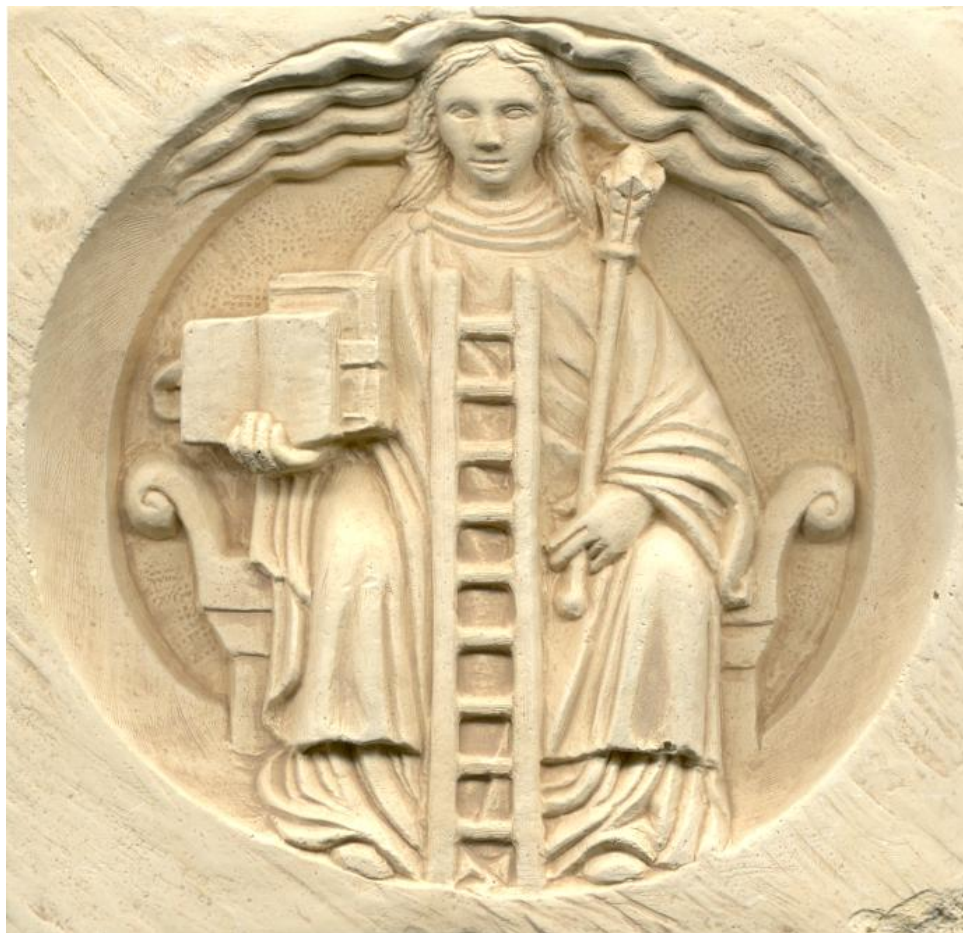


QUÍMICA ANALÍTICA

EXPRESIÓN GRÁFICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Reacciones en Disolución y en las Interfases en Condiciones de Amortiguamiento Simple



Alejandro Baeza
2010

Portada: Grabado que representa a la *Alquimia* en el pilar central del portal principal de la catedral de *Notre Dame* de París.

Primera edición, 2006
Corregido y aumentado 2010.
QUÍMICA ANALÍTICA.
Expresión gráfica de las reacciones químicas.

D.R. © Alejandro Baeza, 2006
Laboratorio de Electroquímica Microanalítica
Edificio "A" 3er piso. Facultad de Química.
Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán
04510, México, D.F.
baeza@servidor.unam.mx

ISBN 968-7623-25-X

Derechos reservados conforme a la ley.
Ninguna parte de este documento puede ser reproducido por cualquier medio, sin el consentimiento por escrito del titular de los derechos.

Impreso y hecho en México / Printed and made in Mexico

*A Adrián de Santiago Zárate
con profunda gratitud y amor*

“En ciencia como en la vida, los frutos vienen después del amor”

Santiago Ramón y Cajal.

Presentación

Esta obra pretende ser un apoyo a los cursos de Química Analítica I y II que comprenden básicamente el manejo de las reacciones químicas que establecen equilibrios químicos en disolución acuosa diluida en condiciones de amortiguamiento simple.

Los equilibrios químicos se estudian en condiciones forzadas o impuestas. El equilibrio se desplaza por efecto de un ión común o de un solo equilibrio químico asociado al nivel de acidez del agua. Tales equilibrios químicos son fundamentales en el estudio de las operaciones analíticas que comprenden el Análisis Químico y que anteceden al Análisis Fisicoquímico o Instrumental.

El estudio presentado en esta obra toma los elementos mínimos de los modelos de partícula intercambiada entre pares conjugados, las escalas de reactividad de “p” de partícula, los coeficientes $\alpha_{i(L)}$ de complejación o especiación, los **Diagramas Unidimensionales de Zonas de Predominio, DUZP**, para los equilibrios químicos en medio homogéneo (ácido-base, redox y complejos) y los **Diagramas Unidimensionales de Predominio de Estado, DUPE**, para los equilibrios químicos interfaciales (solubilidad-precipitación, distribución líquido-líquido y de intercambio iónico).

Se propone la representación gráfica del equilibrio químico no solo como una forma matemática alternativa al cálculo de la concentración molar efectiva de las especies sino como una herramienta sistemática para introducirse al estudio de las reacciones químicas con aplicación analítica. De esta manera se aplican, en armonía con los **diagramas logarítmicos de concentración molar efectiva**, conceptos tales como: *fuerza relativa de pares conjugados, predominio de especies, tablas de variación de especies, balances de materia y de electroneutralidad, aproximaciones lineales al cálculo, curvas de monitoreo de pH, pe, pL, fracción molar relativa Φ_i y parámetro adimensional de operación analítica, f.*

Se ejemplifica tanto con sistemas hipotéticos generales como con aquellos de naturaleza inorgánica, orgánica, bioquímica, etc. Se incluya ahora un capítulo comparando las estrategias de cálculo del pH formales y simplificadas algebraicas para compararlas con el cálculo gráfico.

El estudio propuesto sienta las bases para estudios posteriores del *Equilibrio Químico en Condiciones de Amortiguamiento Múltiple* tanto en medio acuoso como en medios diferentes al agua y sus aplicaciones en las valoraciones titulométricas y gravimétricas, en análisis instrumentales y así como en las separaciones al equilibrio en una etapa o en multietapas.

Agradezco profundamente a los profesores **Philippe Hapiot** y **Corinne Lagrost** las facilidades brindadas en el grupo de *Matière Condensée et Systèmes Electroactifs* de la *Universidad de Rennes 1, Francia*, para la escritura de esta obra dentro de las actividades de estancia sabática del otoño de 2005 a la primavera de 2006.

Alejandro Baeza

Índice

<i>Introducción</i>	6
<i>Abreviaturas</i>	7
<hr/>	
1/ Diagramas logarítmicos de concentraciones.	
Caso $nA = B_n$.	8
2/ Caso general: $ML_j = ML_i + (j-i)L$	21
3/ Reacciones ácido-base.	
a) Mono-sistemas nivelados del tipo: $H_nX \rightarrow nH^+ + X^{-n}$ y $M(OH)_z \rightarrow M^{z+} + zOH^-$.	36
b) Mono-sistemas no-nivelados del tipo: H_nA/A^{-n} y las bases del tipo B/BH_n^{n+} .	40
c) Poli-sistemas: $H_nA/H_{n-1}A^{-1}/H_kA^{k-n}, H_jA^{j-n}, H_iA^{i-n}, \dots, H_2A^{2-n}, HA^{1-n}, /A^{-n}$.	47
d) Caso de los no-solvo-ácidos metálicos: $M^{z+}/M(OH)_n^{z-n}$ no nivelados	57
e) Caso del par $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.	64
4/ Reacciones redox.	
a) Pares del tipo: $Ox^z + ne^- = Red^{z-n}$.	69
b) Pares del tipo $M^o = M^{z+} + ze^-$.	74
c) Poli-sistemas: $Ox^z/A_i^{z-i}, A_j^{z-j}, \dots, A_{(n-1)}^{(z-n+1)}/Red^{z-n}$.	78
d) Caso del Cu y del Fe.	87
e) Caso del $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}/Cr^0$ en medio ácido molar.	100
f) Caso del yodo en medio yodurado y en medio ácido molar: $IO_3^-/I_3^-/I^-$.	105
g) Caso de la oxidación de la cisteína/cistina: $2HCSH/HCSSCH$.	111
5/ Diagramas de pares donador/receptor del tipo $ML_j = ML_i + (j-i)L$ para $L \neq H^+, e^-$.	
a) Caso de los complejos metálicos de coordinación.	117
b) Caso de las biomoléculas.	141

6/	Trazo rápido de los diagramas logarítmicos de concentraciones.	
	a) ácido-base	151
	b) redox	167
7/	Diagramas de la función distributiva o fracción molar relativa Φ_i .	
	a) Funciones Φ_{ML_j} y Φ_{ML_i} para el esquema general: $ML_j = ML_i + (j-i)L$ para $L = H^+, e^-, X$.	175
	$\Phi_{ML_i} = (\alpha_{ML_i(L)})^{-1}$ $\Phi_{ML_j} = (\alpha_{ML_j(L)})^{-1}$ $\Phi_{ML_i} = \Phi_M \beta_i [L]^i$	
	b) Gráficas $\Phi_i = f(pL)$.	178
8/	Diagramas logarítmicos acoplados con diagramas de abundancia relativa de especies: $\log \Phi_i = pL = f(\Phi_i)$.	201
9/	Diagramas logarítmicos acoplados con curvas de monitoreo en operaciones analíticas: $\log [i] = pL = f(f)$.	210
10/	Titulación teórica de HA. Estrategias de cálculo <i>algebraicas</i> y <i>gráfica</i> .	273
11/	Diagramas para los equilibrios químicos en las interfases:	
	a) Equilibrios químicos entre fase condensada-solución.	281
	b) Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles.	295
	c) Equilibrios de intercambio iónico.	327
12/	Bibliografía.	336

Introducción

Las teorías contenidas en el estudio termodinámico de las disoluciones permite la posibilidad de poder efectuar cálculos predictivos de las concentraciones efectivas de las especies disueltas durante un proceso químico y por tanto la posibilidad de diseñar operaciones analíticas o sintéticas diversas. En particular la Ley de Acción de Masas proporciona expresiones de constantes de equilibrio termodinámicas y aparentes que nos permiten algebraicamente efectuar los cálculos exactos de las concentraciones en el transcurso de las reacciones en una operación analítica y por tanto tomar decisiones sobre la factibilidad experimental de una medición, monitoreo o caracterización de un analito.

Para sistemas relativamente sencillos, como las soluciones monocomponentes, la combinación de las expresiones de constante de equilibrio, balances de masa y balances de electroneutralidad, lleva a la necesidad de resolver polinomios de por lo menos segundo grado para conocer la concentración molar efectiva de una especie al equilibrio, por ejemplo $[H^+]$, y por ende el pH para conocer el nivel de acidez de una disolución.

Es posible efectuar aproximaciones al cálculo basadas en hipótesis químicas despreciando concentraciones muy pequeñas en los balances de masa o de electroneutralidad dependiendo del grado de desplazamiento del equilibrio y por tanto disminuir el grado del polinomio a resolver. De esta manera se pueden hacer cálculos con una aproximación al valor exacto lo suficientemente válida como para tomar una decisión rápida sobre la factibilidad de una operación analítica dada. Sin embargo para sistemas multicomponentes, de polisistemas o que involucran equilibrios en las interfases, las aproximaciones al cálculo no son viables toda vez que se llega a valores numéricos que se alejan demasiado del valor real ya que no es posible plantear hipótesis químicas sustentables en el grado de desplazamiento de los equilibrios toda vez que éstos pueden ocurrir de manera simultánea y que sendas constantes de equilibrios pueden tener valores muy cercanos entre sí.

Las expresiones logarítmicas de las funciones algebraicas polinomiales mencionadas se comportan linealmente en amplios intervalos por lo que su representación gráfica se facilita y permite efectuar cálculos de concentraciones molares efectivas no solo de una especie sino de todas las especies involucradas en el equilibrio químico sin aproximación alguna. De hecho en áreas especializadas de la termodinámica de disoluciones las aproximaciones gráficas son la única estrategia de cálculo viable dada la complejidad de los sistemas como los que se estudian en la Química Marina, en la Química de Suelos, en la Química Fisiológica, en la Química Ambiental, etc.

Durante toda la obra se da por hecho que las condiciones de temperatura, presión y fuerza iónica son controladas. En la totalidad de los casos se usan **constantes aparentes** reportadas en la literatura.

Las unidades de las constantes de equilibrio aparentes utilizadas, $(M)^{\nu_j-\nu_i}$, se omiten por simplicidad de tratamiento.

Abreviaturas y símbolos

n_i	cantidad de mol de la i -ésima especie
n_o	cantidad de mol total inicial de una especie
V_o	volumen inicial de solución de analito [L]
V_{acu}	volumen de fase acuosa [L]
V_{org}	volumen de fase orgánica [L]
m	masa [g]
C_o	concentración molar total [mol/L]
$[i]$	concentración molar efectiva de la i -ésima especie
M	molaridad (mol/L)
F_i	formalidad del i -ésimo compuesto según su fórmula [mol/L]
a_i	actividad de la i -ésima especie
S	solubilidad [mol/L]
S_o	solubilidad molecular o intrínseca [mol/L]
C_I	capacidad científica de una resina intercambiadora de iones [mol/g]
x_i	fracción molar absoluta del i -ésimo componente
Φ_i	fracción molar relativa del i -ésimo componente
f	parámetro adimensional de operación analítica.
K_{eq}	constante aparente de un equilibrio químico $[(M)^{v_j \cdot v_i}]$
K_{d_i}	i -ésima constante aparente de disociación sucesiva
K_{a_i}	i -ésima constante aparente de acidez de una especie H_iA
K_{b_i}	i -ésima constante aparente de basicidad
K_w	constante aparente de autóprotonación del agua
K_{dism}	constante aparente de dismutación de un anfolito
K_s	constante aparente de solubilidad iónica
K_D	constante aparente de distribución líquido-líquido
K_I	constante aparente de intercambio iónico
K_A	constante global de acidez –extracción <i>v.gr.</i> $(HA)_{org}/A^-$ o $HB^+/(B)_{org}$
pL	cologaritmo de la concentración referida a $C_{ref} = 1$ mol/L, $([L]/C_{ref})$, de la partícula $L = H^+, e^-, M^{+z}, X^{-z}, (V_o/V_a), (V_o/m)$, etc.
pK	cologaritmo de la K_{eq}
$\log \beta_n$	logaritmo de la constante acumulativa o global de formación
$\alpha_{i(L)}$	coeficiente de complejación o especiación de la i -ésima especie con respecto a la partícula L .
$pH_{1/2}$	pH al 50% por ciento de avance de un proceso en una operación analítica.
α	fracción disociada de un ácido en equilibrio libre
β	fracción hidrolizada de una base en equilibrio libre
γ	fracción dismutada de un anfolito en equilibrio libre
v_i	coeficiente estequiométrico de reacción química
HX	ácido nivelado o totalmente disociado en agua
HA/A^-	par ácido-base (ácido neutro/base iónica)
HB^+/B	par ácido-base (ácido iónico/base neutra)
$H_2A^+/HA/A^-$	pares ácido base (anfolito neutro)
M^{z+}	catión de carga z
DUZP	<i>Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio</i>
DUPE	<i>Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado</i>

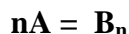
1/ Diagramas logarítmicos de concentraciones.

Caso $nA = B_n$.

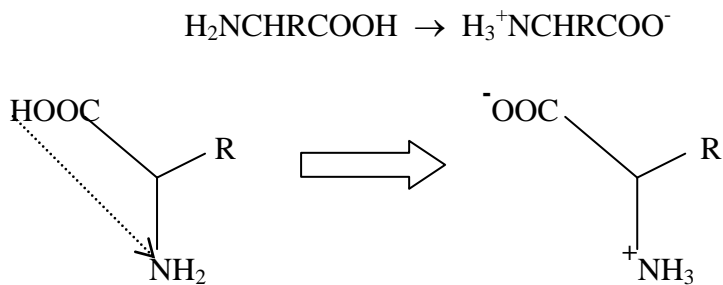
Las concentraciones molares efectivas de una especie química sola o en función de otras dentro de un equilibrio químico pueden ser expresadas algebraicamente y de manera gráfica de senda función.

En general esto se logra por medio de los balances de masa respectivos y de las expresiones de las constantes de equilibrio correspondientes para encontrar una ecuación que relacione la concentración molar efectiva de la especie en función de otra. Ya que las variaciones de concentración presentan variaciones muy grandes en ordenes de magnitud exponenciales es conveniente linearizarlas por medio de la aplicación de la función logaritmo natural o vulgar de las funciones.

El caso más sencillo de equilibrio puede ser representado en general por la ecuación química siguiente:



Un ejemplo real de este tipo de reacciones, para $n = 1$, lo representa la auto-protonación de los aminoácidos del tipo $H_2NRCOOH$ los cuales al disolverlos en agua llevan a cabo una protonación interna de la amina por el ácido carboxílico presente en la misma molécula generando una especie disuelta polarizada y de carga neta cero:



Estas mismas especies químicas pueden ilustrar el caso real para $n = 2$, toda vez que en ciertas condiciones de reacción dos moléculas del tipo $B = HA^\pm$ pueden asociarse en forma de pares iónicos vía puentes de hidrógeno:

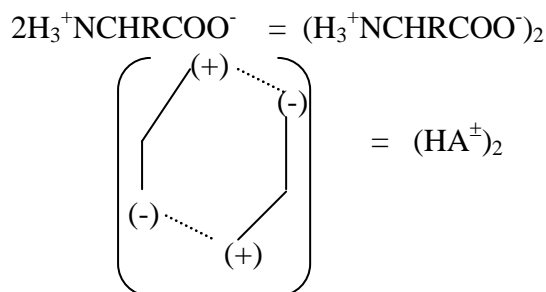
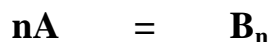


Diagrama logarítmico.

Para encontrar la variación logarítmica de la concentración molar efectiva de A y de B es necesario partir de la expresión del balance de masa y de la K_{eq} aparente:

Para la reacción:



$$\begin{array}{l} \text{inicio} \quad C_o \\ \text{equil.} \quad C_o(1-f) \quad (1/n)fC_o \end{array}$$

donde f representa la fracción formada de B: $f = \frac{n[B_n]}{C_o}$.

La constante de equilibrio respectiva es:

$$K_d = \frac{[B_n]}{[A]^n}$$

El balance de masa para una solución que parte de una formalidad $F_A = C_o$ es:

$$C_o = [A] + n[B_n] = (C_o(1-f)) + n(fC_o/n) = C_o$$

De la expresión de la K_{eq} se obtiene la concentración de B y se sustituye en el balance de masa:

$$C_o = [A] + n(K_d[A]^n)$$

La concentración molar efectiva de A requiere la resolución de un polinomio de grado "n":

$$nK_d[A]^n + [A] - C_o = 0$$

La concentración molar efectiva de B puede calcularse por simple diferencia:
 $[B_n] = (1/n)(C_o - [A])$.

Caso particular: n = 1:

En este caso la obtención de la expresión logarítmica de concentraciones molares efectivas es inmediata para A y B ya que:

$$\log [A] = \log C_o - \log (1 + K_d) \quad \text{y} \quad \log [B] = \log C_o - \log (1 + K_d^{-1}).$$

Las concentraciones al equilibrio dependen exclusivamente del valor de K_d : Si es una constante muy grande, el equilibrio estará desplazado preferentemente hacia la derecha, la fracción formada tenderá a 1, $f \rightarrow 1$. Si la constante es muy pequeña entonces $f \rightarrow 0$. Si la K_d tiende a la unidad, $f \rightarrow 0.5$.

Estrategias de cálculo.

Para analizar las funciones encontradas es muy común recurrir a dos estrategias de estudio:

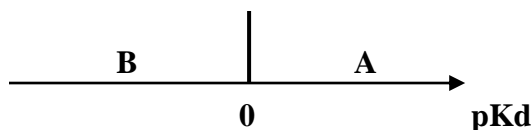
- análisis por zonas de predominio de especies
- obtención de la gráfica con hojas de cálculo electrónicas

Análisis por zonas de predominio:

Primero es necesario determinar el valor de pK_d en el cual se encuentran las mismas concentraciones de A y de B al equilibrio y en condiciones estándar, $C_i = 1 \text{ mol/L}$:

$$K_d = \frac{[B_n]}{[A]^n} = \frac{(1)}{(1)^n} = 1$$

Es decir cuando $pK_d = 0$ se tiene la misma concentración de A y B, no predomina ninguna especie. Si $pK_d < 0$ entonces la K_d es muy grande y predominará B, si por el contrario $pK_d > 0$ entonces la constante será muy pequeña y el equilibrio estará desplazado hacia los reactivos. Las conclusiones anteriores pueden expresarse mediante un **Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP**:



Si $pK_d < 0$, entonces $[B_n] \gg [A]$, por tanto se cumplen las siguientes hipótesis:

$$C_o = [A] + n[B_n] \approx n[B_n] \quad \text{y} \quad K_d = \frac{[B_n]}{[A]^n} \approx \frac{C_o/n}{[A]^n}, \text{ en términos logarítmicos:}$$

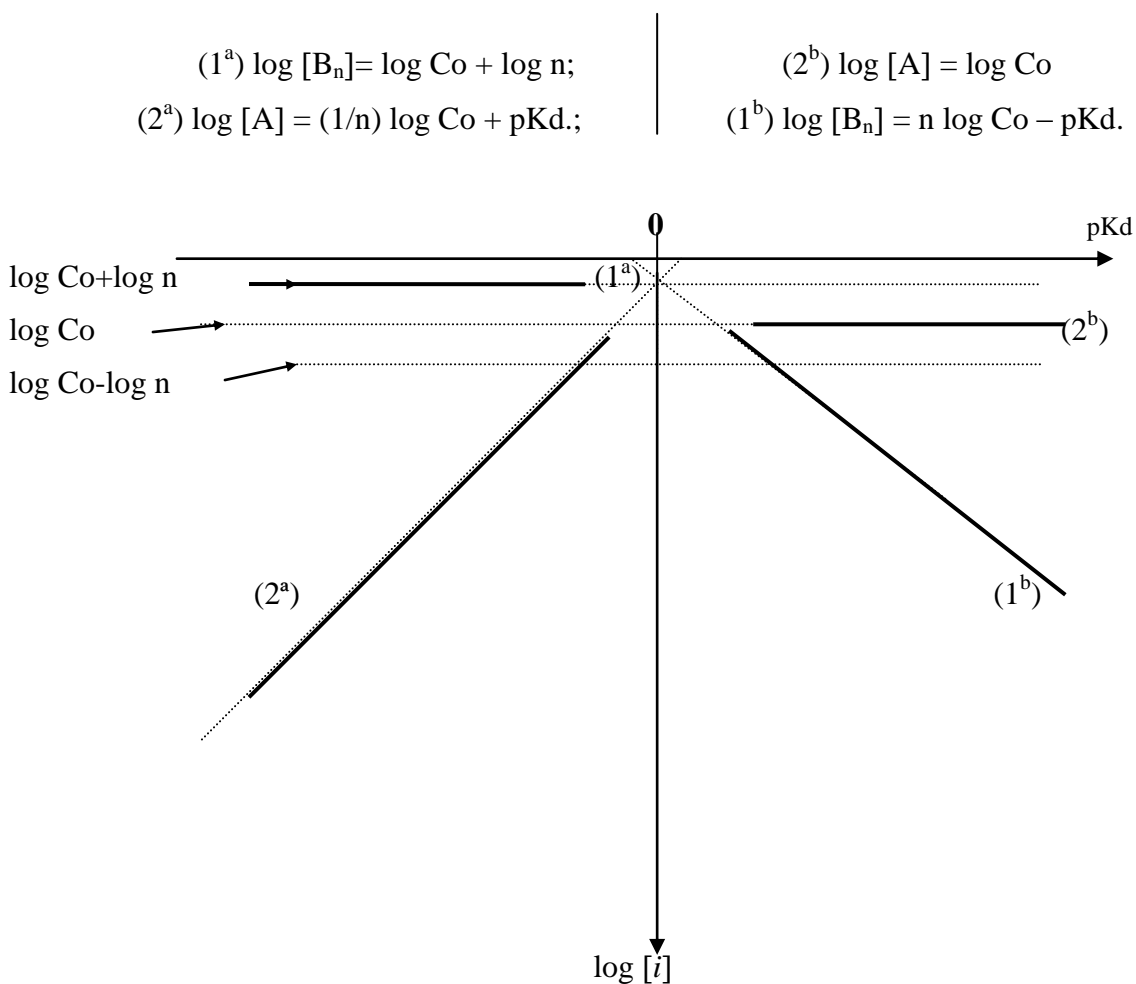
$\log [B_n] = \log C_o - \log n$ y $\log [A] = (1/n)[\log C_o + pK_d - \log n]$. Las funciones se comportan como sendas líneas rectas de pendiente cero y +1 en esta zona de dominios.

Si $pK_d > 0$, entonces $[A] \gg [B_n]$, por tanto se cumplen las siguientes aproximaciones:

$$C_o = [A] + n[B_n] \approx [A] \quad \text{y} \quad K_d = \frac{[B_n]}{[A]^n} \approx \frac{[B_n]}{C_o^n} \quad \text{y las correspondientes}$$

expresiones logarítmicas: $\log [A] = \log C_o$ y $\log [B_n] = n \log C_o - pK_d$. También Las funciones se comportan como sendas líneas rectas de pendiente cero y -1 en esta zona de predomios.

Se pueden representar dichas funciones $\log [i] = f(pK_d)$ en estos dominios de la función tomando como referencia las coordenadas $\log C_o$ y $pK_d = 0$:



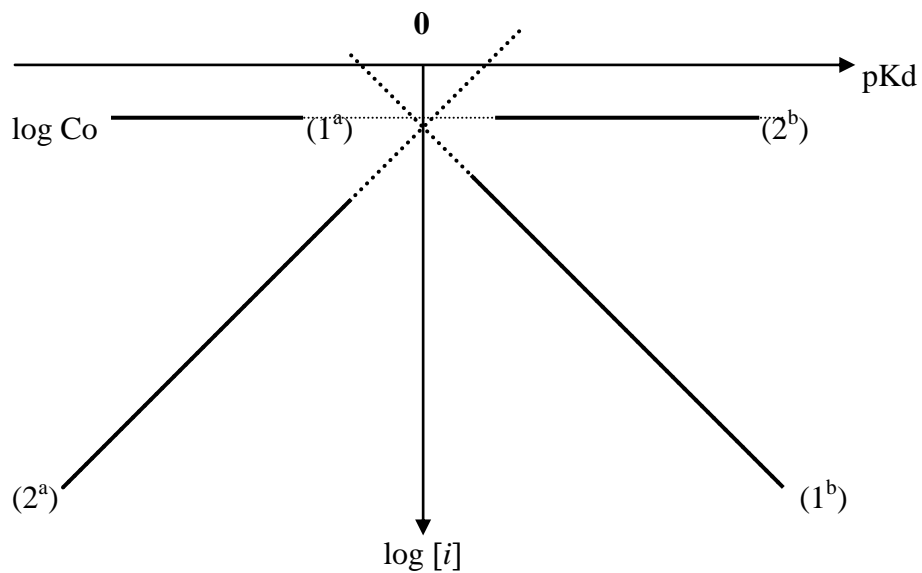
Para valores de pK_d cercanos a 0 las líneas rectas dejan de tener validez toda vez que ninguna especie es predominante y entonces se hace necesario resolver el polinomio de grado “n” para conocer $\log [A]$ y $\log [B_n]$ en esta pequeña zona aunque se hace evidente que las líneas 1^a y 1^b deben unirse así como las líneas 2^a y 2^b ya que las funciones $\log [i] = f(pK_d)$ son continuas.

Diagrama para n= 1:

Para este caso, que representa muchos de los casos reales, de estequiometría 1 a 1, el análisis por zonas de predominio da como resultado las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{l|l}
 (1^a) \log [B] = \log Co; & (2^b) \log [A] = \log Co \\
 (2^a) \log [A] = \log Co + pKd. & (1^b) \log [B] = \log Co - pKd.
 \end{array}$$

Con respecto al caso general anterior las respectivas ordenadas al origen se desplazan hacia unas coordenadas comunes: $(0, \log Co)$:



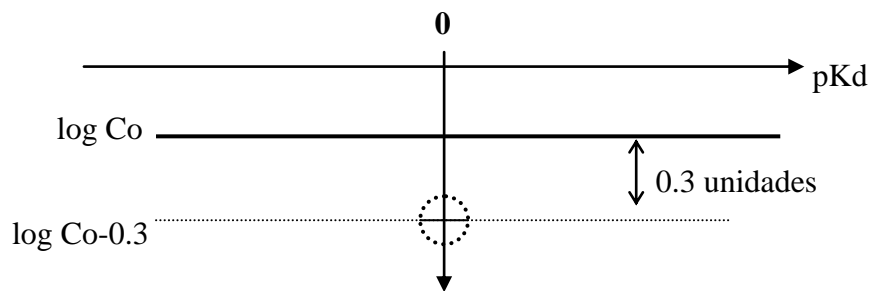
Para este caso es fácil calcular el punto de intersección entre las funciones ya que para $pKd = 0$ se cumple que:

$$[A] = [B] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [A] = \log[B] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3$$

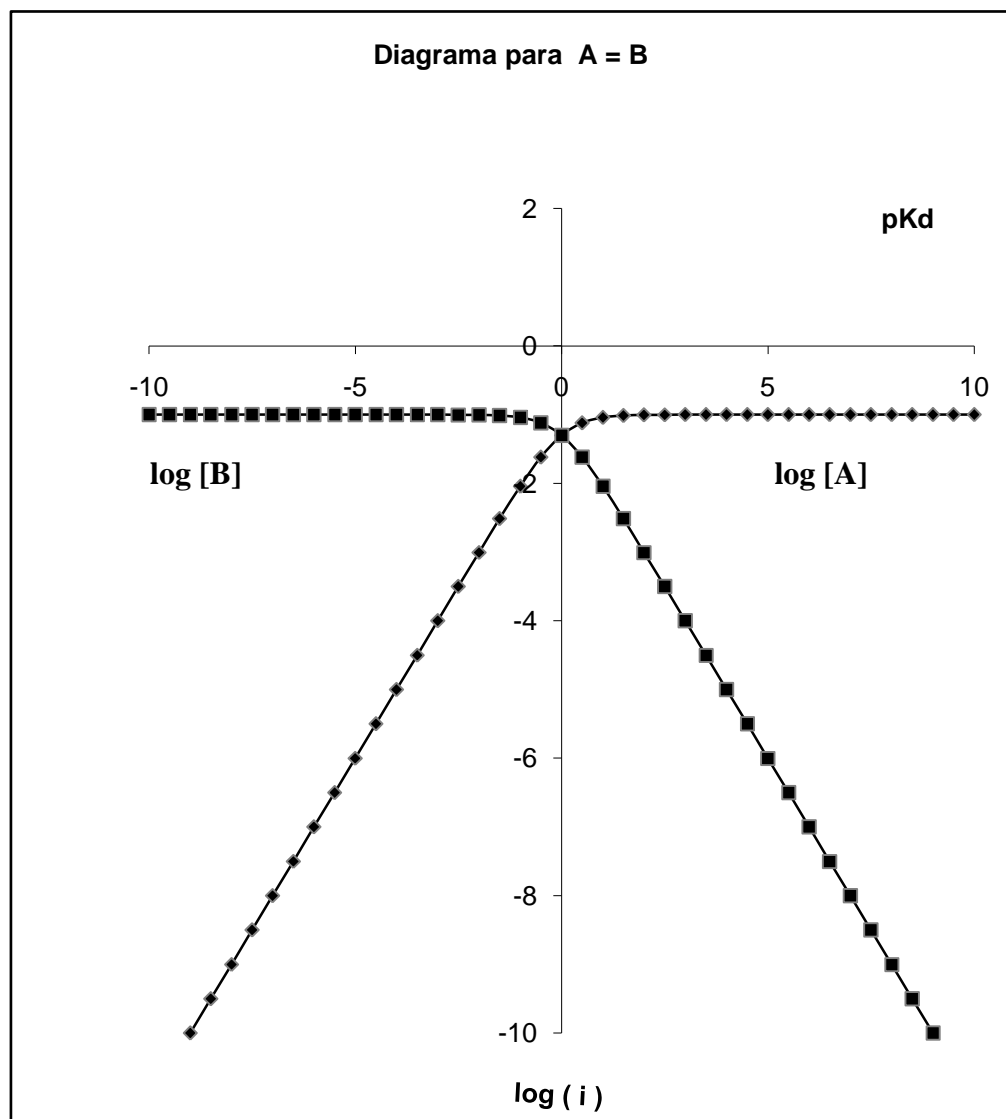
gráficamente:

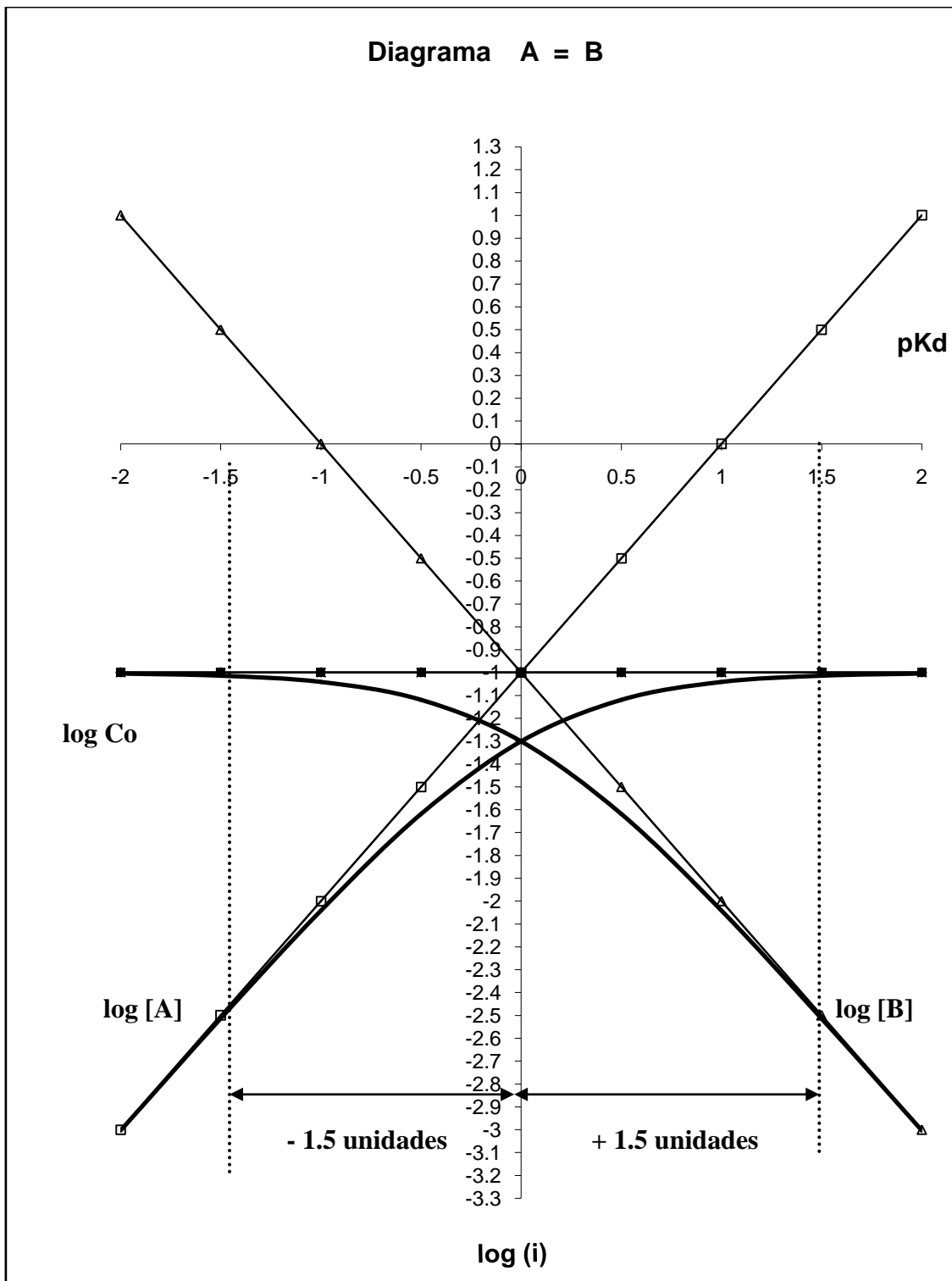


Obtención de la gráfica con hojas de cálculo

Para el caso anterior, $n = 1$, es muy fácil obtener las gráficas de las funciones continuas de $\log [i] = f(\text{pKd})$ y corroborar que se interceptan en $(0, \log Co - 0.3)$ y que en las cercanías del $\text{pKd} = 0$ las funciones no se comportan linealmente. La siguiente figura muestra las funciones obtenidas en una hoja de cálculo electrónica para $Co = 0.1M$.

La figura contigua muestra un acercamiento de los valores de $\log[i] = f(\text{pKd})$ de las ecuaciones lineales y de las funciones completas, todas obtenidas con la hoja de cálculo para analizar de cerca la zona de validez de las funciones lineales aproximadas obtenidas con respecto a la función completa (sin aproximación alguna).





Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones que son generalizables a los sistemas que se trataran mas adelante:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pK_d se alejan del valor de referencia $pK = 0$ en el cual se cumple que $[A] = [B]$, es decir en el intervalo $pK_{d_i} \ll pK_d = 0 \ll pK_{d_j}$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de 1.5 unidades alrededor del $pK_d = 0$. Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

$$\text{si } pK_d = 1.5, [B] = 10^{1.5}[A] = 31.6[A]$$

3) Cuando el $pK_d = 0$, se corrobora gráficamente que:

$$[A] = [B] = C_0/2$$

por tanto:

$$\log [A] = [B] = \log C_0 - \log 2 = \log C_0 - 0.3.$$

En la siguiente tabla pueden resumirse la proporción entre A y B y las expresiones de $\log(i)$ a diferentes valores de pK_d como conclusión adicional del análisis del diagrama logarítmico:

Relación [A] : [B]	pK_d	log (B)	log (A)
1:100	-2	log C ₀	log C ₀ + pK _d .
1:30	-1.5	≈ log C ₀	≈ log C ₀ + pK _d .
1:10	-1	log C ₀ - log (1+K _d ⁻¹).	log C ₀ - log (1+ K _d)
1:1	0	log C₀ - 0.3	log C₀ - 0.3
10:1	+1	log C ₀ - log (1+K _d ⁻¹).	log C ₀ - log (1+ K _d)
30:1	+1.5	≈ log C ₀ - pK _d	≈ log C ₀
100:1	+2.0	log C ₀ - pK _d	log C ₀

Diagramas log ($f/1-f$).

Otra forma gráfica logarítmica de representar el estado de un equilibrio químico puede obtenerse en función de la fracción formada de producto, f como una función del parámetro que determina la **cuantitatividad (porcentaje producido)** del equilibrio que en el caso ejemplificado esta dado por el valor de pK_d .

En efecto si en la expresión de la constante de equilibrio se sustituyen las concentraciones molares efectivas en función de Co y de f , se llega a la siguiente expresión logarítmica para $n = 1$:

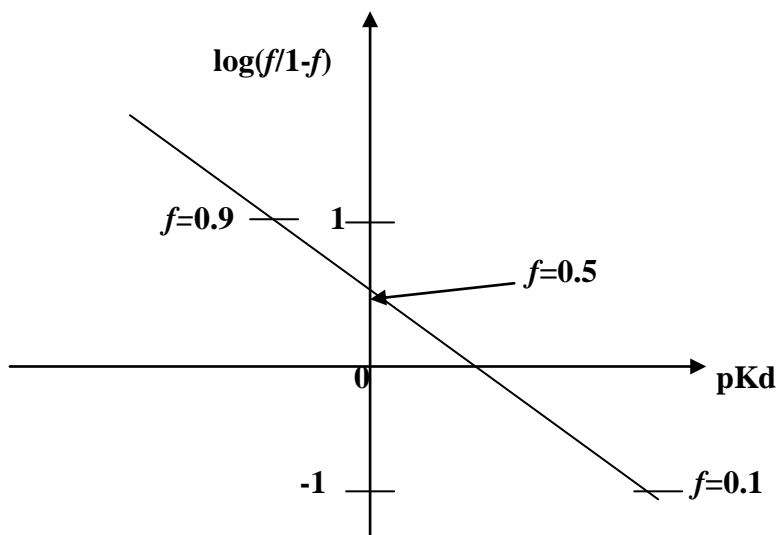
	A	=	B
inicio	Co		
equil.	Co(1-f)		fCo

sustituyendo:

$$K_d = \frac{[B]}{[A]} = \frac{fCo}{Co(1-f)} = \frac{f}{1-f}$$

$$\log \left[\frac{f}{1-f} \right] = \log K_d = -pK_d$$

La relación corresponde a una línea recta de ordenada al origen 0 y pendiente -1 . Cuando dicha función toma el valor de 0 el correspondiente valor de f es 0.5; para un valor de $\log(f/1-f) = 1$, le corresponde $f = 0.9$; y para un valor de $\log(f/1-f) = -1$ su correspondiente es $f = 0.1$:



En general:

$$\log \left[\frac{f}{1-f} \right] = -pKd$$

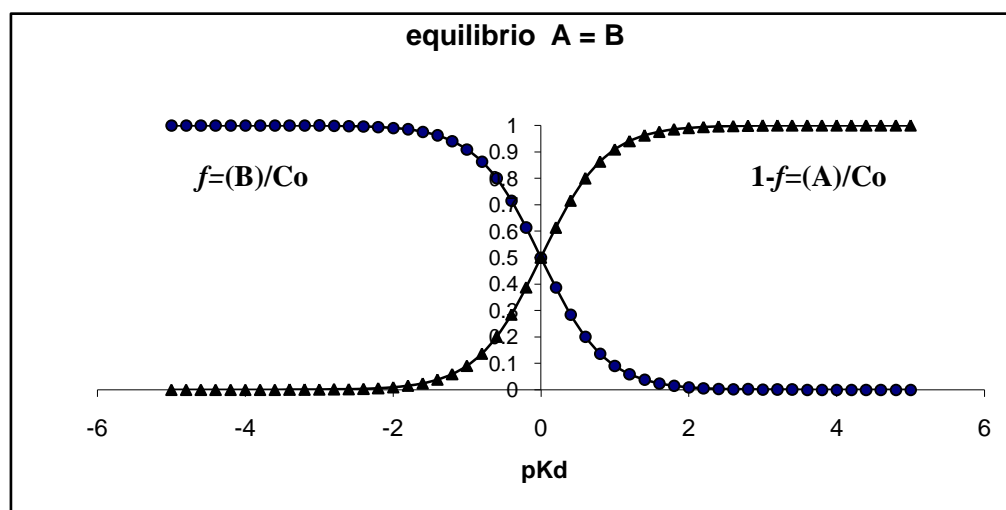
$$\left[\frac{f}{1-f} \right] = 10^{-pKd}$$

$$f = \frac{10^{-pKd}}{1+10^{-pKd}}$$

En la siguiente tabla se muestran los valores de $\log (f/1-f)$, de f y $1-f$ para sendos valores de pKd :

$\log (f/1-f)$	pKd	f	$1-f$
4	4	0.9999	0.0001
3	3	0.999	0.001
2	2	0.99	0.01
1	1	0.9	0.1
0	0	0.5	0.5
-1	-1	0.1	0.9
-2	-2	0.01	0.99
-3	-3	0.001	0.999
-4	-4	0.0001	0.9999

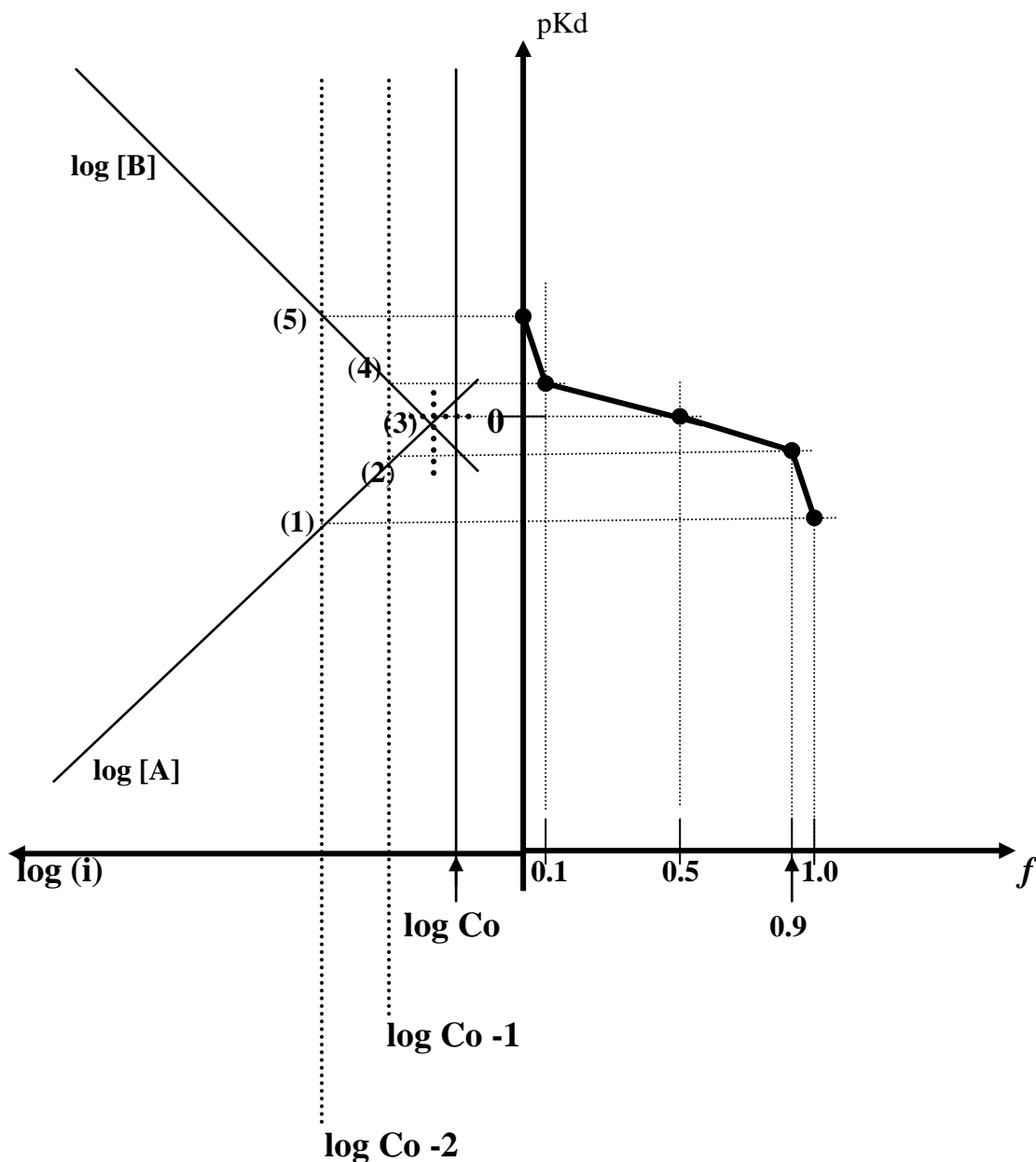
La siguiente figura muestra la gráfica de la fracción producida de B, f , y la fracción que no reacciona de A, $1-f$, en función del valor del pKd del equilibrio químico $A = B$:



Diagramas acoplados $\log(i) = f(pKd) = f(f)$.

