tipo de diagramas es más complicada que los casos anteriores debido a la presencia de un comportamiento tipo polinucleación para las especies de L. Para esto, se propone hacerlo a partir de la definición de especies generalizadas como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} |L^j| &= |L| + |ML| = |L| + K_{ML}^L |M| |L| = |L| (1 + K_{ML}^L |M|) \\ |L_2^j| &= |ML_2| = K_{ML_2}^L |M| |L|^2 \\ |L_3^j| &= |ML_3| = K_{ML_3}^L |M| |L|^3 \\ |L_4^j| &= |ML_4| = K_{ML_4}^L |M| |L|^4 \end{aligned} \quad (A1.13)$$

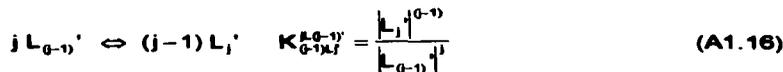
De esta forma, las fronteras de predominio de cantidades de dichas especies generalizadas, se encuentran igualando ambas fracciones:

$$\frac{|L_j^j|}{|L|_T} = \frac{(j-1) |L_{(j-1)}^j|}{|L|_T} \quad (A1.14)$$

El valor de L_T en el sistema esta determinado principalmente por las especies que consuman mayor cantidad de L en el sistema; es decir, L_T es aproximadamente igual a la cantidad de la especie predominante. En la frontera de predominio de cantidades, L_T estará dado por:

$$|L_T \equiv j |L_j|^j = (j-1) |L_{(j-1)}|^{j-1} \quad (A1.15)$$

En el capítulo 2, se propone un mecanismo de polinucleación a partir de equilibrios de polinucleación directa del tipo:



rearrgando las ecuaciones A1.15 y A1.16, se obtiene:

$$|L_T \equiv \frac{(j-1)}{j} K_{\frac{j-1}{j} L_{(j-1)}'}^{j-1} \quad (A1.17)$$

de acuerdo a la ecuación A1.17, pL_T está dado por:

$$pL_T \equiv -\log \frac{(j-1)}{j} - \log K_{\frac{j-1}{j} L_{(j-1)}'}^{j-1} \quad (A1.18)$$

en función de las especies generalizadas:

$$pL_T \equiv -\log \frac{(j-1)}{j} - \log \frac{|L_{(j-1)}|^j}{|L_j|^{j-1}} \quad (A1.19)$$

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.13 en la ecuación A1.19 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $pL_T=f(pM)$. Estas trayectorias son las que se muestran en el diagrama de zonas de predominio de cantidades de este sistema. Debe recordarse, que en el caso de que estas trayectorias se crucen, debe considerarse la dismutación de dicho anfolito y graficar una nueva trayectoria siguiendo el mismo tratamiento mostrado en las ecuaciones anteriores igualando para las fracciones de las especies generalizadas del producto de la dismutación.

El diagrama de zonas de predominio de cantidades para este sistema es el que se muestra en la figura A1.4.

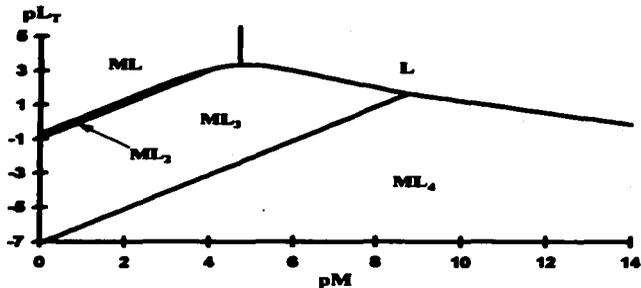


Figura A1.4. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema ML_4 sin polinucleación.

En el diagrama de zonas de predominio se observa que no existen condiciones para que pueda existir más L en la especie ML_2 ; es decir, en la distribución de L en M, la especie ML_2 no puede predominar.

DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CONCENTRACIONES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

La distribución de M en L depende tanto de la concentración de M como de L; por lo tanto, la representación gráfica de las diferentes zonas de predominio de cantidad de las especies de L es en dos dimensiones. La representación más apropiada para este tipo de distribución es $p\Sigma_T$ (que es función de las concentraciones) en función de pM.

Al igual que en el caso del diagrama de zonas de predominio de cantidades, este diagrama se construye a partir de la definición de especies generalizadas como se muestra en la ecuación A1.13

Las fronteras de predominio de concentración de dichas especies generalizadas, se encuentran igualando ambas fracciones de concentración:

$$\frac{|L_1|}{\Sigma_L} = \frac{|L_{(q-1)}|}{\Sigma_L} \quad (\text{A1.20})$$

El valor de Σ_L en el sistema esta determinado principalmente por las especies de L más concentradas en el sistema; es decir, Σ_L es aproximadamente igual a la concentración de la especie predominante. En la frontera de predominio de concentraciones, Σ_L estará dado por:

$$\Sigma_L \cong |L_1| = |L_{(q-1)}| \quad (\text{A1.21})$$

rearrgando las ecuaciones A1.15 y A1.21, se obtiene:

$$\Sigma_L \cong K_{\mu, (q-1)}^{(q-1)\mu} \quad (\text{A1.22})$$

de acuerdo a la ecuación anterior, $p\Sigma_L$ está dado por:

$$p\Sigma_L \cong -\log K_{\mu, (q-1)}^{(q-1)\mu} \quad (\text{A1.23})$$

en función de las especies generalizadas:

$$p\Sigma_L \cong -\log \frac{|L_{(q-1)}|^{\mu}}{|L_1|^{(q-1)\mu}} \quad (\text{A1.24})$$

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.13 en la ecuación A1.19 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $p\Sigma_L=f(pM)$. Estas trayectorias son las que se muestran en el diagrama de zonas de predominio de concentraciones para este sistema. Debe recordarse, que en el caso de que estas trayectorias se crucen, debe considerarse la dismutación de dicho anfólito y graficar una nueva trayectoria y seguir el mismo tratamiento mostrado en las ecuaciones anteriores para las fracciones de las especies generalizadas del producto de la dismutación.

El diagrama de zonas de predominio de concentraciones para este sistema es el que se muestra en la figura A1.5.

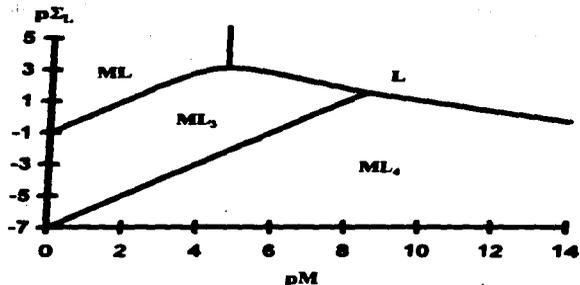


Figura 3.21 Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema ML_2 sin polinucleación en función de pM.

En la distribución de concentraciones de M en L, no existen condiciones en las cuales la especie ML_2 pueda predominar.

SISTEMAS DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.

Para este sistema, se estudian los diagramas de zonas de predominio correspondientes a las distribuciones de L en M y las de M en L. A diferencia del caso anterior, se concluyó que para ambas distribuciones las fracciones de cantidad y concentración son diferentes.

DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CANTIDADES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE L EN M.

La distribución de L en M depende tanto de la concentración de L como de M; por lo tanto, la representación gráfica de las diferentes zonas de predominio de cantidad de las especies de M es en dos dimensiones. La representación más apropiada para este tipo de distribución es pM_T (que es función de la cantidad) en función de pL .

La definición de especies generalizadas para este sistema se muestra en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 |M_1| &= |M| + |ML| + |ML_2| + |ML_3| = |M| \left(1 + K_{ML}^1 |L| + K_{ML_2}^2 |L|^2 + K_{ML_3}^3 |L|^3 \right) \\
 |M_2| &= |M_2L| + |M_2L_2| + |M_2L_3| = |M|^2 \left(K_{M_2L}^{2M} |L| + K_{M_2L_2}^{2M} |L|^2 + K_{M_2L_3}^{2M} |L|^3 \right) \\
 |M_3| &= |M_3L_2| + |M_3L_3| + |M_3L_4| = |M|^3 \left(K_{M_3L_2}^{3M} |L|^2 + K_{M_3L_3}^{3M} |L|^3 + K_{M_3L_4}^{3M} |L|^4 \right)
 \end{aligned} \quad (A1.25)$$