La información proporcionada por el diagrama logarítmico puede acoplarse directamente a un eje colateral de fracción producida y obtener de manera directa, sin cálculos algebraicos de f , la evolución de la reacción en función del parámetro que determina su cuantitatividad, que en el caso estudiado aquí corresponde al valor del pKd .

La siguiente figura muestra los diagramas acoplados $\log(i) = f(pKd)^*$ y $pKd = f(f)$ para el equilibrio simple $A = B$.



*El diagrama logarítmico solo muestra las representaciones lineales de $\log [B]$ y $\log [A]$ por simplicidad de cálculo.

Las correspondencias indicadas con números entre paréntesis dentro de la figura se analizan a continuación con base a la tabla de variación de especies:

$$\begin{array}{ccc}
 & \mathbf{A} & = & \mathbf{B} \\
 \text{inicio} & C_o & & \\
 \text{equil.} & C_o(1-f) = \Phi_A C_o & & fC_o = \Phi_B C_o
 \end{array}$$

donde Φ es la fracción molar relativa: $\Phi_i = \frac{[i]}{C_o}$.

(1) Esta coordenada se encuentra 2 unidades debajo de $\log C_o$ sobre la línea que corresponde a $\log [A]$, ya que:

$$\log [A] = \log [C_o(1-f)] = \log C_o - 2 = \log (C_o/100) = \log (0.01C_o)$$

entonces:

$$[A] = C_o(1-f) = 0.01C_o$$

por tanto: $f = 1 - 0.001 = 0.99 \approx 1$, por tanto $[B] \approx C_o$ y $\log [B] \approx \log C_o$ tal y como se observa en el diagrama. Se encuentra un valor de $pK_d = -2$.

(2) Esta coordenada se encuentra 1 unidad debajo de $\log C_o$ sobre la línea que corresponde a $\log [A]$, ya que:

$$\log [A] = \log [C_o(1-f)] = \log C_o - 1 = \log (C_o/10) = \log (0.1C_o)$$

entonces:

$$[A] = C_o(1-f) = 0.1C_o$$

por tanto: $f = 1 - 0.1 = 0.9$, por tanto todavía $[B] \approx C_o$ y $\log [B] \approx \log C_o$ tal y como se observa en el diagrama. Se encuentra un valor de $pK_d = -1$.

(3) Esta coordenada se encuentra 0.3 unidades debajo de $\log C_o$ y corresponde a la condición

$$\log [A] = \log [C_o(1-f)] = \log C_o - 0.3 = \log (C_o/2) = \log (0.5C_o)$$

por tanto: $f = 1 - 0.5 = 0.5$ por tanto $[B]=[A]$ y $pK_d = 0$.

(4) Esta coordenada se encuentra 1 unidad debajo de $\log C_o$ sobre la línea que corresponde a $\log [B]$, ya que:

$$\log [B] = \log [fC_o] = \log C_o - 1 = \log (C_o/10) = \log (0.1C_o)$$

entonces:

$$[B] = f C_o = 0.1C_o,$$

por tanto: $f = 0.1$ y $pK_d = 1$.

(5) Esta coordenada se encuentra 2 unidades debajo de $\log C_o$ sobre la línea que corresponde a $\log [B]$, ya que:

$$\log [B] = \log [f'o] = \log C_o - 2 = \log (C_o/100) = \log (0.01C_o)$$

entonces:

$$[B] = f C_o = 0.01C_o$$

por tanto: $f = 0.01 \approx 0$, en consecuencia $[A] \approx C_o$ y $\log [A] \approx \log C_o$ tal y como se observa en el diagrama. Se encuentra un valor de $pK_d = 2$.

De esta manera se obtiene la gráfica $f = f(pK_d)$ de manera automática aunque con mucho menos precisión que la obtenida con la hoja de cálculo electrónica: Si bien se pierde definición en la obtención de la gráfica se tiene ventaja en cuanto a la rapidez en la obtención de la tendencia del equilibrio. Esto último es muy útil cuando se comparan varios equilibrios químicos en la toma de decisiones para el diseño de diversas operaciones analíticas.

El tratamiento gráfico del equilibrio simple $A = B$ es generalizable a los demás casos multipartículas, $ML_j = ML_i + (j-i)L$, si se fija siempre C_o , pK_d y un parámetro de referencia en el cual se cumple que $[ML_i] = [ML_j]$ para $L = H^+$, e^- , X , ..., L y con apoyo del *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP*, correspondiente:



2/ Caso general: $ML_j = ML_i + (j-i)L$.

Este equilibrio representa la reacción de disociación sucesiva de un donador ML_j , donde $L = H^+$, e^- , X , ..., L , es decir para reacciones ácido-base, redox, complejos y en general donadores de una “partícula” que impone las condiciones del equilibrio químico.

Estas reacciones se estudian teóricamente y se realizan experimentalmente en condiciones *forzadas*, es decir, desplazando el equilibrio alterando externamente *la concentración* de una de las especies químicas participantes en el equilibrio o *la relación de fases* en los equilibrios interfaciales, bajo el modelo de *donador/receptor + partícula*, es ésta última la que se modifica operativamente para variar el grado de *cuantitatividad* de la reacción.

En los equilibrios en medio homogéneo se *impone* la concentración de la partícula L representada por un parámetro adimensional $pL = -\log ([L]/C_{ref})$, para un valor de referencia de 1 mol/L. De esta manera las reacciones ácido-base se desplazan modificando el nivel de acidez del medio representado por el parámetro adimensional pH; las reacciones redox se desplazan modificando el nivel óxido-reductor representado por el parámetro adimensional pe . Experimentalmente la imposición de pH, pe , pL , etc., se logra por medio de la elección de pares conjugados *amortiguadores* o por la utilización de concentraciones elevadas con respecto al analito en estudio.

En los equilibrios en medio heterogéneo la relación de fases se puede expresar en términos adimensionales como “p” de partícula: $p(V_{org}/V_{acu})$ o $p(V/m)$.

Diagrama logarítmico.

Para encontrar la variación logarítmica de la concentración molar efectiva de ML_j , ML_i y de L , es necesario partir de la expresión del balance de masa y de la K_{eq} aparente:

Para la reacción:

$$\begin{array}{rcl}
 ML_j & = & ML_i + (j-i)L \\
 \text{inicio } C_o & & \\
 \text{equil. } C_o(1-f) = \Phi_i C_o & f C_o = \Phi_i C_o & 10^{-pL}
 \end{array}$$

donde f representa la fracción disociada de ML_j , $f = ([ML_i]/C_o)$ y la fracción molar relativa $\Phi_i = n_i/C_o$.

La constante de equilibrio respectiva es:

$$K_d = \frac{[ML_i][L]^{(j-i)}}{[ML_j]}$$

El balance de masa para una solución que parte de una formalidad F_{ML_j} es:

$$C_o = [ML_j] + [ML_i] = (C_o(1-f)) + (fC_o) = C_o$$

Para obtener la expresión logarítmica del donador, $\log[ML_j] = f(pL)$, de la expresión de la K_{eq} se obtiene la concentración de ML_i y se sustituye en el balance de masa:

$$C_o = [ML_j] + [ML_j]K_d[L]^{(i-j)} = [ML_j](1 + K_d[L]^{(i-j)})$$

entonces:

$$[ML_j] = C_o / (1 + K_d[L]^{(i-j)}) = C_o(\alpha_{ML_j(L)})^{-1}, \text{ la expresión logarítmica es inmediata:}$$

$$\log [ML_j] = \log C_o - \log (1 + K_d[L]^{(i-j)}) = \log \log C_o - \log \alpha_{ML_j(L)}$$

$$\log [ML_j] = \log C_o - \log (1 + K_d 10^{-(i-j)pL}) = \log C_o - \log (1 + 10^{-(i-j)pL - pK_d})$$

Hay que recordar que la expresión polinomial del tipo $(1 + \sum K_i[L]^i)$ se representa por la letra griega α y se asemeja al denominado “**coeficiente de complejación**” de Ringbom, $(1 + \sum \beta_i[L]^i)$. Dicho coeficiente en esta obra se le adjudica el nombre mas general de “**coeficiente de especiación**”. La importancia de dicho polinomio estriba en que permite sistematizar los cálculos de las concentraciones molares efectivas. Tal es así que es posible encontrar en la literatura química especializada los valores tabulados de α de muchas especies en función de un gran numero de partículas intercambiadas comúnmente usadas en Química en Disolución Acuosa.

Para conocer la expresión logarítmica de la concentración molar efectiva del receptor ML_i , $\log [ML_i] = f(pL)$, se procede de manera análoga despejando de la K_d a $[ML_j]$, sustituyendola en el balance de masa, se factoriza $[ML_i]$, se despeja y finalmente se expresa en forma logarítmica en función de pL :

$$C_o = [ML_i]K_d^{-1}[L]^{(j-i)} + [ML_i] = [ML_i](1 + K_d^{-1}[L]^{(j-i)})$$

$$[ML_i] = C_o / (1 + K_d^{-1}[L]^{(j-i)}) = C_o (\alpha_{ML_i(L)})^{-1}$$

$$\log [ML_i] = \log C_o - \log (1 + K_d^{-1}[L]^{(j-i)}) = \log \log C_o - \log \alpha_{ML_i(L)}$$

$$\log [ML_i] = \log C_o - \log (1 + K_d^{-1} 10^{-(j-i)pL}) = \log C_o - \log (10^{pK_d - (j-i)pL})$$

Las concentraciones al equilibrio dependen exclusivamente del valor de K_d y del valor de pL impuesto en la disolución.

Si es una constante muy grande y la concentración de L muy pequeña, $pL \uparrow$, el equilibrio estará desplazado preferentemente hacia la derecha, la fracción formada tenderá a 1, $f \rightarrow 1$.

Si la constante es muy pequeña y la concentración de L *impuesta*, $pL \downarrow$, el equilibrio estará desplazado preferentemente hacia los reactivos y entonces $f \rightarrow 0$.

Si la K_d tiende a la unidad ó $pL \rightarrow pK_d/n$, entonces $f \rightarrow 0.5$, como se analizará a continuación.

Estrategias de cálculo.

Para analizar las funciones encontradas es muy común recurrir a dos estrategias de estudio:

- a) análisis por zonas de predominio de especies
- b) obtención de la gráfica con hojas de cálculo electrónicas

Análisis por zonas de predominio:

Primero es necesario determinar el valor pL *impuesto* en el cual se encuentran las mismas concentraciones de A y de B al equilibrio y en condiciones estándar:

$C_i = 1 \text{ mol/L}$:

$$K_d = \frac{[ML_i][L]^{(j-i)}}{[ML_j]} = \frac{(1M)[L]^{(j-i)}}{(1M)} = [L]^{(j-i)}$$

$$\log K_d = \log [L]^{(j-i)}$$

$$-\log K_d = -\log [L]^{(j-i)}$$

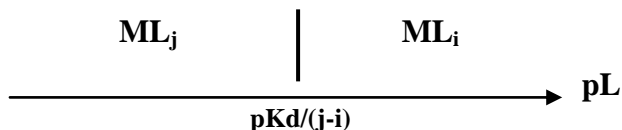
$$pK_d = (j-i)pL$$

$$pL = \frac{pK_d}{(j-i)}$$

En la siguiente tabla se muestran los predominios de especies para diferentes zonas de pL impuesto en disolución:

pL	desplazamiento	especie predominante
$pL < pK_d/(j-i)$	$ML_j \xleftarrow{\hspace{1cm}} ML_i + (j-i)L.$	$[ML_j] \rightarrow Co$
$pL = pK_d/(j-i)$	$ML_j \rightleftharpoons ML_i + (j-i)L$	$[ML_j] = [ML_i] = Co/2$
$pL > pK_d/(j-i)$	$ML_j \xrightarrow{\hspace{1cm}} ML_i + (j-i)L.$	$[ML_i] \rightarrow Co$

Las conclusiones anteriores pueden expresarse mediante un **Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP**:



Para conocer las expresiones lineales aproximadas de las funciones logarítmicas $\log [i] = f(pL)$, se efectúan las siguientes hipótesis en función del predominio de especies en las zonas arriba expuestas:

Si $pL \ll pKd/(j-i)$, entonces se cumple que $[ML_j] \gg [ML_i]$ y:

$Co = [ML_j] + [ML_i] \approx [ML_j]$, por tanto $[ML_j] \approx Co$, y para ML_i :

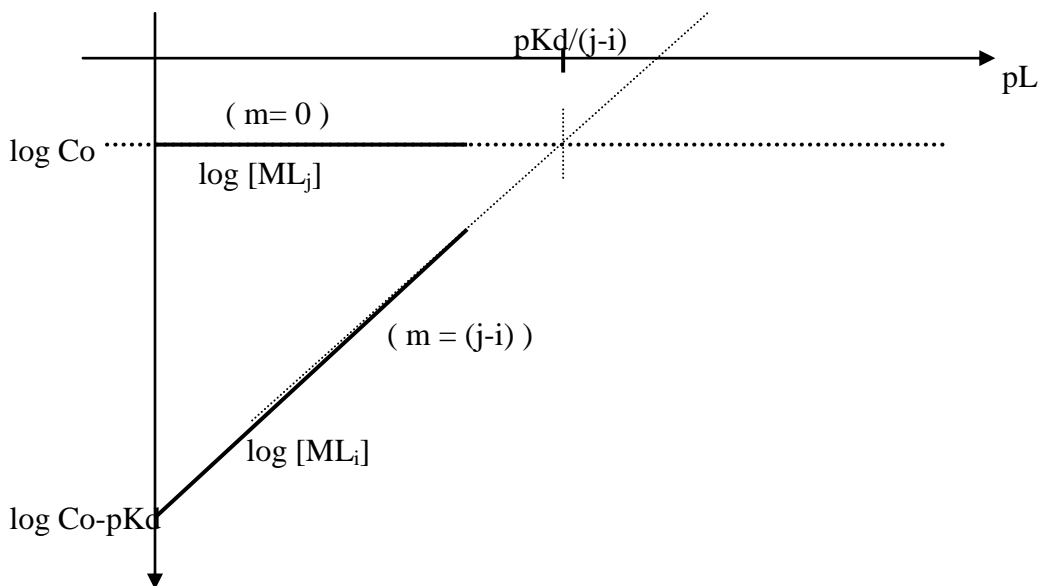
$$K_d = \frac{[ML_i][L]^{(j-i)}}{[ML_j]} = \frac{[ML_i]10^{-(j-i)pL}}{Co}$$

$$[ML_i] = \frac{KdCo}{10^{-(j-i)}} = KdCo10^{(j-i)pL}$$

Las expresiones logarítmicas son inmediatas:

$\log [ML_j] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co$ y de pendiente cero con respecto a pL .

$\log [ML_i] = -pKd + \log Co + (j-i)pL$, es decir una línea recta de ordenada al origen $(-pKd + \log Co)$ y pendiente $(j-i)$:



Si $pL \gg pKd/(j-i)$, entonces se cumple que $[ML_i] \gg [ML_j]$ y:

$Co = [ML_j] + [ML_i] \approx [ML_i]$, por tanto $[ML_i] \approx Co$, y para ML_j

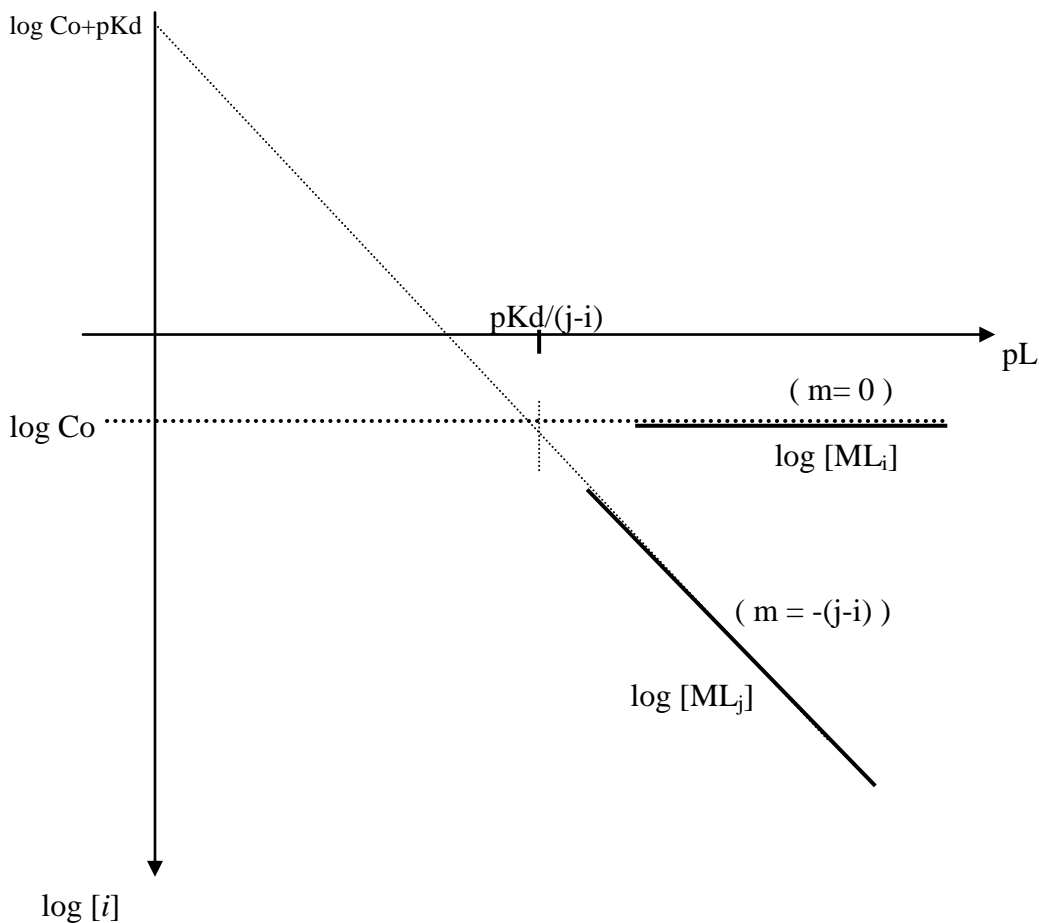
$$K_d = \frac{[ML_i][L]^{(j-i)}}{[ML_j]} = \frac{Co10^{-(j-i)pL}}{[ML_j]}$$

$$[ML_j] = \frac{Co10^{-(j-i)}}{K_d} = K_d^{-1}Co10^{-(j-i)pL}$$

Las expresiones logarítmicas son inmediatas:

$\log [ML_i] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co$ y de pendiente cero con respecto a pL .

$\log [ML_j] = pKd + \log Co - (j-i)pL$, es decir una línea recta de ordenada al origen $(pKd + \log Co)$ y pendiente $-(j-i)$:



Las funciones $\log(i) = f(pL)$ son continuas y se interceptan en las coordenadas $(pKd/(j-i), \log Co - 0.3)$ ya que:

Si $pL = pKd/(j-i)$, entonces $[ML_j] = [ML_i] = Co/2$, por tanto:

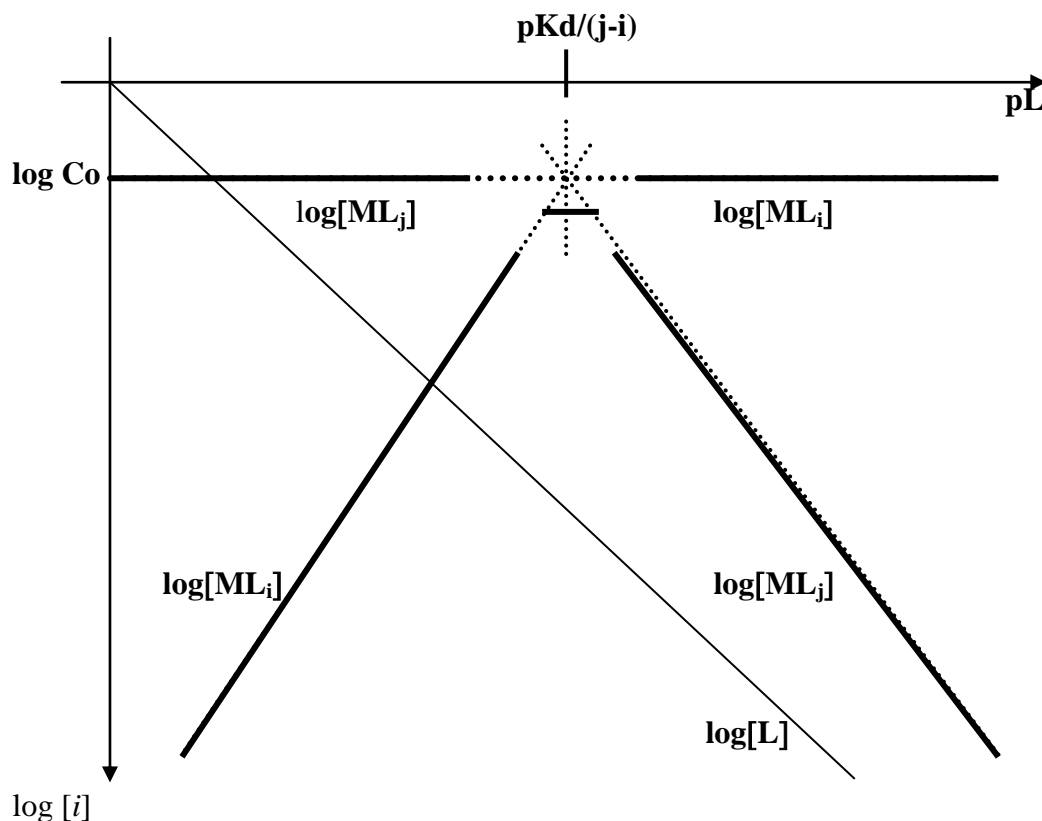
$$\log[ML_j] = \log [ML_i] = \log[Co/2] = \log Co - 0.3$$

La siguiente tabla resume las expresiones de $\log(i) = f(pL)$ para sendas zonas de predominio de especies para el par ML_j/ML_i :

$\log [ML_j]$	pL	$\log[ML_i]$
$\text{Log } Co$	$pL < pKd/(j-i)$	$\log Co - pKd + (j-i)pL$
$\text{Log } Co - 0.3$	$pL = pKd/(j-i)$	$\log Co - 0.3$
$\log Co + pKd - (j-i)pL$	$pL > pKd/(j-i)$	$\text{Log } Co$

De la definición misma de pL puede obtenerse la función de la variación logarítmica de la partícula: $\log [L] = -pL$, es decir una línea recta de ordenada al origen 0 y de pendiente igual a (-1).

El gráfico que representa la variación lineal del logarítmico de $[ML_j]$ y de $[ML_i]$ en sendas zonas de predominio queda de la siguiente manera:



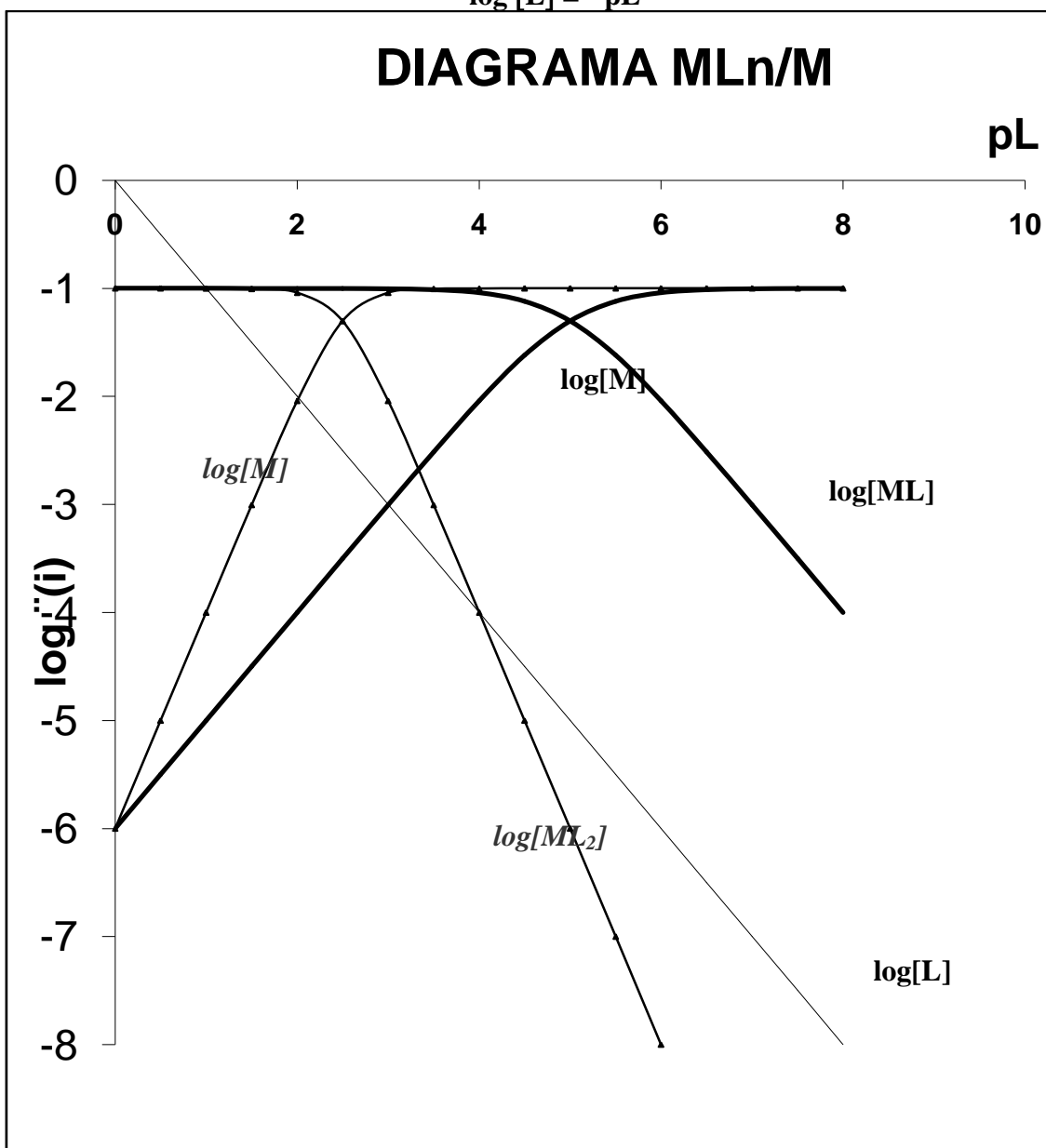
Obtención de la gráfica con hojas de cálculo.

En la siguiente gráfica se muestran juntas las variaciones logarítmicas de las concentraciones de ML_j y ML_i para dos casos: $n = 1$ y $n = 2$, donde “n” es el número total de partículas de los pares conjugados del tipo ML_n/M , es decir $j = n$, $i = 0$. La gráfica se obtiene con una hoja de cálculo electrónica para un valor de $Co = 0.1$ M y el mismo valor de $pKd = 5$ para ambos pares con sendas funciones:

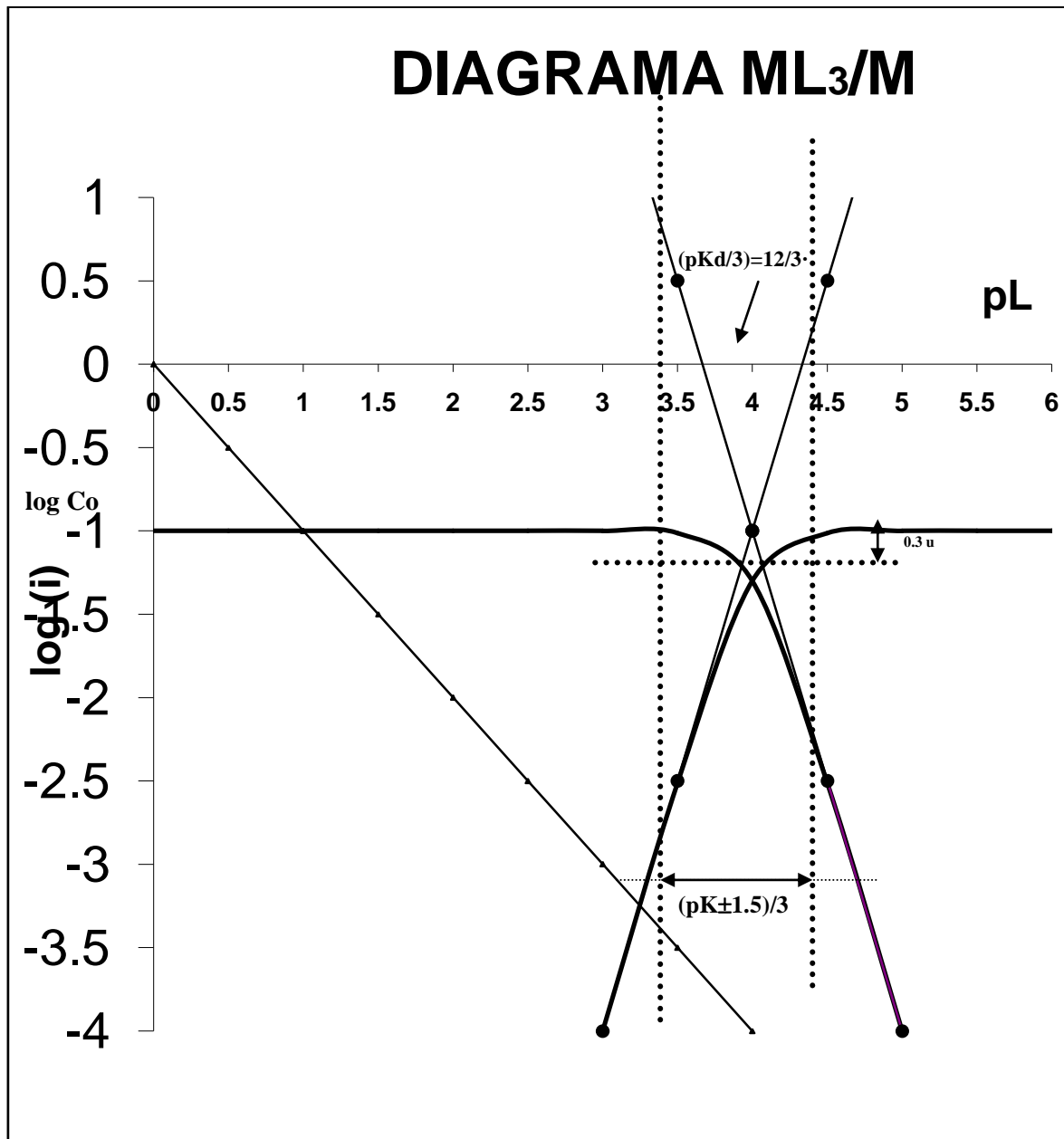
$$\log [ML_n] = \log Co - \log (1 + 10^{npL-pKd})$$

$$\log [M] = \log Co - \log (10^{pKd-npL})$$

$$\log [L] = -pL$$



La siguiente figura muestra, para el sistema global ML_3/M ($C_0 = 0.1M$, $pK_d = 12$), un acercamiento de los valores de $\log[i] = f(pL)$ de las ecuaciones lineales y de las funciones completas, todas obtenidas con la hoja de cálculo, para analizar de cerca la zona de validez de las funciones lineales aproximadas obtenidas a partir de la función completa (sin aproximación alguna).



Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones y que son generalizables a los sistemas que se trataran mas adelante:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pL se alejan del valor de referencia pK_d/n en el cual se cumple que $[ML_n] = [M]$, es decir en el intervalo $pL \ll (pK_d/n) \ll pL$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_d/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) Cuando el $pL = (pK_d/n)$, se corrobora gráficamente que:

$$[ML_n] = [M] = C_0/2$$

por tanto:

$$\log [ML_n] = \log [M] = \log C_0 - \log 2 = \log C_0 - 0.3.$$

Diagramas $\log (f/1-f)$.

Otra forma gráfica logarítmica de representar el estado de un equilibrio químico puede obtenerse en función de la fracción formada de producto, f (*fracción disociada*), como una función del parámetro que determina la cuantitatividad del mismo en este caso el valor del pL impuesto en disolución.

En efecto si en la expresión de la constante de equilibrio se sustituyen las concentraciones molares efectivas en función de C_0 , de f y de la concentración de L impuesta en la disolución, $[L] = 10^{-pL}$, se llega a la siguiente expresión logarítmica para el caso $n = 1$:

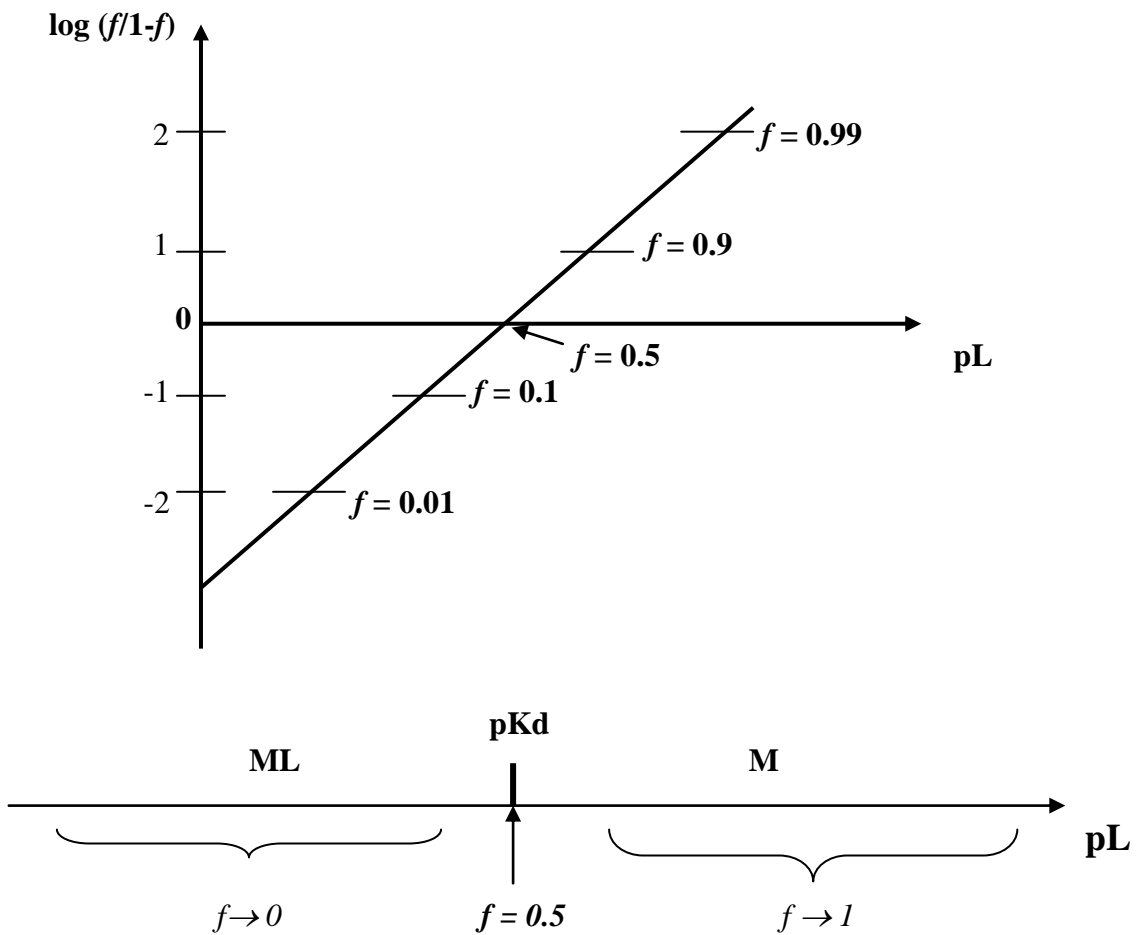
	ML	=	M	+	L
inicio	C_0				
equil.	$C_0(1-f) = \Phi_1 C_0$		$fC_0 = \Phi_0 C_0$		10^{-pL}

sustituyendo en la expresión de constante de equilibrio aparente correspondiente:

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{fCo10^{-pL}}{Co(1-f)} = \frac{f}{1-f}10^{-pL}$$

$$\log\left[\frac{f}{1-f}\right] = \log K_d + pL = -pK_d + pL$$

La relación corresponde a una línea recta de ordenada al origen $-pK_d$ y pendiente $(+1)$. Cuando dicha función toma el valor de 0 el correspondiente valor de f es 0.5, para un valor de $\log(f/1-f) = 1$, le corresponde $f = 0.9$ y para un valor de $\log(f/1-f) = -1$ su correspondiente es $f = 0.1$ lo cual además esta en concordancia con el DUZP correspondiente:



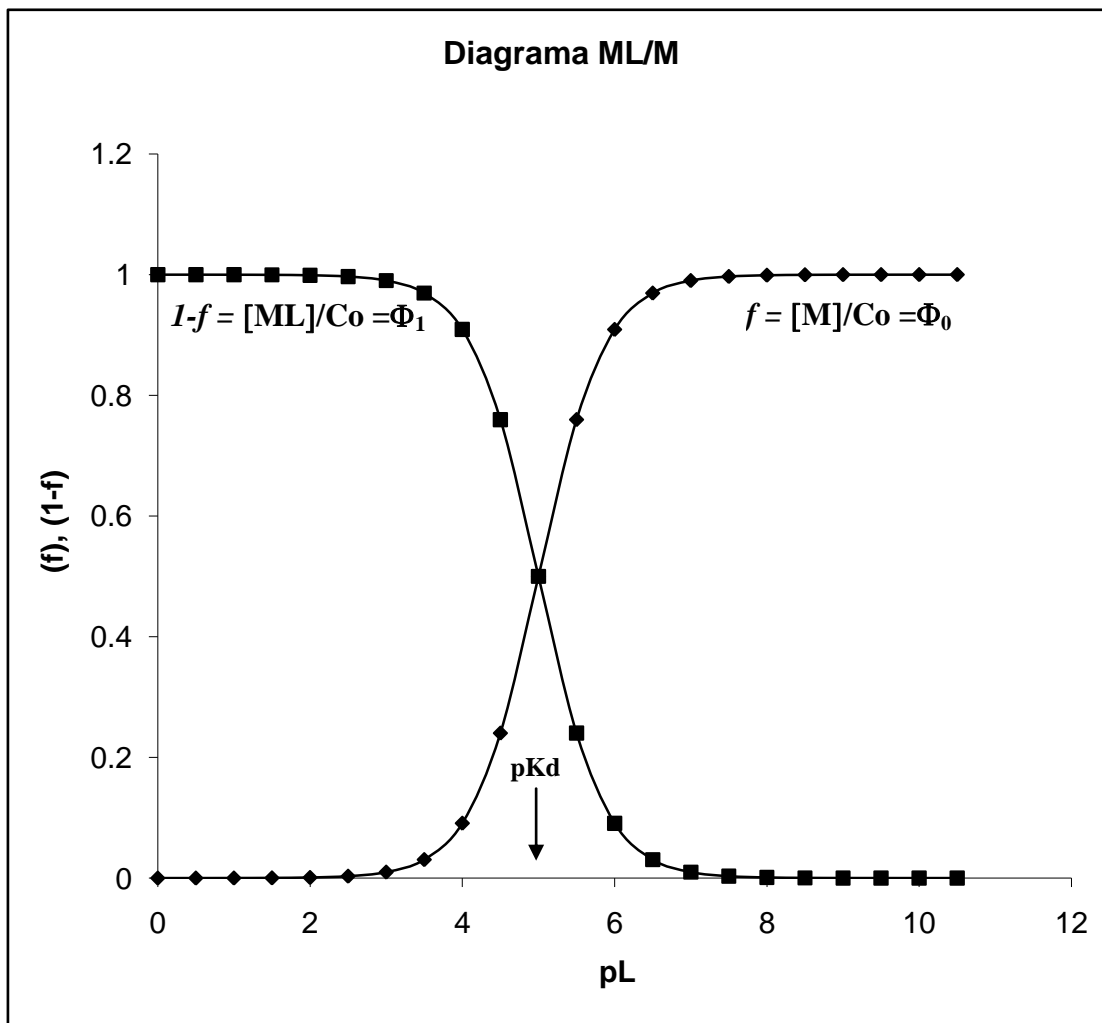
En general:

$$\log \left[\frac{f}{1-f} \right] = -pKd + pL$$

$$\left[\frac{f}{1-f} \right] = 10^{-pKd+pL}$$

$$f = \frac{10^{-pKd+pL}}{1 + 10^{-pKd+pL}}$$

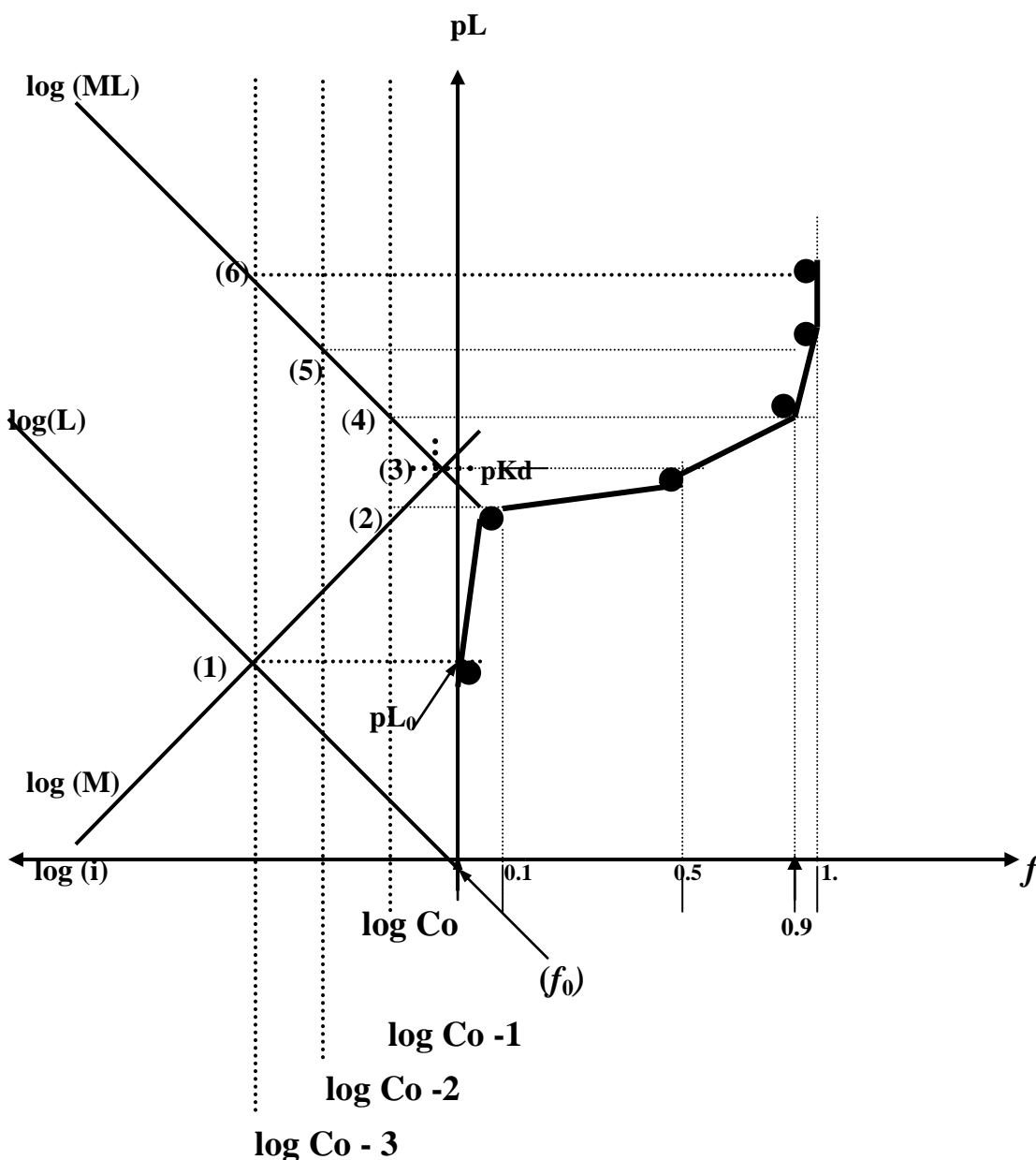
La siguiente figura muestra la gráfica de la fracción disociada de ML, $f = \Phi_0 Co$, y la fracción no disociada, $(1-f) = \Phi_1 Co$, en función del valor del pL para un caso particular de $pKd = 5$ y $n = 1$.



Diagramas acoplados $\log(i) = f(pL) = f(f)$.