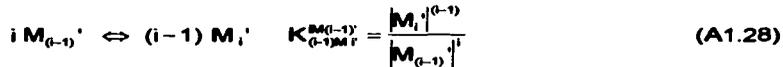
De esta forma, las fronteras de predominio de cantidades de dichas especies generalizadas, se encuentran igualando ambas fracciones:

$$\frac{i |M_i|}{|M_T|} = \frac{(i-1) |M_{(i-1)}|}{|M_T|} \quad (A1.26)$$

El valor de M_T en esta determinado principalmente por las especies que consuman mayor cantidad de M en el sistema; es decir, M_T es aproximadamente igual a la cantidad de la especie predominante. En la frontera de predominio de cantidades, M_T estará dado por:

$$|M_T| \cong i |M_i| = (i-1) |M_{(i-1)}| \quad (A1.27)$$

En el capítulo 2, se propone un mecanismo de polinucleación a partir de equilibrios de polinucleación directa del tipo:



rearrgando la constante de equilibrio de la ecuación A1.28 con la ecuación A1.27, se obtiene:

$$|M_T| \cong \frac{(i-1)}{i} K_{M_T}^{(i-1)M} \quad (A1.29)$$

de acuerdo a la ecuación A1.29, pLT está dado por:

$$p|M_T| \cong -\log \frac{(i-1)}{i} - \log K_{M_T}^{(i-1)M} \quad (A1.30)$$

en función de las especies generalizadas:

$$p|M_T| \cong -\log \frac{(i-1)}{i} - \log \frac{|M_{(i-1)}|^{(i-1)}}{|M_i|^{(i-1)}} \quad (A1.31)$$

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.25 en la ecuación A1.31 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $pM_T=f(pL)$. Estas trayectorias son las que se muestran en el diagrama de zonas de predominio de cantidades de este sistema. Debe recordarse, que en el caso de que estas trayectorias se crucen, debe considerarse la dismutación de dicho anfólito y graficar una nueva trayectoria siguiendo el mismo tratamiento mostrado en las ecuaciones anteriores igualando las fracciones de las especies generalizadas del producto de la dismutación.

El diagrama de zonas de predominio de cantidades para este sistema es el que se muestra en la figura A1.6.

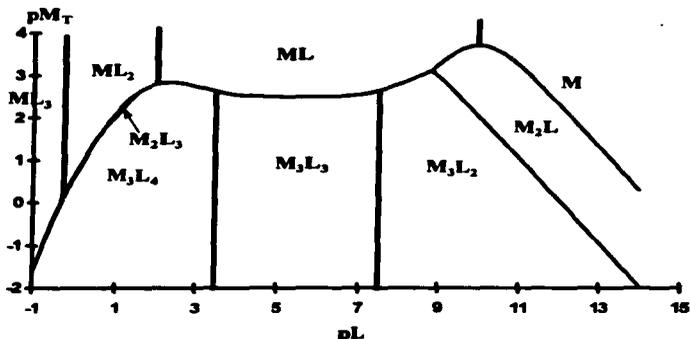


Figura A1.6. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de L en las diferentes especies de M en función de pL para el sistema M_3L_4 con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

En el diagrama de la figura A1.6, se muestra que existe una pequeña zona, donde es posible que predomine la especie M_2L_3 , aunque esta dismuta en casi todo el intervalo de concentraciones de L. Por otro lado, la especie M_2L dismuta a pL menores de 9.

DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CONCENTRACIONES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

La distribución de L en M depende tanto de la concentración de L como de M; por lo tanto, la representación gráfica de las diferentes zonas de predominio de cantidad de las especies de M es en dos dimensiones. La representación más apropiada para este tipo de distribución es $p\Sigma_M$ (que es función de las concentraciones) en función de pL .

Al igual que en el caso del diagrama de zonas de predominio de cantidades, este diagrama se construye a partir de la definición de especies generalizadas como se muestra en la ecuación A1.25

Las fronteras de predominio de concentración de dichas especies generalizadas, se encuentran igualando ambas fracciones de concentración:

$$\frac{|M_1|^j}{\Sigma_M} = \frac{|M_{(0-1)}|^j}{\Sigma_M} \quad (\text{A1.32})$$

El valor de Σ_M en el sistema esta determinado principalmente por las especies de L más concentradas en el sistema; es decir, Σ_M es aproximadamente igual a la concentración de la especie predominante. En la frontera de predominio de concentraciones, Σ_M estará dado por:

$$\Sigma_M \equiv |M_1|^j = |M_{(0-1)}|^j \quad (\text{A1.33})$$

rearrreglando las ecuaciones A1.28 y A1.33, se obtiene:

$$\Sigma_M \equiv K_{M(0-1)}^{(0-1)M^R} \quad (\text{A1.34})$$

de acuerdo a la ecuación anterior, $p\Sigma_L$ está dado por:

$$p\Sigma_M \equiv -\log K_{M(0-1)}^{(0-1)M^R} \quad (\text{A1.35})$$

en función de las especies generalizadas:

$$p\Sigma_M \equiv -\log \frac{|M_{(0-1)}|^j}{|M_1|^j} \quad (\text{A1.36})$$

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.25 en la ecuación A1.36 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $p\Sigma_M=f(pL)$. Estas trayectorias son las que se muestran en el diagrama de zonas de predominio de concentraciones para este sistema. Debe recordarse, que en el caso de que estas trayectorias se crucen, debe considerarse la dismutación de dicho anfólito y graficar una nueva trayectoria para las fracciones de las especies generalizadas del producto de la dismutación y seguir el mismo tratamiento mostrado en las ecuaciones anteriores.

El diagrama de zonas de predominio de concentraciones para este sistema es el que se muestra en la figura A1.7.

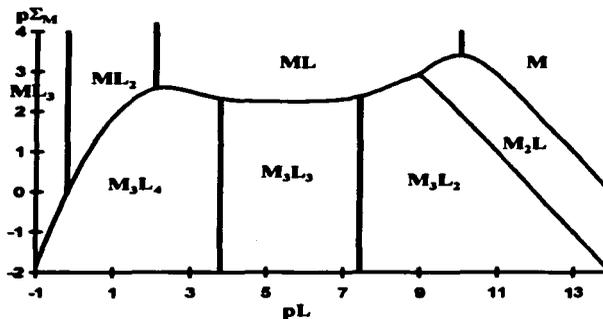


Figura A1.7. Diagrama de Zonas de Predominio de concentración para las diferentes especies de M en función de pL para el sistema M,L , con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

Se observa que en concentración M_2L dismuta a valores de pL menores de nueve, mientras que la especie M_2L_3 no puede llegar a predominar en concentración.

DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CANTIDADES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

Como se mencionó en el estudio del sistema de dos componentes sin polinucleación, la distribución de M en L depende tanto de la concentración de M como de L. La representación más apropiada para este tipo de distribución es p_{L_1} (que es función de la cantidad) en función de p_M .

La definición de especies generalizadas para el sistema definido en la ecuación 4.7 se muestra en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 |L_1| &= |L| + |ML| + |M_2L| = |L| (1 + K_{ML}^L M + K_{M_2L}^L M^2) \\
 |L_2| &= |ML_2| + |M_2L_2| + |M_3L_2| = |L|^2 (K_{ML_2}^{2L} M + K_{M_2L_2}^{2L} M^2 + K_{M_3L_2}^{2L} M^3) \\
 |L_3| &= |ML_3| + |M_2L_3| + |M_3L_3| = |L|^3 (K_{ML_3}^{3L} M + K_{M_2L_3}^{3L} M^2 + K_{M_3L_3}^{3L} M^3) \\
 |L_4| &= |ML_4| = |L|^4 K_{M_3L_4}^{4L} M^3
 \end{aligned} \tag{A1.37}$$

El mecanismo de construcción para este diagrama es el mismo que se utilizó para el diagrama de zonas de predominio de cantidades de la distribución de M en L para un sistema de dos componentes sin polinucleación.

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.37 en la ecuación A1.19 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $p_{L_1}=f(p_M)$. Estas trayectorias son las que se muestran en el diagrama de zonas de predominio de cantidades de este sistema.

El diagrama de zonas de predominio de cantidades para este sistema es el que se muestra en la figura A1.8.