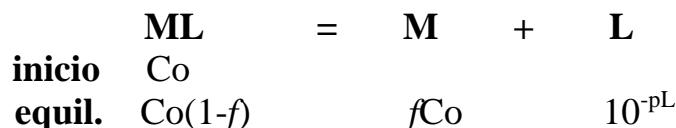
La información proporcionada por el diagrama logarítmico puede acoplarse directamente a un eje colateral de fracción producida y obtener de manera directa, sin cálculos algebraicos de f , la evolución de la reacción en función del parámetro que determina su cuantitatividad, en el caso estudiado aquí correspondiente al valor del pL impuesto en solución.

La siguiente figura muestra los diagramas acoplados $\log(i) = f(pL)^*$ y $pL = f(f)$ para el equilibrio simple $ML = M + L$.

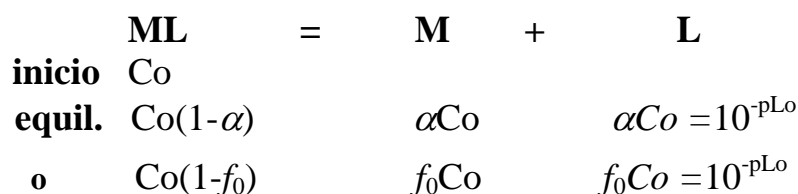


*El diagrama logarítmico solo muestra las representaciones lineales de $\log [ML]$ y $\log [M]$ por simplicidad de cálculo.

Las correspondencias indicadas con números entre paréntesis dentro de la figura se analizan a continuación con base a la tabla de variación de especies siguiente:



(1) Esta coordenada muestra el grado de disociación inicial *libre* de la especie ML, esto quiere decir que la concentración de L presente en la disolución *depende solo* del grado de disociación libre del donador y ésta depende del valor de K_d y C_o , de acuerdo a la “Ley de Oswald” abajo enunciada, y suele representarse por la letra griega α y que aquí en este caso se representa por f_0 :



Ley de Oswald:

$$\frac{K_d}{C_o} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\lim_{C_o \rightarrow 0} \alpha = 1$$

El estado de equilibrio *libre* es *único* ya que solo en este estado del equilibrio se cumple que:

$$\log [M] = \log [L] = \log (\alpha C_o)$$

Por tanto la intersección de las rectas $\log (M)$ y $\log (L)$ determinan automáticamente el valor de $\alpha=f_0$ y pL_o .

(2) Esta coordenada se encuentra 1 unidad debajo de $\log Co$ sobre la línea que corresponde a $\log [M]$, ya que:

$$\log [M] = \log [f Co] = \log Co - 1 = \log (Co/10) = \log (0.1Co)$$

entonces:

$$[M] = f Co = 0.1Co$$

por tanto: $f = 0.1$, por tanto todavía $[ML] \approx Co$ y $\log [ML] \approx \log Co$ tal y como se observa en el diagrama.

(3) Esta coordenada se encuentra 0.3 unidades debajo de $\log Co$ y corresponde a la condición

$$\log [ML] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 0.3 = \log (Co/2) = \log (0.5Co)$$

por tanto: $f = 1 - 0.5 = 0.5$, o bien

$$\log [M] = \log fCo = \log Co - 0.3 = \log (Co/2) = \log (0.5Co)$$

y por tanto $f = 0.5$ y entonces $[ML] = [M]$.

(4) Esta coordenada se encuentra 1 unidad debajo de $\log Co$ sobre la línea que corresponde a $\log [ML]$, ya que:

$$\log [ML] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 1 = \log (Co/10) = \log (0.1Co)$$

entonces:

$$[ML] = 1-fCo = 0.1Co, \quad 1-f = 0.1$$

por tanto: $f = 0.9$.

(5) Esta coordenada se encuentra 2 unidades debajo de $\log Co$ sobre la línea que corresponde a $\log [ML]$, ya que:

$$\log [ML] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 2 = \log (Co/100) = \log (0.01Co)$$

entonces:

$$[ML] = 1-fCo = 0.01Co$$

por tanto: $f = 1 - 0.01 \approx 1$, en consecuencia $[M] \approx Co$ y $\log [M] \approx \log Co$ tal y como se observa en el diagrama.

De esta manera se obtiene la gráfica $f = f(pL)$ de manera automática aunque con mucho menos precisión que la que se obtendría con una hoja de cálculo electrónica.

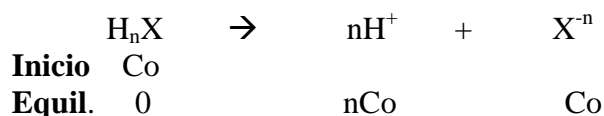
Si bien se pierde definición en la obtención de la gráfica se tiene ventaja en cuanto a la rapidez en la obtención de la tendencia del equilibrio. Esto último es muy útil cuando se comparan varios equilibrios químicos en la toma de decisiones para el diseño de diversas operaciones analíticas como se estudiará en los capítulos posteriores en el caso de las valoraciones volumétricas en titulometría.

3/ Reacciones ácido-base.

3a/ Mono-sistemas nivelados del tipo:



Los ácidos nivelados de este tipo se disocian totalmente de acuerdo a la siguiente tabla de variación de especies:



Por tanto el diagrama logarítmico está constituido por las rectas $\log [\text{H}^+] = -\text{pH}$, y $\log [\text{X}^{-n}] = \log \text{Co}$. Sobre la recta de $\log [\text{H}^+]$ se localiza la concentración de H^+ provenientes de la disolución formada por $F_{\text{H}_n\text{X}} = \text{Co}$, $\log [\text{H}^+] = \log \text{Co} + \log n$, lo cual define automáticamente el valor del pH de equilibrio pH_0 .

En los diagramas logarítmicos de los pares conjugados ácido/base, la partícula H^+ está relacionada con la especie hidroxilo, OH^- , ya que el agua no solo juega un papel de disolvente solvatante sino de par conjugado ácido/base dadas sus propiedades de *anfótero*:



y de manera simplificada:

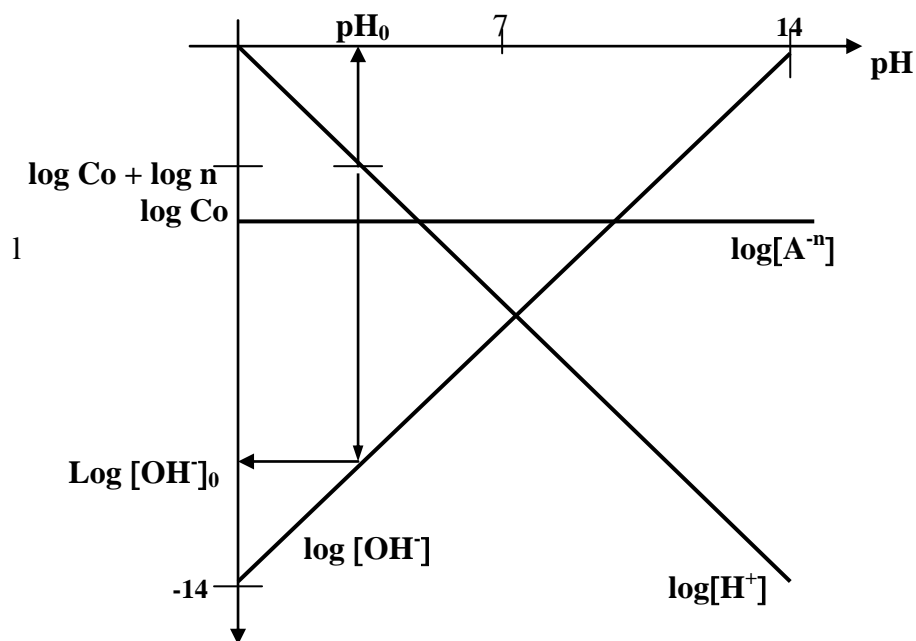


por lo que el diagrama logarítmico incluye la variación del $\log [\text{OH}^-] = f(\text{pH})$. La ecuación respectiva puede deducirse del valor de la *constante de autoprotólisis del agua*, K_w , arriba indicada:

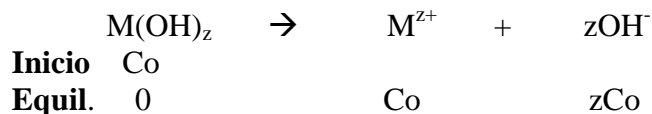
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-\text{pH}}[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$\log [\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}$, es decir una línea recta de ordenada al origen (-14) y pendiente (+1). Sobre esta línea puede leerse directamente el valor del logaritmo de la concentración molar efectiva de los iones hidroxilo, $\log [\text{OH}^-]_0$ al pH_0 impuesto por la disolución de H_nX de formalidad $F_{\text{H}_n\text{X}} = \text{Co}$.

El diagrama logarítmico completo se muestra en la figura siguiente:

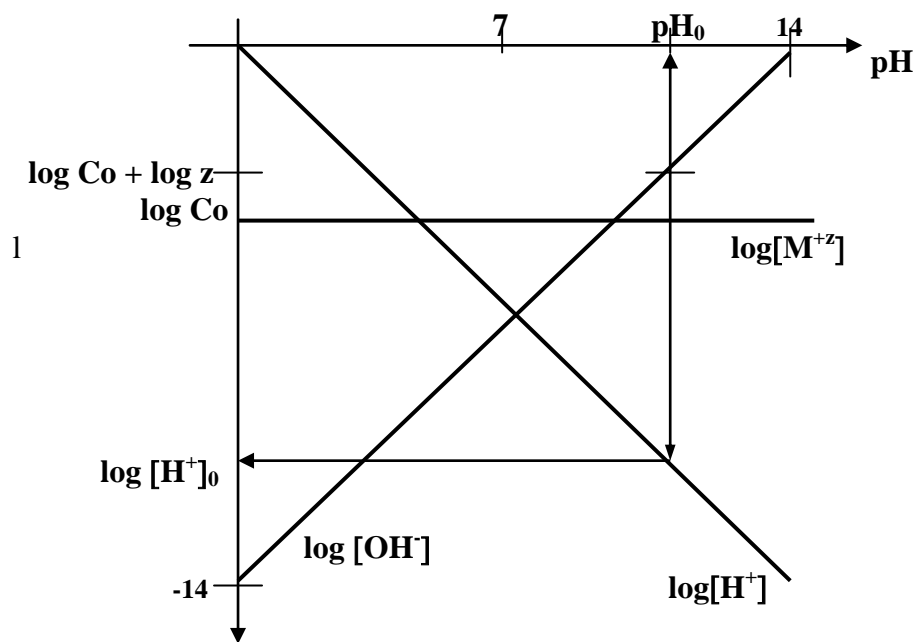


En el caso de la formación de disoluciones de solvobases niveladas del tipo: $M(OH)_z$, las funciones son las mismas del diagrama logarítmico anterior, simplemente hay que asignar los valores de concentraciones al equilibrio con base a la tabla de variación de especies:



Por tanto: $\log [OH^-] = \log Co + \log z$ y $\log [M^{z+}] = \log Co$.

El valor de $\log [OH^-] = \log Co + \log z$ proporciona automáticamente el valor de pH_0 y de $\log [H^+]_0$ para disoluciones de bases niveladas de formalidad $F_{M(OH)_z} = Co$, como se muestra en el diagrama siguiente.



Limitaciones gráficas.

Es importante hacer notar que las lecturas anteriores para disoluciones de ácidos y bases *en equilibrios libres* son válidas si $F = C_0 \geq 10^{-6}$ mol/L, ya que para disoluciones de ácidos o bases más diluidas el aporte de iones H^+ o de OH^- *del agua* se vuelve significativo y éste impone el nivel de acidez alrededor de un valor muy cercano a $pH = 7$.

En estos casos las relaciones lineales de $\log [H^+]$ y de $\log [OH^-]$ ya no son válidas. Es necesario considerar el aporte de iones del equilibrio químico de autoprotólisis del agua. Las expresiones generales para el cálculo del pH se obtienen a partir de sendos balances de electroneutralidad:

Para los ácidos monopróticos totalmente disociados:

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

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

$$[H^+]^2 - [H^+]C_0 - K_w = 0$$

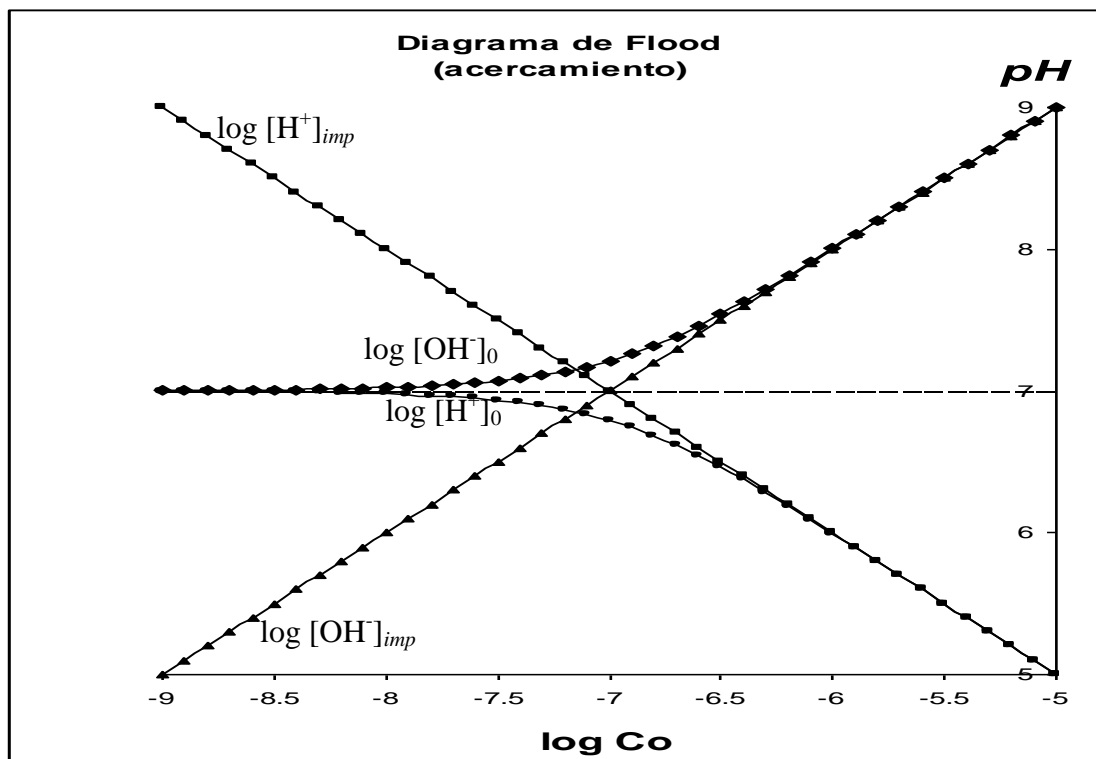
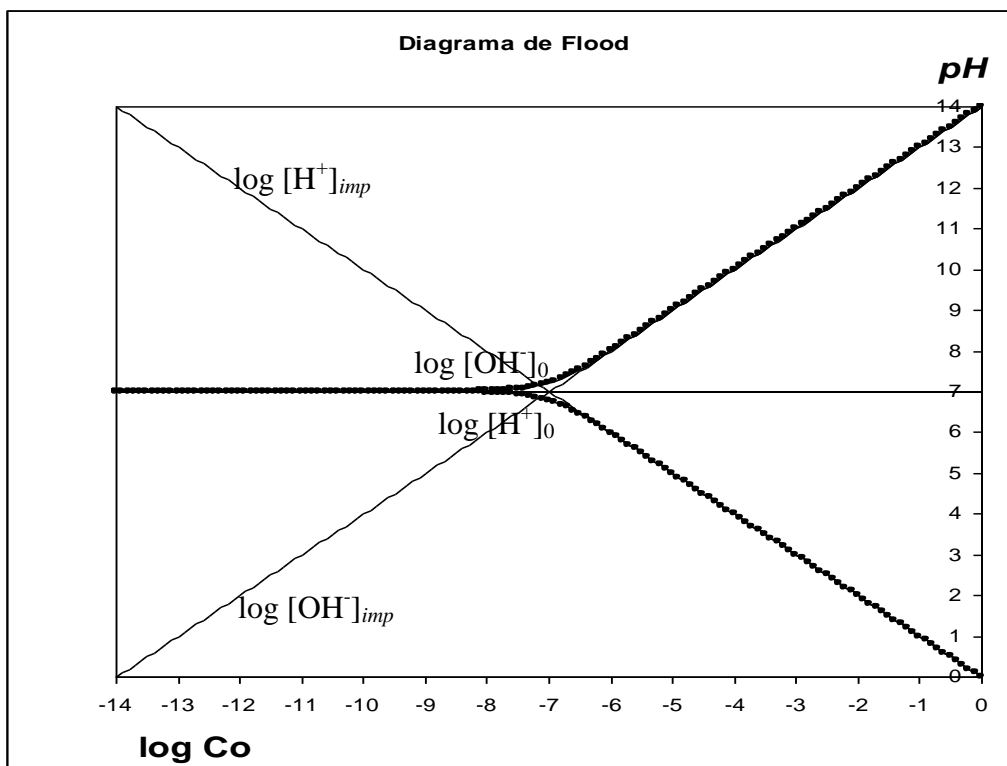
Para las bases monobásicas totalmente disociadas:

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

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

$$[H^+]^2 + [H^+]C_0 - K_w = 0$$

La siguientes figuras muestran la variación del $\log [H^+]_0$ y del $\log [OH^-]_0$ para disoluciones solas de ácido o base nivelados (*Diagrama de Flood*) comparada con sendas rectas en condiciones impuestas: $\log [H^+]_{imp}$ y $\log [OH^-]_{imp}$



3b/ Mono-sistemas no-nivelados del tipo: H_nA/A^{-n} y las bases del tipo B/BH_n^{+n} .

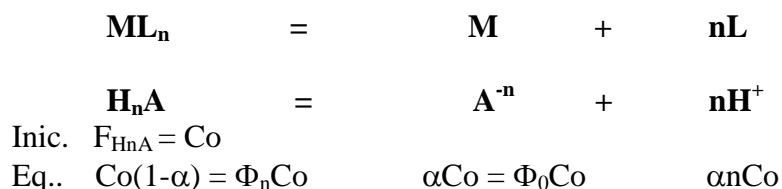
Los ácidos del tipo H_nX/X^{-n} siguen el modelo general (ver capítulo 2):

$$ML_j = ML_i + (j-i)L.$$

$\log [ML_j]$	pL	$\log[ML_i]$
$\log Co$	$pL < pKd/(j-i)$	$+\log Co - pKd + (j-i)pL$
$\log Co - 0.3$	$pL = pKd/(j-i)$	$\log Co - 0.3$
$+\log Co + pKd - (j-i)pL$	$pL > pKd/(j-i)$	$\log Co$

Pares H_nA/A^{-n} :

De manera análoga, si $(j-i) = n$, para una disolución formada a partir de una formalidad F_{H_nA} de un ácido monoprótico H_nA/A^{-n} , en condiciones iniciales de equilibrio libre, se cumple que:



$$K_d = K_a = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_nA]}$$

$$Co = [H_nA] + [A^{-n}]$$

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

donde Φ es la fracción molar relativa de la i -ésima especie protonada:

$$\Phi_i = \frac{[H_i A^{i-n}]}{Co}$$

El diagrama logarítmico se forma con las gráficas del logaritmo de la concentración molar efectiva en función del pH impuesto siguientes:

- 1) $\log [H_nA] = f(pH)$
- 2) $\log [A^{-n}] = f(pH)$
- 3) $\log [H^+] = f(pH)$
- 4) $\log [OH^-] = f(pH)$

Las funciones para H_nA y A^{-n} se generan de la misma manera utilizada en el modelo general: se despeja de la K_{eq} y se sustituye en el balance de masa.

Para $\log [H_nA] = f(\text{pH})$:

$$K_a = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_nA]}$$

$$[A^{-n}] = \frac{[H_nA]K_d}{[H^+]^n}$$

$$Co = [H_nA] + [A^{-n}] = [H_nA] + \frac{[H_nA]K_d}{[H^+]^n}$$

$$Co = [H_nA] \left[1 + \frac{K_d}{[H^+]^n} \right]$$

$$[H_nA] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{K_d}{[H^+]^n} \right]} = Co(\alpha_{H_nA(H)})^{-1}$$

$$\log[H_nA] = \log Co - \log \left[1 + \frac{K_d}{[H^+]^n} \right] = \log Co - \log \alpha_{H_nA(H)}$$

Para $\log [A^{-n}] = f(\text{pH})$:

$$K_a = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_nA]}$$

$$[H_nA] = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{K_a}$$

$$Co = [H_nA] + [A^{-n}] = [A^{-n}] + \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{K_a}$$

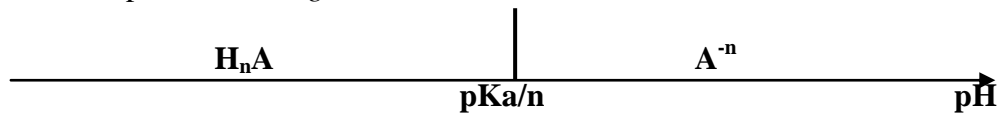
$$Co = [A^{-n}] \left[1 + \frac{[H^+]^n}{K_a} \right]$$

$$[A^{-n}] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{[H^+]^n}{K_a} \right]} = Co(\alpha_{A(H)})^{-1}$$

$$\log[A^{-n}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[H^+]^n}{K_a} \right] = \log Co - \log \alpha_{A(H)}$$

Donde $\alpha_{H_nA(H)}$ y $\alpha_{A(H)}$ son sendos coeficientes de “especiación” con respecto a H^+ (ver capítulo 3a).

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para H_nA y para A^{-n} se comportan linealmente en el intervalo de pH *impuesto*: $pH \ll pKa/n \ll pH$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP*:

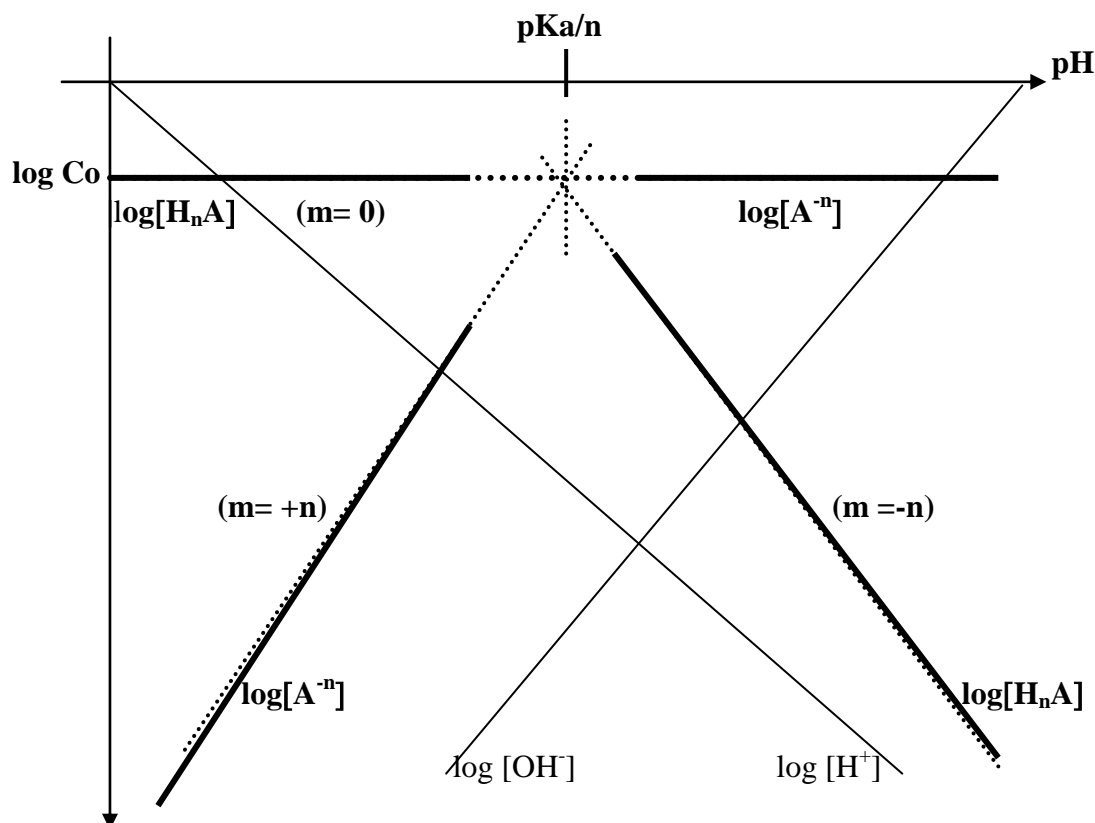


Ecuaciones generales:

$$\log [H_nA] = \log Co - \log [1 + Ka/(H^+)^n] \quad \Big| \quad \log [A^{-n}] = \log Co - \log [1 + (H^+)^n/Ka]$$

$\log [H_nA]$	pH	$\log [A^{-n}]$
$\log Co - \log [1] = \log Co$	$(pKa/n) \ll 1.5/n$	$\log Co - \log [(H^+)^n/Ka] = \log Co - pKa + npH$
$\log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$	(pKa/n)	$\log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$
$\log Co - \log [Ka/(H^+)^n] = \log Co + pKa - npH$	$(pKa/n) \gg 1.5/n$	$\log Co - \log [1] = \log Co$

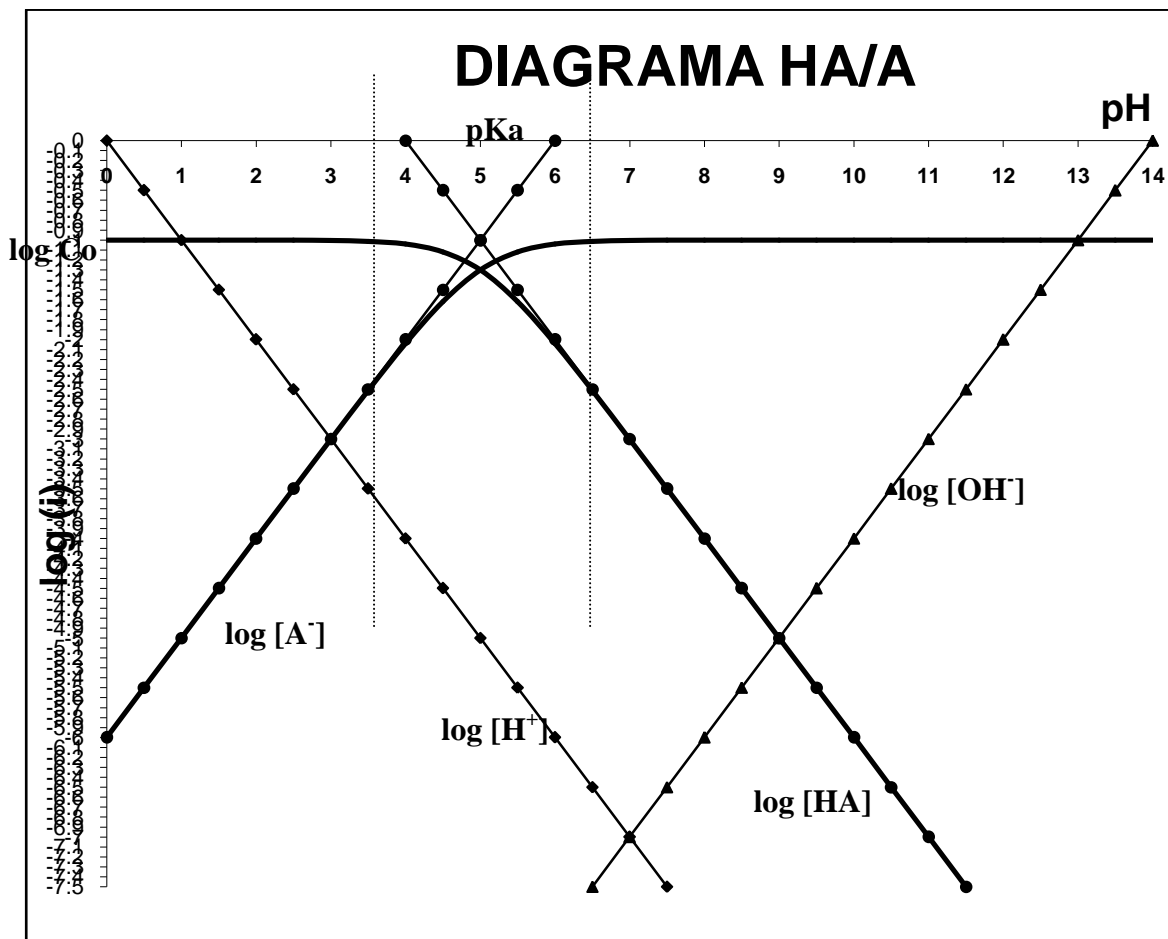
El diagrama obtenido se muestra a continuación:



En agua la mayoría de los casos los ácidos de uso común en química analítica y sintética son monopróticos y con menos frecuencia son poliproticos que se disocian en una sola etapa.

La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico obtenido con las ecuaciones completas y con las aproximaciones lineales para un caso particular:

$n = 1;$ $C_0 = 0.1 \text{ mol/L};$ $pK_a = 5.$



Como en el caso general, se cumple para el diagrama anterior, que:

- 1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pH se alejan del valor de referencia pK_a/n en el cual se cumple que $[H_nA] = [A^{-n}]$, es decir en el intervalo $pH \ll (pK_a/n) \ll pH$.
- 2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_a/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) Cuando el $\text{pH} = (\text{pK}_a / n)$, se corrobora gráficamente que:

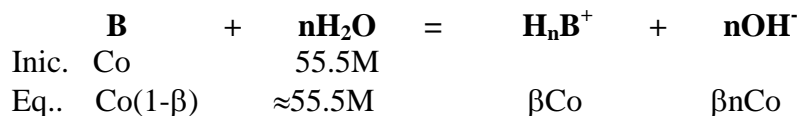
$$[\text{H}_n\text{A}] = [\text{A}^{-n}] = \text{Co}/2$$

por tanto:

$$\log [\text{H}_n\text{A}] = \log [\text{A}^{-n}] = \log \text{Co} - \log 2 = \log \text{Co} - 0.3.$$

Pares B/H_nBⁿ⁺.

De manera análoga, si $(j-i) = n$, para una disolución formada a partir de una formalidad F_B de una no solvo base no nivelada B, se cumple que:



Donde β representa la *fracción hidrolizada* de la base disuelta en *equilibrio libre*.

$$K_a = \frac{[\text{H}_n\text{B}^{n+}] [\text{H}^+]^n}{[\text{B}]}$$

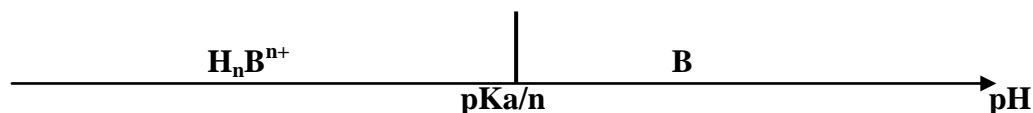
$$\text{Co} = [\text{H}_n\text{B}^+] + [\text{B}]$$

$$[\text{Na}^+] = \text{Co}$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

Al igual que en el modelo general y de los pares del tipo H_nA/A⁻ⁿ, se aplica el mismo procedimiento algebraico para obtener el logaritmo de la concentración molar efectiva de las especies H_nBⁿ⁺ y B .

De manera análoga, dichas funciones se comportan linealmente en el intervalo $\text{pH} \ll \text{pK}_a/n \ll \text{pH}$. En dichos intervalos los coeficientes α_{H_nB (H)} y α_{B(H)} toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP*:



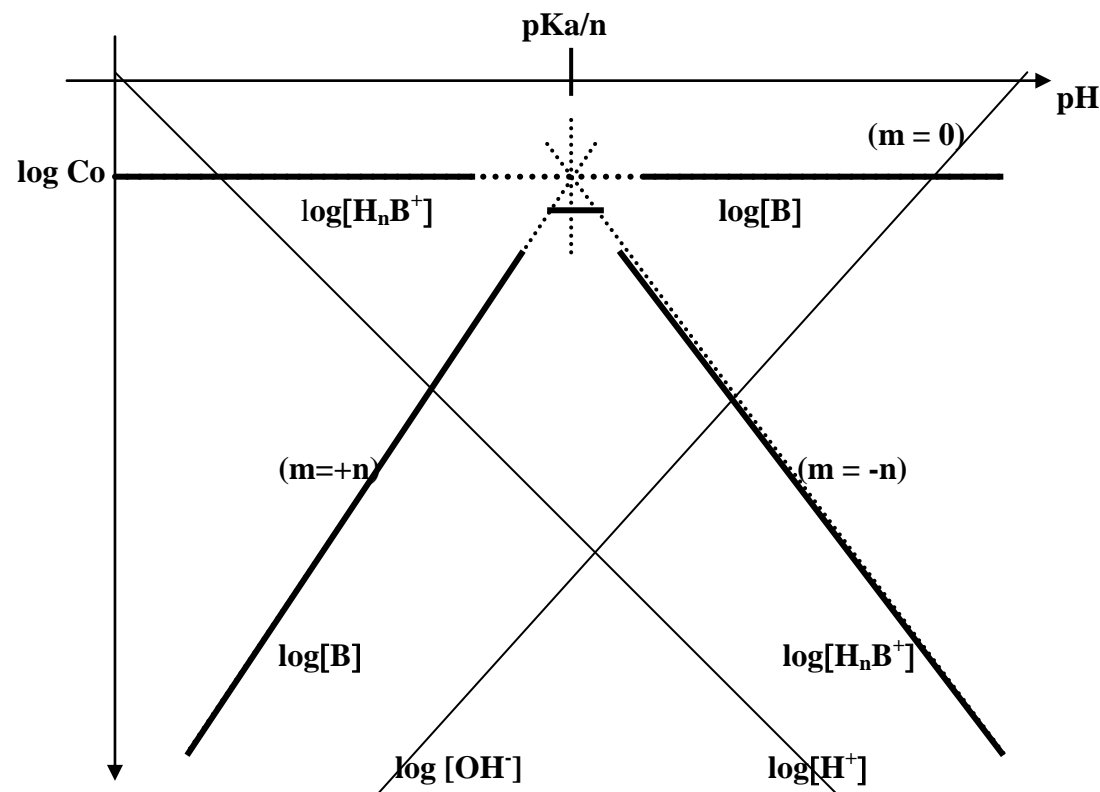
Ecuaciones generales:

$$\log [H_nB^{n+}] = \log Co - \log [1 + Ka/(H^+)^n]$$

$$\log [B] = \log Co - \log [1 + (H^+)^n/Ka]$$

$\log [H_nB^{n+}]$	pH	$\log[B]$
$\log Co - \log[1] = \log Co$	$(pKa/n) \ll 1.5/n$	$\log Co - \log[(H^+)^n/Ka]$ $\log Co - pKa + npH$
$\log Co - \log[1+1] = \log Co - 0.3$	(pKa/n)	$\log Co - \log[1+1] = \log Co - 0.3$
$\log Co - \log [Ka/(H^+)^n]$ $\log Co + pKa - npH$	$(pKa/n) \gg 1.5/n$	$\log Co - \log[1] = \log Co$

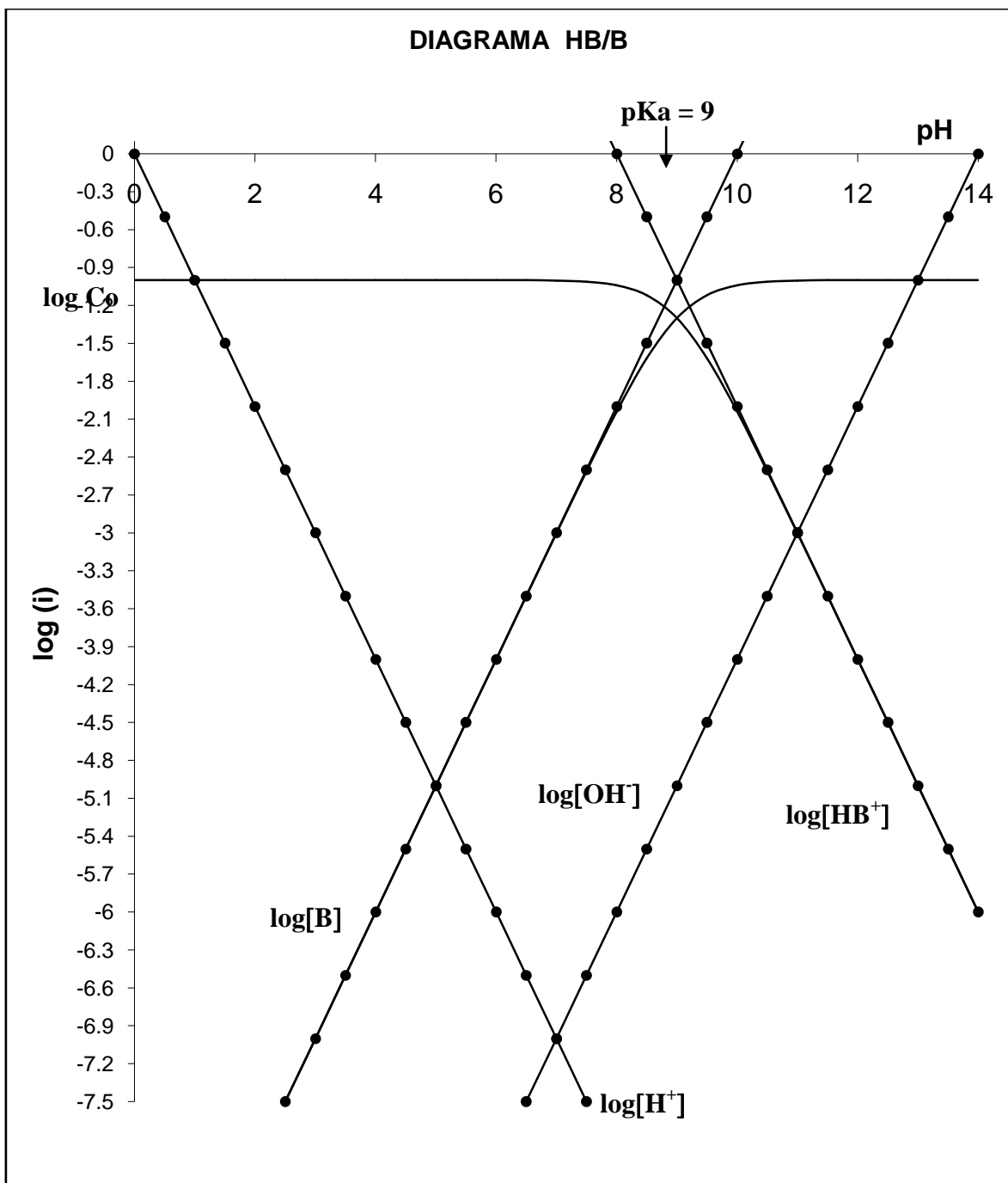
El diagrama obtenido se muestra a continuación:



En agua la mayoría de los casos las bases de uso común en química analítica y sintética son monobásicas o menos frecuentemente polibásicas que se hidrolizan en una sola etapa.

La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico obtenido con las ecuaciones completas y con las aproximaciones lineales para un caso particular:

$$n = 1; \quad Co = 0.1 \text{ mol/L}; \quad pKa = 9.0$$



Al igual que en el caso general es posible obtener los diagramas $\log (f/1-f) = f(\text{pH})$, $\Phi_i = f(\text{pH})$ y los diagramas acoplados $\log (i) = f(\text{pH}) = f(f)$. El trazo y aplicación de dichos diagramas se abordarán en los capítulos correspondientes a las operaciones analíticas de valoración volumétrica en titulometría ácido-base.

3c/ Polisistemas: $H_nA/H_{n-1}A^{-1}/H_kA^{k-n}, H_jA^{j-n}, H_iA^{i-n} \dots, H_2A^{2-n}, HA^{1-n}/A^{-n}$.

El término polisistema se refiere a los ácidos poliproticos y a sus respectivas bases conjugadas. En agua los ácidos de estos pares generalmente se disocian monoproticamente y sus bases se hidrolizan de manera análoga:

La disociación de los solvo-ácidos no nivelados ocurre según las reacciones generales de disociación sucesiva siguientes para el poliácido, H_nA , la polibase A^{0-n} y (n-1) anfolitos intermedios:

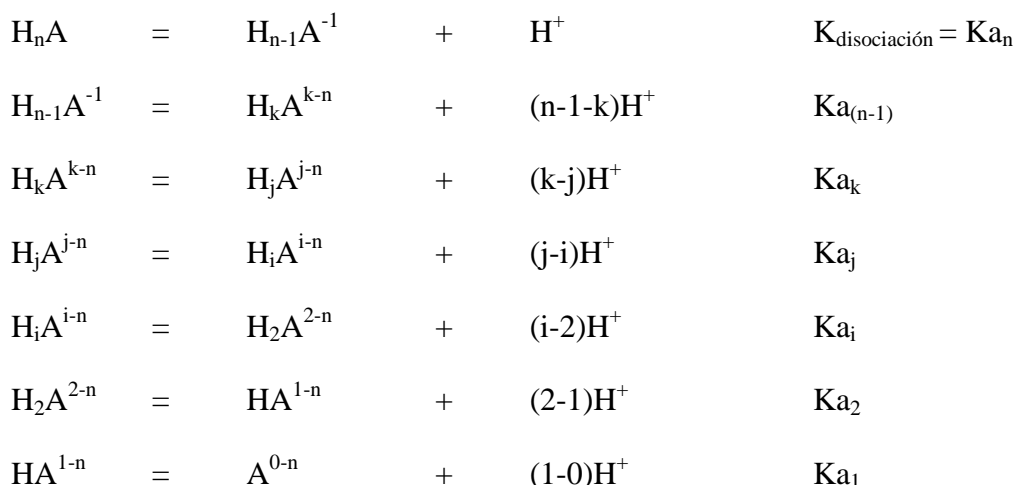
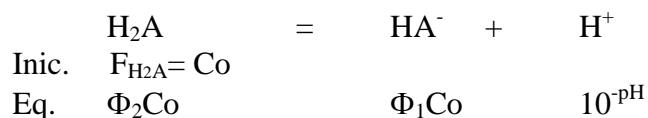
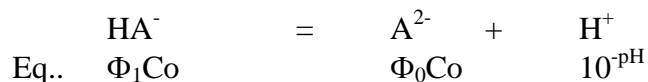


Diagrama logarítmico.

Para simplificar la demostración de las funciones logarítmicas de las concentraciones molares efectivas del poliácido, los anfolitos y la polibase, se aborda el caso de un ácido diprótico, $n = 2$, de formalidad $F_{H_2A} = C_0$, que se disocia en dos etapas. Para este ácido se cumplen las siguientes condiciones *de equilibrio a pH impuesto*:



$$K_{a_2} = \frac{[HA^-]10^{-pH}}{[H_2A]}$$



$$K_{a_1} = \frac{[A^{2-}]10^{-pH}}{[HA^-]}$$

donde Φ es la *fracción molar relativa* de la i -ésima especie protonada:

$$\Phi_i = \frac{[H_i A^{i-n}]}{C_0}$$

El diagrama logarítmico se forma con las gráficas del logaritmo de la concentración molar efectiva en función del pH *impuesto* siguientes:

1) $\log [H_2A] = f(\text{pH})$

2) $\log [HA^-] = f(\text{pH})$

3) $\log [A^{2-}] = f(\text{pH})$

4) $\log [H^+] = f(\text{pH})$

5) $\log [OH^-] = f(\text{pH})$

Las funciones para H_2A , HA^- y A^{2-} se generan de la misma manera utilizada en el modelo general: se despeja de las expresiones de K_{eq} y se sustituye en el balance de masa.

Para $\log [H_2A] = f(\text{pH})$:

$$K_{a_1} = \frac{[A^{2-}]10^{-\text{pH}}}{[HA^-]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[HA^-]10^{-\text{pH}}}{[H_2A]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a_1}[HA^-]}{10^{-\text{pH}}}$$

$$[H_2A] = \frac{[HA^-]10^{-\text{pH}}}{K_{a_2}}$$

$$Co = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] + \frac{[H_2A]Ka_2}{10^{-pH}} + \frac{Ka_1Ka_2[H_2A]}{10^{-2pH}}$$

$$Co = [H_2A] \left[1 + \frac{Ka_2}{10^{-pH}} + \frac{Ka_1Ka_2}{10^{-2pH}} \right]$$

$$[H_2A] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{Ka_2}{10^{-pH}} + \frac{Ka_1Ka_2}{10^{-2pH}} \right]}$$

$$\log[H_2A] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Ka_2}{10^{-pH}} + \frac{Ka_1Ka_2}{10^{-2pH}} \right] = \log Co - \log \alpha_{H_2A(H)}$$

donde $\alpha_{H_2A(H)}$ representa el coeficiente de especiación de la especie H_2A con respecto a la partícula H^+ .

Para $\log [HA^-] = f(pH)$:

$$Ka_1 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

$$Ka_2 = \frac{[A^{2-}][H_2A]}{[HA^-]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{Ka_1[HA^-]}{10^{-pH}}$$

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{Ka_2}$$

$$Co = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = \frac{[HA^-]10^{-pH}}{Ka_2} + [HA^-] + \frac{Ka_1[HA^-]}{10^{-pH}}$$

$$Co = [HA^-] \left[1 + \frac{Ka_1}{10^{-pH}} + \frac{10^{-pH}}{Ka_2} \right]$$

$$[HA^-] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{Ka_1}{10^{-pH}} + \frac{10^{-pH}}{Ka_2} \right]}$$

$$\log[HA^-] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Ka_1}{10^{-pH}} + \frac{10^{-pH}}{Ka_2} \right] = \log Co - \log \alpha_{HA(H)}$$

donde $\alpha_{HA(H)}$ representa el coeficiente de especiación de la especie HA^- con respecto a la partícula H^+ .