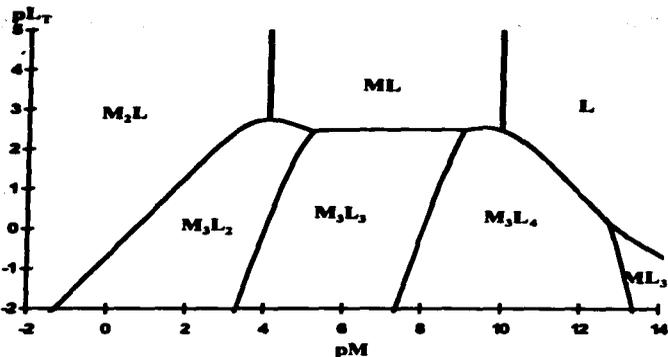


Figura A1.8. Diagrama de Zonas de Predominio de cantidades de M en las diferentes especies de L en función de pM para el sistema ML_4 con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

En el diagrama se observa que la especie ML_3 dismuta a pM menores de 13. A diferencia de los diagramas correspondientes a las distribuciones de L en M, la especie ML_2 no puede predominar en esta distribución.

DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO DE CONCENTRACIONES PARA LA DISTRIBUCIÓN DE M EN L.

La representación más apropiada para este tipo de distribución es $p\Sigma_T$ (que es función de las concentraciones) en función de pM .

Al igual que en el caso del diagrama de zonas de predominio de cantidades, este diagrama se construye a partir de la definición de especies generalizadas como se muestra en la ecuación A1.37.

Sustituyendo las especies generalizadas de la ecuación A1.37 en la ecuación A1.19 para los diferentes equilibrios de polinucleación directa que se pueden proponer en este sistema, se obtendrán las trayectorias $p\Sigma_L=f(pM)$.

El diagrama de zonas de predominio de concentraciones para este sistema es el que se muestra en la figura A1.9.

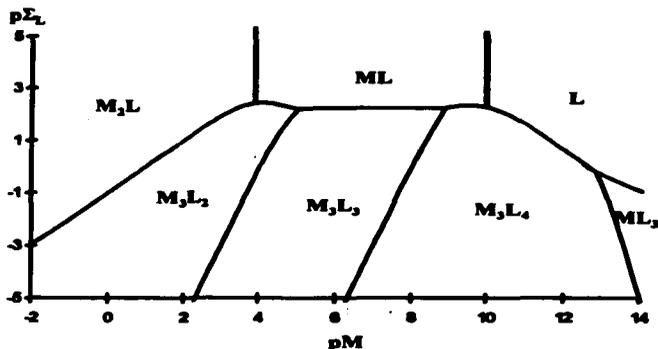


Figura A1.9. Diagrama de Zonas de Predominio de concentraciones de las diferentes especies de L en función de pM para el sistema M,L, con polinucleación definido en la ecuación 4.7.

El diagrama presenta el mismo comportamiento que la distribución de cantidades, sin embargo, los límites de predominio no son equivalentes.

HOJAS DE CÁLCULO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES PARA SISTEMAS DE DOS COMPONENTES CON POLINUCLEACIÓN.

La construcción de los Diagramas de Distribución de Especies, se realizó en hojas de cálculo del programa Microsoft Excel para Windows.

Debido a la gran cantidad de información que se maneja al estudiar todas las posibles distribuciones que se presentan en un sistema de dos componentes que pueden presentar polinucleación, la información se encuentra contenida en seis diferentes hojas, una por cada distribución.

A continuación, se desglosa la información contenida en cada una de las celdas que conforman dichas hojas.

La definición del sistema se encuentra contenida de la celda A1 a la celda J13.

Diagramas de distribución de especies para el sistema ML ₂									
No. de especie	i	j	Especie						
1	1.00E+00	0	0	M1					
2	1.00E+00	0	1	L					
3	1E+10	1	1	M1					
4	1E+12	1	2	M1,2	i =	constante			
5	1.00E+12	1	3	M1,3	F =	concentración			0.01
6	1.00E+14	2	1	M2,1					
7	1E+22	2	2	M2,2					
8	1E+26	2	3	M2,3					
9	1.00E+27	3	2	M3,2					
10	3.16E+34	3	3	M3,3					
11	1.00E+38	3	4	M3,4					

Tabla A2.1. Celdas de la hoja de cálculo que contienen la definición de un sistema ML₂.

En la tabla A2.2 se presenta la información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la parte correspondiente a la definición del sistema.

CELDA.	CONTENIDO.
A1	Nombre de la distribución
A3-A13	No. de especie.
B3-B13	K _g de formación global.
C3-C13	Coefficiente estequiométrico i
D3-D13	Coefficiente estequiométrico j
E3-E13	Nombre de la especie.
J6	Concentración de M _T

Tabla A2.2. Información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la zona correspondiente a la definición de un sistema ML₂.

La hoja de cálculo puede calcular las fracciones de 11 especies diferentes. En la celda J6 se proporciona el valor de la restricción impuesta al sistema, en estas hojas, se impone un valor constante a la concentración de M_T.

Los parámetros de la distribución se presentan de la celda A20 a la celda O180.

L	pL	M	pM	Ltotal	pLtotal	Sigma M	pSigma M
1.00E-14	14	9.81E-03	2.0055	9.73E-05	4.0117	9.90E-03	2.0042
1.20E-14	13.9	9.79E-03	2.0106	1.21E-04	3.8157	9.85E-03	2.0053
1.50E-14	13.8	9.70E-03	2.0132	1.51E-04	3.6207	9.85E-03	2.0065
2.00E-14	13.7	9.63E-03	2.0165	1.88E-04	3.7289	9.81E-03	2.0061
2.51E-14	13.6	9.54E-03	2.0205	2.32E-04	3.6344	9.77E-03	2.0101
3.16E-14	13.5	9.43E-03	2.0254	2.86E-04	3.5437	9.72E-03	2.0125
3.88E-14	13.4	9.30E-03	2.0314	3.51E-04	3.4549	9.65E-03	2.0153
5.01E-14	13.3	9.15E-03	2.0380	4.28E-04	3.3685	9.58E-03	2.0188
6.31E-14	13.2	8.97E-03	2.0472	5.19E-04	3.2847	9.49E-03	2.0229
7.84E-14	13.1	8.79E-03	2.0574	6.25E-04	3.2040	9.38E-03	2.0277
1.00E-13	13	8.52E-03	2.0695	7.47E-04	3.1267	9.26E-03	2.0333
1.26E-13	12.9	8.25E-03	2.0836	8.85E-04	3.0531	9.13E-03	2.0397
1.58E-13	12.8	7.95E-03	2.0998	1.04E-03	2.9834	8.97E-03	2.0470
2.00E-13	12.7	7.62E-03	2.1182	1.21E-03	2.9179	8.81E-03	2.0552

Sigma L	pSigma L	Qtot	pQtot	Sigma total (M)	Sigma total (L)	pSigma total
9.72E-05	4.0122	1.01E-02	1.9958	9.90E-03	9.90E-03	2.00E+00
1.21E-04	3.9163	1.01E-02	1.9948	9.88E-03	9.88E-03	2.01E+00
1.51E-04	3.8214	1.02E-02	1.9935	9.85E-03	9.85E-03	2.01E+00
1.87E-04	3.7277	1.02E-02	1.9919	9.81E-03	9.81E-03	2.01E+00
2.31E-04	3.6354	1.02E-02	1.9900	9.77E-03	9.77E-03	2.01E+00
2.85E-04	3.5449	1.03E-02	1.9878	9.72E-03	9.72E-03	2.01E+00
3.50E-04	3.4565	1.04E-02	1.9850	9.65E-03	9.65E-03	2.02E+00
4.26E-04	3.3704	1.04E-02	1.9818	9.58E-03	9.58E-03	2.02E+00
5.18E-04	3.2871	1.05E-02	1.9780	9.49E-03	9.49E-03	2.02E+00
6.21E-04	3.2070	1.06E-02	1.9737	9.38E-03	9.38E-03	2.03E+00
7.41E-04	3.1303	1.07E-02	1.9687	9.26E-03	9.26E-03	2.03E+00
8.76E-04	3.0575	1.09E-02	1.9632	9.13E-03	9.13E-03	2.04E+00
1.03E-03	2.9857	1.10E-02	1.9571	8.97E-03	8.97E-03	2.05E+00
1.19E-03	2.9243	1.12E-02	1.9505	8.81E-03	8.81E-03	2.06E+00

Tabla A2.3. Tabla de celdas de la hoja de cálculo que contienen la definición de los parámetros para un sistema M_L con polinucleación.

En la tabla A2.4 se presenta la información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la parte correspondiente a la determinación de parámetros de las distribuciones.