Para $\log[A^{2-}] = f(pH)$:

$$Ka_1 = \frac{[A^{2-}]10^{-pH}}{[HA^-]}$$

$$Ka_1 Ka_2 = \frac{[A^{2-}]10^{-2pH}}{[H_2A]}$$

$$[HA^-] = \frac{[A^{2-}]10^{-pH}}{Ka_1}$$

$$[H_2A] = \frac{[A^{2-}]10^{-2pH}}{Ka_1 Ka_2}$$

$$Co = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = \frac{[A^{2-}]10^{-2pH}}{Ka_1Ka_2} + \frac{[A^{2-}]10^{-pH}}{Ka_1} + [A^{2-}]$$

$$Co = [A^{2-}] \left[1 + \frac{10^{-pH}}{Ka_1} + \frac{10^{-2pH}}{Ka_1Ka_2} \right]$$

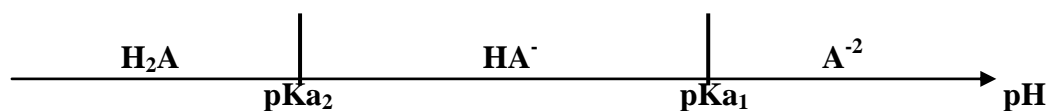
$$[A^{2-}] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{10^{-pH}}{Ka_1} + \frac{10^{-2pH}}{Ka_1Ka_2} \right]}$$

$$\log[A^{2-}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{10^{-pH}}{Ka_1} + \frac{10^{-2pH}}{Ka_1Ka_2} \right] = \log Co - \log \alpha_{A(H)}$$

donde $\alpha_{A(H)}$ representa el coeficiente de especiación de la especie A^{2-} con respecto a la partícula H^+ .

Aproximaciones de graficación.

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para H_nA y para A^{-n} se comportan linealmente en el intervalo de pH *impuesto*: $pH \ll pKa/n \ll pH$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Dichas ecuaciones lineales se obtienen dejando solamente, en la expresión del coeficiente $\alpha_{i(H)}$ respectivo, el término que representa a la especie predominante en este intervalo de pH *impuesto* como se muestra a continuación:

Análisis por zonas de predominio:

Para el intervalo $\text{pH} \ll \text{pKa}_2$:

$$C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \approx [\text{H}_2\text{A}]$$

$$\text{Log} [\text{H}_2\text{A}] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (\text{Ka}_2/10^{-\text{pH}}) + (\text{Ka}_1\text{Ka}_2/10^{-2\text{pH}})],$$

$$\text{log} [\text{H}_2\text{A}] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [1],$$

log [H₂A] = log C₀, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log} C_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\text{Log} [\text{HA}^-] = \text{log} [\text{HA}^-] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (\text{Ka}_1/10^{-\text{pH}}) + (10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_2)]$$

$$\text{log} [\text{HA}^-] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_2],$$

log [HA⁻] = log C₀ - pKa₂ + pH, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log} C_0 - \text{pKa}_2)$ y de pendiente $m = +1$.

$$\text{Log} [\text{A}^{2-}] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_1) + (10^{-2\text{pH}}/\text{Ka}_1\text{Ka}_2)],$$

$$\text{log} [\text{A}^{2-}] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [10^{-2\text{pH}}/\text{Ka}_1\text{Ka}_2];$$

log [A²⁻] = log C₀ - (pKa₁ + pKa₂) + 2pH, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log} C_0 - (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2))$ y de pendiente $m = +2$.

Para el intervalo $\text{pKa}_2 \ll \text{pH} \ll \text{pKa}_1$:

$$C_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \approx [\text{HA}^-]$$

$$\text{Log} [\text{H}_2\text{A}] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (\text{Ka}_2/10^{-\text{pH}}) + (\text{Ka}_1\text{Ka}_2/10^{-2\text{pH}})]$$

$$\text{log} [\text{H}_2\text{A}] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [(\text{Ka}_2/10^{-\text{pH}})],$$

log [H₂A] = log C₀ + pKa₂ - pH, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log} C_0 + \text{pKa}_2)$ y de pendiente $m = -1$.

$$\text{Log} [\text{HA}^-] = \text{log} [\text{HA}^-] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (\text{Ka}_1/10^{-\text{pH}}) + (10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_2)]$$

$$\text{log} [\text{HA}^-] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [1],$$

log [HA⁻] = log C₀, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log} C_0$ y de pendiente $m = 0$.

$$\text{Log} [\text{A}^{2-}] = \text{log} C_0 - \text{log} [1 + (10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_1) + (10^{-2\text{pH}}/\text{Ka}_1\text{Ka}_2)],$$

$$\text{log} [\text{A}^{2-}] \approx \text{log} C_0 - \text{log} [(10^{-\text{pH}}/\text{Ka}_1)],$$

log [A²⁻] = log C₀ - pKa₁ + pH, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log} C_0 - \text{pKa}_1)$ y de pendiente $m = +1$.

Para el intervalo $pH \gg pKa_1$

$$Co = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \approx [A^{2-}]$$

$$\log [H_2A] = \log Co - \log [1 + (Ka_2/10^{-pH}) + (Ka_1Ka_2/10^{-2pH})],$$

$$\log [H_2A] \approx \log Co - \log (Ka_1Ka_2/10^{-2pH})$$

$\log [H_2A] = \log Co + (pKa_1 + pKa_2) - 2pH$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + (pKa_1 + pKa_2))$ y de pendiente $m = -2$.

$$\log [HA^-] = \log [HA^-] = \log Co - \log [1 + (Ka_1/10^{-pH}) + (10^{-pH}/Ka_2)],$$

$$\log [HA^-] \approx \log Co - \log [Ka_1/10^{-pH}],$$

$\log [HA^-] = \log Co + pKa_1 - pH$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + pKa_1)$ y pendiente $m = -1$.

$$\log [A^{2-}] = \log Co - \log [1 + (10^{-pH}/Ka_1) + (10^{-2pH}/Ka_1Ka_2)],$$

$$\log [A^{2-}] \approx \log Co - \log [1],$$

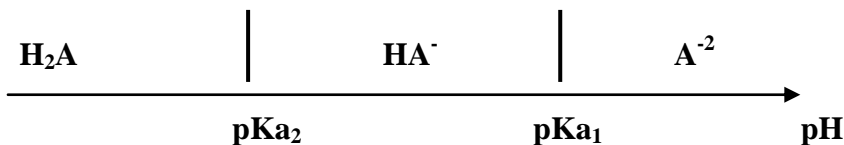
$\log [A^{2-}] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co$ y de pendiente $m = 0$.

En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas siguientes:

$$\log [H_2A] = \log Co - \log [1 + (Ka_2/10^{-pH}) + (Ka_1Ka_2/10^{-2pH})],$$

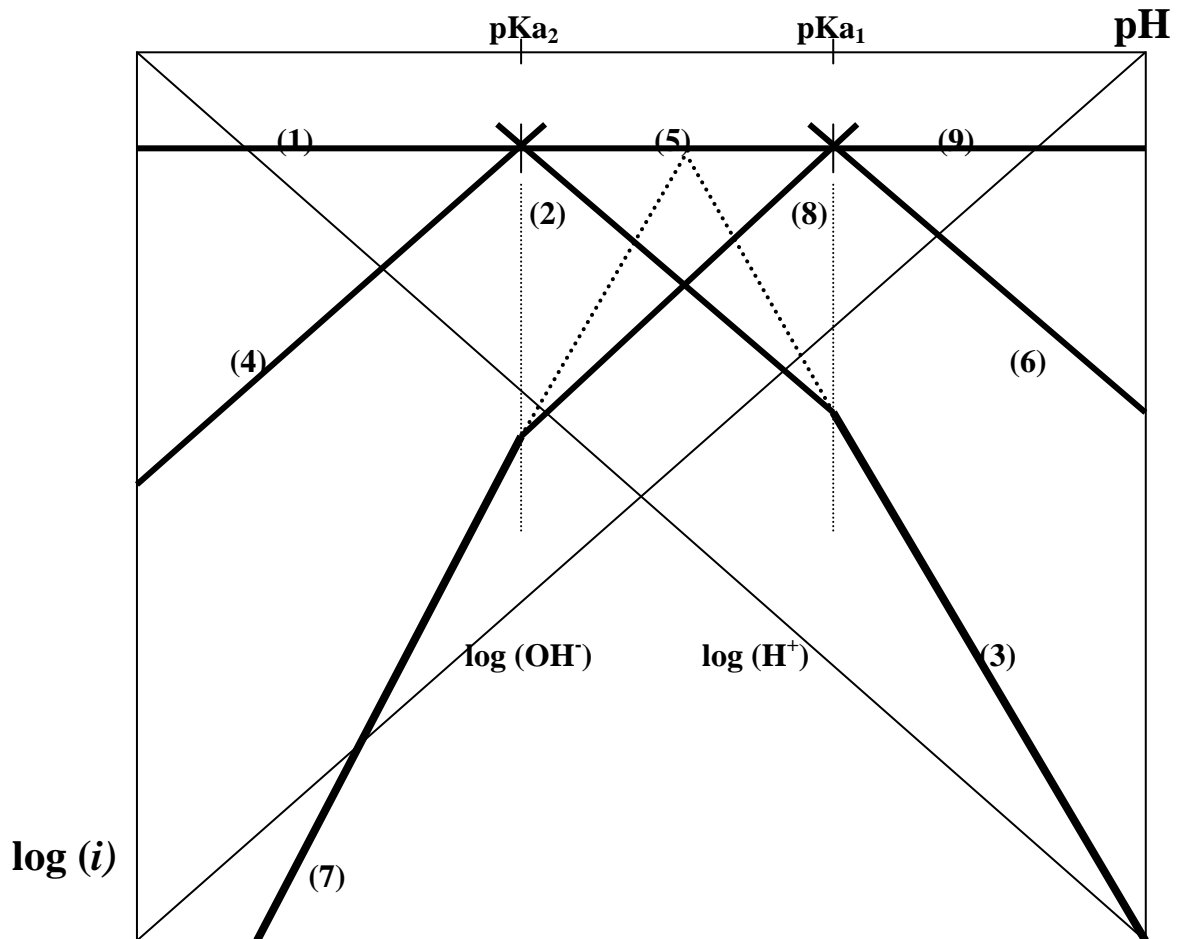
$$\log [HA^-] = \log Co - \log [1 + (Ka_1/10^{-pH}) + (10^{-pH}/Ka_2)]$$

$$\log [A^{2-}] = \log Co - \log [1 + (10^{-pH}/Ka_1) + (10^{-2pH}/Ka_1Ka_2)],$$



	$pH \ll pKa_2:$	$pKa_2 \ll pH \ll pKa_1$	$pH \gg pKa_1$
$\log [H_2A]$	⁽¹⁾ $\log Co,$	⁽²⁾ $\log Co + pKa_2 - pH$	⁽³⁾ $\log Co + (pKa_1 + pKa_2) - 2pH$
$\log [HA^-]$	⁽⁴⁾ $\log Co - pKa_2 + pH$	⁽⁵⁾ $\log Co$	⁽⁶⁾ $\log Co + pKa_1 - pH$
$\log [A^{2-}]$	⁽⁷⁾ $\log Co - (pKa_1 + pKa_2) + 2pH$	⁽⁸⁾ $\log Co - pKa_1 + pH$	⁽⁹⁾ $\log Co$

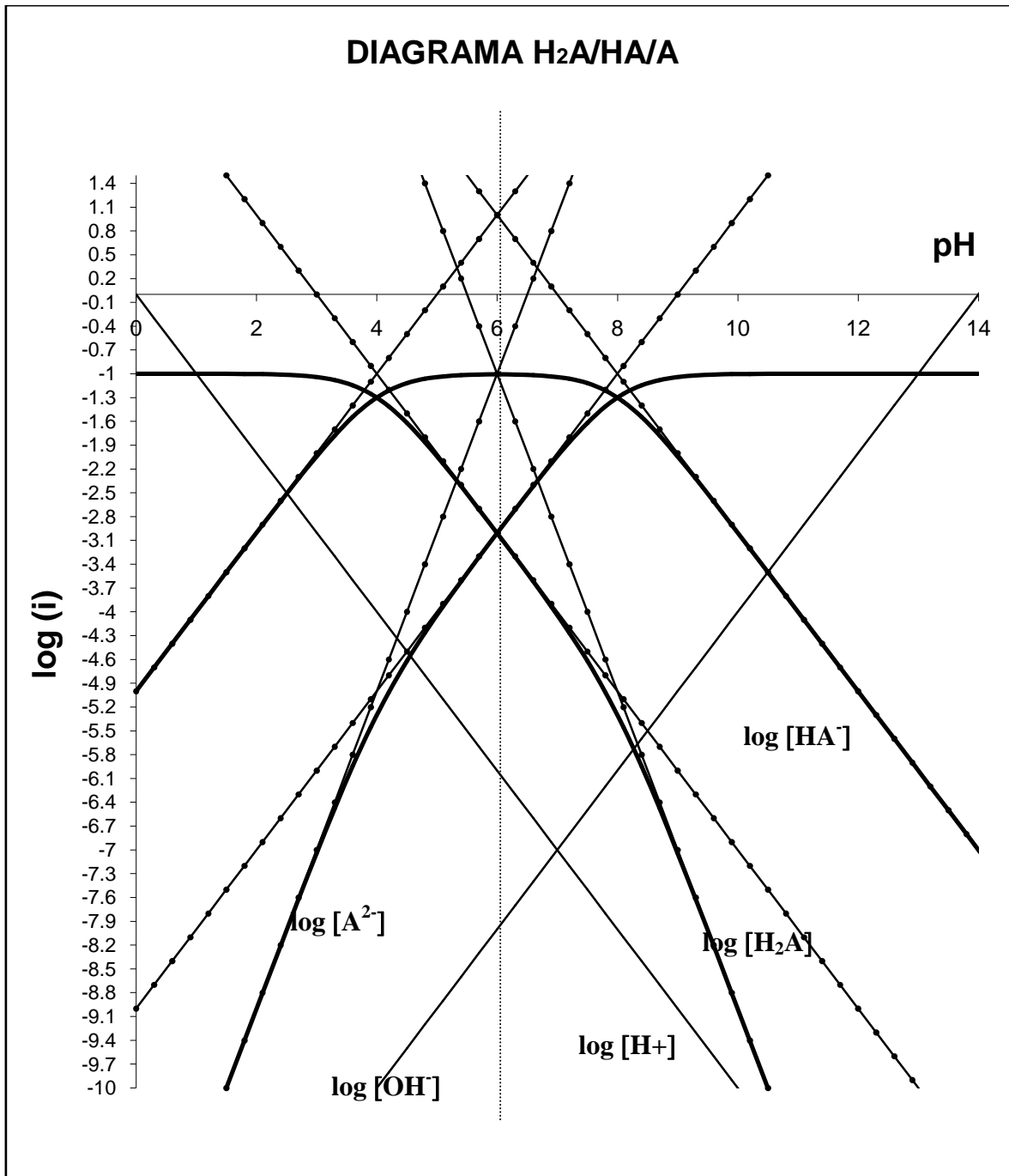
El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico para un diácido, $n=2$, de las siguientes características:

$$C_0 = 0.1 \text{ mol/L}, \text{ pKa}_1 = 8.0, \text{ pKa}_2 = 4.0$$

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las tres funciones completas para $\log[\text{H}_2\text{A}]$, $\log[\text{HA}^-]$ y $\log[\text{A}^{2-}]$ y para sus correspondientes aproximaciones lineales:



Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones y generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pH se alejan de los valores de referencia $pK_{a_i/n}$ en los cuales se cumple que $[H_iA^{i-n}] = [H_iA^{i-n}]$, es decir en el intervalo $pH \ll (pK_{a_i/n}) \ll pH$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de **(1.5/n)** unidades alrededor del **(pK_{a_i/n})**. Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

3) Cuando el $pH = (pK_{a_1})$, se corrobora gráficamente que:

$$[HA^-] = [A^{2-}] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [HA^-] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

y cuando $pH = (pK_{a_2})$ se cumple también que

$$[H_2A] = [HA^-] = Co/2$$

$$\log [H_2A] = \log [HA^-] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

En estos puntos para todas las especies se cumple que:

$$\log [i] \approx \log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$$

4) El diagrama tiene un eje de simetría para:

$$pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$$

y en general:

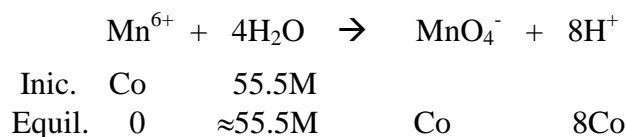
$$pH = \frac{n_1 pKa_1 + n_2 pKa_2}{n_1 + n_2}$$

Estas características son muy útiles cuando se efectúa el trazo rápido sistemático de los diagramas.

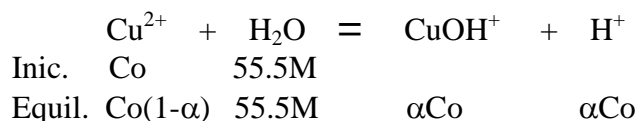
3d/ Caso de los no-solvo-ácidos metálicos no nivelados: $M^{z+}/M(OH)_n^{z-n}$.

Los cationes metálicos en solución acuosa presentan propiedades ácido-base: son no-solvoácidos y dependiendo del grado de interacción con el agua pueden ser nivelados o no como lo muestran los siguientes ejemplos:

Nivelado:



No-nivelado:

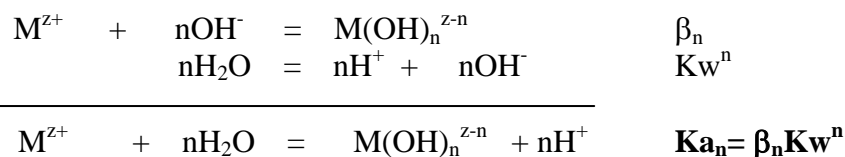


Sin embargo en la literatura química generalmente se reportan únicamente las constantes de equilibrio globales correspondientes a la formación de complejos hidróxido solubles, β_i :



$$\beta_n = \frac{[M(OH)_n^{z-n}]}{[M^{z+}][OH^-]^n}$$

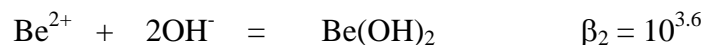
Existe una relación aditiva (*Ley de Hess*) entre los equilibrios de acidez, de formación de complejos y el equilibrio de autoprotólisis del agua:



Donde K_{a_n} es la constante global de acidez del par $M^{z+}/M(OH)_n^{z-n}$.

De esta manera en todo momento es posible calcular los valores de $pK_{a(j-i)}$ de sendas hidrólisis ácidas sucesivas de los cationes metálicos en agua.

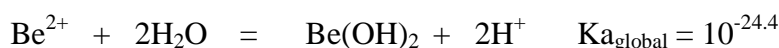
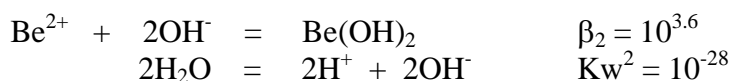
El trazo del diagrama se ilustra con el caso del Be^{2+} . Se reporta un único dato en la literatura para el hidróxido de berilio (A. Ringbom “Formación de Complejos en Química Analítica”. Alhambra. (1979)347):



Se considera una concentración analítica o total de $\text{Co} = 10^{-2}$ mol/L.

Análisis por zonas de predominio de especies.

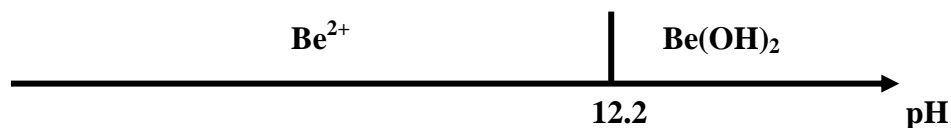
Primero es necesario calcular el valor del pK_a del par $\text{Be}^{2+}/\text{Be}(\text{OH})_2$:



Para la elaboración del *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP*, la condición estándar de referencia es:

$$\begin{aligned} 10^{-24.4} &= \frac{[\text{Be}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Be}^{2+}]} = \frac{(1M)[\text{H}^+]^2}{(1M)} = [\text{H}^+]^2 = K_{a_g} \\ [\text{H}^+]^2 &= K_{a_g} \\ 2\text{pH} &= \text{pK}_{a_g} \\ \text{pH} &= \frac{\text{pK}_{a_g}}{2} = \frac{24.4}{2} = 12.2 \end{aligned}$$

Entonces el DUZP queda de la siguiente manera:



Para el intervalo $0 \ll \text{pH} \ll 12.2$, se cumplen las siguientes condiciones para $\log[\text{Be}^{2+}]$ y $\log[\text{Be}(\text{OH})_2]$:

$$Co = [Be^{2+}] + [Be(OH)_2] \approx [Be^{2+}]$$

$$[Be^{2+}] = Co$$

$$\log[Be^{2+}] = \log Co$$

$$10^{-24.4} = \frac{[Be(OH)_2][H^+]^2}{[Be^{2+}]} = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{Co} = Ka_g$$

$$\log[Be(OH)_2] = -pKa_g + \log Co + 2pH = -24.4 - 1 + 2pH$$

$$\log[Be(OH)_2] = -25.5 + 2pH$$

Para el intervalo $12.2 \ll pH \ll 14$, se cumplen las siguientes condiciones para $\log[Be^{2+}]$ y $\log[Be(OH)_2]$:

$$Co = [Be^{2+}] + [Be(OH)_2] \approx [Be(OH)_2]$$

$$Co = [Be(OH)_2]$$

$$\log Co = \log[Be(OH)_2]$$

$$10^{-24.4} = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{[Be^{2+}]} = \frac{Co10^{-2pH}}{[Be^{2+}]} = Ka_g$$

$$\log[Be^{2+}] = pKa_g + \log Co - 2pH$$

$$\log[Be^{2+}] = 24.4 - 1 - 2pH = 23.4 - 2pH$$

Cuando el $pH = (pKa/n) = (24.4/2) = 12.2$, se cumple que

$$\log[Be^{2+}] = \log[Be(OH)_2] = \log Co - 0.3$$

Análisis con hoja de cálculo.

Al igual que en el modelo general las expresiones completas para $\log[Be^{2+}]$ y $\log[Be(OH)_2]$ se obtienen del balance de masa y del valor de Ka_g .

Para $\log[Be^{2+}]$:

$$Ka_g = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{[Be^{2+}]}$$

$$[Be(OH)_2] = Ka_g [Be^{2+}] 10^{2pH}$$

$$Co = [Be^{2+}] + [Be(OH)_2] = [Be^{2+}] + Ka_g [Be^{2+}] 10^{2pH}$$

$$Co = [Be^{2+}] [1 + Ka_g 10^{2pH}]$$

$$[Be^{2+}] = \frac{Co}{[1 + Ka_g 10^{2pH}]} = Co(\alpha_{Be(OH)^{\cdot}})^{-1}$$

$$\log [Be^{2+}] = \log Co - \log [1 + Ka_g 10^{2pH}] = \log Co - \log \alpha_{Be(OH)^{\cdot}}$$

$$\log [Be^{2+}] = \log Co - \log [1 + 10^{-pKa+2pH}] = \log Co - \log \alpha_{Be(OH)^{\cdot}}$$

donde $\alpha_{Be(OH)^{\cdot}}$ es el coeficiente de especiación del Be^{2+} con respecto a los OH^- en función del pH.

Para $\log [Be(OH)_2]$:

$$Ka_g = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{[Be^{2+}]}$$

$$[Be^{2+}] = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{Ka_g}$$

$$Co = [Be^{2+}] + [Be(OH)_2] = \frac{[Be(OH)_2]10^{-2pH}}{Ka_g} + [Be(OH)_2]$$

$$Co = [Be(OH)_2] \left[1 + \frac{10^{-2pH}}{Ka_g} \right] = [Be(OH)_2] [1 + 10^{pKa-2pH}]$$

$$[Be(OH)_2] = \frac{Co}{[1 + 10^{pKa-2pH}]} = Co(\alpha_{Be(OH)_2(OH)^{\cdot}})^{-1}$$

$$\log [Be(OH)_2] = \log Co - \log [1 + 10^{pKa-2pH}] = \log Co - \log \alpha_{Be(OH)_2(OH)^{\cdot}}$$

donde $\alpha_{Be(OH)_2(OH)^{\cdot}}$ es el coeficiente de especiación del $Be(OH)_2$ con respecto a los OH^- en función del pH.

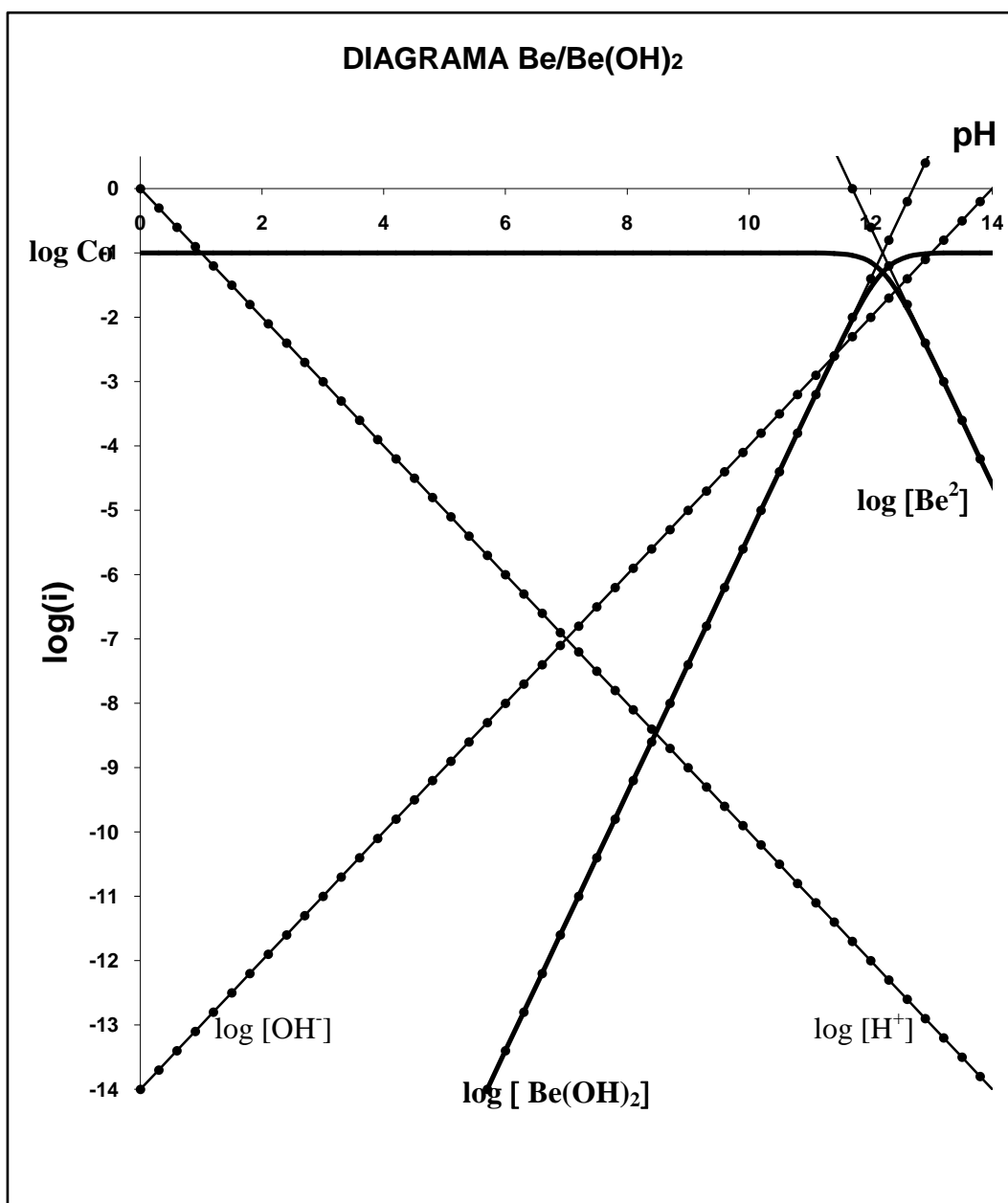
La tabla abajo mostrada resume las ecuaciones exactas y sus aproximaciones lineales obtenidas a partir de las ecuaciones completas:

$$\log [Be^{2+}] = \log Co - \log [1 + 10^{pKa+2pH}]$$

$$\log [Be(OH)_2] = \log Co - \log [1 + 10^{pKa-2pH}]$$

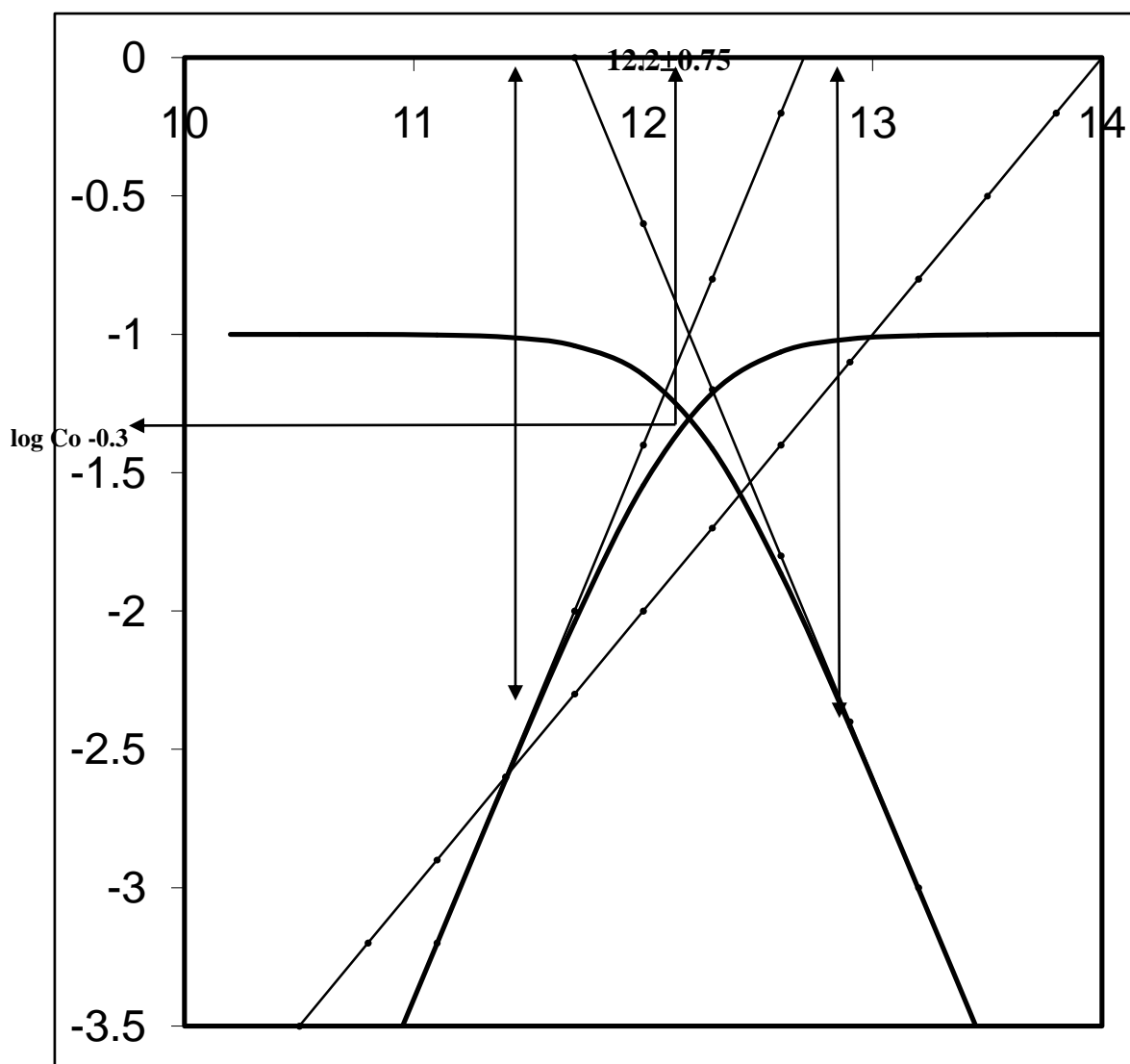
	$\log [\text{Be}^{2+}]$	$\log [\text{Be}(\text{OH})_2]$
$0 \ll \text{pH} \ll 12.2$	$\log C_0$	$\log C_0 - \text{pK}_a + 2\text{pH}$
$\text{pH} = \text{pK}_a/2 = 12.2$	$\log C_0 - 0.3$	$\log C_0 - 0.3$
$12.2 \ll \text{pH} \ll 14$	$\log C_0 + \text{pK}_a - 2\text{pH}$	$\log C_0$

La siguiente figura muestra los diagramas logarítmicos obtenidos con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales.



La figura siguiente muestra un acercamiento alrededor de la zona

$$pH = \frac{pKa}{2} \pm \frac{1.5}{2} = 12.12 \pm 0.75$$



Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones y generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pH se alejan del valor de referencia pKa_i/n en el cual se cumple que $[Be^{2+}] = [Be(OH)_2]$, es decir en el intervalo $pH \ll (pKa_i/n) \ll pH$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_{a_i}/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

3) Cuando el $pH = (pK_a/n)$, se corrobora gráficamente que:

$$[Be^{2+}] = [Be(OH)_2] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [Be^{2+}] = [Be(OH)_2] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

3e/ Caso del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$.

A concentraciones bajas el dicromato se comporta como un ansolvoacido no nivelado de $\text{pK}_a = 15$ de acuerdo al siguiente equilibrio:



La estequiometría 1 a 2 del dicromato con respecto al cromato y al H^+ le imprime características particulares al diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas.

Diagrama logarítmico.

Como en el modelo general las funciones $\log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ y $\log [\text{CrO}_4^{2-}]$ en función del pH impuesto en solución, se obtienen de la expresión de K_{eq} y del balance de masa y de formalidad $F_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = C_0$.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-15}$$

$$C_0 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_T = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2} [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Para $\log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = f(\text{pH})$:

$$[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = \frac{K_a [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{H}^+]^2};$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_a^{1/2} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

$$C_0 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{K_a^{1/2} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{1/2}}{2[\text{H}^+]}$$

A diferencia de los pares ácido-base de estequiometría 1 a 1, la concentración molar efectiva no puede factorizarse para tener una expresión simple ya que el correspondiente coeficiente de especiación queda en función de la concentración de dicromato:

$$C_0 = [Cr_2O_7^{2-}] + \frac{K_a^{1/2}[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}}{2[H^+]} = [Cr_2O_7^{2-}] \left[1 + \frac{K_a^{1/2}[Cr_2O_7^{2-}]^{-(1/2)}}{2[H^+]} \right] = [Cr_2O_7^{2-}] \alpha_{Cr_2O_7(Cr_2O_7, H)}$$

Para conocer la concentración molar efectiva de dicromato a cada pH impuesto es necesario calcularla por aproximaciones sucesivas de la expresión anterior.

Para $\log [CrO_4^{2-}] = f(\text{pH})$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2 [CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 10^{-15}$$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{[H^+]^2 [CrO_4^{2-}]^2}{K_a}$$

$$C_0 = [Cr_2O_7^{2-}] + \frac{1}{2}[CrO_4^{2-}]$$

$$C_0 = \frac{[H^+]^2 [CrO_4^{2-}]^2}{K_a} + \frac{1}{2}[CrO_4^{2-}]$$

$$2C_0 = (2 \times 10^{pK_d - 2pH}) [CrO_4^{2-}]^2 + [CrO_4^{2-}]$$

El cálculo de la concentración molar efectiva de dicromato requiere la resolución de un polinomio de segundo grado:

$$(2 \times 10^{pK_d - 2pH}) [CrO_4^{2-}]^2 + [CrO_4^{2-}] - 2C_0 = 0$$

$$\log [CrO_4^{2-}] = \log \left[\frac{-1 + \left[1 - 4(2 \times 10^{pK_d - 2pH})(-2C_0) \right]^{1/2}}{2(2 \times 10^{pK_d - 2pH})} \right]$$

De la resolución de la ecuación de segundo grado puede calcularse el valor de $\log [Cr_2O_7^{2-}]$ ya que:

$$\log ([Cr_2O_7^{2-}]) = \log (C_0 - (1/2)[CrO_4^{2-}])$$

Otra estrategia de cálculo para obtener las gráficas del diagrama logarítmico consiste en despejar a $[H^+]$ de las expresiones siguientes:

$$C_0 = \frac{[H^+]^2 [CrO_4^{2-}]^2}{K_a} + \frac{1}{2} [CrO_4^{2-}]$$

$$C_0 = [Cr_2O_7^{2-}] + \frac{K_a^{1/2} [Cr_2O_7^{2-}]^{1/2}}{2[H^+]}$$

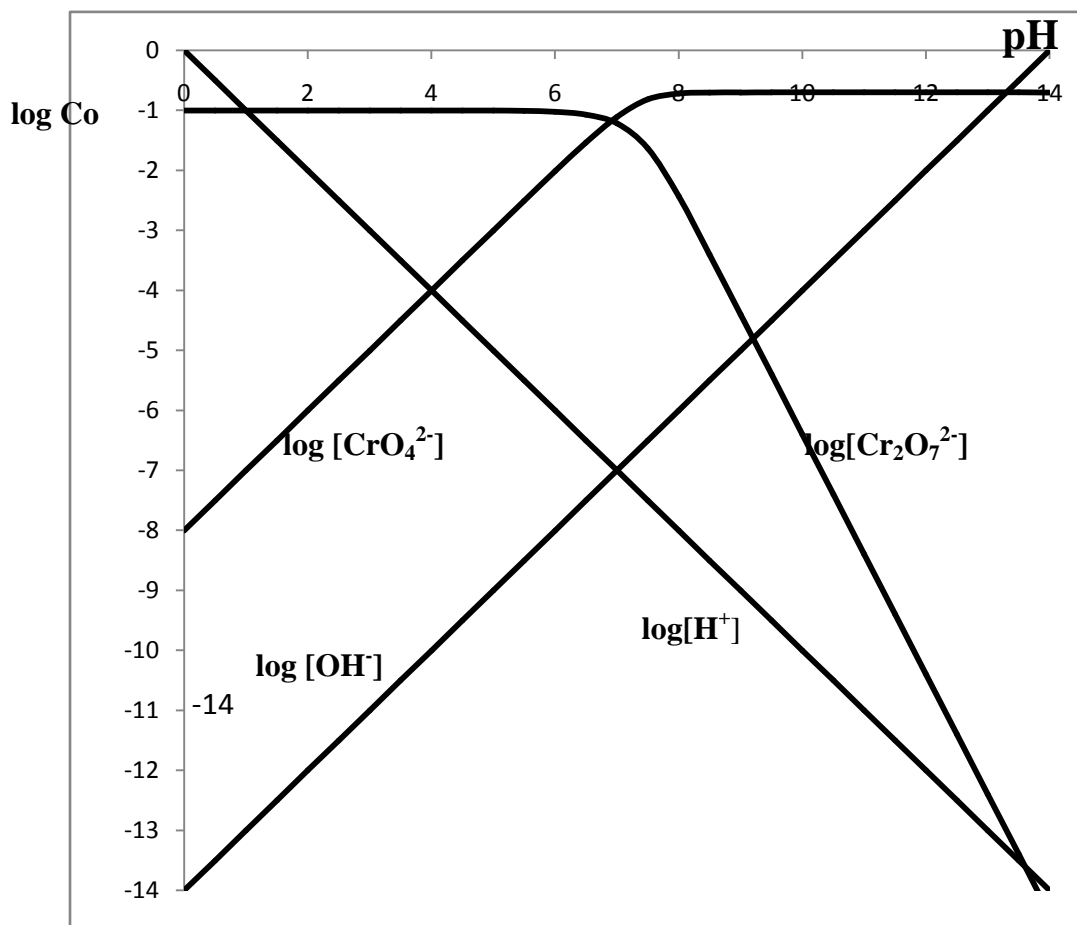
Las ecuaciones logarítmicas $pH = f(\log [i])$ obtenidas son:

$$pH = \log(C_0 - [Cr_2O_7^{2-}]) - \frac{1}{2} \log[Cr_2O_7^{2-}] + \frac{1}{2} pK_a + \log 2$$

$$pH = \log[CrO_4^{2-}] - \frac{1}{2} \log(2C_0 - [CrO_4^{2-}]) + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log 2$$

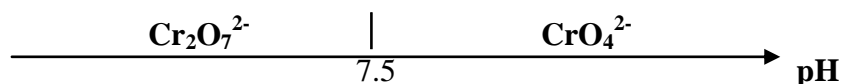
ya en forma de pH hay que asignar valores a $\log [Cr_2O_7^{2-}]$ y $\log[CrO_4^{2-}]$ y calcular sendos valores de pH.

La siguiente figura muestra la gráfica obtenida con la resolución de la ecuación de segundo grado para la concentración de cromato. La concentración del dicromato se obtiene sustituyendo la concentración de cromato y de H^+ en la Keq.



Análisis por zonas de predominio de especies:

Como en el caso general las ecuaciones anteriores para el par dicromato/cromato se comportan de forma lineal para valores alejados al valor de referencia $\text{pH} = \text{pKa}/n$. El siguiente *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio*, DUZP, muestra las zonas de predominio del dicromato y del cromato a pH impuesto:



Para $0 < \text{pH} < 7.5$

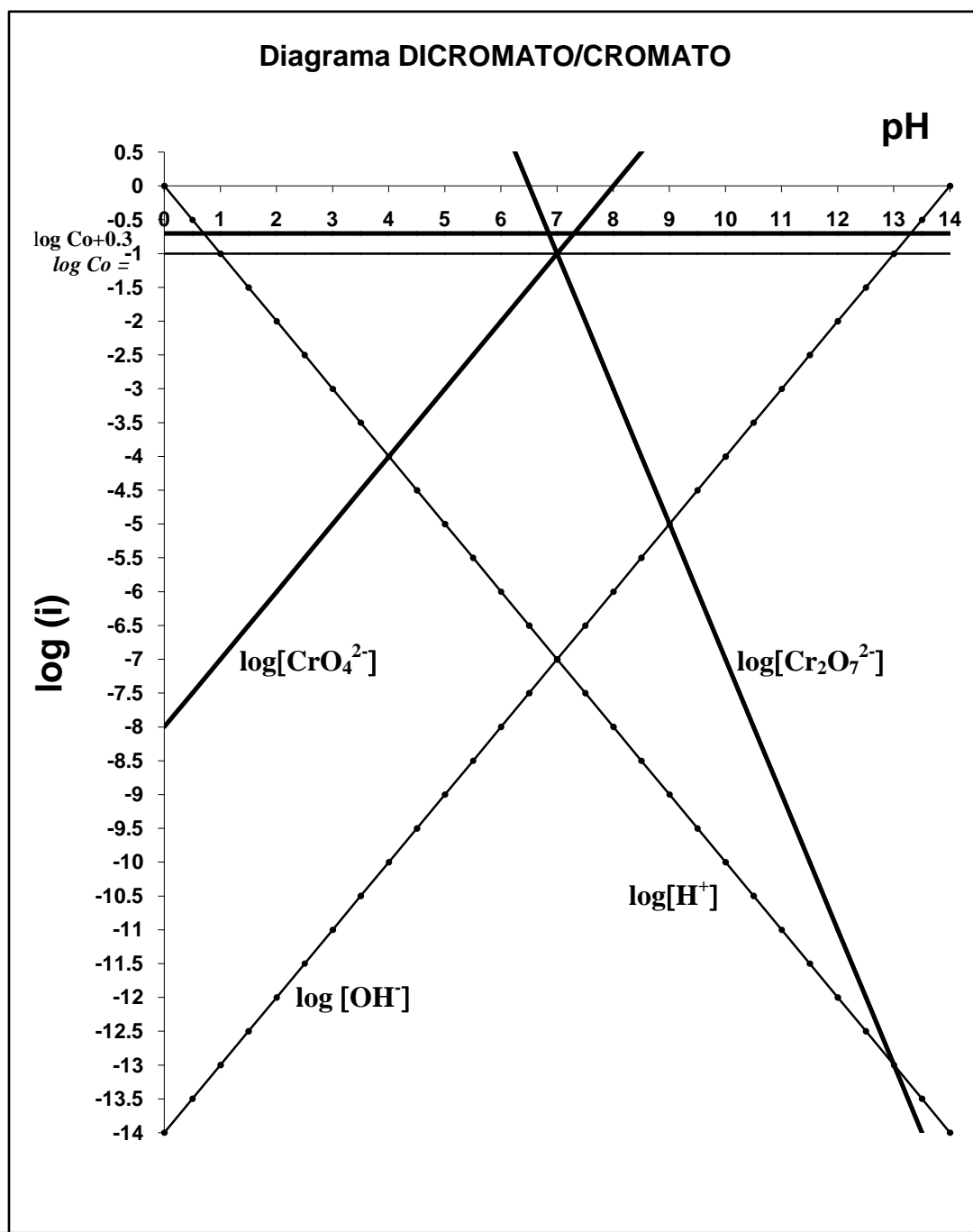
$$\begin{aligned} Co &= [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{CrO}_4^{2-}] \approx [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \\ \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= \log Co \\ Ka &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-15} \approx \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 10^{-2\text{pH}}}{Co} \\ [\text{CrO}_4^{2-}]^2 &= \frac{Ka Co}{10^{-2\text{pH}}} \\ 2 \log[\text{CrO}_4^{2-}] &= \log Ka + \log Co + 2\text{pH} \\ \log[\text{CrO}_4^{2-}] &= -\frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log Co + \text{pH} \end{aligned}$$

Para $7.5 < \text{pH} < 14$

$$\begin{aligned} Co &= [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{CrO}_4^{2-}] \approx \frac{1}{2}[\text{CrO}_4^{2-}] \\ \log[\text{CrO}_4^{2-}] &= \log(2Co) = \log Co + 0.3 \\ Ka &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-15} \approx \frac{(2Co)^2 10^{-2\text{pH}}}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= \frac{(2Co)^2 10^{-2\text{pH}}}{Ka} \\ \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= -\log Ka + 2 \log Co - 2\text{pH} + 0.6 \\ \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= \text{pKa} + 2 \log Co - 2\text{pH} + 0.6 \end{aligned}$$

La siguiente tabla muestra las ecuaciones lineales obtenidas para cada zona de predominio de especies. Se muestra también la figura obtenida con sendas ecuaciones:

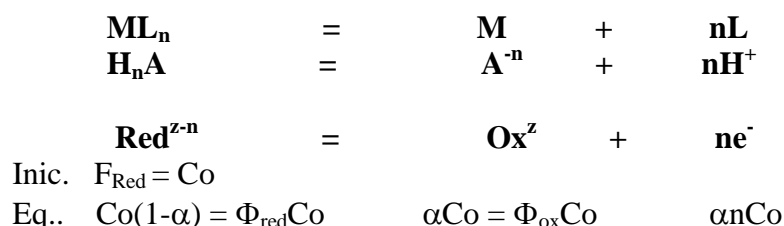
	0 < pH < 7.5	7.5 < pH < 14
$\log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	$\log C_o$	$\text{pKa}+2\log C_o-2\text{pH}$
$\log [\text{CrO}_4^{2-}]$	$-(1/2)\text{pKa}+(1/2)\log C_o +\text{pH}$	$\log C_o +0.3$



4/ Reacciones redox.