CELDA.	CONTENIDO.	CELDA.	CONTENIDO.
A20-A180	concentración de L	I20-I180	Σ_M
B20-B180	pL	J20-J180	p Σ_M
C20-C180	concentración de M	K20-K180	Q _T
D20-D180	pM	L20-L180	pQ _T
E20-E180	concentración de L _T	M20-M180	Σ_T
F20-F180	pL _T	N20-N180	Σ_T
G20-G180	Σ_M	O20-O180	p Σ_T
H20-H180	p Σ_M		

Tabla A2.4. Información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la zona correspondiente a la definición de los parámetros de las distribuciones de un sistema M_L.

El valor de pL va de 14 a -2 con incrementos de 0.1 unidades. A partir de este valor y el de M_T definido anteriormente, se calculan los demás parámetros de

las distribuciones. El cálculo de $p\Sigma_T$ se considera en dos celdas calculado a partir de diferentes distribuciones, utilizando las ecuaciones definidas en este trabajo. Con el fin de corroborar la convergencia en Σ_T , este parámetro se calcula utilizando las fracciones de la distribución de L en M y viceversa.

Las fracciones para cada una de las especies, se presentan de la celda P20 a la Z180 como se muestra en la tabla A2.5. Debe recordarse, que existen seis hojas de cálculo diferentes, y es precisamente en estas celdas donde se presentan las diferencias, ya que la definición de fracciones es diferente para cada distribución.

GF10	GF01	GF11	GF12	GF13	GF21	GF22	GF23	GF32	GF33	GF34	SUMA
0.990181	1.01E-12	9.9E-05	9.9E-17	1.57E-30	0.00971	9.71E-09	9.71E-20	9.52E-09	3.01E-12	9.52E-23	1
0.997729	1.27E-12	0.000124	1.57E-19	3.12E-30	0.012135	1.53E-08	1.92E-19	1.49E-05	9.93E-12	2.36E-22	1
0.994993	1.61E-12	0.000159	2.47E-19	6.21E-30	0.015137	2.4E-08	3.6E-19	2.33E-05	1.17E-11	9.89E-22	1
0.990928	2.03E-12	0.000190	3.91E-19	1.23E-29	0.018842	3.76E-08	7.5E-19	3.62E-05	2.28E-11	1.44E-21	1
0.976306	2.57E-12	0.000245	6.19E-19	2.46E-29	0.023393	5.89E-08	1.48E-18	5.61E-05	4.45E-11	3.54E-21	1
0.970659	3.25E-12	0.000307	9.71E-18	4.98E-29	0.028951	9.16E-08	2.9E-18	6.93E-05	6.63E-11	6.63E-21	1
0.963789	4.12E-12	0.000384	1.53E-15	9.64E-29	0.035696	1.42E-07	5.95E-18	0.000132	1.06E-10	2.1E-20	1
0.9555	5.23E-12	0.000479	2.4E-15	1.91E-28	0.04382	2.2E-07	1.1E-17	0.000201	3.18E-10	5.05E-20	1
0.945581	6.85E-12	0.000697	3.76E-15	3.78E-28	0.053519	3.36E-07	2.13E-17	0.000303	6.04E-10	1.21E-19	1
0.93392	8.47E-12	0.000742	5.89E-15	7.42E-28	0.064985	5.16E-07	4.1E-17	0.000452	1.14E-09	2.85E-19	1
0.920019	1.08E-11	0.000682	9.2E-15	1.46E-27	0.078393	7.84E-07	7.84E-17	0.000558	2.11E-09	6.99E-19	1
0.904001	1.36E-11	0.001139	1.43E-14	2.89E-27	0.093884	1.18E-06	1.49E-16	0.000975	3.89E-09	1.55E-18	1
0.885636	1.77E-11	0.001404	2.22E-14	5.59E-27	0.111553	1.77E-06	2.8E-16	0.001405	7.04E-09	3.53E-18	1
0.86484	2.27E-11	0.001725	3.44E-14	1.09E-26	0.131435	2.82E-06	5.23E-16	0.001997	1.29E-08	7.95E-18	1

Tabla A2.5. Tabla de celdas de la hoja de cálculo que contienen la definición de las fracciones para una de las seis diferentes distribuciones que existen en un sistema M_L con polinucleación.

Las seis hojas de cálculo presentan la distribución de fracciones como se muestra en la tabla A2.6.

CELDA	CONTENIDO.
P20-P180	Fracción de la especie definida en la celda E3.
Q20-Q180	Fracción de la especie definida en la celda E4.
R20-R180	Fracción de la especie definida en la celda E5.
S20-S180	Fracción de la especie definida en la celda E6.
T20-T180	Fracción de la especie definida en la celda E7.
U20-U180	Fracción de la especie definida en la celda E8.
V20-V180	Fracción de la especie definida en la celda E9.
W20-W180	Fracción de la especie definida en la celda E10.
X20-X180	Fracción de la especie definida en la celda E11.
Y20-Y180	Fracción de la especie definida en la celda E12.
Z20-Z180	Fracción de la especie definida en la celda E13.
AA20-AA180	Suma de fracciones.

Tabla A2.6. Información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la zona correspondiente a la definición fracciones para cada una de las distribuciones de un sistema M_L .

La ecuación correspondiente cada fracción para cada una de las seis diferentes distribuciones se alimenta de acuerdo a las ecuaciones definidas en el capítulo 3.

En la columna AA de la hoja, se comprueba que la suma de fracciones sea igual a uno.

Finalmente, se presentan los diferentes parámetros estadísticos estudiados.

m10 OF	m01 OF	m11 OF	s11 OF	m11 OF	s11 OF	m20 OF	s20 OF	m02 OF	s02 OF
1.009729	0.009828	0.019576	0.139918	0.008653	0.098248	0.009664	0.098253	0.009751	0.098745
1.012164	0.012289	0.024483	0.15647	0.012045	0.109748	0.012048	0.109755	0.012168	0.110307
1.018184	0.01834	0.03057	0.174844	0.014899	0.122464	0.015	0.122474	0.016161	0.12309
1.019915	0.019111	0.038098	0.195188	0.018626	0.136476	0.018628	0.136489	0.018818	0.137178
1.023906	0.02376	0.047387	0.21764	0.023059	0.151851	0.023065	0.15187	0.023289	0.152838
1.029124	0.029431	0.059727	0.242337	0.028439	0.16864	0.028448	0.168666	0.028737	0.169521
1.035961	0.036344	0.07257	0.269387	0.034918	0.186864	0.034932	0.186901	0.035288	0.187852
1.044232	0.044701	0.089325	0.298873	0.042647	0.206512	0.042688	0.206583	0.043106	0.207618
1.054125	0.054722	0.109463	0.330803	0.051789	0.227529	0.051801	0.227699	0.052334	0.228766
1.06589	0.066832	0.133428	0.365277	0.062406	0.249809	0.062453	0.249806	0.063098	0.251193
1.07973	0.080651	0.161717	0.402141	0.074638	0.273196	0.074709	0.273329	0.075484	0.274743
1.095836	0.098975	0.194762	0.441318	0.088493	0.297478	0.088601	0.297659	0.089523	0.299204
1.114365	0.116771	0.232948	0.482647	0.103937	0.322393	0.104096	0.322639	0.106182	0.324317
1.135432	0.137161	0.276591	0.525919	0.120854	0.347641	0.121085	0.347973	0.122348	0.349783

Tabla A2.7. Celdas de la hoja de cálculo que contienen la definición de los diferentes parámetros estadísticos para las distribuciones que existen en un sistema M_L con polinucleación.

La información contenida en cada una de las celdas en la zona correspondiente a los parámetros estadísticos se alimenta de acuerdo a las ecuaciones definidas en el capítulo 3. En la tabla A2.8 se presenta la información contenida en estas celdas.

CELIDAS	CONTENIDO
AB20-AB180	m ₁₀
AC20-AC180	m ₀₁
AD20-AD180	m ₁₁
AE20-AE180	S ₁₁
AF20-AF180	m ₁₁ [*]
AG20-AG180	S ₁₁ [*]
AH20-AH180	m ₂₀
AI20-AI180	S ₂₀
AJ20-AJ180	m ₀₂ [*]
AK20-AK180	S ₀₂ [*]

Tabla A2.8. Información contenida en cada una de las celdas de la hoja de cálculo en la zona correspondiente a la definición fracciones para cada una de las distribuciones de un sistema M_L.

La nomenclatura utilizada en las hojas de cálculo para la definición de estos parámetros es la reportada por Kreyszig ^(Kreyszig), para mayores detalles, pasar a la página 50.

Solo se presenta en este apéndice, la construcción de las hojas de cálculo correspondiente al sistema de dos componentes con polinucleación, ya que la información de sistemas de dos componentes sin polinucleación queda incluida también en estas hojas.