4a/ Pares del tipo: $Ox^z + ne^- = Red^{z-n}$.

De manera análoga a los diagramas logarítmicos ácido-base, el modelo termodinámico de los electrones solvatados permite obtener ecuaciones de $\log[Ox]$ y $\log[Red]$ en función de Co , Keq y pe , ya que:



donde Φ es la *fracción molar relativa* de la especie oxidada o reducida:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{\text{red}} &= \frac{[Red^{z-n}]}{Co} \\
 \Phi_{\text{ox}} &= \frac{[Ox^z]}{Co}
 \end{aligned}$$

Los pares redox del tipo Red^{z-n}/Ox^z siguen el modelo general (ver capítulo 2):



$$\log [ML_j] = \log Co - \log [1 + Kd/(L)^{(j-i)}] \quad \text{y} \quad \log [ML_i] = \log Co - \log [1 + (L)^{(j-i)}/Kd]$$

$\log [ML_j]$	pL	$\log [ML_i]$
$\log Co$	$pL < pKd/(j-i)$	$+\log Co - pKd + (j-i)pL$
$\log Co - 0.3$	$pL = pKd/(j-i)$	$\log Co - 0.3$
$+\log Co + pKd - (j-i)pL$	$pL > pKd/(j-i)$	$\log Co$

para $ne^- = (j-i)L$ y $pL = pe$:

Diagrama logarítmico

El diagrama logarítmico se forma con las gráficas del logaritmo de la concentración molar efectiva en función del pe impuesto siguientes:

$$1) \log [Ox^z] = f(pe); \quad 2) \log [Red^{z-n}] = f(pe); \quad 3) \log [e^-] = f(pe)$$

Las funciones para Ox^z y Red^{z-n} se generan de la misma manera utilizada en el modelo general: se despeja de la Keq y se sustituye en el balance de masa.

Para $\log [Ox^z] = f(pe)$:

$$Kd = \frac{[Ox^z][e^-]^n}{[Red^{z-n}]}$$

$$Co = [Ox^z] + [Red^{z-n}]$$

$$[Red^{z-n}] = \frac{[Ox^z][e^-]^n}{Kd}$$

$$Co = [Ox^z] + \frac{[Ox^z][e^-]^n}{Kd}$$

$$Co = [Ox^z] \left[1 + \frac{[e^-]^n}{Kd} \right]$$

$$[Ox^z] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{[e^-]^n}{Kd} \right]} = Co(\alpha_{Ox(e)})^{-1}$$

$$\log [Ox^z] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[e^-]^n}{Kd} \right] = \log Co - \log \alpha_{Ox(e)}$$

Para $\log [Red^{z-n}] = f(pe)$:

$$Kd = \frac{[Ox^z][e^-]^n}{[Red^{z-n}]}$$

$$Co = [Ox^z] + [Red^{z-n}]$$

$$[Ox^z] = \frac{Kd[Red^{z-n}]}{[e^-]^n}$$

$$Co = \frac{Kd[Red^{z-n}]}{[e^-]^n} + [Red^{z-n}]$$

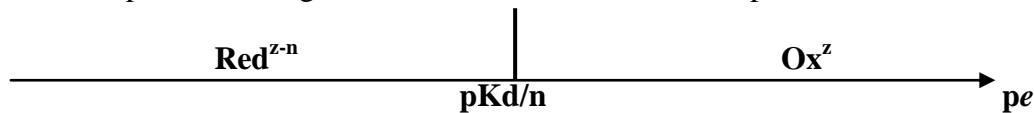
$$Co = [Red^{z-n}] \left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^n} \right]$$

$$[Red^{z-n}] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^n} \right]} = Co(\alpha_{Red(e)})^{-1}$$

$$\log [Red^{z-n}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^n} \right] = \log Co - \log \alpha_{Red(e)}$$

Donde $\alpha_{Ox(e)}$ y $\alpha_{Red(e)}$ son sendos coeficientes de “especiación” con respecto a e^- (ver capítulo 3a).

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Ox^z y para Red^{z-n} se comportan linealmente en el intervalo de pe impuesto: $pe \ll pKd/n \ll pe$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



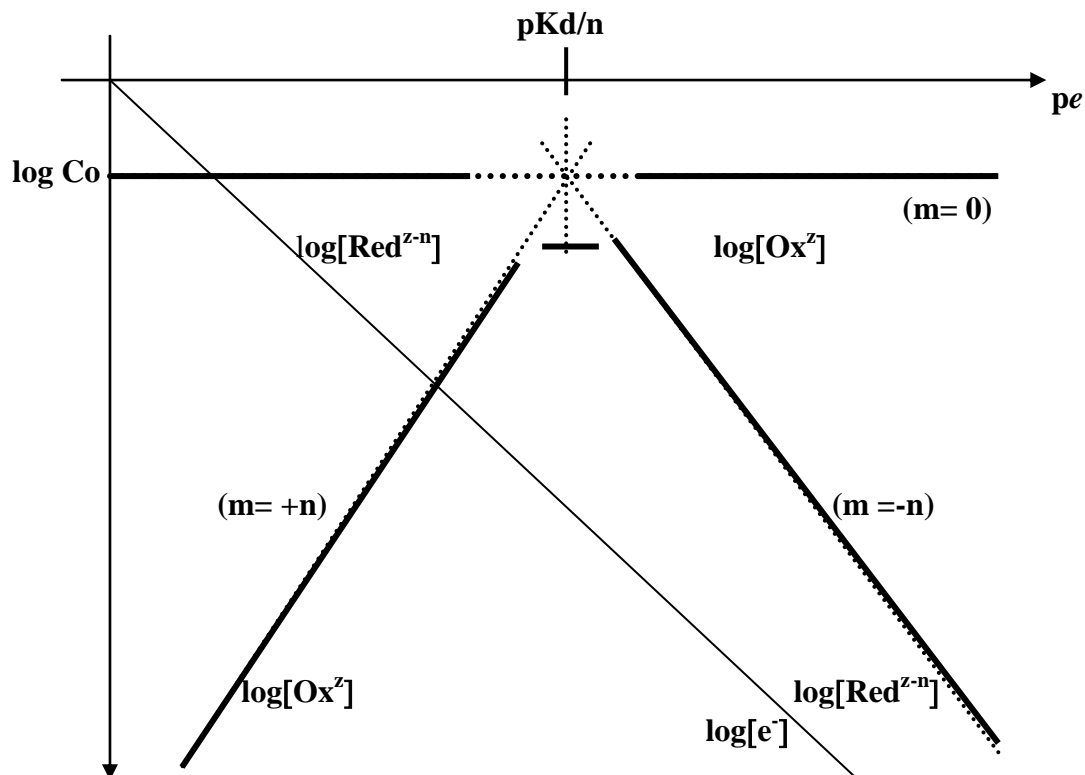
Ecuaciones generales:

$$\log [Red^{z-n}] = \log Co - \log [1+ Kd/[e^-]^n] \quad \log [Ox^z] = \log Co - \log [1+ [e^-]^n/Kd]$$

$\log [Red^{z-n}]$	pe	$\log [Ox^z]$
$\log Co - \log [1] = \log Co$	$(pKd/n) \ll 1.5/n$	$\log Co - \log [(e^-)^n/Kd] = \log Co - pKa + npe$
$\log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$	(pKd/n)	$\log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$
$\log Co - \log [Kd/(e^-)^n] = \log Co + pKd - npe$	$(pKd/n) \gg 1.5/n$	$\log Co - \log [1] = \log Co$

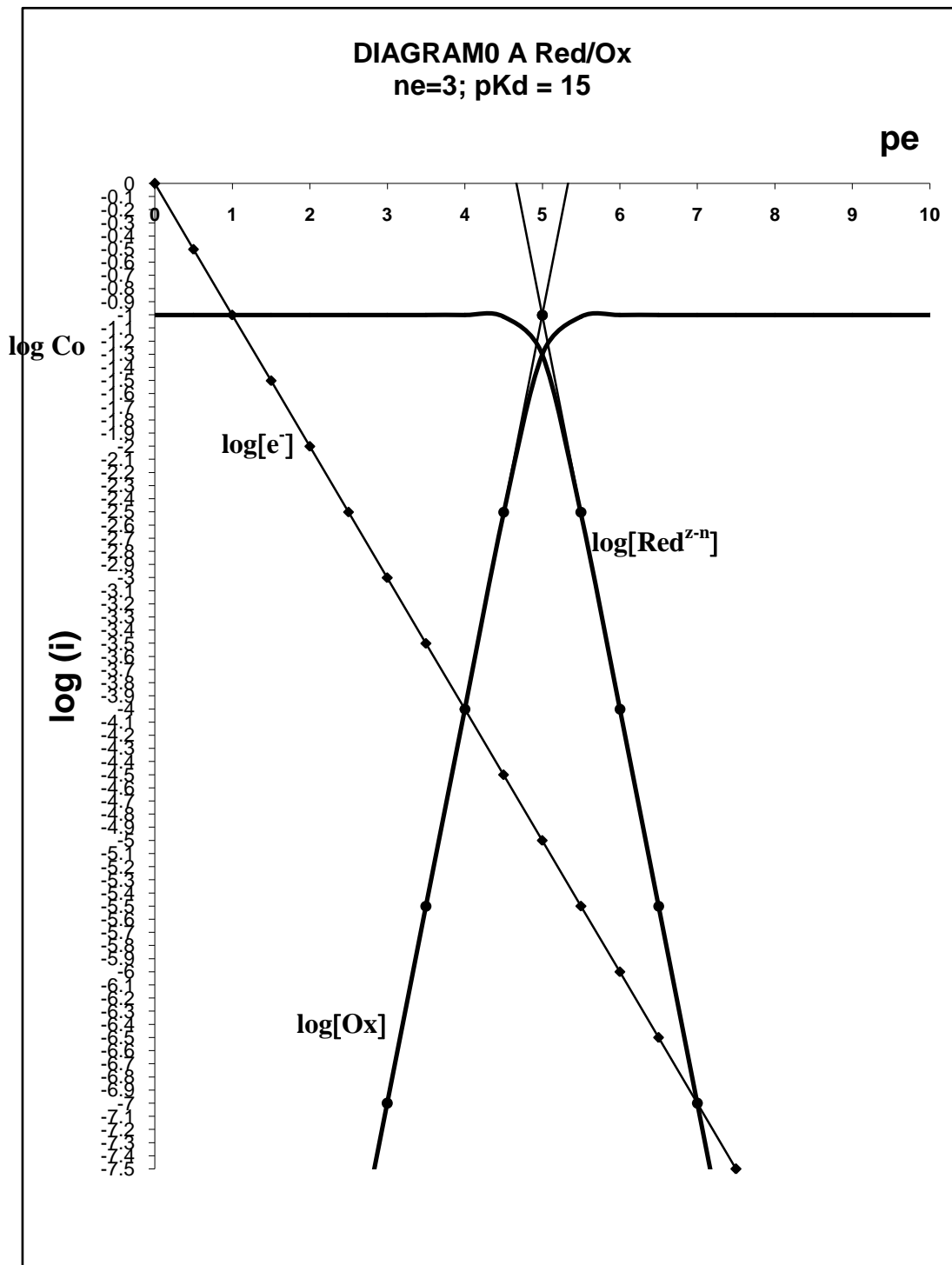
de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log [e^-] = -pe$.

El diagrama obtenido se muestra a continuación:



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico obtenido con las ecuaciones completas y con las aproximaciones lineales para un caso particular:

$n = 3$; $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$; $pK_d = 15$.



Como en el caso general y en el caso particular ácido-base, se cumple para el diagrama anterior, que:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pe se alejan del valor de referencia pK_a/n en el cual se cumple que $[Red^{z-n}] = [Ox^z]$, es decir en el intervalo $pe \ll (pK_d/n) \ll pe$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_d/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) Cuando el $pe = (pK_d/n)$, se corrobora gráficamente que:

$$[Red^{z-n}] = [Ox^z] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [Red^{z-n}] = \log [Ox^z] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

4b/ Pares del tipo $M^0 = M^{z+} + ze^-$.

La oxidación de los metales es un ejemplo común de reacción redox. Debido a que el reductor conjugado es un sólido es conveniente representar la variación de logaritmo de la cantidad de mol presente en un volumen fijo de trabajo en vez del logaritmo de la concentración molar efectiva:

Para el equilibrio:



Inicio $CoVo = n_o$

Equil. $n_o(1-\alpha) = \Phi_{M^0}$ $\alpha n_o = \Phi_{M^{z+}}$ $z\alpha Co$

donde Φ es la *fracción molar relativa* del metal oxidado reducido:

$$\Phi_{M^0} = \frac{n_{M^0}}{n_o}$$

$$\Phi_{M^{z+}} = \frac{n_{M^{z+}}}{n_o}$$

Diagrama logarítmico

El diagrama logarítmico se forma con las gráficas del logaritmo de la concentración molar efectiva en función del *pe impuesto* siguientes:

$$1) \log n_{M^{z+}} = f(pe); \quad 2) \log n_{M^0} = f(pe); \quad 3) \log [e^-] = f(pe)$$

Las funciones para M^0 y M^{z+} se generan de la misma manera utilizada en el modelo general: se despeja de la Keq y se sustituye en el balance de masa considerando el volumen de la disolución, Vo:

$$Kd = \frac{[M^{z+}][e^-]^z}{a_{M^0}}$$

$$\left(\frac{Vo}{Vo}\right) Kd = \frac{[M^{z+}]Vo[e^-]^z}{(a_{M^0})Vo} = \frac{(n_{M^{z+}})[e^-]^z}{(n_{M^0})}$$

$$n_o = n_{M^{z+}} + n_{M^0}$$

donde a_{M^0} es la actividad del metal reducido en el sistema.

Para $\log n_{M^{z+}} = f(pe)$:

$$Kd = \frac{(n_{M^z})[e^-]^z}{(n_{M^0})}$$

$$n_0 = n_{M^z} + n_{M^0}$$

$$n_{M^0} = \frac{(n_{M^z})[e^-]^z}{Kd}$$

$$n_0 = n_{M^z} + \frac{(n_{M^z})[e^-]^z}{Kd}$$

$$n_0 = n_{M^z} \left[1 + \frac{[e^-]^z}{Kd} \right]$$

$$n_{M^z} = \frac{n_0}{\left[1 + \frac{[e^-]^z}{Kd} \right]} = n_0 (\alpha_{M^z(e)})^{-1}$$

$$\log n_{M^z} = \log n_0 - \log \left[1 + \frac{[e^-]^z}{Kd} \right] = \log n_0 - \log \alpha_{M^z(e)}$$

Para $\log n_{M^0} = f(pe)$:

$$Kd = \frac{(n_{M^z})[e^-]^z}{(n_{M^0})}$$

$$n_0 = n_{M^z} + n_{M^0}$$

$$n_{M^z} = \frac{(n_{M^0})Kd}{[e^-]^z}$$

$$n_0 = \frac{(n_{M^0})Kd}{[e^-]^z} + n_{M^0}$$

$$n_0 = n_{M^0} \left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^z} \right]$$

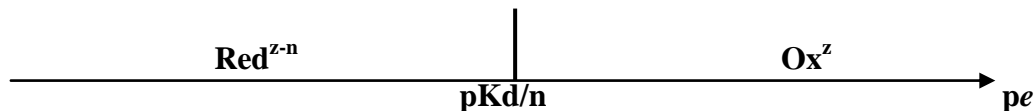
$$n_{M^0} = \frac{n_0}{\left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^z} \right]} = n_0 (\alpha_{M^0(e)})^{-1}$$

$$\log n_{M^0} = \log n_0 - \log \left[1 + \frac{Kd}{[e^-]^z} \right] = \log n_0 - \log \alpha_{M^0(e)}$$

Donde $\alpha_{M^0(e)}$ y $\alpha_{M^z(e)}$ son sendos coeficientes de “especiación” con respecto a la partícula e^- (ver capítulo 3a).

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para M^0 y para M^z se comportan linealmente en el intervalo de pe impuesto: $pe \ll pKd/n \ll pe$. En dichos

intervalos los coeficientes α toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



ecuaciones generales:

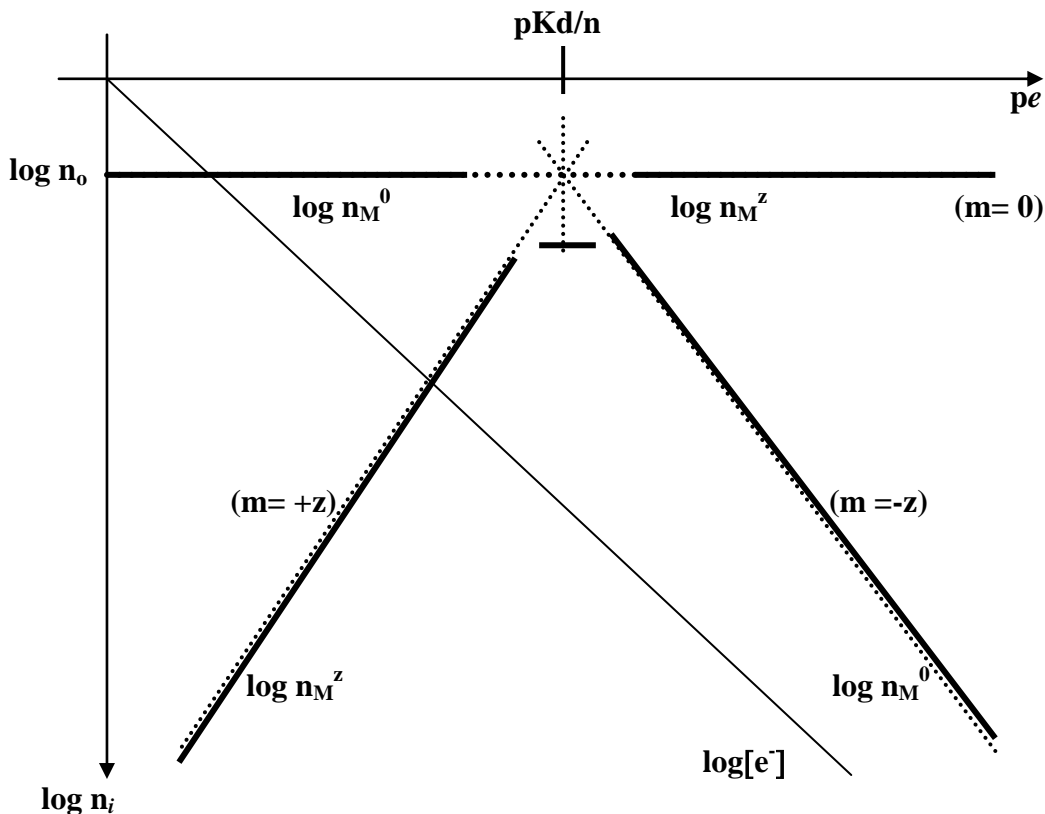
$$\log n_M^0 = \log n_o - \log [1 + \text{Kd}/[e^-]^z]$$

$$\log n_M^z = \log n_o - \log [1 + [e^-]^z/\text{Kd}]$$

$\log n_M^0$	pe	$\log n_M^z$
$\log n_o - \log[1] = \log n_o$	$(\text{pKd}/n) \ll 1.5/n$	$\log n_o - \log[(e^-)^{n\cdot}/\text{Kd}]$ $\log n_o - \text{pKa} + npe$
$\log n_o - \log[1+1] = \log n_o - 0.3$	(pKd/n)	$\log n_o - \log[1+1] = \log n_o - 0.3$
$\log n_o - \log [\text{Kd}/(e^-)^n]$ $\log n_o + \text{pKd} - npe$	$(\text{pKd}/n) \gg 1.5/n$	$\log n_o - \log[1] = \log n_o$

de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log[e^-] = -pe$.

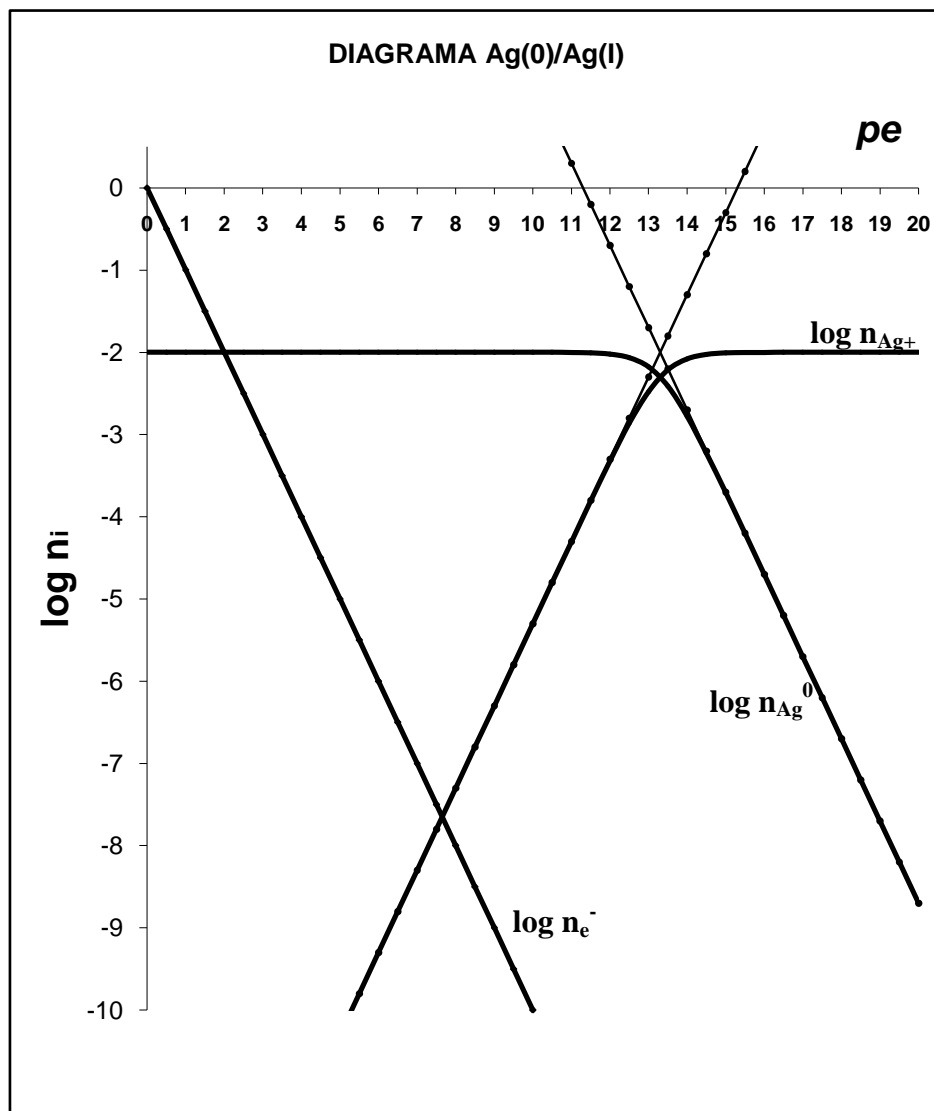
El diagrama obtenido se muestra a continuación:



De la literatura se encuentra un valor de E^0 para este par redox igual a 0.8V/ENH (Yuri Y. Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry", Mir Publishers, Moscow. 1975) lo que corresponde a un valor de $pKd = nE^0/0.06 = (1)(0.8V)/(0.06V) = 13.3$

La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico obtenido con las ecuaciones completas y con las aproximaciones lineales para el caso particular del par Ag^0/Ag^+ :

$n = 1$; $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$; $V_0 = 0.1 \text{ L}$; $n_0 = 0.01 \text{ mol}$; $pK_a = 13.3$

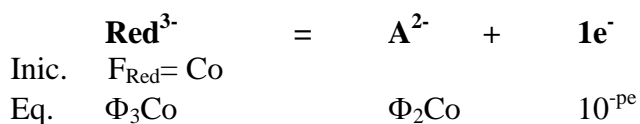


4c/ Poli-sistemas: $Ox^z/A_i^{z-i}, A_j^{z-j}, \dots, A_{(n-1)}^{(z-n+1)}/Red^{z-n}$.

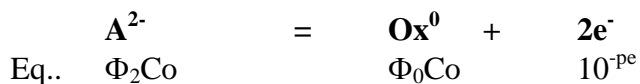
El término polisistema se refiere a los polioxidantes y a sus respectivos reductores conjugados. En agua los polisistemas redox son generalmente polielectrónicos y establecen equilibrios sucesivos o globales dependiendo de la estabilidad de sus anfolitos.

Diagrama logarítmico.

Para simplificar la demostración de las funciones logarítmicas de las concentraciones molares efectivas del polioxidante, los anfolitos y el polireductor, se aborda el caso de un di-reductor que se disocia sucesivamente en dos etapas, $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$, de formalidad $F_{Red} = Co$. Para este reductor se cumplen las siguientes condiciones de equilibrio a pe impuesto:



$$Kd_3 = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{[Red^{3-}]} = K_{1e}^{Red^{3-}}$$



$$Kd_2 = \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{[A^{2-}]} = K_{2e}^{A^{2-}}$$

donde Φ es la *fracción molar relativa* de la i -ésima especie reducida:

$$\Phi_i = \frac{[i]}{Co}$$

El diagrama logarítmico se forma con las gráficas del logaritmo de la concentración molar efectiva en función del pe impuesto siguientes:

- 1) $\log [Red^{3-}] = f(pe)$
- 2) $\log [A^{2-}] = f(pe)$
- 3) $\log [Ox^0] = f(pe)$
- 4) $\log [e^-] = f(pe)$

Las funciones para Red^{3-} , A^{2-} y Ox^0 se generan de la misma manera utilizada en el modelo general: se despeja de las expresiones de Keq y se sustituye en el balance de masa.

Para $\log [\text{Red}^{3-}] = f(\text{pe})$:

$$Kd_3 = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{[\text{Red}^{3-}]}$$

$$Kd_2 = \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{[A^{2-}]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{Kd_3[\text{Red}^{3-}]}{10^{-pe}}$$

$$[Ox^0] = \frac{Kd_3Kd_2[\text{Red}^{3-}]}{10^{-3pe}}$$

$$Co = [\text{Red}^{3-}] + [A^{2-}] + [Ox^0]$$

$$Co = [\text{Red}^{3-}] + \frac{Kd_3[\text{Red}^{3-}]}{10^{-pe}} + \frac{Kd_3Kd_2[\text{Red}^{3-}]}{10^{-3pe}}$$

$$Co = [\text{Red}^{3-}] \left[1 + \frac{Kd_3}{10^{-pe}} + \frac{Kd_3Kd_2}{10^{-3pe}} \right]$$

$$[\text{Red}^{3-}] = \frac{Co}{\left[1 + \frac{Kd_3}{10^{-pe}} + \frac{Kd_3Kd_2}{10^{-3pe}} \right]} = Co(\alpha_{\text{Red}(e)})^{-1}$$

$$\log[\text{Red}^{3-}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_3}{10^{-pe}} + \frac{Kd_3Kd_2}{10^{-3pe}} \right] = \log Co - \log \alpha_{\text{Red}(e)}$$

donde $\alpha_{\text{red}(e)}$ representa el coeficiente de especiación del reductor con respecto a $[e^-]$.

Para $\log [A^{2-}] = f(pe)$:

$$Kd_3 = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{[Red^{3-}]}$$

$$Kd_2 = \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{[A^{2-}]}$$

$$[Red^{3-}] = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{Kd_3}$$

$$[Ox^0] = \frac{[A^{2-}]Kd_2}{10^{-2pe}}$$

$$Co = [Red^{3-}] + [A^{2-}] + [Ox^0]$$

$$Co = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{Kd_3} + [A^{2-}] + \frac{[A^{2-}]Kd_2}{10^{-2pe}}$$

$$Co = [A^{2-}] \left[\frac{10^{-pe}}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{10^{-2pe}} \right]$$

$$[A^{2-}] = \frac{Co}{\left[\frac{10^{-pe}}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{10^{-2pe}} \right]} = Co(\alpha_{A(e)})^{-1}$$

$$\log [A^{2-}] = \log Co - \log \left[\frac{10^{-pe}}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{10^{-2pe}} \right] = \log Co - \log \alpha_{A(e)}$$

donde $\alpha_{A(e)}$ representa el coeficiente de especiación del anfólito con respecto a $[e^-]$.

Para $\log [Ox^0] = f(pe)$:

$$Kd_3 = \frac{[A^{2-}]10^{-pe}}{[Red^{3-}]}$$

$$Kd_2 = \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{[A^{2-}]}$$

$$[Red^{3-}] = \frac{[Ox^0]10^{-3pe}}{Kd_3Kd_2}$$

$$[Ox^0] = \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{Kd_2}$$

$$Co = [Red^{3-}] + [A^{2-}] + [Ox^0]$$

$$Co = \frac{[Ox^0]10^{-3pe}}{Kd_3Kd_2} + \frac{[Ox^0]10^{-2pe}}{Kd_2} + [Ox^0]$$

$$Co = [Ox^0] \left[\frac{10^{-3pe}}{Kd_3Kd_2} + \frac{10^{-2pe}}{Kd_2} + 1 \right]$$

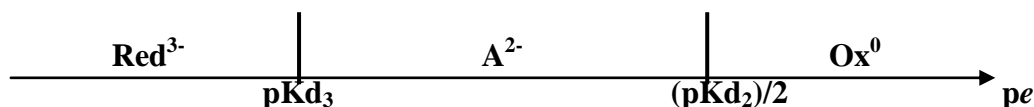
$$[Ox^0] = \frac{Co}{\left[\frac{10^{-3pe}}{Kd_2Kd_3} + \frac{10^{-2pe}}{Kd_2} + 1 \right]} = Co(\alpha_{Ox(e)})^{-1}$$

$$\log [Ox^0] = \log Co - \log \left[\frac{10^{-3pe}}{Kd_3Kd_2} + \frac{10^{-2pe}}{Kd_2} + 1 \right] = \log Co - \log \alpha_{Ox(e)}$$

donde $\alpha_{A(e)}$ representa el coeficiente de especiación del oxidante con respecto a $[e^-]$.

Aproximaciones de graficación.

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Red^{3-} , para el anfolito y para Ox^0 se comportan linealmente en sendos intervalos de pe impuesto $pe \ll pKd/n \ll pe$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Dichas ecuaciones lineales se obtienen dejando en la expresión del coeficiente $\alpha_{i(e)}$ respectivo el término que representa a la especie predominante en este intervalo de pe impuesto:

Análisis por zonas de predominio:

Para el intervalo $pe \ll pKd_3$:

$$Co = [\text{Red}^{3-}] + [\text{A}^{2-}] + [\text{Ox}^0] \approx [\text{Red}^{3-}]$$

$$\text{Log} [\text{Red}^{3-}] = \text{log Co} - \text{log} [1 + (\text{Kd}_3/10^{-pe}) + (\text{Kd}_3\text{Kd}_2/10^{-3pe})],$$

$$\text{log} [\text{Red}^{3-}] \approx \text{log Co} - \text{log} [1],$$

log [Red³⁻] = log Co, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log Co}$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\text{Log} [\text{A}^{2-}] \approx \text{log Co} - \text{log} [(10^{-pe}/\text{Kd}_3) + 1 + (\text{Kd}_2/10^{-2pe})]$$

$$\text{log} [\text{A}^{2-}] \approx \text{log Co} - \text{log} [(10^{-pe}/\text{Kd}_3)],$$

log [A²⁻] = log Co - pKd₃ + pe es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log Co} - pKd_3)$ y de pendiente $m = +1$.

$$\text{Log} [\text{Ox}^0] = \text{log Co} - \text{log} [(10^{-3pe}/\text{Ka}_3\text{Ka}_2) + (10^{-2pe}/\text{Kd}_2) + 1],$$

$$\text{log} [\text{Ox}^0] \approx \text{log Co} - \text{log} [(10^{-3pe}/\text{Ka}_3\text{Ka}_2)];$$

log [Ox⁰] = log Co - (pKd₃ + pKd₂) + 3pe, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log Co} - (pKd_3 + pKd_2))$ y de pendiente $m = +3$.

Para el intervalo $pKd_3 \ll pe \ll pKd_2$:

$$Co = [\text{Red}^{3-}] + [\text{A}^{2-}] + [\text{Ox}^0] \approx [\text{A}^{2-}]$$

$$\text{Log} [\text{Red}^{3-}] = \text{log Co} - \text{log} [1 + (\text{Kd}_3/10^{-pe}) + (\text{Kd}_3\text{Kd}_2/10^{-3pe})],$$

$$\text{log} [\text{Red}^{3-}] \approx \text{log Co} - \text{log} [(Kd_3/10^{-pe})],$$

log [Red³⁻] = log Co + pKd₃ - pe, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log Co} + pKd_3)$ y de pendiente $m = -1$.

$\text{Log } [A^{2-}] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log [(10^{-pe}/Kd_3)+1+ (Kd_2/10^{-2pe})]$
 $\log [A^{2-}] \approx \log Co - \log [1],$
 $\log [A^{2-}] = \log Co$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co$ y de pendiente $m = 0$.

$\text{Log } [Ox^0] = \log Co - \log [(10^{-3pe}/Ka_3Ka_2)+ (10^{-2pe}/Kd_2)+1],$
 $\log [Ox^0] \approx \log Co - \log [(10^{-2pe}/Kd_2)],$
 $\log [Ox^0] = \log Co - pKd_2 + 2pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co - pKd_2)$ y de pendiente $m = +2$.

Para el intervalo $pe \gg (pKd_2)/2$

$$Co = [Red^{3-}] + [A^{2-}] + [Ox^0] \approx [Ox^0]$$

$\text{Log } [Red^{3-}] = \log Co - \log [1+(Kd_3/10^{-pe}) + (Kd_3Kd_2/10^{-3pe})]$
 $\log [Red^{3-}] \approx \log Co - \log (Kd_3Kd_2/10^{-3pe})$
 $\log [Red^{3-}] = \log Co + (pKd_3+ pKd_2) - 3pe$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + (pKd_3+ pKd_2))$ y de pendiente $m = -3$.

$\text{Log } [A^{2-}] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log [(10^{-pe}/Kd_3)+1+ (Kd_2/10^{-2pe})]$
 $\log [A^{2-}] \approx \log Co - \log [Kd_2/10^{-2pe}],$
 $\log [A^{2-}] = \log Co + pKd_2 - 2pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + pKd_2)$ y de pendiente $m = -2$.

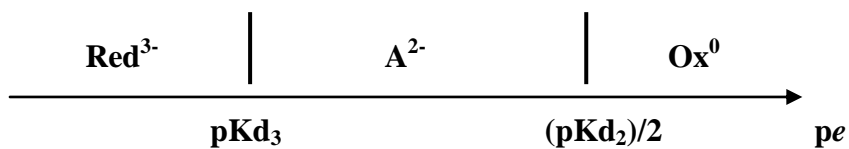
$\text{Log } [Ox^0] = \log Co - \log [(10^{-3pe}/Kd_3Kd_2)+ (10^{-2pe}/Kd_2)+1],$
 $\log [Ox^0] \approx \log Co - \log [1],$
 $\log [Ox^0] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co$ y de pendiente $m = 0$.

En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas siguientes:

$$\text{Log } [Red^{3-}] = \log Co - \log [1+(Kd_3/10^{-pe}) + (Kd_3Kd_2/10^{-3pe})],$$

$$\text{Log } [A^{2-}] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log [(10^{-pe}/Kd_3)+1+ (Kd_2/10^{-2pe})],$$

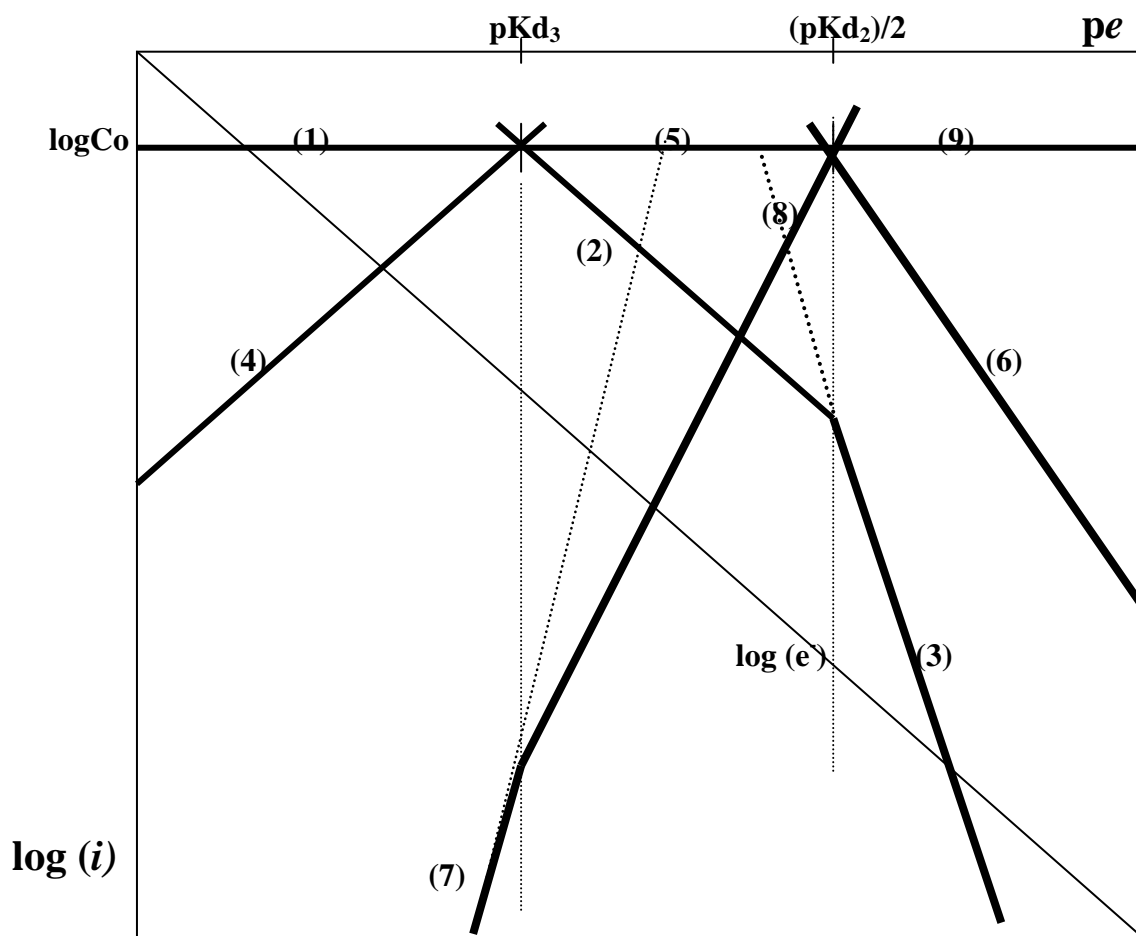
$$\text{Log } [Ox^0] = \log Co - \log [(10^{-3pe}/Kd_3Kd_2)+ (10^{-2pe}/Kd_2)+1].$$



de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log [e^-] = -pe$.

	$pe \ll pKd_3:$	$pKd_3 \ll pe \ll (\text{pKd}_2)/2$	$pe \gg (\text{pKd}_2)/2$
$\log [\text{Red}^{3-}]$	⁽¹⁾ $\log Co,$	⁽²⁾ $\log Co + pKd_3 + pe$	⁽³⁾ $\log Co + (pKd_3 + pKd_2) - 3pe$
$\log [A^{2-}]$	⁽⁴⁾ $\log Co - pKd_3 + pe$	⁽⁵⁾ $\log Co$	⁽⁶⁾ $\log Co + pKd_2 - 2pe$
$\log [Ox^0]$	⁽⁷⁾ $\log Co - (pKd_3 + pKd_2) + 3pe$	⁽⁸⁾ $\log Co - pKd_2 + 2pe$	⁽⁹⁾ $\log Co$

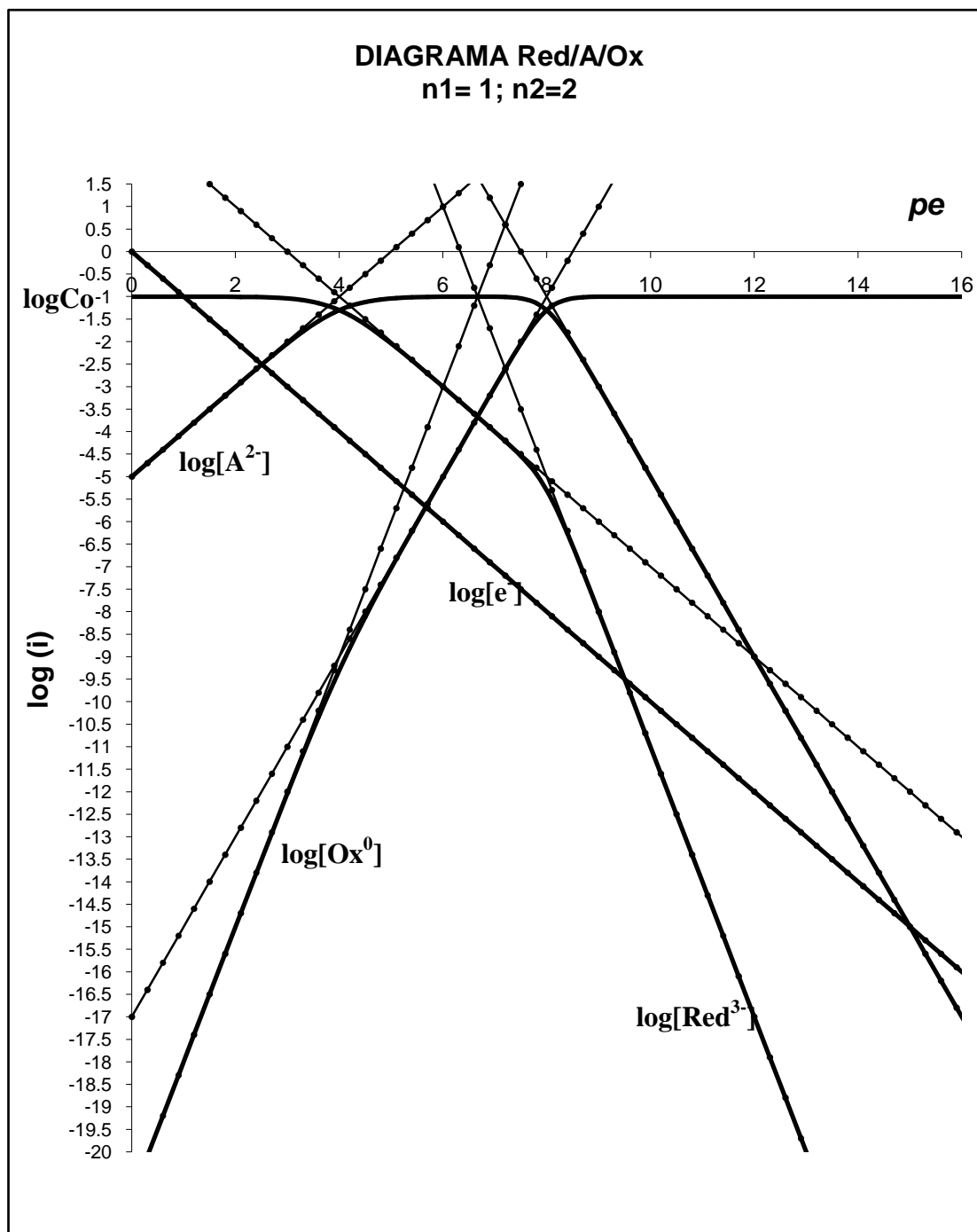
El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico para un di-reductor que se disocia sucesivamente en dos etapas, $n_1=1$ y $n_2=2$, de las siguientes características:

$$C_o = 0.1 \text{ mol/L}, \text{ p}K_{a2} = 16.0, \text{ p}K_{a3} = 4.0$$

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las tres funciones completas para $\log[\text{Red}^{3-}]$, $\log[\text{A}^{2-}]$ y $\log[\text{Ox}^0]$ y para sus correspondientes aproximaciones lineales:



Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales son válidas a medida que los valores de pe se alejan de los valores de referencia pK_{d_i}/n en los cuales se cumple que $[Red^{3-}] = [A^{2-}]$ y $[A^{2-}] = [Ox^0]$, es decir en los intervalos de pe impuesto:

$$pe \ll (pK_{d_i}/n) \ll pe.$$

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_{d_i}/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

3) Cuando el $pe = (pK_{d_2}/2)$, se corrobora gráficamente que:

$$[Ox^0] = [A^{2-}] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [Ox^0] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

y cuando $pe = (pK_{a_3})$ se cumple también que:

$$[Red^{3-}] = [A^{2-}] = Co/2$$

$$\log [Red^{3-}] = \log [A^{2-}] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

En estos puntos para todas las especies se cumple que:

$$\log [i] \approx \log Co - \log [1+1] = \log Co - 0.3$$

4) El diagrama tiene un eje de simetría para:

$$pe = \frac{2pK_{d_2} + pK_{d_3}}{3}$$

y en general:

$$pe = \frac{n_1 pK_{d_1} + n_2 pK_{d_2}}{n_1 + n_2}$$

Estas características son muy útiles cuando se efectúa el trazo rápido sistemático de los diagramas.

4d/ Caso del Cu^0 y del Fe^0 .

En la siguiente tabla se muestran los valores de E^0 encontrados en la literatura, así como sendos valores de pKd calculados para estos pares redox

	$E^0(V/ENH)$	n	$pKd = \frac{nE^0}{0.06V}$
Fe^0/Fe^{2+}	-0.441	2	$pKd_3 = -14.71$
Fe^{2+}/Fe^{3+}	0.774	1	$pKd_1 = 12.9$
Cu^0/Cu^+	0.552	1	$pKd_2 = 8.7$
Cu^+/Cu^{2+}	0.156	1	$pKd_1 = 2.6$

Diagrama logarítmico para el sistema Fe(III)/Fe(II)/Fe(0).

Las ecuaciones generales para $\log n_{Fe^3}$, $\log n_{Fe^2}$ y $\log n_{Fe^0}$ en función del pe impuesto en solución se obtienen, al igual que en el modelo general (ver capítulo 4.c), de las expresiones de K_{eq} ajustadas a la cantidad de mol, n , y del balance de masa expresada también en cantidad de mol.

$$Kd_3 = \frac{(n_{Fe^2})[e^-]^2}{(n_{Fe^0})} = 10^{14.7} = K_{2e}^{Fe^0}$$

$$Kd_1 = \frac{(n_{Fe^3})[e^-]}{(n_{Fe^2})} = 10^{-12.9} = K_{1e}^{Fe^2}$$

$$Kd_3 Kd_1 = \frac{(n_{Fe^3})[e^-]^3}{(n_{Fe^0})} = 10^{1.8} = K_{3e}^{Fe^0}$$

$$n_0 = n_{Fe^0} + n_{Fe^2} + n_{Fe^3}$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log n_{Fe^0} = \log n_0 - \log \left[1 + \frac{Kd_3}{[e^-]^2} + \frac{Kd_3 Kd_1}{[e^-]^3} \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Fe^0(e)})$$

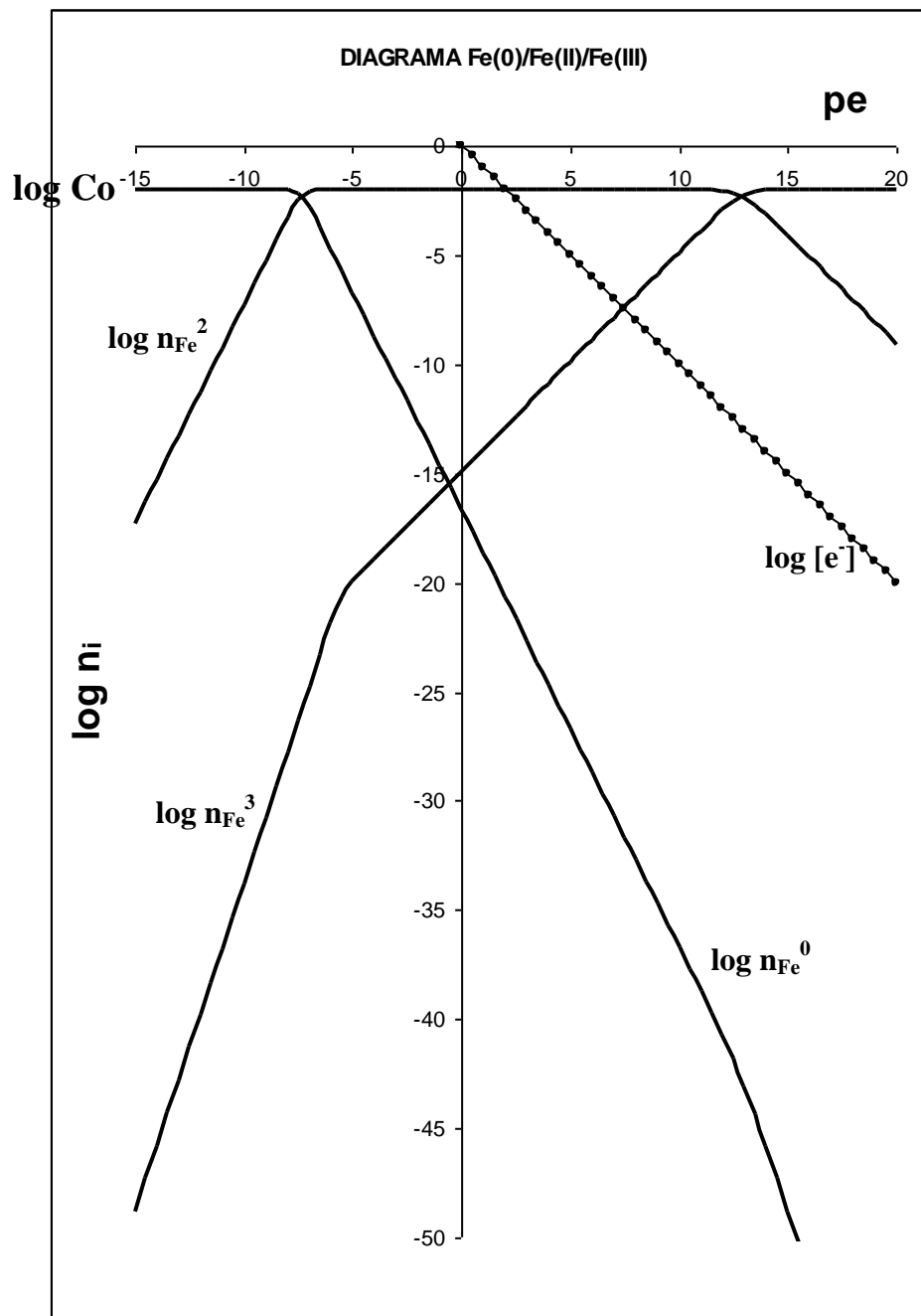
$$\log n_{Fe^2} = \log n_0 - \log \left[\frac{[e^-]^2}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_1}{[e^-]} \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Fe^2(e)})$$

$$\log n_{Fe^3} = \log n_0 - \log \left[\frac{[e^-]^3}{Kd_3 Kd_1} + \frac{[e^-]}{Kd_1} + 1 \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Fe^3(e)})$$

donde $\alpha_{i(e)}$ corresponden a sendos coeficientes de especiación de las i -ésimas especies con respecto a e^- .

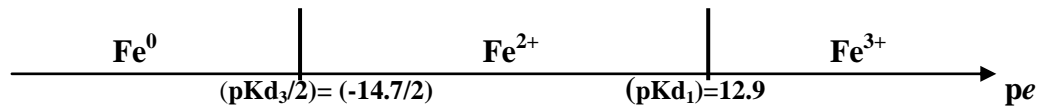
Las ecuaciones anteriores se ajustan al modelo general de los polisistemas redox (ver capítulo 4).

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con las ecuaciones generales y una hoja de cálculo electrónica para para $n_o = CoVo = (0.1 \text{ mol/L})(0.1\text{L}) = 0.01 \text{ mol}$.



Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Fe^0 , para el anfólito Fe^{2+} y para Fe^{3+} se comportan linealmente en sendos intervalos de pe impuesto $pe \ll pKd/n \ll pe$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Para el intervalo $pe \ll (pKd_3)/2 = -7.35$:

$$n_0 = n_{\text{Fe}^0} + n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}} \approx n_{\text{Fe}^0}$$

$$\text{Log } n_{\text{Fe}^0} = \text{log } n_0 - \text{log} [1 + (Kd_3/10^{-2pe}) + (Kd_3Kd_1/10^{-3pe})],$$

$$\text{log } n_{\text{Fe}^0} \approx \text{log } n_0 - \text{log} [1],$$

log $n_{\text{Fe}^0} = \text{log } n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log } n_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\text{Log } n_{\text{Fe}^{2+}} = \text{log } n_0 - \text{log} [(10^{-2pe}/Kd_3) + 1 + (Kd_1/10^{-pe})]$$

$$\text{log } n_{\text{Fe}^{2+}} \approx \text{log } n_0 - \text{log} [(10^{-2pe}/Kd_3)],$$

log $n_{\text{Fe}^{2+}} = \text{log } n_0 - pKd_3 + 2pe$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log } n_0 - pKd_3)$ y de pendiente $m = +2$.

$$\text{Log } n_{\text{Fe}^{3+}} = \text{log } n_0 - \text{log} [(10^{-3pe}/Ka_3Ka_1) + (10^{-pe}/Kd_1) + 1],$$

$$\text{log } n_{\text{Fe}^{3+}} \approx \text{log } n_0 - \text{log} [(10^{-3pe}/Ka_3Ka_1)];$$

log $n_{\text{Fe}^{3+}} = \text{log } n_0 - (pKd_3 + pKd_1) + 3pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log } n_0 - (pKd_3 + pKd_1))$ y de pendiente $m = +3$.

Para el intervalo $pKd_3/2 \ll pe \ll pKd_1 = 12.9$:

$$n_0 = n_{\text{Fe}^0} + n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}} \approx n_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\text{Log } n_{\text{Fe}^0} = \text{log } n_0 - \text{log} [1 + (Kd_3/10^{-2pe}) + (Kd_3Kd_1/10^{-3pe})],$$

$$\text{log } n_{\text{Fe}^0} \approx \text{log } n_0 - \text{log} [(Kd_3/10^{-2pe})],$$

log $n_{\text{Fe}^0} = \text{log } n_0 + pKd_3 - 2pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log } n_0 + pKd_3)$ y de pendiente $m = -2$.

$$\text{Log } n_{\text{Fe}^{2+}} = \text{log } n_0 - \text{log} [(10^{-2pe}/Kd_3) + 1 + (Kd_1/10^{-pe})]$$

$$\text{log } n_{\text{Fe}^{2+}} \approx \text{log } n_0 - \text{log} [1],$$

log $n_{\text{Fe}^{2+}} = \text{log } n_0$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log } n_0$ y de pendiente $m = 0$.

$\text{Log } n_{\text{Fe}^{3+}} = \log n_0 - \log [(10^{-3pe}/K_{a3}K_{a1}) + (10^{-pe}/K_{d1}) + 1]$,
 $\log n_{\text{Fe}^{3+}} \approx \log n_0 - \log [(10^{-1pe}/K_{d1})]$,
 $\log n_{\text{Fe}^{3+}} = \log n_0 - pK_{d1} + pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen
 $b = (\log n_0 - pK_{d1})$ y de pendiente $m = +1$.

Para el intervalo $pe \gg pK_{d1}$

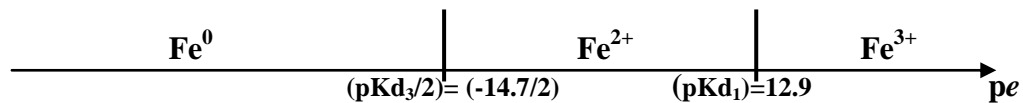
$$n_0 = n_{\text{Fe}^0} + n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{3+}} \approx n_{\text{Fe}^{3+}}$$

$\text{Log } n_{\text{Fe}^0} = \log n_0 - \log [1 + (K_{d3}/10^{-2pe}) + (K_{d3}K_{d1}10^{-3pe})]$
 $\log n_{\text{Fe}^0} \approx \log n_0 - \log (K_{d3}K_{d2}/10^{-3pe})$
 $\log n_{\text{Fe}^0} = \log n_0 + (pK_{d3} + pK_{d2}) - 3pe$ es decir una línea recta de ordenada al
 origen $b = (\log n_0 + (pK_{d3} + pK_{d2}))$ y de pendiente $m = -3$.

$\text{Log } n_{\text{Fe}^{2+}} = \log n_0 - \log [(10^{-2pe}/K_{d3}) + 1 + (K_{d1}/10^{-pe})]$
 $\log n_{\text{Fe}^{2+}} \approx \log n_0 - \log [K_{d1}/10^{-pe}]$,
 $\log n_{\text{Fe}^{2+}} = \log n_0 + pK_{d1} - pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen
 $b = (\log n_0 + pK_{d1})$ y pendiente $m = -1$.

$\text{Log } n_{\text{Fe}^{3+}} = \log n_0 - \log [(10^{-3pe}/K_{a3}K_{a1}) + (10^{-pe}/K_{d1}) + 1]$,
 $\log n_{\text{Fe}^{3+}} \approx \log n_0 - \log [1]$,
 $\log n_{\text{Fe}^{3+}} = \log n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$
 y de pendiente $m = 0$.

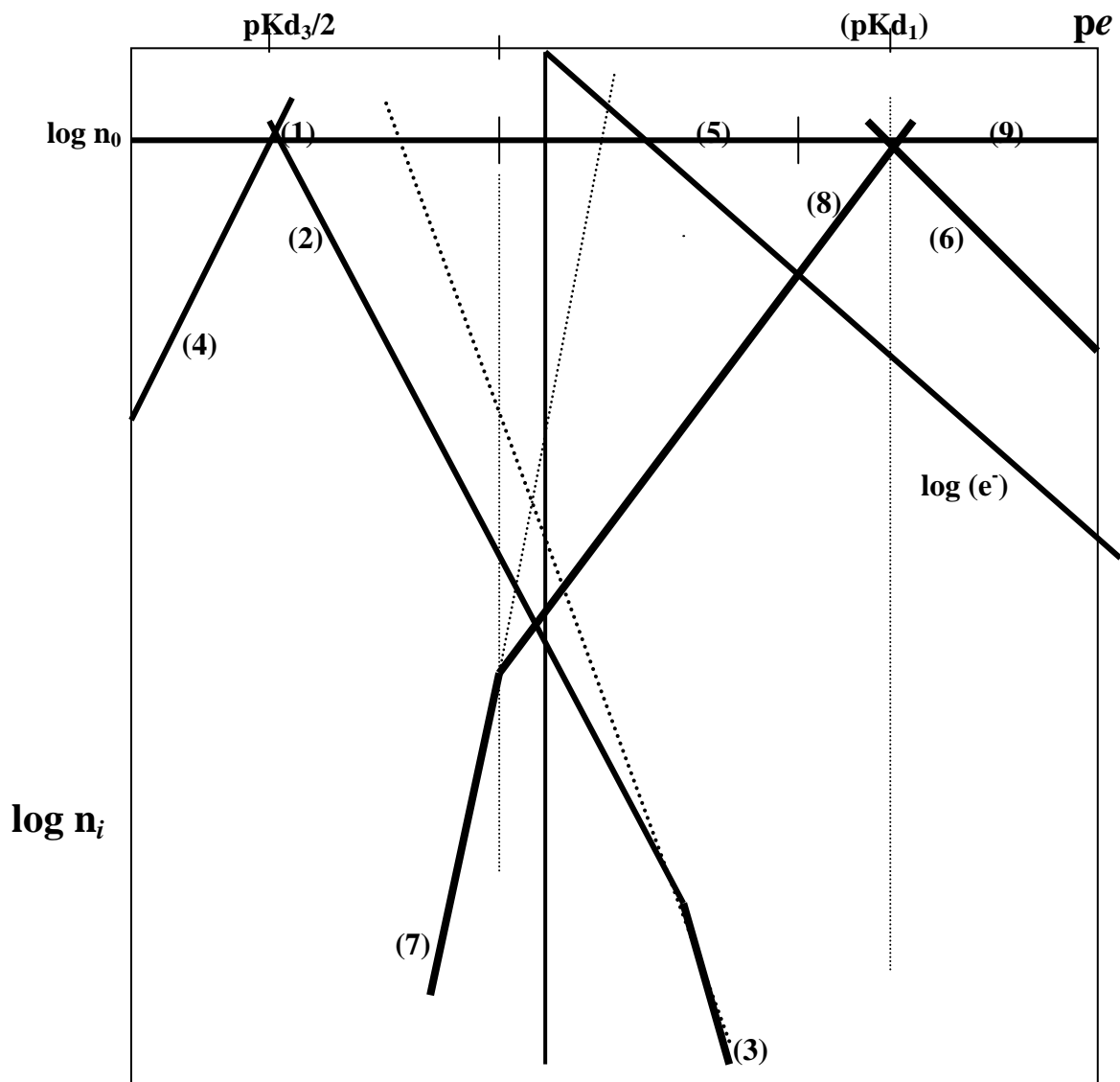
En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$pe \ll (pK_{d3}/2):$	$(pK_{d3}/2) \ll pe \ll pK_{d1}$	$pe \gg pK_{d1}$
$\log n_{\text{Fe}^0}$	(1) $\log n_0$	(2) $\log n_0 + pK_{d3} - 2pe$	(3) $\log n_0 + (pK_{d3} + pK_{d2}) - 3pe$
$\log n_{\text{Fe}^{2+}}$	(4) $\log n_0 - pK_{d3} + 2pe$	(5) $\log n_0$	(6) $\log n_0 + pK_{d1} - pe$
$\log n_{\text{Fe}^{3+}}$	(7) $\log n_0 - (pK_{d3} + pK_{d1}) + 3pe$	(8) $\log n_0 - pK_{d1} + pe$	(9) $\log n_0$

de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log [e^-] = -pe$.

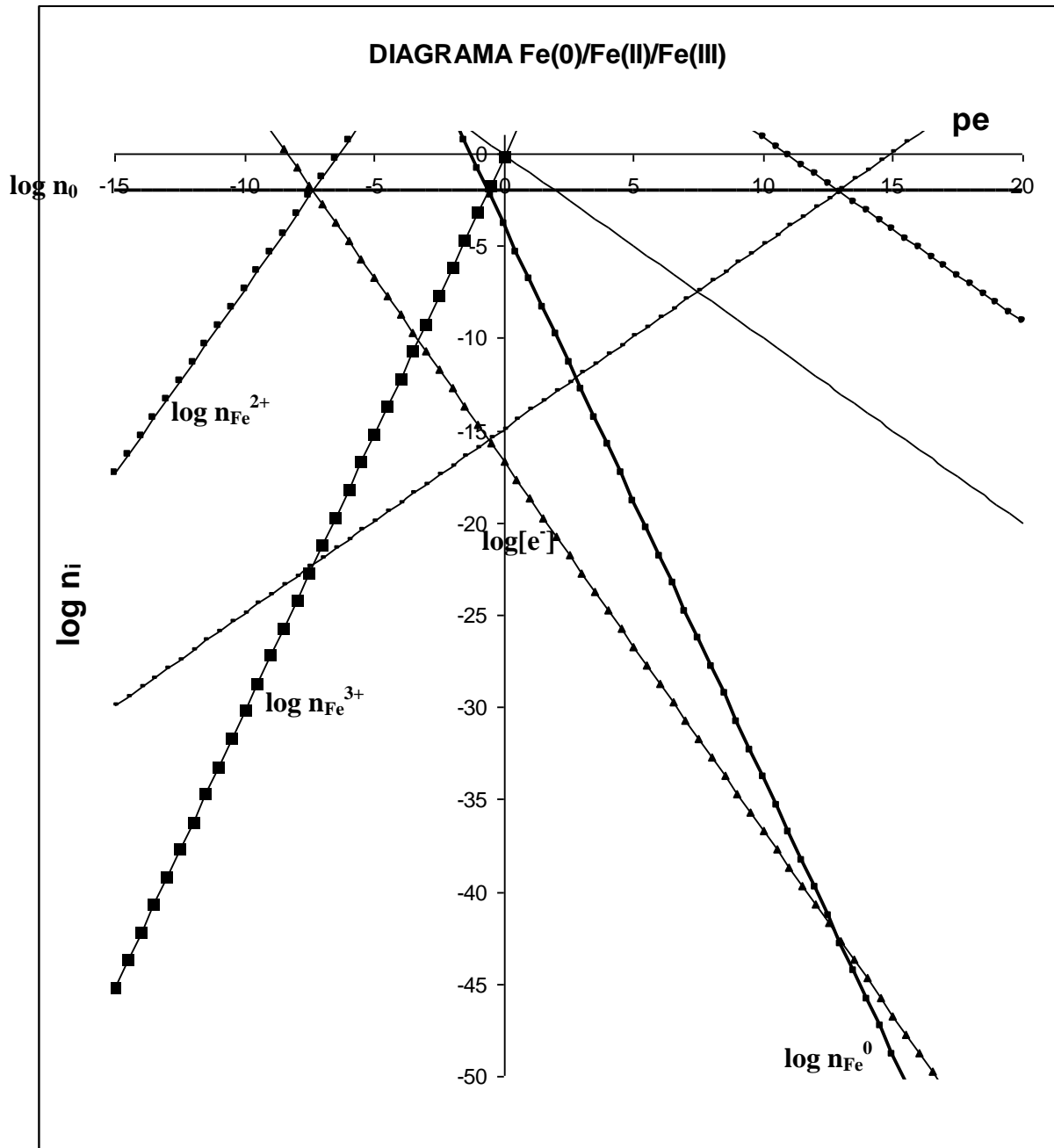
El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico para el polisistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de las siguientes características:

$\text{Co} = 0.1 \text{ mol/L}$, $\text{Vo} = 0.1\text{L}$, $\text{n}_0 = 0.01 \text{ mol}$, $\text{pKa}_1 = 12.9$ ($n = 1$), $\text{pKa}_3 = -14.7$ ($n=2$).

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las aproximaciones lineales de las funciones $\log n_{\text{Fe}^0}$, $\log n_{\text{Fe}^{2+}}$, $\log n_{\text{Fe}^{3+}}$ y para $\log [e^-]$.



Del diagrama anterior se pueden obtener las siguientes importantes conclusiones generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pe se alejan de los valores de referencia pKd_i/n en los cuales se cumple que $n_{Fe}^0 = n_{Fe}^{2+}$, y $n_{Fe}^{3+} = n_{Fe}^{2+}$ decir en los intervalos de pe impuesto:

$$pe \ll (pKd_i/n) \ll pe.$$

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de **(1.5/n)** unidades alrededor del **(pKd_i/n)**. Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

3) Cuando el $pe = (pKd_3/2)$ se corrobora gráficamente que:

$$n_{Fe}^0 = n_{Fe}^{2+} = n_0/2$$

por tanto:

$$\log n_{Fe}^0 = \log n_{Fe}^{2+} = \log n_0 - \log 2 = \log n_0 - 0.3.$$

y cuando $pe = (pKa_1)$ se cumple también que

$$n_{Fe}^{3+} = n_{Fe}^{2+} = n_0/2$$

$$\log n_{Fe}^{3+} = \log n_{Fe}^{2+} = \log n_0 - \log 2 = \log n_0 - 0.3.$$

En estos puntos para todas las especies se cumple que:

$$\log n_i \approx \log n_0 - \log [1+1] = \log n_0 - 0.3$$

4) El diagrama tiene un eje de simetría para:

$$pe = \frac{pKd_1 + 2pKd_3}{3}$$

y en general:

$$pe = \frac{n_1 pKd_1 + n_2 pKd_2}{n_1 + n_2}$$

Estas características son muy útiles cuando se efectúa el trazo rápido sistemático de los diagramas.

Diagrama logarítmico para el sistema Cu(II)/Cu(I)/Cu(0).

Las ecuaciones generales para $\log n_{Cu^2}$, $\log n_{Cu^1}$ y $\log n_{Cu^0}$ en función del pe impuesto en solución se obtiene, al igual que en el modelo general (ver capítulo 4.c), de las expresiones de K_{eq} ajustadas a la cantidad de mol, n , y del balance de masa expresada también en cantidad de mol.

$$Kd_2 = \frac{(n_{Cu^1})[e^-]}{(n_{Cu^0})} = 10^{-8.7} = K_{1e}^{Cu^0}$$

$$Kd_1 = \frac{(n_{Cu^2})[e^-]}{(n_{Cu^1})} = 10^{-2.6} = K_{1e}^{Cu^2}$$

$$n_0 = n_{Cu^0} + n_{Cu^1} + n_{Cu^2}$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log n_{Cu^0} = \log n_0 - \log \left[1 + \frac{Kd_2}{[e^-]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[e^-]^2} \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Cu^0(e)})$$

$$\log n_{Cu^1} = \log n_0 - \log \left[\frac{[e^-]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[e^-]} \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Cu^1(e)})$$

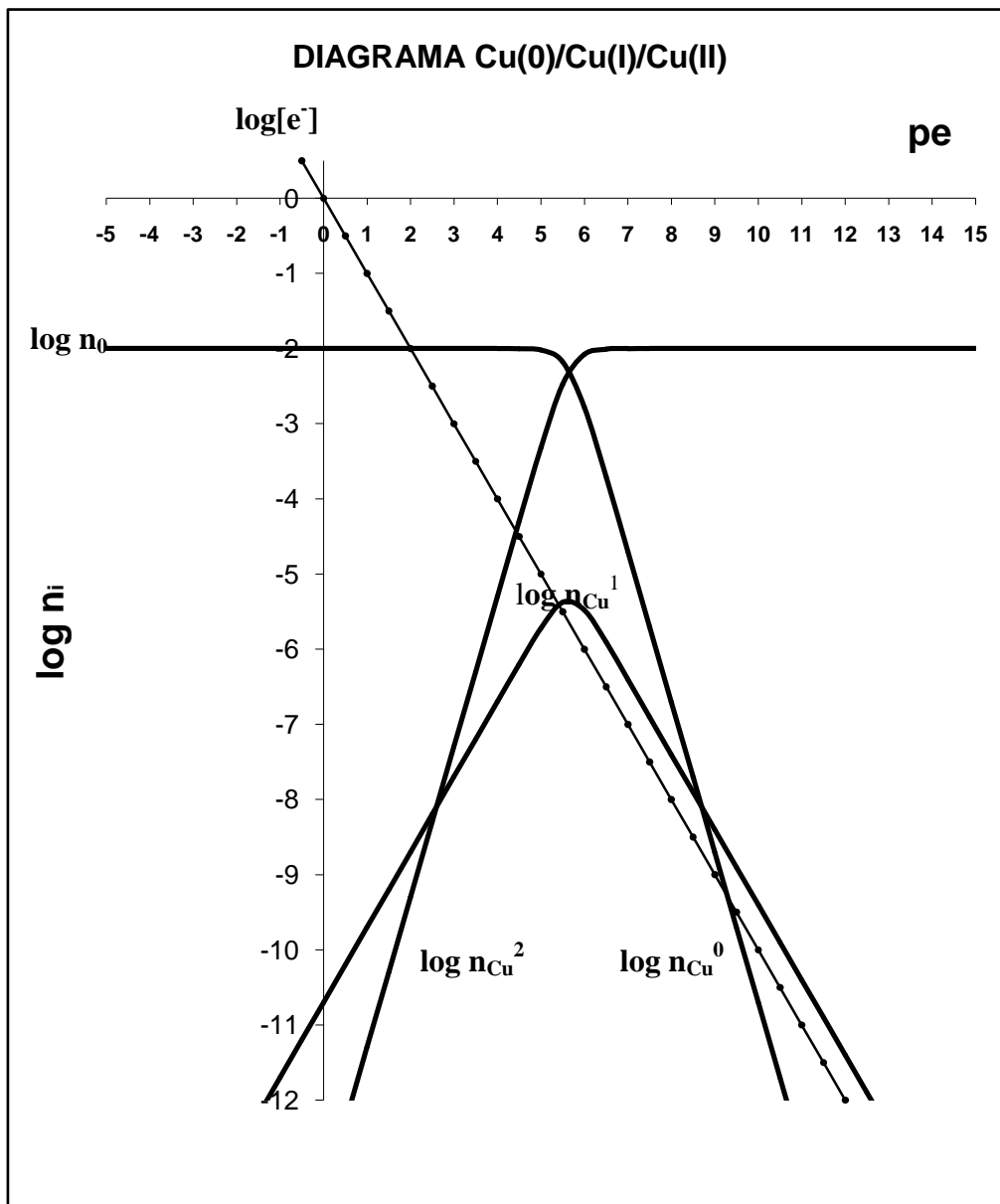
$$\log n_{Cu^2} = \log n_0 - \log \left[\frac{[e^-]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[e^-]}{Kd_1} + 1 \right] = \log n_0 - \log(\alpha_{Cu^2(e)})$$

donde $\alpha_{i(e)}$ corresponden a sendos coeficientes de especiación de las i -ésimas especies con respecto a e^- .

Las ecuaciones anteriores se ajustan al modelo general de los polisistemas redox (ver capítulo 4c).

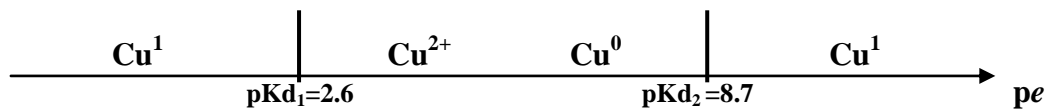
La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con las ecuaciones generales y una hoja de cálculo electrónica para para $n_0 = CoVo = (0.1 \text{ mol/L})(0.1L) = 0.01 \text{ mol}$.

En este diagrama se pone en evidencia la inestabilidad del anfolito Cu(I) por lo que sus concentraciones molares efectivas no alcanzan un predominio de Co a ningún valor de pe impuesto. En el estudio por zonas de predominio de especies se demuestra dicha inestabilidad con senda escalas de reactividad y DUZP.

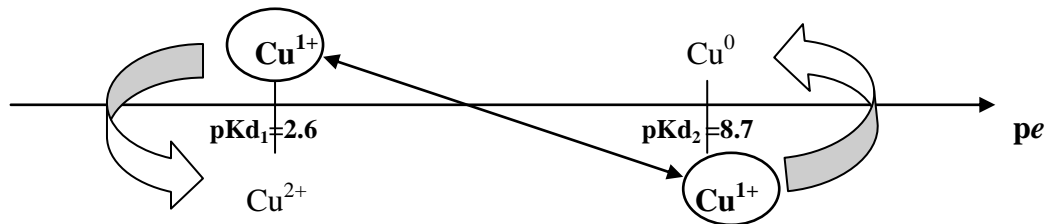


Análisis por zonas de predominio:

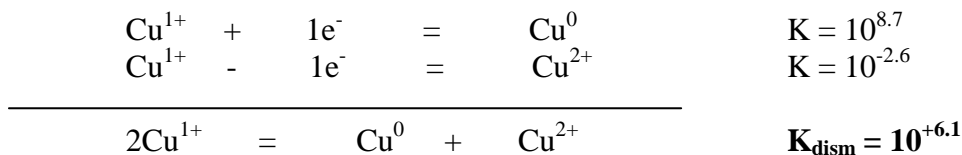
Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Cu^0 , para el anfólito Cu^+ y para Cu^{2+} se comportan linealmente en sendos intervalos de pe impuesto $pe \ll pKd/n \ll pe$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores limite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



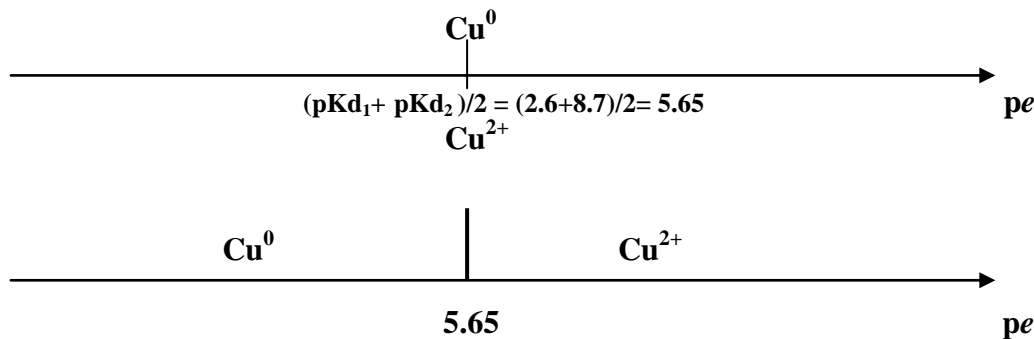
Se observa de los valores de pKd que el anfolito Cu(I) es inestable ya que aparece como reductor fuerte y oxidante fuerte en zonas extremas del diagrama. En efecto en una *escala de reactividad* se muestra mas claramente este hecho:



El Cu(I) cuando esta presente en disolución, ya sea porque se adiciona externamente o porque se genera *in situ*, reacciona entre si para producir Cu²⁺ y Cu⁰ estables: La constante de dismutación o *autorreacción* es grande:



de esta manera el par estable predominante es el par global Cu⁰/Cu²⁺ :



Para el intervalo $pe \ll (pKd_1 + pKd_2)/2 = 5.65$

$$n_0 = n_{\text{Cu}^0} + n_{\text{Cu}^+} + n_{\text{Cu}^{2+}} \approx n_{\text{Cu}^0}$$

$$\text{Log } n_{\text{Cu}^0} = \text{log } n_0 - \text{log } [1 + (Kd_2/10^{-pe}) + (Kd_2Kd_1/10^{-2pe})],$$

$$\text{log } n_{\text{Cu}^0} \approx \text{log } n_0 - \text{log } [1],$$

$\text{log } n_{\text{Cu}^0} = \text{log } n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log } n_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\text{Log } n_{\text{Cu}^+} = \text{log } n_0 - \text{log } [(10^{-pe}/Kd_2) + 1 + (Kd_1/10^{-pe})]$$

$$\text{log } n_{\text{Cu}^+} \approx \text{log } n_0 - \text{log } [(10^{-pe}/Kd_2)],$$

$\text{log } n_{\text{Cu}^+} = \text{log } n_0 - pKd_2 + 1pe$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log } n_0 - pKd_2)$ y de pendiente $m = +1$.

$\text{Log } n_{\text{Cu}^{2+}} = \log n_0 - \log [(10^{-2pe}/K_{a_2}K_{a_1}) + (10^{-pe}/K_{d_1}) + 1]$,
 $\log n_{\text{Cu}^{2+}} \approx \log n_0 - \log [(10^{-2pe}/K_{a_2}K_{a_1})]$;
 $\log n_{\text{Cu}^{2+}} = \log n_0 - (pK_{d_2} + pK_{d_1}) + 2pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log n_0 - (pK_{d_2} + pK_{d_1}))$ y de pendiente $m = +2$.

Para el intervalo $pe \gg (pK_{d_1} + pK_{d_2})/2 = 5.65$

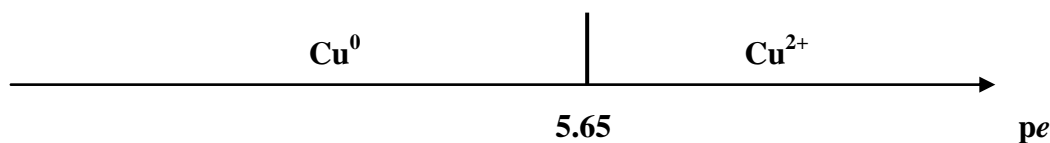
$$n_0 = n_{\text{Cu}^0} + n_{\text{Cu}^+} + n_{\text{Cu}^{2+}} \approx n_{\text{Cu}^{2+}}$$

$\text{Log } n_{\text{Cu}^0} = \log n_0 - \log [1 + (K_{d_2}/10^{-pe}) + (K_{d_2}K_{d_1}10^{-2pe})]$,
 $\log n_{\text{Cu}^0} \approx \log n_0 - \log (K_{d_2}K_{d_1}/10^{-2pe})$
 $\log n_{\text{Cu}^0} = \log n_0 + (pK_{d_2} + pK_{d_1}) - 2pe$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log n_0 + (pK_{d_2} + pK_{d_1}))$ y de pendiente $m = -2$.

$\text{Log } n_{\text{Cu}^+} = \log n_0 - \log [(10^{-pe}/K_{d_2}) + 1 + (K_{d_1}/10^{-pe})]$
 $\log n_{\text{Cu}^+} \approx \log n_0 - \log [K_{d_1}/10^{-pe}]$,
 $\log n_{\text{Cu}^+} = \log n_0 + pK_{d_1} - pe$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log n_0 + pK_{d_1})$ y pendiente $m = -1$.

$\text{Log } n_{\text{Cu}^{2+}} = \log n_0 - \log [(10^{-2pe}/K_{a_2}K_{a_1}) + (10^{-pe}/K_{d_1}) + 1]$,
 $\log n_{\text{Cu}^{2+}} \approx \log n_0 - \log [1]$,
 $\log n_{\text{Cu}^{2+}} = \log n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$ y de pendiente $m = 0$.

En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



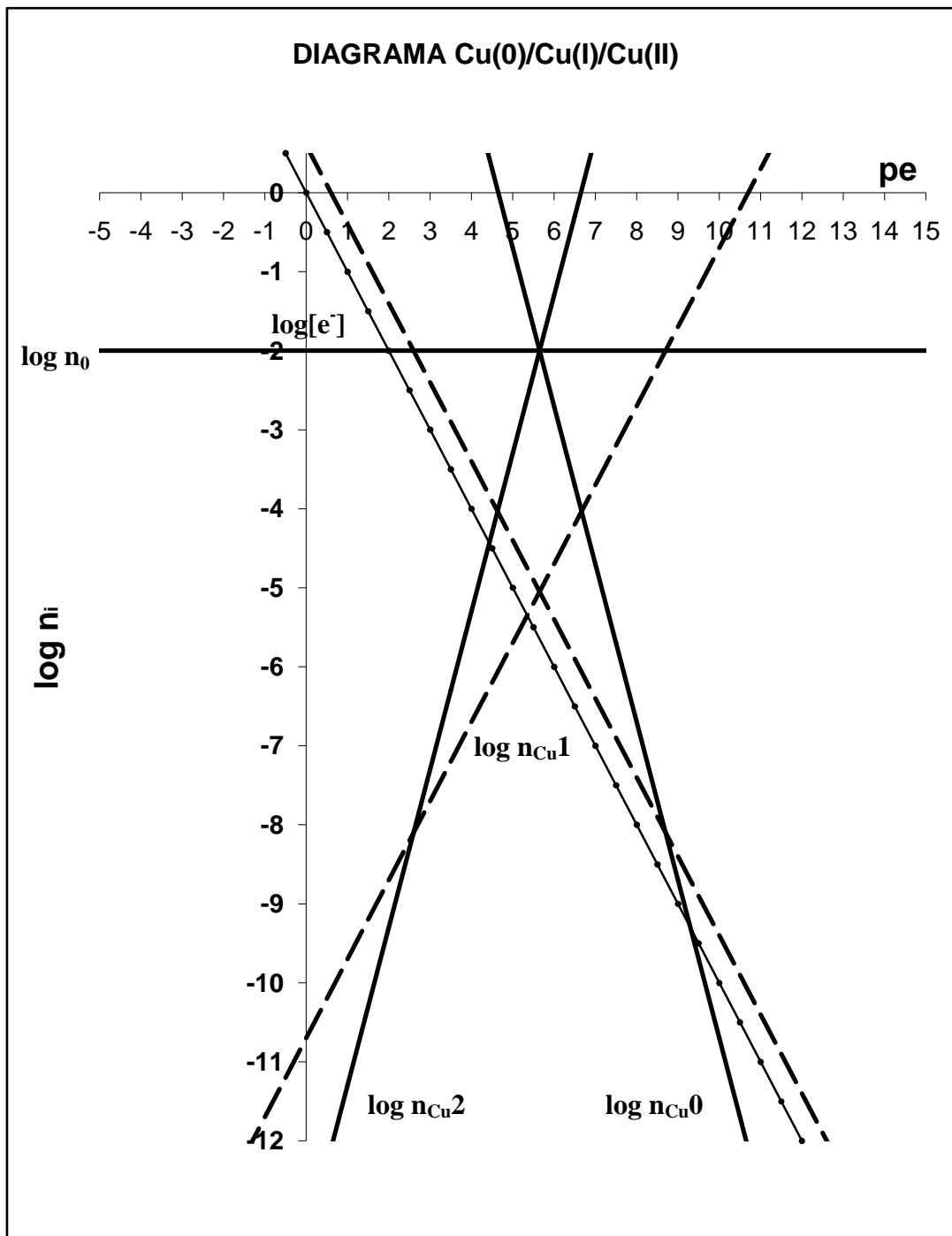
	$pe \ll (pK_{d_1} + pK_{d_2})/2$	$pe \gg (pK_{d_1} + pK_{d_2})/2$
$\log n_{\text{Cu}^0}$	(1) $\log n_0$	(2) $\log n_0 + (pK_{d_2} + pK_{d_1}) - 2pe$
$\log n_{\text{Cu}^+}$	(3) $\log n_0 - pK_{d_2} + 1pe$	(4) $\log n_0 + pK_{d_1} - pe$
$\log n_{\text{Cu}^{2+}}$	(5) $\log n_0 - (pK_{d_2} + pK_{d_1}) + 2pe$	(6) $\log n_0$

de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log [e^-] = -pe$.

La figura abajo muestra el diagrama logarítmico para el polisistema $\text{Cu}^0/\text{Cu}^2/\text{Cu}^2$, de las siguientes características:

$C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, $V_0 = 0.1\text{L}$, $n_0 = 0.01 \text{ mol}$, $\text{pKa}_1=2.6$ ($n = 1$), $\text{pKa}_2= 8.7$ ($n=1$)

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las aproximaciones lineales de las funciones $\log n_{\text{Cu}^0}$, $\log n_{\text{Cu}^+}$, $\log n_{\text{Cu}^{2+}}$ y para $\log [e^-]$.



Del diagrama obtenido se puede llegar a las siguientes importantes conclusiones generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pe se alejan del valor de referencia $pKd_i + pKd_j/n$ en el cual se cumple que $n_{Cu}^0 = n_{Cu}^{2+}$, decir en el intervalo de pe impuesto:

$$pe \ll pKd_i + pKd_j/n \ll pe.$$

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pKd_i/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) Cuando el $pe = (pKd_2 + pKd_1)/2$ se corrobora gráficamente que:

$$n_{Cu}^0 = n_{Cu}^{2+} = n_0/2, \text{ por tanto: } \log n_{Cu}^0 = \log n_{Cu}^{2+} = \log n_0 - \log 2 = \log n_0 - 0.3.$$

4) El diagrama tiene un eje de simetría para: $pe = \frac{pKd_1 + pKd_2}{2}$.

4e/ Caso del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$ en medio ácido molar.

En la siguiente tabla se muestran los valores de E^0 encontrados en la literatura, así como sendos valores de pK_d calculados para estos pares redox a $\text{pH} = 0$ (Yuri Y. Lurie “Handbook of Analytical Chemistry” MIR Publishers, Moscow, 1975):

	$E^0(\text{V/ENH})$	n	$pK_d = \frac{nE^0}{0.06V}$
$\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$	-1.11	3	$pK_{d_2} = -37$
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1.33	6	$pK_{d_1} = 133$

Diagrama logarítmico para el sistema $\text{Cr}^0/\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{VI})$.

Las ecuaciones generales para $\log n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}$, $\log n_{\text{Cr}^3}$ y $\log n_{\text{Cr}^0}$ en función del pe impuesto en solución se obtienen, al igual que en el modelo general (ver capítulo 4.c), de las expresiones de K_{eq} ajustadas a la cantidad de mol, n , y del balance de masa expresada también en cantidad de mol y $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$.

$$Kd_2 = \frac{(n_{\text{Cr}^3})[e^-]^3}{(n_{\text{Cr}^0})} = 10^{37} = K_{3e}^{\text{Cr}^0}$$

$$\frac{Kd_1}{Vo} = \frac{(n_{\text{Cr}^{\text{VI}}})[\text{H}^+]^{14}[e^-]^6}{(n_{\text{Cr}^3})^2} = \frac{(n_{\text{Cr}^{\text{VI}}})(1)^{14}[e^-]^6}{(n_{\text{Cr}^3})^2} = \frac{10^{-133}}{Vo} = \frac{K_{6e}^{\text{Cr}^3}}{Vo}$$

$$\frac{Kd_1 Kd_2^2}{Vo} = \frac{(n_{\text{Cr}^{\text{VI}}})[e^-]^{12}}{(n_{\text{Cr}^0})^2} = \frac{10^{-59}}{Vo} = K_{12e}^{\text{Cr}^0}$$

$$n_0 = n_{\text{Cr}^0} + n_{\text{Cr}^3} + 2n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$n_0 = n_{\text{Cr}^0} + \frac{Kd_2 n_{\text{Cr}^0}}{[e^-]^3} + \frac{2Kd_1 Kd_2^2 (n_{\text{Cr}^0})^2}{Vo [e^-]^{12}}$$

$$n_0 = \frac{[e^-]^3 n_{\text{Cr}^3}}{Kd_2} + n_{\text{Cr}^3} + \frac{2Kd_1 n_{\text{Cr}^3}^2}{Vo [e^-]^6}$$

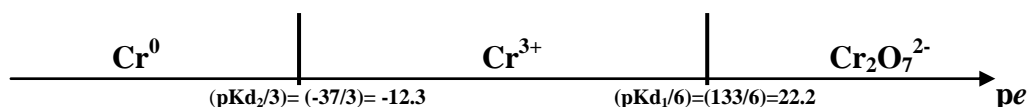
$$n_0 = \frac{Vo^{1/2} [e^-]^6 n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}^{1/2}}{Kd_1^{1/2} Kd_2} + \frac{Vo^{1/2} [e^-]^3 n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}^{1/2}}{Kd_1^{1/2}} + 2n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}$$

Para obtener las ecuaciones generales para $\log n_{\text{Cr}^{\text{VI}}}$, $\log n_{\text{Cr}^3}$ y $\log n_{\text{Cr}^0}$ en función del pe impuesto en solución es necesario resolver los correspondientes polinomios a las

ecuaciones anteriores. Como alternativa más accesible se puede obtener el diagrama por medio de un análisis de zonas de predominio.

Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Cr^0 , para el anfolito Cr^{3+} y para Cr^{VI} (en forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se comportan linealmente en sendos intervalos de pe impuesto $pe \ll pKd/n \ll pe$ de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Para el intervalo $pe \ll (pKd_2)/3 = -12.3$:

$$n_0 = n_{\text{Cr}^0} + n_{\text{Cr}^{3+}} + 2n_{\text{Cr}^{\text{VI}}} \approx n_{\text{Cr}^0}$$

Para el $\text{Cr}(0)$:

$\log n_{\text{Cr}^0} = \log n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

Para el $\text{Cr}(\text{III})$:

$$Kd_2 = \frac{(n_{\text{Cr}^{3+}})[e^-]^3}{(n_{\text{Cr}^0})} = \frac{(n_{\text{Cr}^{3+}})10^{-3pe}}{n_0} = 10^{37} = K_{3e}^{\text{Cr}^0}$$

$$n_{\text{Cr}^{3+}} = n_0 Kd_2 10^{3pe}$$

$$\log n_{\text{Cr}^{3+}} = \log n_0 - pKd_2 + 3pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log n_0 - pKd_2$ y pendiente $m = 3$.

Para el $\text{Cr}(\text{VI})$:

$$\frac{Kd_1 Kd_2^2}{Vo} = \frac{(n_{\text{Cr}^{\text{VI}}})[e^-]^{12}}{(n_{\text{Cr}^0})^2} = \frac{(n_{\text{Cr}^{\text{VI}}})10^{-12pe}}{n_0^2} = \frac{10^{-59}}{Vo} = K_{12e}^{\text{Cr}^0}$$

$$n_{\text{Cr}^{\text{VI}}} = \frac{Kd_1 Kd_2^2 n_0^2 10^{12pe}}{Vo}$$

$$\log n_{\text{Cr}^{\text{VI}}} = 2 \log n_0 - pKd_1 - 2pKd_2 + pVo + 12pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $2 \log n_0 - pKd_1 - 2pKd_2 + pVo$ y de pendiente $m = 12$.

Para el intervalo $pKd_2/3 \ll pe \ll pKd_1/6 = (133/6) = 22.2$:

$$n_0 = n_{Cr^0} + n_{Cr^{3+}} + 2n_{Cr^{VI}} \approx n_{Cr^{3+}}$$

Para el Cr(0):

$$Kd_2 = \frac{(n_{Cr^3})[e^-]^3}{(n_{Cr^0})} = \frac{(n_0)10^{-3pe}}{(n_{Cr^0})} = 10^{37} = K_{3e}^{Cr^0}$$

$$n_{Cr^0} = \frac{(n_0)10^{-3pe}}{Kd_2}$$

$$\log n_{Cr^0} = \log n_0 + pKd_2 - 3pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log n_0 + pKd_2$ y de pendiente $m=-3$.

Para el Cr(III):

$\log n_{Cr^3} = \log n_0$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

Para el Cr(VI):

$$\frac{Kd_1}{Vo} = \frac{(n_{Cr^{VI}})[e^-]^6}{(n_{Cr^3})^2} = \frac{(n_{Cr^{VI}})10^{-6pe}}{n_0^2} = \frac{10^{-133}}{Vo} = \frac{K_{1e}^{Fe^2}}{Vo}$$

$$n_{Cr^{VI}} = \frac{Kd_1 n_0^2 10^{6pe}}{Vo}$$

$$\log n_{Cr^{VI}} = 2\log n_0 - pKd_1 + pVo + 6pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $2\log n_0 - pKd_1 + pVo$ y de pendiente $m= 6$.

Para el intervalo $pe \gg (pKd_1/6) = 22.2$:

$$n_0 = n_{Cr^0} + n_{Cr^{3+}} + 2n_{Cr^{VI}} \approx 2n_{Cr^{VI}}$$

Para el Cr(0):

$$\frac{Kd_1 Kd_2^2}{Vo} = \frac{(n_{Cr^{VI}})[e^-]^2}{(n_{Cr^0})^2} = \frac{(n_0)10^{-12pe}}{(n_{Cr^0})^2} = \frac{10^{-59}}{Vo} = K_{12e}^{Cr^0}$$

$$(n_{Cr^0})^2 = \frac{(n_0)Vo10^{-12pe}}{Kd_1 Kd_2^2}$$

$$2\log n_{Cr^0} = \log n_0 + pKd_1 + 2pKd_2 - pVo - 12pe$$

$$\log n_{Cr^0} = \frac{1}{2}(\log n_0 + pKd_1) + pKd_2 - \frac{1}{2}pVo - 6pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $(1/2)(\log n_0+pKd_1-pVo)+pKd_2$ y de pendiente $m = -6$.

Para el Cr(III):

$$\frac{Kd_1}{Vo} = \frac{(n_{Cr^{VI}})[e^-]^6}{(n_{Cr^3})^2} = \frac{(n_0)10^{-6pe}}{(n_{Cr^3})^2} = \frac{10^{-133}}{Vo} = \frac{K_{1e}^{Fe^2}}{Vo}$$

$$n_{Cr^3}^2 = \frac{(n_0)Vo10^{-6pe}}{Kd_1}$$

$$2\log n_{Cr^3} = \log n_0 + pKd_1 - pVo - 6pe$$

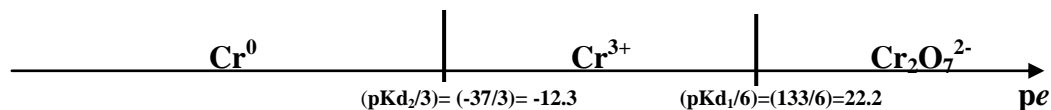
$$\log n_{Cr^3} = \frac{1}{2}(\log n_0 + pKd_1 - pVo) - 3pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $(1/2)(\log n_0+pKd_1-pVo)$ y de pendiente $m = -3$.

Para el Cr(VI):

$\log 2n_{Cr^{VI}} = \log n_0+0.3$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$ y pendiente cero, $m = 0$.

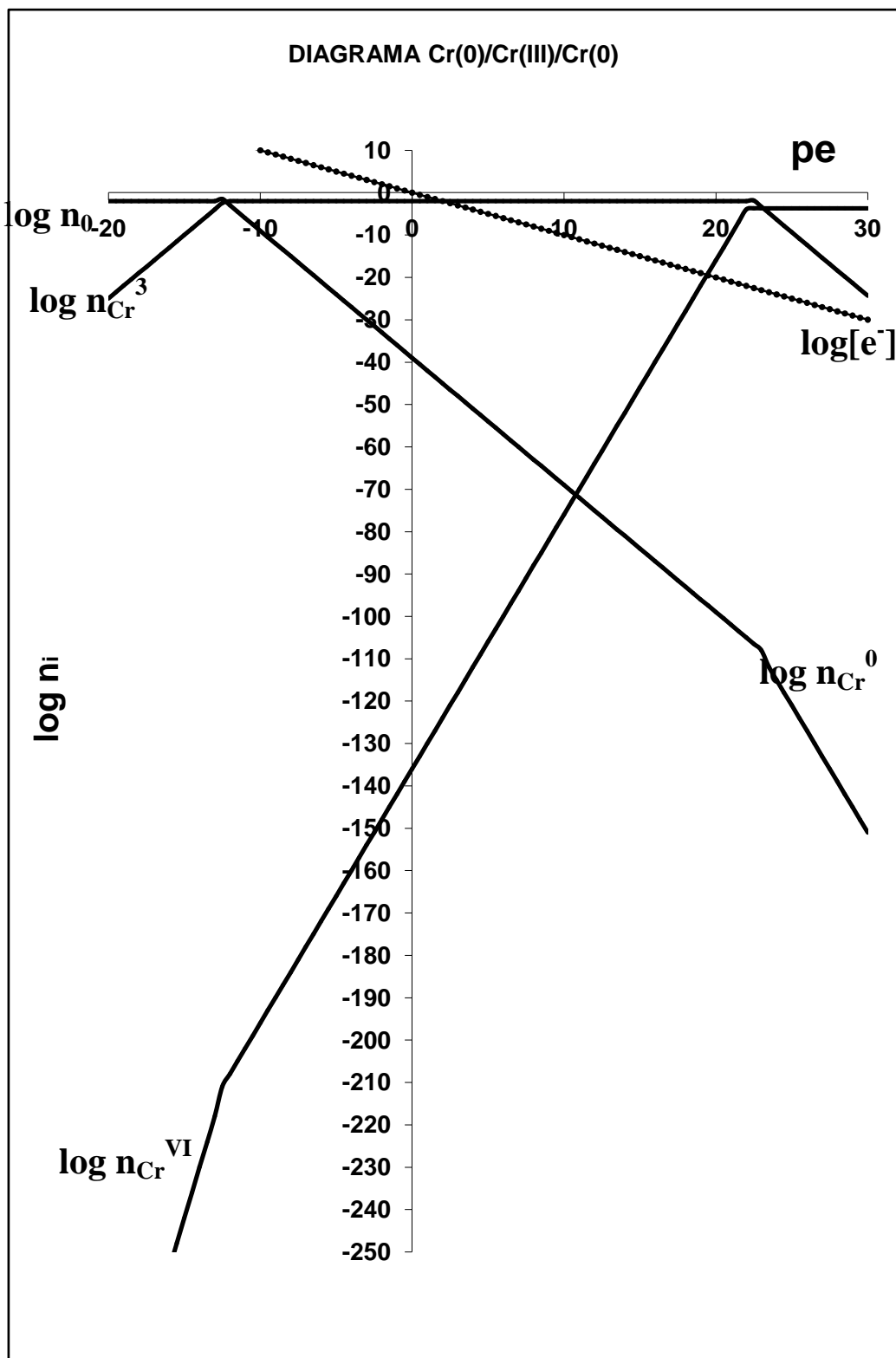
En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$pe \ll (pKd_2/3)$	$(pKd_2/3) \ll pe \ll (pKd_1)/2$	$pe \gg (pKd_1)/2$
$\log n_{Cr^0}$	(1) $\log n_0$	(2) $\log n_0+pKd_2-3pe$	(3) $(1/2)(\log n_0+pKd_1)+pKd_2-(1/2)pVo-6pe$
$\log n_{Cr^{3+}}$	(4) $\log n_0 -pKd_2+3pe$	(5) $\log n_0$	(6) $(1/2)(\log n_0+pKd_1-pVo)-3pe$
$\log n_{Cr^{VI}}$	(7) $2\log n_0-pKd_1- 2pKd_2+pVo+12pe$	(8) $2\log n_0-pKd_1+pVo+6pe$	(9) $\log n_0+0.3$

de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log[e^-] = -pe$.

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:

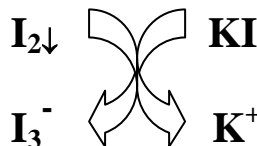


4f/ Caso del yodo en medio yodurado y en medio ácido molar: $\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-/\text{I}^-$.

En la siguiente tabla se muestran los valores de E^0 encontrados en la literatura, así como sendos valores de pKd calculados para estos pares redox a pH =0 (“Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”, S. Kotrly and L. Sucha, Ellis Horwood. John Wiley & Sons. 1985. Pág. 305):

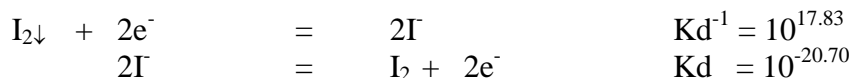
	$E^0(\text{V/ENH})$	n	$pKd = \frac{nE^0}{0.06V}$
$\text{I}^-/\text{I}_2\downarrow$	0.535	2	pKd = 17.83
$\text{I}_2\downarrow/\text{IO}_3^-$	1.190	10	pKd = 198.33
I^-/I_3^-	0.545	2	pKd = 18.17
I^-/I_2	0.621	2	pKd = 20.7

El yodo, I_2 , es una molécula simétrica no polar y por tanto se *disuelve* poco en agua por lo que es necesario *solubilizarlo* en presencia de un exceso de KI ya que forma un complejo poco estable con el ion yoduro para producir el anión triyoduro mas soluble:

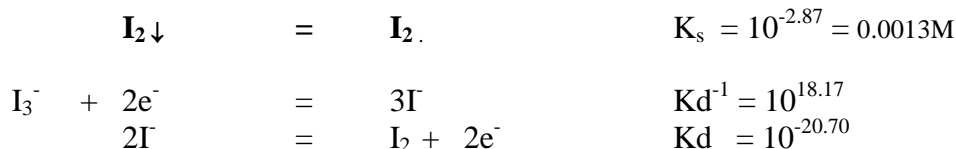


De los datos proporcionados en la literatura es necesario calcular: (a) la constante de solubilidad molecular del yodo;(b) la constante de disociación del ion triyoduro y (c) el valor de pKd del par redox del yodo-yodato en medio yodurado;

a)



b)



c)

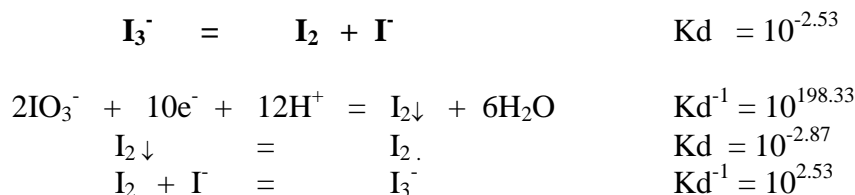


Diagrama logarítmico para el sistema I(-I)/I(0)/I(V).

Las ecuaciones generales para $\log [I^-]$, $\log [I_3^-]$ y $\log [IO_3^-]$ en función del pe impuesto en solución se obtienen, al igual que en el modelo general (ver capítulo 4.c), de las expresiones de K_{eq} para $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$ para disoluciones $F_{I_2} = Co$ y $F_{KI} = 50Co$:

$$Kd_2 = \frac{[I_3^-][e^-]^2}{[I^-]^3} = \frac{[I_3^-][e^-]^2}{[50Co]^3} = 10^{-18.17} = K_{2e}^{I^-}$$

$$Kd_1 = \frac{[IO_3^-]^2 [I^-] [H^+]^2 [e^-]^0}{[I_3^-]} = \frac{[IO_3^-]^2 (50Co) [1]^2 [e^-]^0}{[I_3^-]} = 10^{-19.996} = K_{10e}^{I_3^-}$$

$$Kd_1 Kd_2 = \frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^2 [e^-]^2}{[I^-]^2} = \frac{[IO_3^-]^2 [1]^2 [e^-]^2}{[50Co]^2} = 10^{-21.813} = K_{12e}^{I^-}$$

$$Co = [I_2]_T = (50Co + \frac{1}{3}[I^-]) + [I_3^-] + \frac{1}{2}[IO_3^-] \approx 50Co + [I_3^-] + \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$Co = \left(50Co + \frac{1}{3}[I^-] \right) + \frac{Kd_2(50Co)^3}{[e^-]^2} + \left(\frac{(50Co)^2 Kd_2 Kd_1}{[e^-]^2} \right)^{1/2}$$

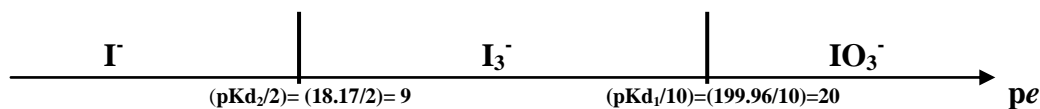
$$Co = 50Co + \frac{1}{3} \left(\frac{[I_3^-][e^-]^2}{Kd_2} \right)^{1/3} + \frac{1}{2} \left(\frac{Kd_1 [I_3^-]}{50Co [e^-]^0} \right)^{1/2}$$

$$Co = 50Co + \left(\frac{1}{2} + \frac{[e^-]^6}{(Kd_2 Kd_1)^{1/2}} \right) [IO_3^-] + \frac{50Co [e^-]^0}{Kd_1} [IO_3^-]^2$$

Para obtener las ecuaciones generales para $\log [I^-]$, $\log [I_3^-]$ y $\log [IO_3^-]$ en función del pe impuesto en solución es necesario resolver los correspondientes polinomios a las ecuaciones anteriores. La alternativa al cálculo anterior es la obtención del diagrama por análisis de zonas de predominio ya que es más accesible.

Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para Γ , para el anfolito I_2^0 (en forma de ion triyoduro I_3^-) y para $I(V)$ (en forma de IO_3^-) se comportan linealmente en sendos intervalos de pe impuesto $pe \ll pKd/n \ll pe$ de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP estándar* :



Para el intervalo $pe \ll (pKd_2)/2 = 9$:

$$Co = (50Co + (1/3)[I] + [I_3^-] + (1/2)[IO_3^-]) \approx (50Co + [I_3^-] + (1/2)[IO_3^-])$$

Para el $\log [I]$:

$\log [I] = \log Co + \log 50$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co + 1.7$ y pendiente $m = 0$.

Para el $\log [I_3^-]$:

$$Kd_2 = \frac{[I_3^-][e^-]^2}{[I^-]^3} = \frac{[I_3^-][e^-]^2}{[50Co]^3}$$

$$[I_3^-] = \frac{Kd_2[50Co]^3}{[e^-]^2}$$

$$\log [I_3^-] = -pKd_2 + 3 \log Co + \log 50 + 2pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $-pKd_2 + 3 \log Co + \log 50$ y pendiente $m = 2$.

Para $\log [IO_3^-]$:

$$Kd_1 Kd_2 = \frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12} [e^-]^{12}}{[I^-]^2} = \frac{[IO_3^-]^2 [1]^{12} [e^-]^{12}}{[50Co]^2}$$

$$[IO_3^-]^2 = \frac{Kd_1 Kd_2 [50Co]^2}{[e^-]^{12}}$$

$$2 \log [IO_3^-] = -pKd_2 - pKd_1 + 2 \log Co + \log 50 + 12pe$$

$$\log [IO_3^-] = -\frac{1}{2}(pKd_2 + pKd_1 - \log 50) + \log Co + 6pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $-(1/2)(pKd_2+pKd_1-\log 50)+\log Co$ y pendiente $m = 6$.

Para el intervalo **$pKd_2/2 \ll pe \ll (Kd_1/10) = 20$** :

$$Co = (50Co+(1/3)[I^-] + [I_3^-] + (1/2)[IO_3^-]) \approx [I_3^-]$$

Para el $\log [I^-]$:

Predomina el exceso de yoduro: $\log Co + \log 50$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b=\log Co+1.7$ y pendiente $m = 0$.

Para el $\log [I_3^-]$:

$\log [I_3^-] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b=\log Co$ y pendiente $m = 0$.

Para $\log [IO_3^-]$:

$$Kd_1 = \frac{[IO_3^-]^2 [I^-] [H^+]^{12} [e^-]^{10}}{[I_3^-]} = \frac{[IO_3^-]^2 (50Co) [I^-]^{12} [e^-]^{10}}{Co}$$

$$[IO_3^-]^2 = \frac{Kd_1}{50[e^-]^{10}}$$

$$2\log [IO_3^-] = -pKd_1 - \log 50 + 10pe$$

$$\log [IO_3^-] = -\frac{1}{2}(pKd_1 + \log 50) + 5pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $-(1/2)(pKd_1+\log 50)$ y pendiente $m = 5$.

Para el intervalo **$pe \gg (pKd_1/10) = 20$** :

$$Co = (50Co+(1/3)[I^-] + [I_3^-] + (1/2)[IO_3^-]) \approx (1/2)[IO_3^-]$$

Para el $\log [I^-]$:

Predomina el exceso de yoduro: $\log Co + \log 50$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b=\log Co+1.7$ y pendiente $m = 0$.

Para el $\log[I_3^-]$:

$$Kd_1 = \frac{[IO_3^-]^2 [I^-] [H^+]^{12} [e^-]^{10}}{[I_3^-]} = \frac{[Co]^2 (50Co) [I]^{12} [e^-]^{10}}{[I_3^-]}$$

$$[I_3^-] = \frac{[Co]^2 (50Co) [I]^{12} [e^-]^{10}}{Kd_1}$$

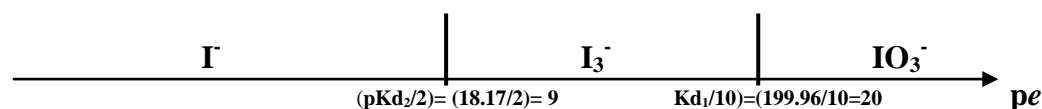
$$\log[I_3^-] = pKd_1 + 3\log Co + \log 50 - 10pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $pKd_1 + 3\log Co + \log 50$ y pendiente $m = -10$.

Para $\log[IO_3^-]$

$$\log[IO_3^-] = \log [(1/2)Co] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3$$

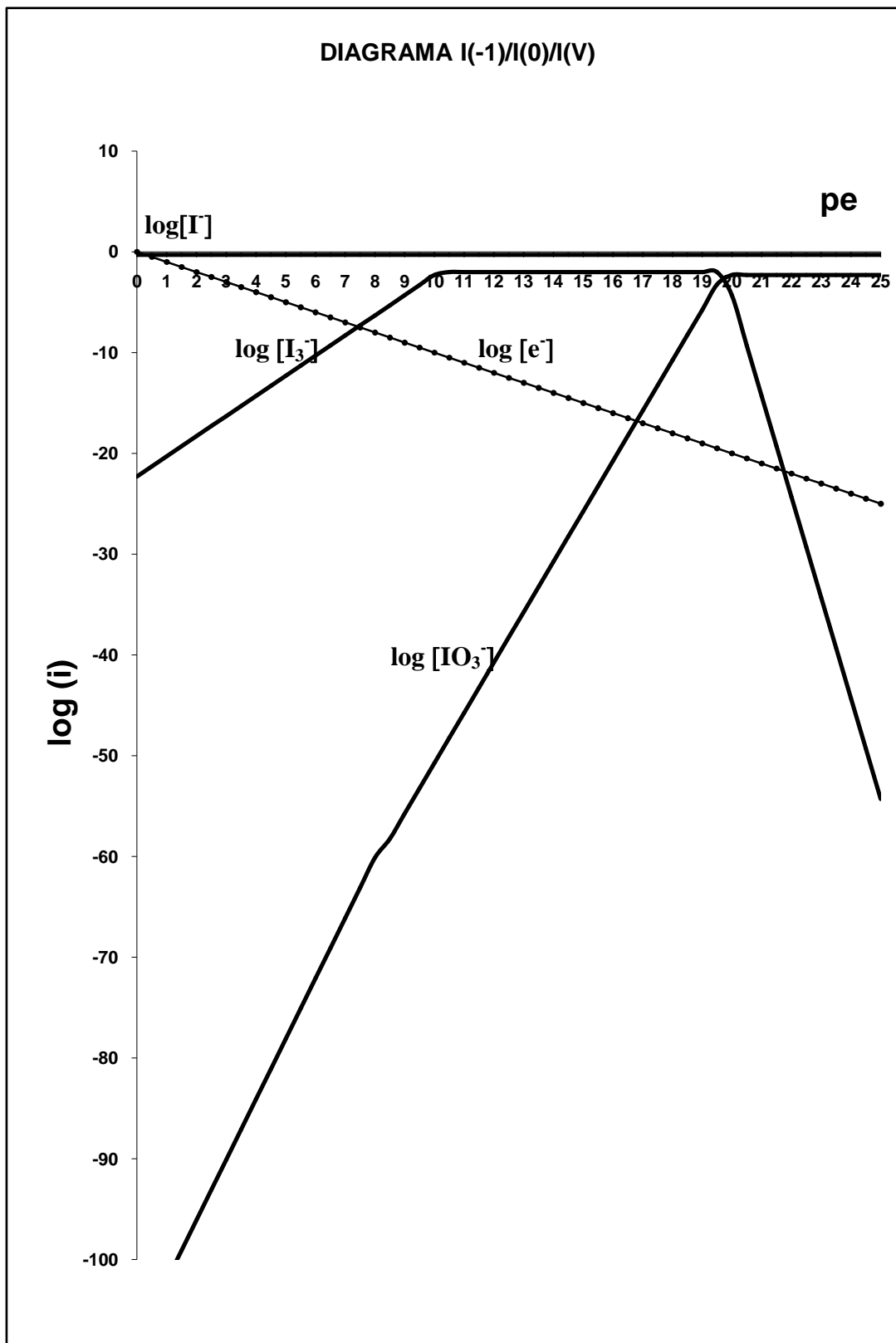
En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$pe \ll (pKd_2/2)$	$(pKd_2/2) \ll pe \ll (pKd_1)/10$	$pe \gg (pKd_1)/10$
$\log [I^-]$	(1) $\log Co + 1.7$	$\log Co + 1.7$	$\log Co + 1.7$
$\log [I_3^-]$	(2) $-pKd_2 + 3\log Co + \log 50 + 2pe$	(3) $\log Co$	(4) $pKd_1 + 3\log Co + \log 50 - 10pe$
$\log [IO_3^-]$	(5) $-(1/2)(pKd_2 + pKd_1 - \log 50) + \log Co + 6pe$	(6) $-(1/2)(pKd_1 + \log 50) + 5pe$	(7) $\log Co - 0.3$

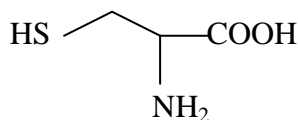
de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log[e^-] = -pe$.

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:

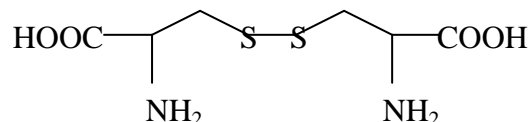


4g/ Caso de la oxidación de la cisteína/cistina: 2HCSH/HCSSCH.

La cisteína esta representada por HCSH cuya formula desarrollada es:



La cistina esta representada por HCSSCH y su formula desarrollada es:

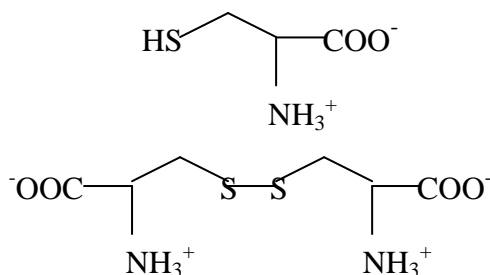


En la siguiente tabla se muestran los valores de E° encontrado en la literatura, así como sendo valor de pKd calculado para este par redox a pH =7 (“Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”, S. Kotrly and L. Sucha, Ellis Horword. John Wiley & Sons. 1985):

:

	E° (V/ENH)	n	$pKd' = \frac{nE^{\circ}}{0.06V}$
HCSH[±]/HCSSCH^{2±}	-0.33V	2	pKd = -11.0

A pH = 7.0 la cisteína y la cistina se encuentran en su forma de ión “neutro” (ver capitulo 3.e):



El equilibrio redox que se establece es el siguiente:



A pH = 7.0:

$$Kd = \frac{[HCSSCH^{2\pm}][H^+]^2[e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$Kd = \frac{[HCSSCH^{2\pm}][10^{-7}]^2[e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$\frac{Kd}{(10^{-7})^2} = Kd' = 10^{11} = \frac{[HCSSCH^{2\pm}][e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

Diagrama logarítmico para el sistema cisteína/cistina, $[HSCCH^\pm]/[HSCCSH^{2\pm}]$.

Las ecuaciones generales para $\log [HSCCH^\pm]$ y $\log [HSCCSH^{2\pm}]$ en función del p_e impuesto en solución se obtienen, al igual que en el modelo general (ver capítulo 4), de la expresión de K_{eq} para $[H^+] = 10^{-7}$ mol/L para disoluciones $F_{HSCCH} = C_o$:

$$Kd' = 10^{11} = \frac{[HCSSCH^{2\pm}][e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$C_o = [HCSH^\pm] + 2[HCSCH^{2\pm}]$$

Para $\log [HCSH^\pm]$:

$$Kd' = 10^{11} = \frac{[HCSSCH^{2\pm}][e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$[HCSSCH^{2\pm}] = \frac{Kd'[HCSH^\pm]^2}{[e^-]^2}$$

$$C_o = [HCSH^\pm] + 2\left(\frac{Kd'[HCSH^\pm]^2}{[e^-]^2}\right)$$

$$2Kd'10^{2p_e}[HCSH^\pm]^2 + [HCSH^\pm] - C_o = 0$$

$$\log[HCSH^\pm] = \log\left[\frac{-1 + (1 + 8Kd'10^{2p_e}C_o)^{1/2}}{4Kd'10^{2p_e}}\right]$$

Para $\log [HSCSCH^{2\pm}]$

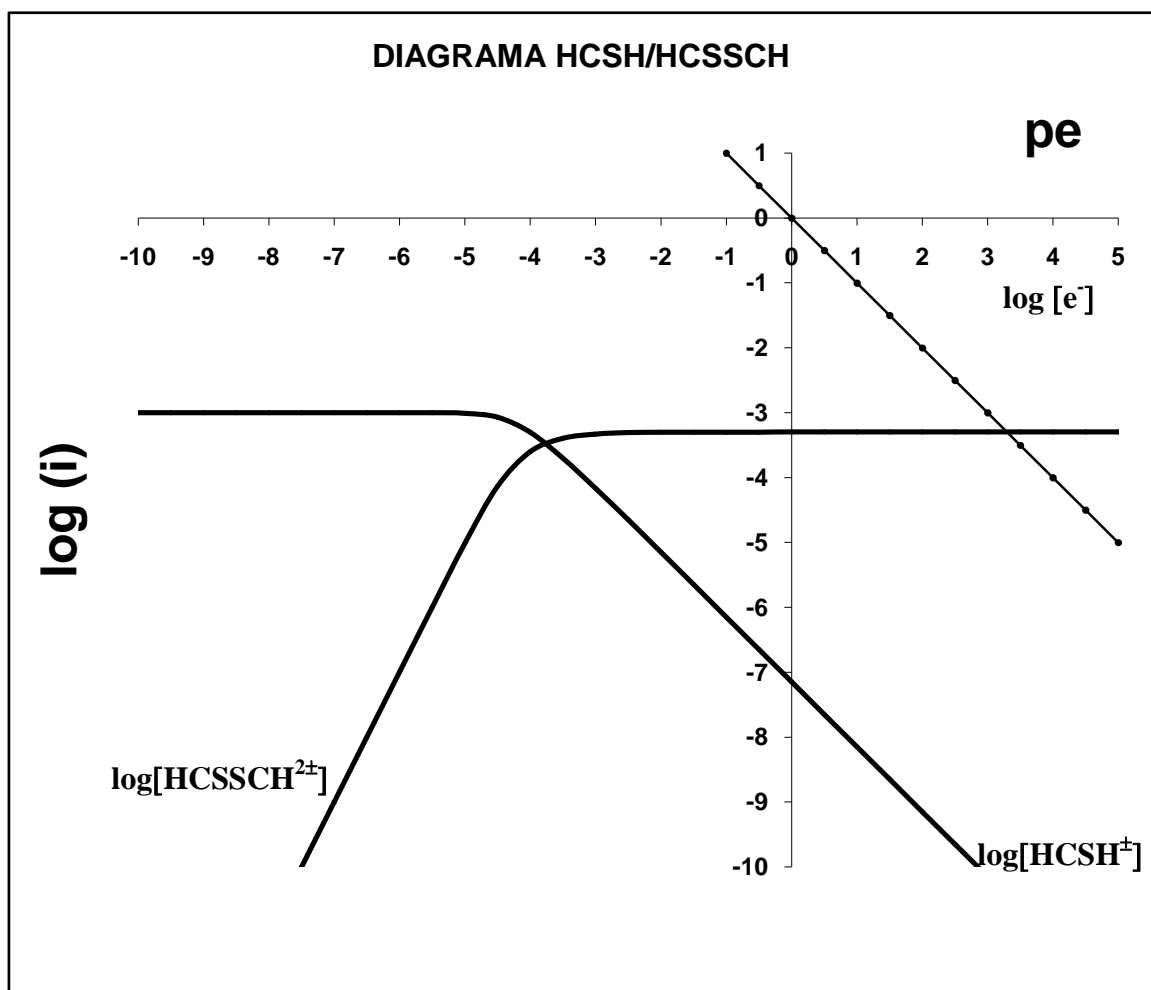
$$Kd' = 10^{11} = \frac{[HCSSCH^{2\pm}] [e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$(Kd')^{1/2} = \frac{[HCSSCH^{2\pm}]^{1/2} [e^-]}{[HCSH^\pm]}$$

$$[HCSH^\pm] = \frac{[HCSSCH^{2\pm}]^{1/2} [e^-]}{(Kd')^{1/2}}$$

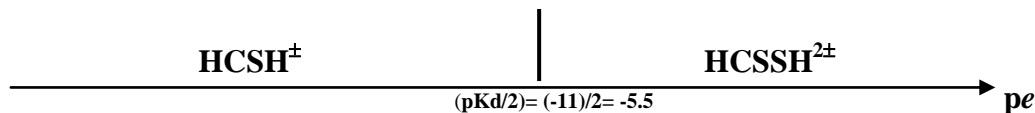
$$Co = [HCSSCH^{2\pm}] + \frac{[HCSSCH^{2\pm}]^{1/2} [e^-]}{(Kd')^{1/2}}$$

La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico obtenido con una hoja de calculo electrónica para una disolución de $F_{HCSH} = Co = 1 \text{ mM}$. El $\log [HCSH^\pm]$ se obtiene por la resolución de sendo polinomio de segundo grado y el $\log [HCSSCH^{2\pm}]$ sustituyendo los valores de $[HCSH^\pm]$ en la Keq. Se incluye la gráfica de $\log [e^-] = -pe$.



Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para HCSH^{\pm} y $\text{HCSSH}^{2\pm}$, se comportan linealmente en sendo intervalo de pe impuesto: $pe \ll pKd/n \ll pe$ de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP estándar* :



Para el intervalo $pe \ll (pKd)/2 = -5.5$:

$$Co = [\text{HCSH}^{\pm}] + 2[\text{HCSSH}^{2\pm}] \approx [\text{HCSH}^{\pm}]$$

Para el $\log [\text{HCSH}^{\pm}]$:

$\log [\text{HCSH}^{\pm}] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co$ y pendiente $m = 0$.

Para el $\log [\text{HCSSH}^{2\pm}]$:

$$Kd' = 10^{11} = \frac{[\text{HCSSCH}^{2\pm}] [e^-]^2}{[\text{HCSH}^{\pm}]^2} = \frac{[\text{HCSSCH}^{2\pm}] 10^{-2pe}}{Co^2}$$

$$[\text{HCSSCH}^{2\pm}] = \frac{Kd' Co^2}{10^{-2pe}}$$

$$\log [\text{HCSSCH}^{2\pm}] = -pKd' + 2 \log Co + 2pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $-pKd' + 2 \log Co$ y de pendiente $m = 2$.

Para el intervalo $pe \gg (pKd)/2 = -5.5$:

$$Co = [\text{HCSH}^{\pm}] + 2[\text{HCSSH}^{2\pm}] \approx 2[\text{HCSSH}^{2\pm}]$$

Para el log [HCSH[±]]:

$$Kd' = 10^{11} = \frac{[HCSSH^{2\pm}][e^-]^2}{[HCSH^\pm]^2} = \frac{\left(\frac{Co}{2}\right)10^{-2pe}}{[HCSH^\pm]^2}$$

$$[HCSH^\pm]^2 = \frac{Co10^{-2pe}}{2Kd'}$$

$$2 \log[HCSH^\pm] = pKd' - \log 2 + \log Co - 2pe$$

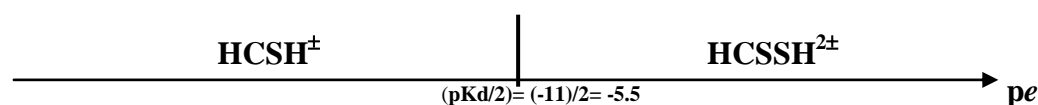
$$\log[HCSH^\pm] = \frac{1}{2}(pKd' - \log 2 + \log Co) - pe$$

es decir una línea recta de ordenada al origen (1/2)(pKd'-0.3+logCo) y de pendiente m = -1.

Para el log[HCSSH^{2±}]:

log [HCSSH^{2±}] = log Co - 0.3, es decir una línea recta de ordenada al origen b = log Co - 0.3 y pendiente m = 0.

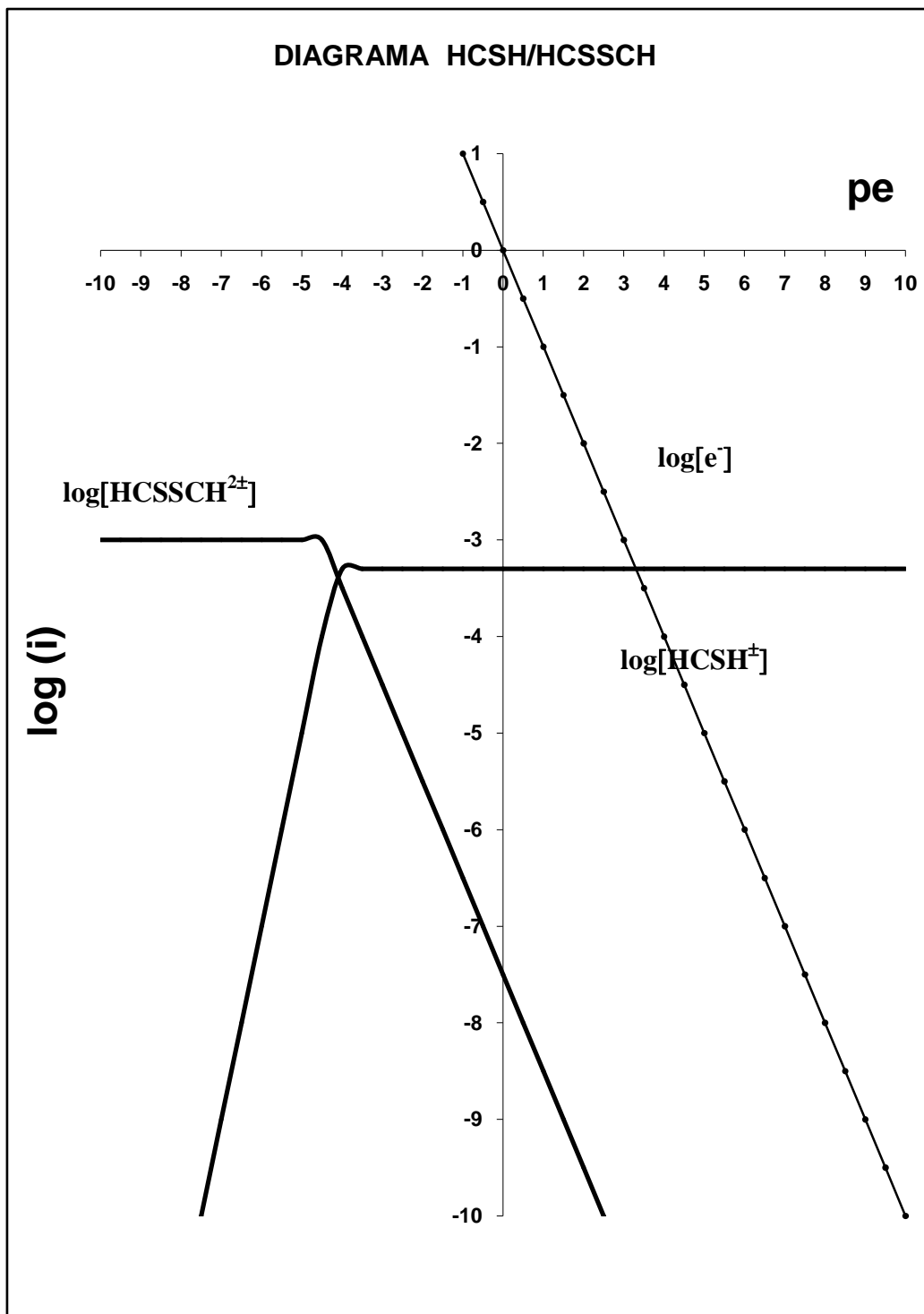
En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	pe << (pKd/2)	pe >> (pKd/2)
log [HCSH[±]]	(1) log Co	(2) (1/2)(pKd'-0.3+log Co)- pe
log[HCSSH^{2±}]	(3) -pKd'+2log Co +2pe	(4) logCo -.3

de la definición de pe = log [e⁻] se obtiene que log[e⁻] = -pe.

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera para $C_0 = 1 \text{ mM}$.



5/ Diagramas de pares donador/receptor del tipo $ML_j = ML_{i+} (j-i)L$ para $L \neq H^+, e^-$.

5a/ Caso de los complejos metálicos de coordinación.

En disolución los cationes metálicos forman compuestos de coordinación conocidos como “complejos” con diversas especies químicas conocidas como “ligantes”. Éstos últimos pueden ser de naturaleza diversa:

Tipo de ligante (L)	Ejemplos
Inorgánico	$OH^-, SCN^-, NH_3, F^-, H_2O_2, CO$, etc.
Orgánico	Oxalatos, piridina, citratos, etilendiamina; Ácidos aminocarboxílicos: EDTA, EGTA TREN; aminoácidos (glicina, cisteína, ac. glutámico,)
Bioquímico	Metaloenzimas (nitrogenasa, glutatión peroxidasa, citocromo C, catalasa, calciomodulina, fibrina); hemoglobinas, clorofilas, fármacos, DNA, insulina, cianocobalamina, tiamina.
Macromolecular	Zeolitas, ciclodextrinas, metalocenos.

En todos los casos las reacciones al equilibrio siguen el modelo general:
 $ML_j = ML_{i+} (j-i)L$ y por lo tanto el desarrollo algebraico para obtener los diagramas logarítmicos es el mismo como se muestra en los siguientes ejemplos.

Complejos con amoniaco:

En la literatura se encuentra la siguiente información (A. Ringbom “Formación de Complejos en Química Analítica”. Alhambra. (1979)351):

metal	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Au^{3+}				30.0
Ag^+	3.40	7.40		
Cu^{2+}	4.13	7.61	10.48	12.59

Para:

$$M + iL = ML_i$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = K_{ML_i}^{iL}$$

$$\log \beta_i = \sum_1^n pKd_{j-i}$$

$$L = NH_3$$

Diagrama logarítmico para el sistema $Au(NH_3)_4^{3+}/Au^{3+}$.

Las ecuaciones generales para $\log [Au(NH_3)_4^{3+}]$, $\log [Au^{3+}]$ en función del pNH_3 impuesto en solución se obtiene al igual que en el modelo general (ver capítulo 2), de las expresiones de constantes de formación global β o de las constantes de disociación sucesivas Kd_{j-i} y del balance de masa:

$$Au^{3+} + 4NH_3 = Au(NH_3)_4^{3+}$$

$$\beta_4 = \frac{[Au(NH_3)_4^{3+}]}{[Au^{3+}][NH_3]^4} = 10^{30}$$

$$Au(NH_3)_4^{3+} = Au^{3+} + 4NH_3$$

$$Kd_4 = \frac{[Au^{3+}][NH_3]^4}{[Au(NH_3)_4^{3+}]} = 10^{-30}$$

$$Co = [Au(NH_3)_4^{3+}] + [Au^{3+}]$$

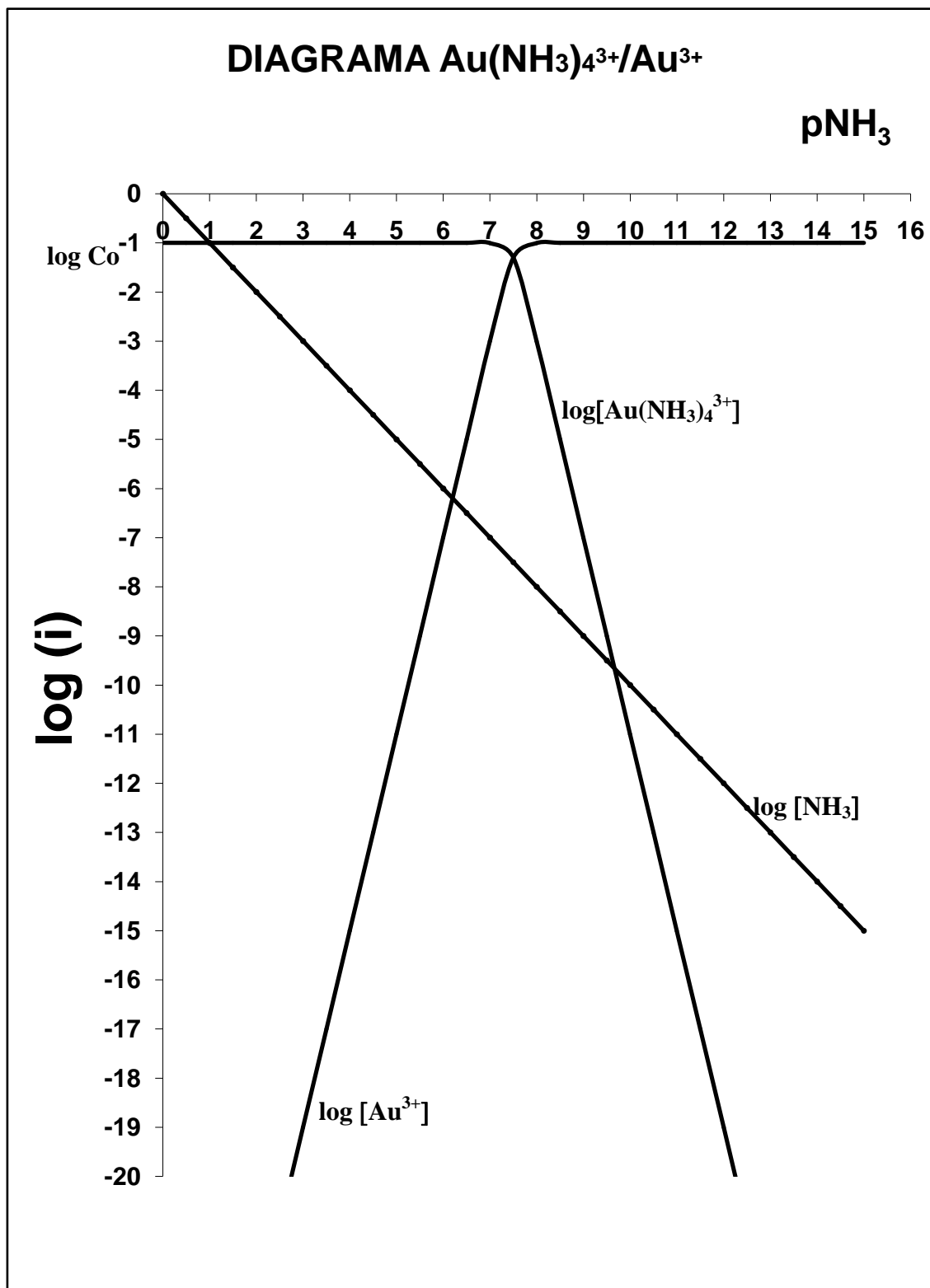
Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log[Au(NH_3)_4^{3+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]^4} \right] = \log Co - \log \alpha_{Au(NH_3)_4^{3+}(NH_3)}$$

$$\log[Au^{3+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[NH_3]^4}{Kd_4} \right] = \log Co - \log \alpha_{Au^{3+}(NH_3)}$$

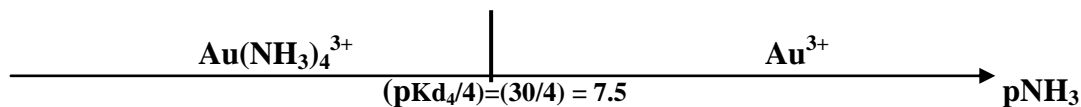
donde $\alpha_{Au(NH_3)_4^{3+}(NH_3)}$ y $\alpha_{Au^{3+}(NH_3)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto a NH_3 .

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica



Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general (ver capítulo 2), las ecuaciones anteriores para $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ y para Au^{3+} se comportan linealmente en sendos intervalos de pNH_3 impuesto $\text{pNH}_3 \ll \text{pKd}_4/n \ll \text{pNH}_3$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Para $\text{pNH}_3 \ll (\text{pKd}_4/4) = (30/4) = 7.5$

$$\text{Co} = [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] + [\text{Au}^{3+}] \approx [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}]$$

$$\text{Log} [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] = \text{log Co} - \text{log} [1 + (\text{Kd}_4/10^{-4\text{pNH}_3})],$$

$$\text{log} [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] \approx \text{log Co} - \text{log} [1],$$

log [Au(NH₃)₄³⁺] = log Co, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log Co}$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\text{Log} [\text{Au}^{3+}] = \text{log Co} - \text{log} [(10^{-4\text{pNH}_3}/\text{Kd}_4) + 1],$$

$$\text{log} [\text{Au}^{3+}] \approx \text{log Co} - \text{log} [(10^{-4\text{pNH}_3}/\text{Kd}_4)];$$

log [Au³⁺] = log Co - pKd₄ + 4pNH₃, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log Co} - \text{pKd}_4)$ y de pendiente $m = +4$.

Para $\text{pNH}_3 \gg (\text{pKd}_4/4) = (30/4) = 7.5$

$$\text{Co} = [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] + [\text{Au}^{3+}] \approx [\text{Au}^{3+}].$$

$$\text{Log} [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] = \text{log Co} - \text{log} [1 + (\text{Kd}_4/10^{-4\text{pNH}_3})],$$

$$\text{log} [\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}] \approx \text{log Co} - \text{log} [(10^{-4\text{pNH}_3}/\text{Kd}_4)],$$

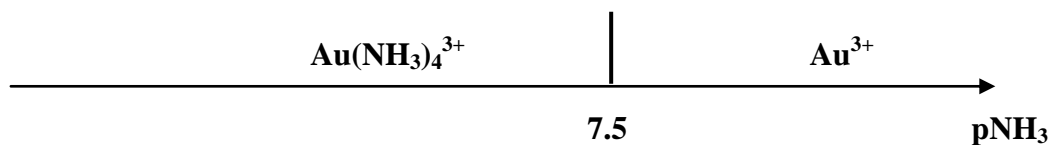
log [Au(NH₃)₄³⁺] = log Co + pKd₄ - 4pNH₃, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\text{log Co} + \text{pKd}_4)$ y de pendiente $m = -4$.

$$\text{Log} [\text{Au}^{3+}] = \text{log Co} - \text{log} [(10^{-4\text{pNH}_3}/\text{Kd}_4) + 1],$$

$$\text{log} [\text{Au}^{3+}] \approx \text{log Co} - \text{log} [1];$$

log [Au³⁺] = log Co, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \text{log Co}$ y pendiente cero, $m = 0$.

En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$pNH_3 \ll (pKd_4)/4$	$pNH_3 \gg (pKd_4)/4$
$\log [Au(NH_3)_4^{3+}]$	⁽¹⁾ $\log Co$	⁽²⁾ $\log Co + pKd_4 - 4pNH_3$
$\log [Au^{3+}]$	⁽³⁾ $\log Co - pKd_4 + 4pNH_3$	⁽⁴⁾ $\log Co$

de la definición de $pNH_3 = \log [NH_3]$ se obtiene que $\log [NH_3] = -pNH_3$.

La figura de abajo muestra el diagrama logarítmico para el polisistema $[Au(NH_3)_4^{3+}]/[Au^{3+}]$, de las siguientes características:

$$Co = 0.1 \text{ mol/L}, pKa_4=30 \text{ (n = 4)},$$

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las aproximaciones lineales de las funciones $\log [Au(NH_3)_4^{3+}]$, $\log [Au^{3+}]$ y para $\log [NH_3]$.

Del diagrama obtenido se puede llegar a las siguientes importantes conclusiones generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pNH_3 se alejan del valor de referencia pKd_n/n en el cual se cumple que $[Au(NH_3)_4^{3+}] = [Au^{3+}]$, es decir en el intervalo de pNH_3 impuesto:

$$pNH_3 \ll pKdn/n \ll pNH_3.$$

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pKd_i/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) El diagrama tiene un eje de simetría para: $pNH_3 = \frac{pKd_4}{4}$.

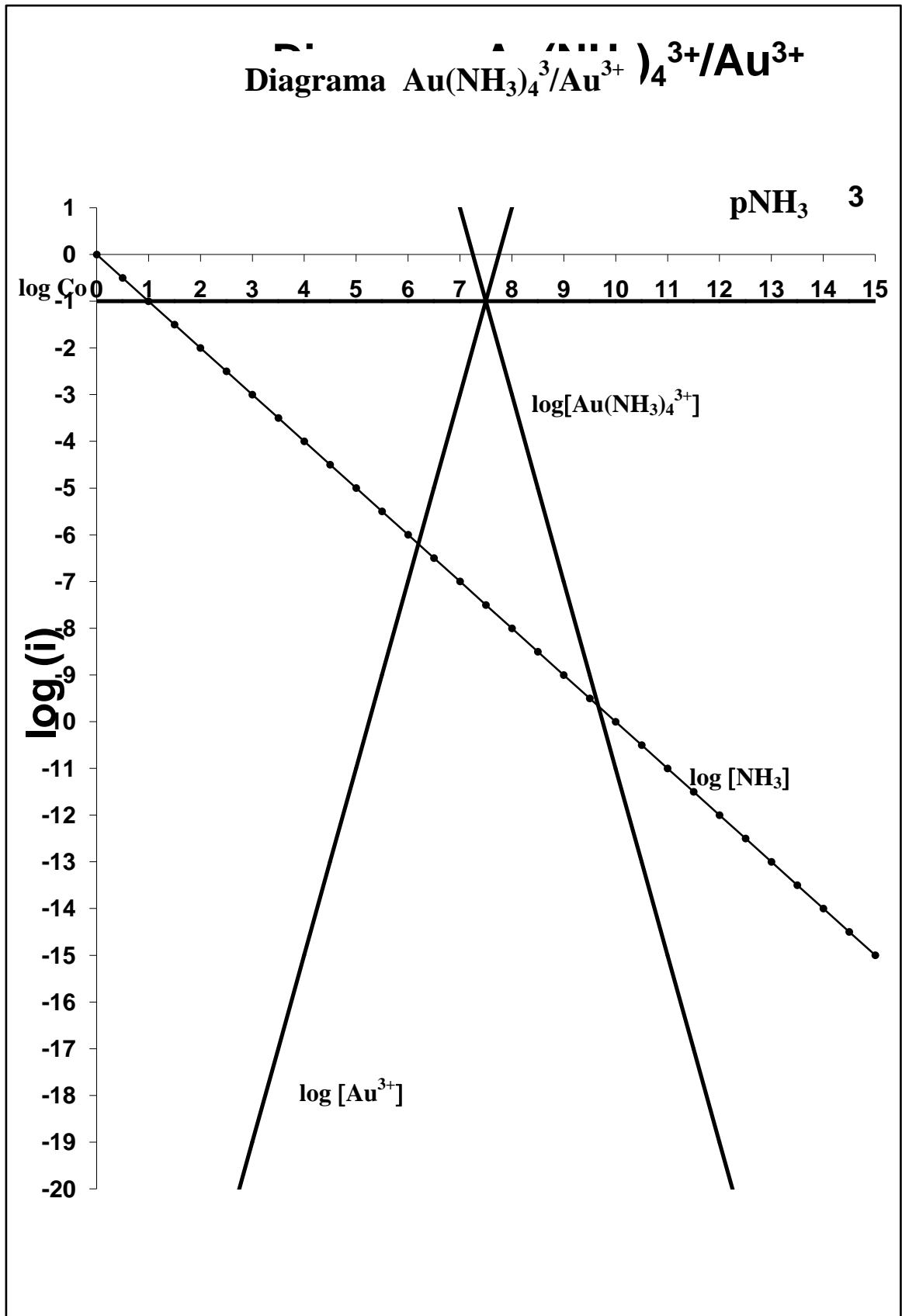


Diagrama logarítmico para el sistema $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{AgNH}_3^+ / \text{Ag}^+$.

Las ecuaciones generales para $\log \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\log \text{AgNH}_3^+$ y $\log \text{Ag}^+$ en función del pNH_3 impuesto en solución se obtiene al igual que en el modelo general (ver capítulo 3.c), de las expresiones de constantes de formación global β o de las constantes de disociación sucesivas $Kd_{j;i}$ y del balance de masa:

$$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 = \text{AgNH}_3^+$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 10^{3.4}$$

$$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.4}$$

$$\log \beta_1 = 3.4 = \text{pKd}_1$$

$$\log \beta_2 = 7.4 = \text{pKd}_1 + \text{pKd}_2 = 3.4 + 4.0$$

$$\text{AgNH}_3^+ = \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$$

$$Kd_1 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3^+]} = 10^{-3.4}$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = \text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3$$

$$Kd_2 = \frac{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 10^{-4}$$

$$Co = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}^+]$$

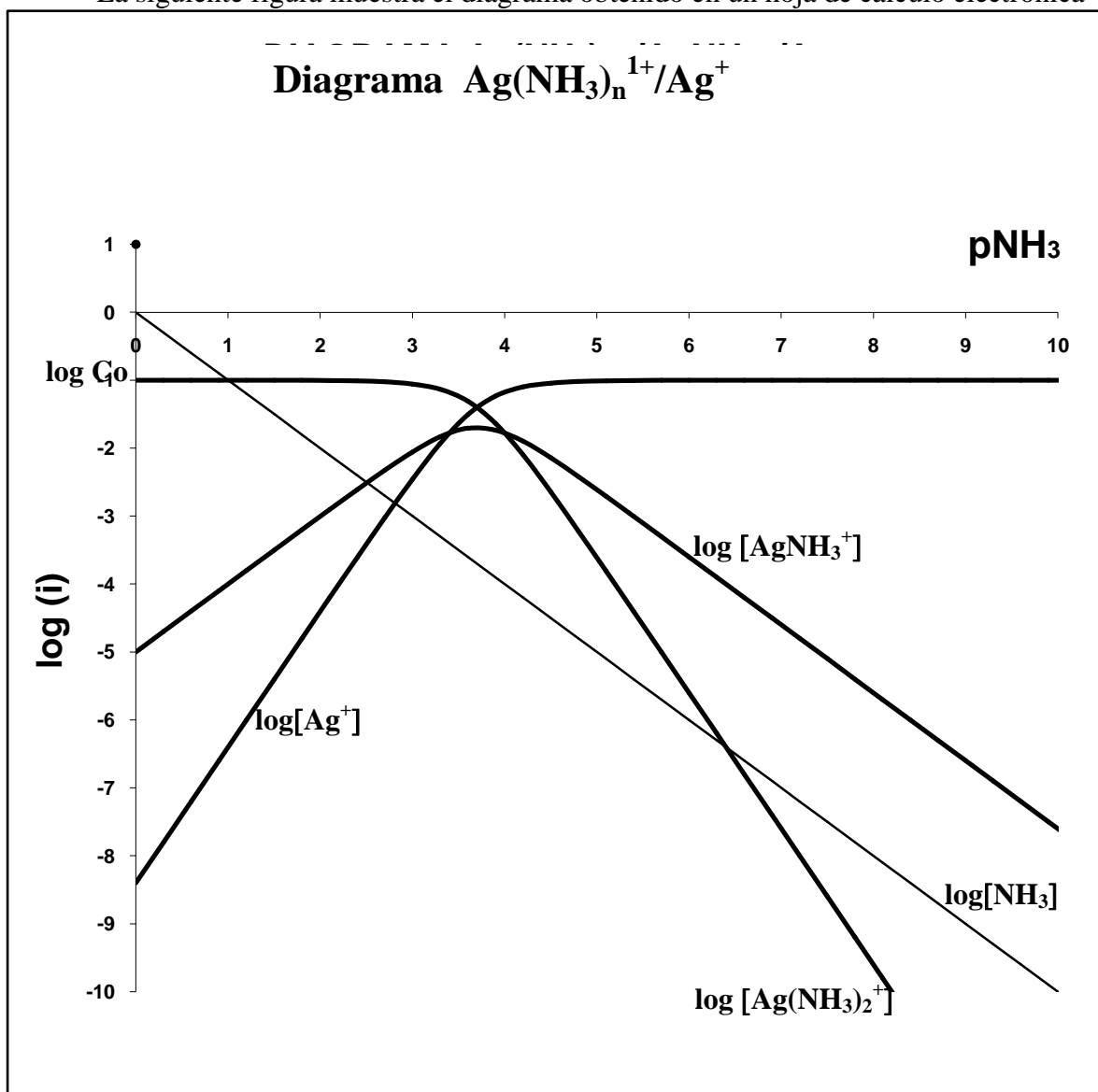
Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^2} \right] = \log Co - \log \alpha_{Ag(NH_3)_2^+(NH_3)}$$

$$\log [AgNH_3^+] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} \right] = \log Co - \log \alpha_{AgNH_3^+(NH_3)}$$

$$\log [Ag^+] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} \right] = \log Co - \log \alpha_{Ag^+(NH_3)}$$

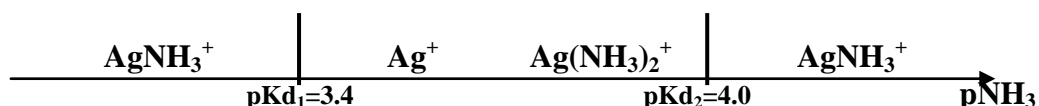
La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en un hoja de cálculo electrónica



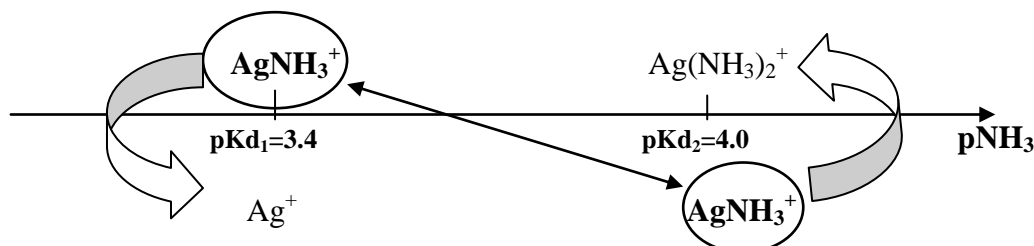
En este diagrama se pone en evidencia la inestabilidad del anfolito AgNH_3^+ por lo que sus concentraciones molares efectivas no alcanzan un predominio de Co a ningún valor de p_e impuesto. En el estudio por zonas de predominio de especies se demuestra dicha inestabilidad con senda escalas de reactividad y de sendo DUZP.

Análisis por zonas de predominio:

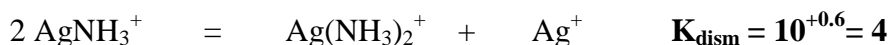
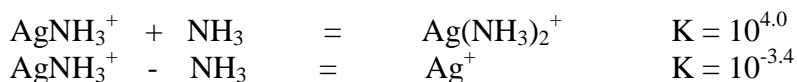
Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, para el anfolito AgNH_3^+ y para Ag^+ se comportan linealmente en sendos intervalos de $p\text{NH}_3$ impuesto $p\text{NH}_3 \ll pKd/n \ll p\text{NH}_3$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, DUZP:



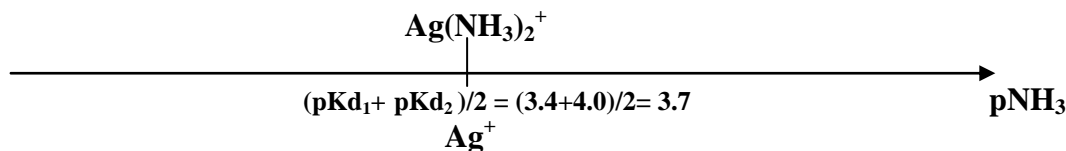
Se observa de los valores de pKd que el anfolito AgNH_3^+ es inestable ya que aparece tanto como donador relativamente fuerte como receptor relativamente fuerte en zonas extremas del diagrama. En efecto en una *escala de reactividad* se muestra más claramente este hecho:



El AgNH_3^+ cuando esta presente en disolución, ya sea porque se adiciona externamente o porque se genera *in situ*, reacciona entre si para producir $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y Ag^+ estables: La constante de dismutación o *autorreacción* es mayor a 1:



de esta manera el par estable predominante es el par global $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^+$:





Para el intervalo $pNH_3 \ll (pKd_1 + pKd_2)/2 = 3.7$

$$Co = [Ag(NH_3)_2^+] + [AgNH_3^+] + [Ag^+] \approx [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log Co - \log [1 + (Kd_2/10^{-pNH_3}) + (Kd_2Kd_1/10^{-2pNH_3})],$$

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] \approx \log Co - \log [1],$$

$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log Co$ y pendiente cero, $m = 0$.

$$\log [AgNH_3^+] = \log Co - \log [(10^{-pNH_3}/Kd_2) + 1 + (Kd_1/10^{-pNH_3})]$$

$$\log [AgNH_3^+] \approx \log Co - \log [(10^{-pNH_3}/Kd_2)],$$

$\log [AgNH_3^+] = \log Co - pKd_2 + pNH_3$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co - pKd_2)$ y de pendiente $m = +1$.

$$\log [Ag^+] = \log Co - \log [(10^{-2pNH_3}/Ka_2Ka_1) + (10^{-pNH_3}/Kd_1) + 1],$$

$$\log [Ag^+] \approx \log Co - \log [(10^{-2pNH_3}/Ka_2Ka_1)];$$

$\log [Ag^+] = \log Co - (pKd_2 + pKd_1) + 2pNH_3$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co - (pKd_2 + pKd_1))$ y de pendiente $m = +2$.

Para el intervalo $pNH_3 \gg (pKd_1 + pKd_2)/2 = 3.7$

$$Co = [Ag(NH_3)_2^+] + [AgNH_3^+] + [Ag^+] \approx [Ag^+]$$

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log Co - \log [1 + (Kd_2/10^{-pNH_3}) + (Kd_2Kd_1/10^{-2pNH_3})],$$

$$\log [Ag(NH_3)_2^+] \approx \log Co - \log (Kd_2Kd_1/10^{-2pNH_3})$$

$\log [Ag(NH_3)_2^+] = \log Co + (pKd_2 + pKd_1) - 2pNH_3$ es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + (pKd_2 + pKd_1))$ y de pendiente $m = -2$.

$$\log [AgNH_3^+] = \log Co - \log [(10^{-pNH_3}/Kd_2) + 1 + (Kd_1/10^{-pNH_3})]$$

$$\log [AgNH_3^+] \approx \log Co - \log [Kd_1/10^{-pNH_3}],$$

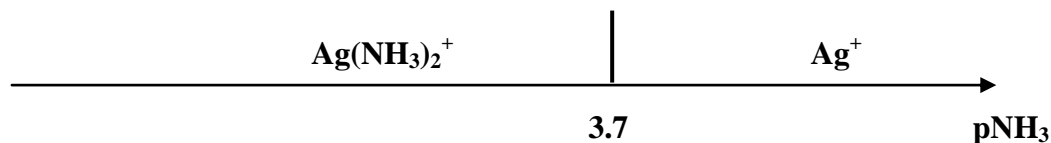
$\log [AgNH_3^+] = \log Co + pKd_1 - pNH_3$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = (\log Co + pKd_1)$ y pendiente $m = -1$.

$$\log [Ag^+] = \log Co - \log [(10^{-2pNH_3}/Ka_2Ka_1) + (10^{-pNH_3}/Kd_1) + 1],$$

$$\log [Ag^+] \approx \log Co - \log [1],$$

$\log [Ag^+] = \log Co$, es decir una línea recta de ordenada al origen $b = \log n_0$ y de pendiente $m = 0$.

En la siguiente tabla se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$pNH_3 \ll (pKd_1 + pKd_2)/2$	$pNH_3 \gg (pKd_1 + pKd_2)/2$
$\log [Ag(NH_3)_2^+]$	⁽¹⁾ $\log Co$	⁽²⁾ $\log Co + (pKd_2 + pKd_1) - 2pNH_3$
$\log [AgNH_3^+]$	⁽³⁾ $\log Co - pKd_2 + pNH_3$	⁽⁴⁾ $\log Co + pKd_1 - pNH_3$
$\log [Ag^+]$	⁽⁵⁾ $\log Co - (pKd_2 + pKd_1) + 2 pNH_3$	⁽⁶⁾ $\log Co$

de la definición de $pNH_3 = \log [NH_3]$ se obtiene que $\log [NH_3] = - pNH_3$.

La figura abajo muestra el diagrama logarítmico para el polisistema $[Ag(NH_3)_2^+]/[AgNH_3^+]/[Ag^+]$, de las siguientes características:

$$Co = 0.1 \text{ mol/L}, \text{ , } pKa_1=3.4 \text{ (n = 1), } pKa_2= 4.0 \text{ (n=1)}$$

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las aproximaciones lineales de las funciones $\log [Ag(NH_3)_2^+]$, $\log [AgNH_3^+]$, $\log [Ag^+]$ y para $\log [NH_3]$.

Del diagrama obtenido se puede llegar a las siguientes importantes conclusiones generales a todos los diagramas logarítmicos de concentración:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pNH_3 se alejan del valor de referencia $pKd_i + pKd_j/n$ en el cual se cumple que $[Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+]$, decir en el intervalo de pNH_3 impuesto:

$$pNH_3 \ll pKd_i + pKd_j/n \ll pNH_3.$$

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pKd_i/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra.

3) El diagrama tiene un eje de simetría para: $pNH_3 = \frac{pKd_1 + pKd_2}{2}$.

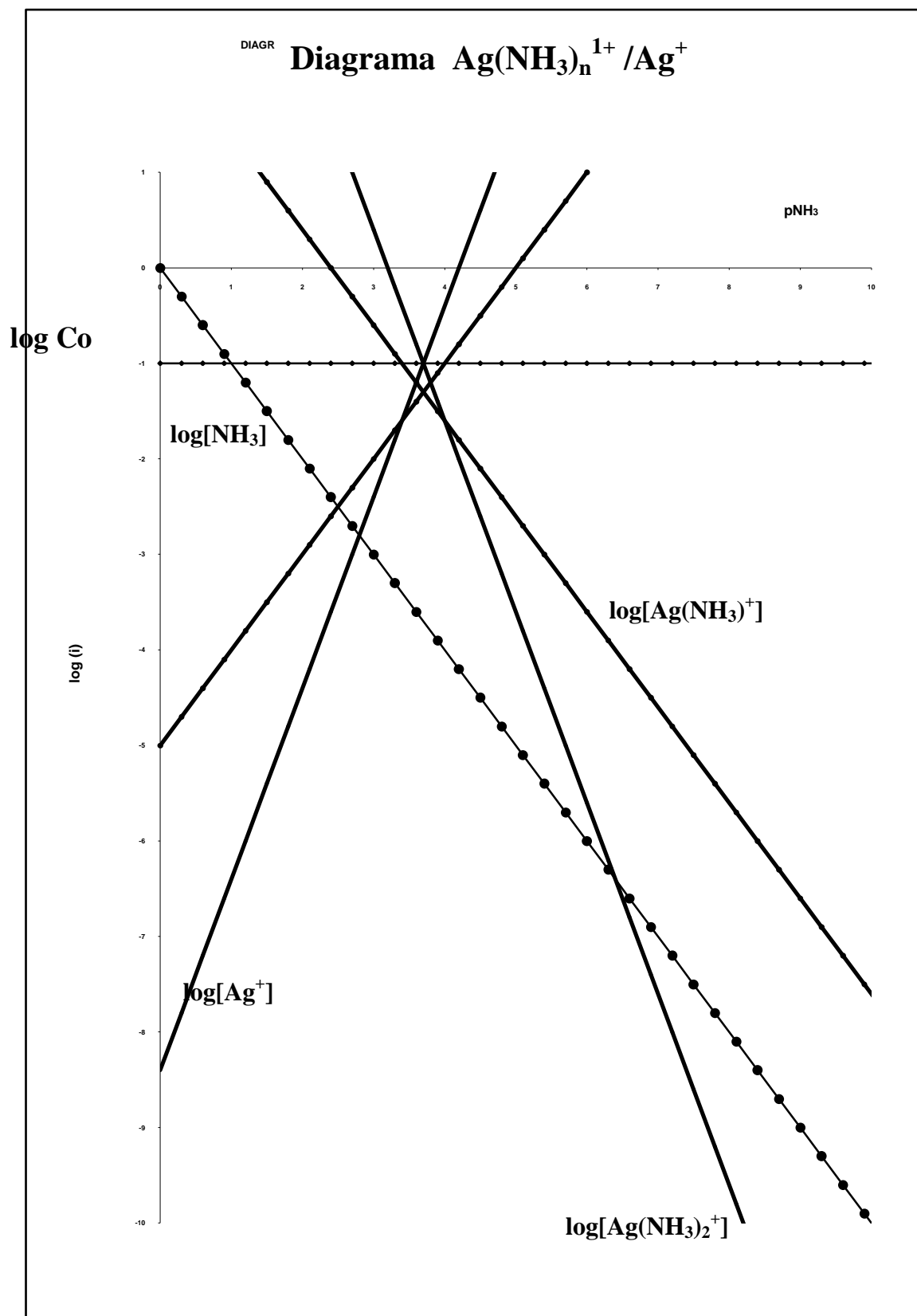


Diagrama logarítmico para el sistema $\sum \text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, $0 < i < n=4$.

Las ecuaciones generales para $\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$, $\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$, $\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$, $\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$ y $\log [\text{Cu}^{2+}]$ en función del pNH_3 impuesto en solución se obtiene al igual que en el modelo general (ver capítulo 3.c), de las expresiones de constantes de formación global β o de las constantes de disociación sucesivas $K_{d_{j-i}}$ y del balance de masa:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.13}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.61}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 10^{10.48}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12.59}$$

$$\log \beta_1 = 4.13 = \text{p}K_{d_1}$$

$$\log \beta_2 = 7.4 = \text{p}K_{d_1} + \text{p}K_{d_2} = 4.13 + 3.48$$

$$\log \beta_3 = 10.48 = \text{p}K_{d_1} + \text{p}K_{d_2} + \text{p}K_{d_3} = 4.13 + 3.48 + 2.86$$

$$\log \beta_4 = 12.59 = \text{p}K_{d_1} + \text{p}K_{d_2} + \text{p}K_{d_3} + \text{p}K_{d_4} = 4.13 + 3.48 + 2.86 + 2.11$$

$$CuNH_3^{2+} = Cu^{2+} + NH_3$$

$$Kd_1 = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]}{[CuNH_3^{2+}]} = 10^{-4.13}$$

$$Cu(NH_3)_2^{2+} = CuNH_3^{2+} + NH_3$$

$$Kd_2 = \frac{[CuNH_3^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}]} = 10^{-3.48}$$

$$Cu(NH_3)_3^{2+} = Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3$$

$$Kd_3 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}]} = 10^{-2.86}$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} = Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3$$

$$Kd_4 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 10^{-2.11}$$

$$Co = \sum_{i=0}^n [Cu(NH_3)_i^{2+}] = [Cu(NH_3)_4^{2+}] + [Cu(NH_3)_3^{2+}] + [Cu(NH_3)_2^{2+}] + [CuNH_3^{2+}] + [Cu^{2+}]$$

Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]} + \frac{Kd_4 Kd_3}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^3} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^4} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[NH_3]} + \frac{Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^3} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_4 Kd_3} + \frac{[NH_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^2} \right]$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] = \log Co - \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} \right]$$

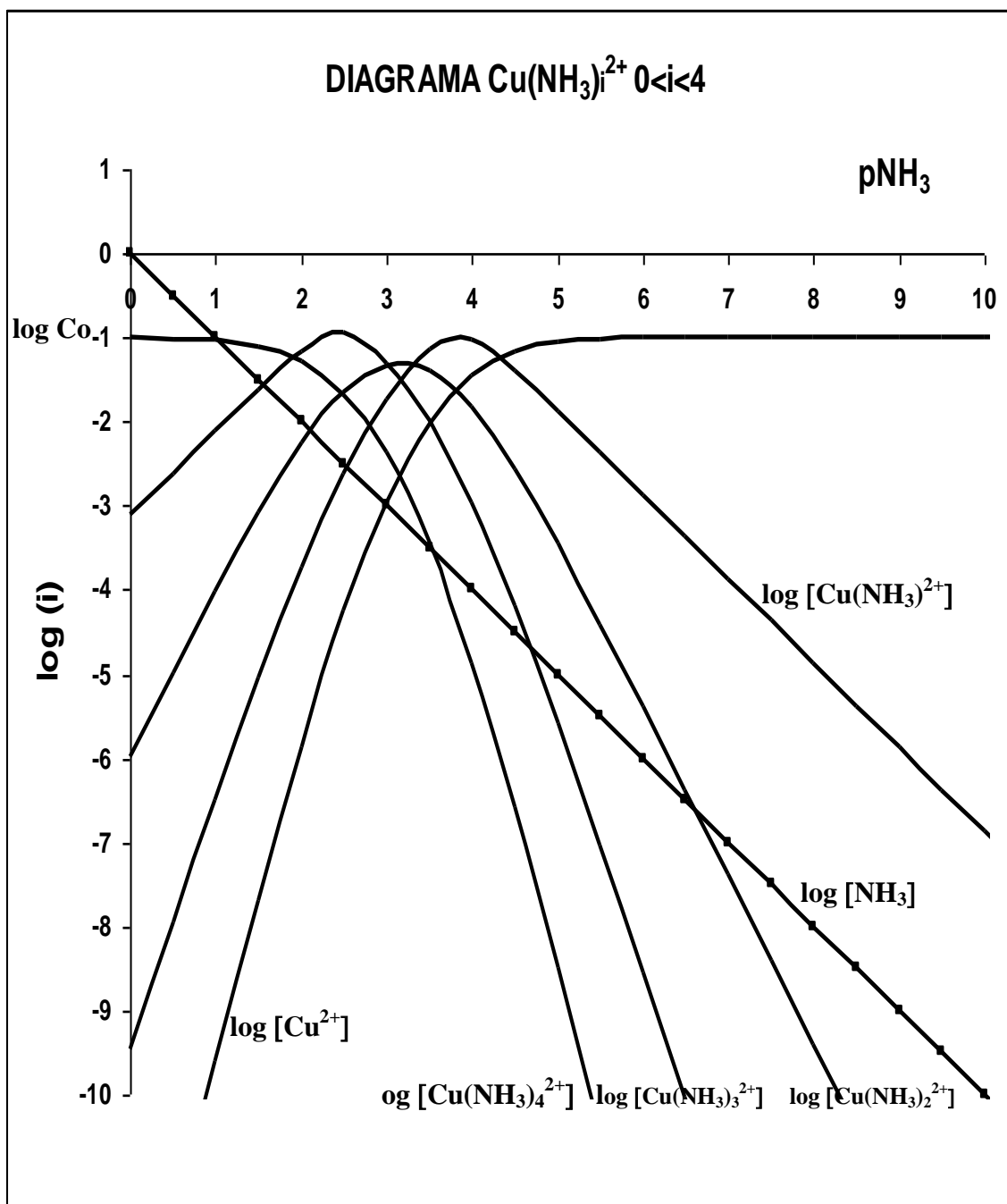
$$\log[Cu^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

En general:

$$\log [Cu(NH_3)_i^{2+}] = \log Co - \log \alpha_{Cu(NH_3)_i^{2+}(NH_3)}$$

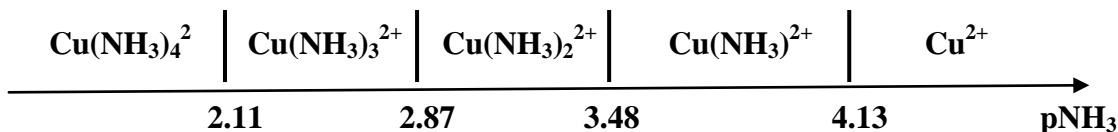
donde $\alpha_{Cu(NH_3)_i^{2+}(NH_3)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto a NH_3 .

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica



Análisis por zonas de predominio:

Al igual que en el modelo general, las ecuaciones anteriores para $\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}]$, para $0 < i < n = 4$, se comportan linealmente en sendos intervalos de pNH_3 impuesto: $\text{pNH}_3 \ll \text{pKd}_{j;i/n} \ll \text{pNH}_3$. En dichos intervalos los coeficientes α toman valores límite de acuerdo al correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, *DUZP*:



Para el intervalo $\text{pNH}_3 \ll \text{pKd}_4 = 2.11$:

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

$$C_o \approx [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \log C_o - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[\text{NH}_3]} + \frac{Kd_4 Kd_3}{[\text{NH}_3]^2} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[\text{NH}_3]^3} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[\text{NH}_3]^4} \right]$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx \log C_o - \log[1] = \log C_o$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[\text{NH}_3]} + \frac{Kd_3 Kd_2}{[\text{NH}_3]^2} + \frac{Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[\text{NH}_3]^3} \right]$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \approx \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]}{Kd_4} \right] = \log C_o - \text{pKd}_4 + \text{pNH}_3$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]^2}{Kd_4 Kd_3} + \frac{[\text{NH}_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[\text{NH}_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[\text{NH}_3]^2} \right]$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \approx \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]^2}{Kd_4 Kd_3} \right] = \log C_o - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3) + 2\text{pNH}_3$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \log C_o - \left[\frac{[\text{NH}_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{Kd_3 Kd_2} + \frac{[\text{NH}_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[\text{NH}_3]} \right]$$

$$\log[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] \approx \log C_o - \left[\frac{[\text{NH}_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} \right] = \log C_o - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3 + \text{pKd}_2) + 3\text{pNH}_3$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[\text{NH}_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[\text{NH}_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

$$\log[\text{Cu}^{2+}] \approx \log C_o - \log \left[\frac{[\text{NH}_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} \right] = \log C_o - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3 + \text{pKd}_2 + \text{pKd}_1) + 4\text{pNH}_3$$

Para el intervalo $2.11 \ll pNH_3 \ll pKd_3 = 2.87$:

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

$$Co \approx [Cu(NH_3)_3^{2+}]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]} + \frac{Kd_4 Kd_3}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^3} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^4} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_4}{[NH_3]} \right] = \log Co + pKd_4 - pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[NH_3]} + \frac{Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^3} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] \approx \log Co - \log[1] = \log Co$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_4 Kd_3} + \frac{[NH_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^2} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_3} \right] = \log Co - pKd_3 + pNH_3$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] = \log Co - \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} \right]$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] \approx \log Co - \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_3 Kd_2} \right] = \log Co - (pKd_3 + pKd_2) + 2pNH_3$$

$$\log[Cu^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

$$\log[Cu^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} \right] = \log Co - (pKd_3 + pKd_2 + pKd_1) + 3pNH_3$$

Para el intervalo $2.87 \ll pNH_3 \ll pKd_2 = 3.48$:

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

$$Co \approx [Cu(NH_3)_2^{2+}]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]} + \frac{Kd_4 Kd_3}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^3} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^4} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_4 Kd_3}{[NH_3]^2} \right] = \log Co + (pKd_4 + pKd_3) - 2pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[NH_3]} + \frac{Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^3} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_3}{[NH_3]} \right] = \log Co + pKd_3 - pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_4 Kd_3} + \frac{[NH_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^2} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] \approx \log Co - \log[1] = \log Co$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] = \log Co - \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} \right]$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] \approx \log Co - \left[\frac{[NH_3]}{Kd_2} \right] = \log Co - pKd_2 + pNH_3$$

$$\log[Cu^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

$$\log[Cu^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} \right] = \log Co - (pKd_2 + pKd_1) + 2pNH_3$$

Para el intervalo $3.48 \ll pNH_3 \ll pKd_1 = 4.13$

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

$$Co \approx [Cu(NH_3)_4^{2+}]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]} + \frac{Kd_4 Kd_3}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^3} + \frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^4} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_4 Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^3} \right] = \log Co + (pKd_4 + pKd_3 + pKd_2) - 3pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[NH_3]} + \frac{Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_3 Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^3} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_3 Kd_2}{[NH_3]^2} \right] = \log Co + (pKd_3 + pKd_2) - 2pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_4 Kd_3} + \frac{[NH_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[NH_3]^2} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_2}{[NH_3]} \right] = \log Co + pKd_2 - pNH_3$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] = \log Co - \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_4 Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_3 Kd_2} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} \right]$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] \approx \log Co - [1] = \log Co$$

$$\log[Cu^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^4}{Kd_4 Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^3}{Kd_3 Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2 Kd_1} + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

$$\log[Cu^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_1} \right] = \log Co - pKd_1 + pNH_3$$

Para el intervalo $pNH_3 \gg pKd_1 = 4.13$

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

$$Co \approx [Cu^{2+}]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_4}{[NH_3]} + \frac{Kd_4Kd_3}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_4Kd_3Kd_2}{[NH_3]^3} + \frac{Kd_4Kd_3Kd_2Kd_1}{[NH_3]^4} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_4^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_4Kd_3Kd_2Kd_1}{[NH_3]^4} \right] = \log Co + (pKd_4 + pKd_3 + pKd_2 + pKd_1) - 4pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]}{Kd_4} + 1 + \frac{Kd_3}{[NH_3]} + \frac{Kd_3Kd_2}{[NH_3]^2} + \frac{Kd_3Kd_2Kd_1}{[NH_3]^3} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_3^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_3Kd_2Kd_1}{[NH_3]^3} \right] = \log Co + (pKd_3 + pKd_2 + pKd_1) - 3pNH_3$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^2}{Kd_4Kd_3} + \frac{[NH_3]}{Kd_3} + 1 + \frac{Kd_2}{[NH_3]} + \frac{Kd_2Kd_1}{[NH_3]^2} \right]$$

$$\log[Cu(NH_3)_2^{2+}] \approx \log Co - \log \left[\frac{Kd_2Kd_1}{[NH_3]^2} \right] = \log Co + (pKd_2 + pKd_1) - 2pNH_3$$

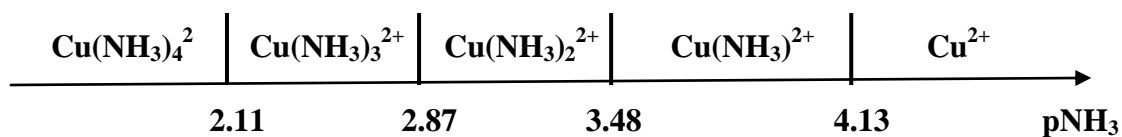
$$\log[CuNH_3^{2+}] = \log Co - \left[\frac{[NH_3]^3}{Kd_4Kd_3Kd_2} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_3Kd_2} + \frac{[NH_3]}{Kd_2} + 1 + \frac{Kd_1}{[NH_3]} \right]$$

$$\log[CuNH_3^{2+}] \approx \log Co - \left[\frac{Kd_1}{[NH_3]} \right] = \log Co + pKd_1 - pNH_3$$

$$\log[Cu^{2+}] = \log Co - \log \left[\frac{[NH_3]^4}{Kd_4Kd_3Kd_2Kd_1} + \frac{[NH_3]^3}{Kd_3Kd_2Kd_1} + \frac{[NH_3]^2}{Kd_2Kd_1} + \frac{[NH_3]}{Kd_1} + 1 \right]$$

$$\log[Cu^{2+}] \approx \log Co - \log[1] = \log Co$$

En la siguientes tablas se resumen las ecuaciones lineales obtenidas del análisis por zonas de predominio de las ecuaciones completas.



	$\text{pNH}_3 \ll \text{pKd}_4 = 2.11$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$	$\log \text{Co}$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$	$\log \text{Co} - \text{pKd}_4 + \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$	$\log \text{Co} - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3) + 2 \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$	$\log \text{Co} - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3 + \text{pKd}_2) + 3 \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}^{2+}]$	$\log \text{Co} - (\text{pKd}_4 + \text{pKd}_3 + \text{pKd}_2 + \text{pKd}_1) + 4 \text{pNH}_3$

	$2.11 \ll \text{pNH}_3 \ll \text{pKd}_3 = 2.87$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$	$\log \text{Co} + \text{pKd}_4 - \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$	$\log \text{Co}$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$	$\log \text{Co} - \text{pKd}_3 + \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$	$\log \text{Co} - (\text{pKd}_3 + \text{pKd}_2) + 2 \text{pNH}_3$
$\log [\text{Cu}^{2+}]$	$\log \text{Co} - (\text{pKd}_3 + \text{pKd}_2 + \text{pKd}_1) + 3 \text{pNH}_3$

	2.87 <<pNH₃ << pKd₂= 3.48
log [Cu(NH₃)₄²⁺]	log Co + (pKd ₄ +pKd ₃) -2pNH ₃
log [Cu(NH₃)₃²⁺]	log Co + pKd ₃ -pNH ₃
log [Cu(NH₃)₂²⁺]	log Co
log [Cu(NH₃)²⁺]	log Co - pKd ₂ +pNH ₃
log [Cu²⁺]	log Co - (pKd ₂ +pKd ₁) +2 pNH ₃

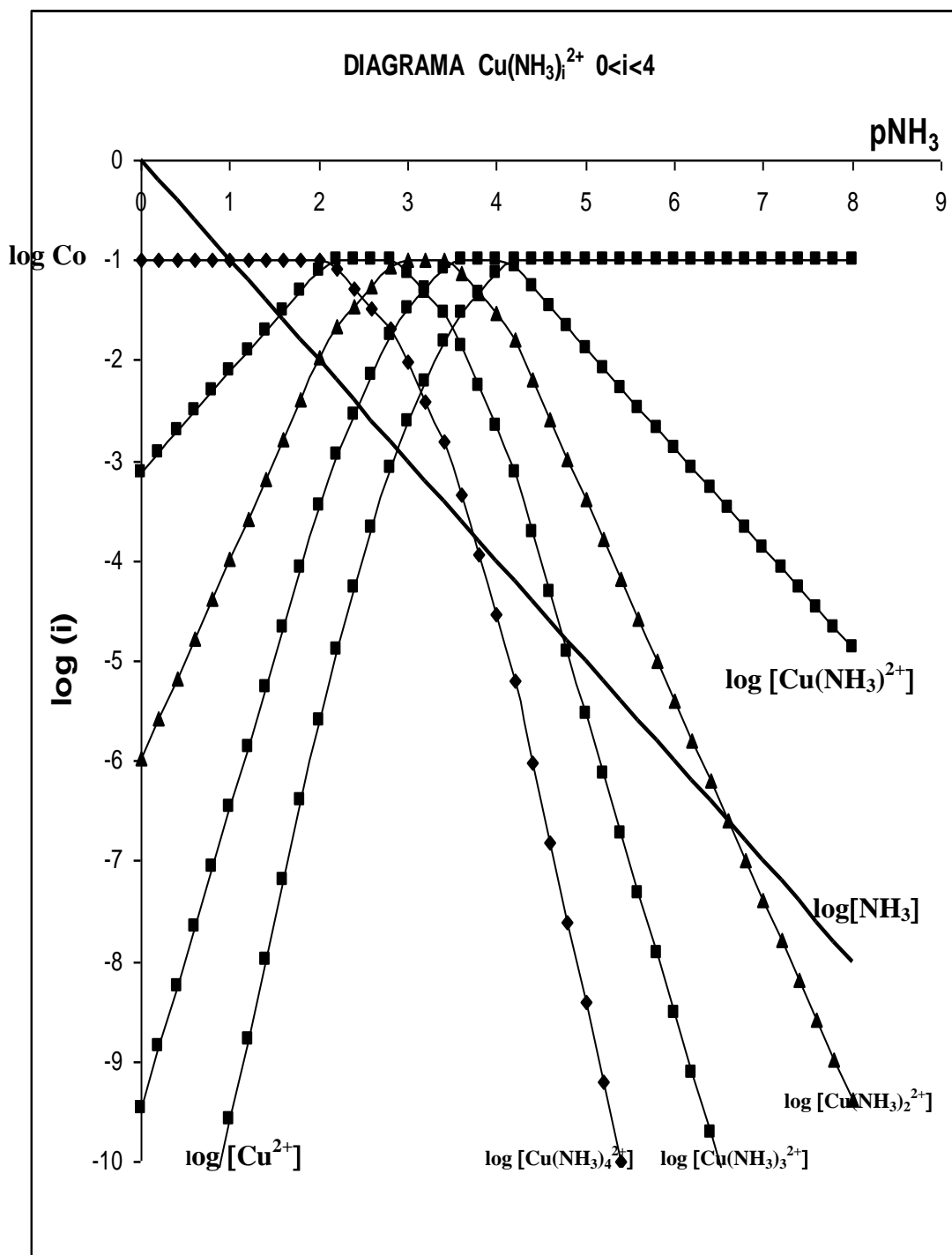
	3.48 <<pNH₃ << pKd₁= 4.13
log [Cu(NH₃)₄²⁺]	log Co + (pKd ₄ +pKd ₃ + pKd ₂) -3pNH ₃
log [Cu(NH₃)₃²⁺]	log Co + (pKd ₃ + pKd ₂) - 2pNH ₃
log [Cu(NH₃)₂²⁺]	log Co + pKd ₂ - pNH ₃
log [Cu(NH₃)²⁺]	log Co
log [Cu²⁺]	log Co -pKd ₁ + pNH ₃

	$pNH_3 \gg pKd_1 = 4.13$
$\log [Cu(NH_3)_4^{2+}]$	$\log Co + (pKd_4 + pKd_3 + pKd_2 + pKd_1) - 4pNH_3$
$\log [Cu(NH_3)_3^{2+}]$	$\log Co + (pKd_3 + pKd_2 + pKd_1) - 3pNH_3$
$\log [Cu(NH_3)_2^{2+}]$	$\log Co + (pKd_2 + pKd_1) - 2pNH_3$
$\log [Cu(NH_3)^{2+}]$	$\log Co + pKd_1 - pNH_3$
$\log [Cu^{2+}]$	$\log Co$

La figura abajo muestra el diagrama logarítmico para el polisistema $Cu[(NH_3)_i]^{2+}$, para $0 < i < n = 4$, de las siguientes características:

$$Co = 0.1 \text{ mol/L}, pKd_1=4.13, pKd_2= 2.87; pKd_3 = 3.48 \text{ y } pKd_4 = 4.13$$

obtenido con una hoja de cálculo electrónica para las aproximaciones lineales de las funciones $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$, $\log [Cu(NH_3)_3^{2+}]$, $\log [Cu(NH_3)_2^{2+}]$, $\log [CuNH_3^{2+}]$ y $\log [Cu^{2+}]$ en función del pNH_3 impuesto en solución. Se presentan las gráficas de sendas rectas solo en el intervalo de pNH_3 en las que son válidas.



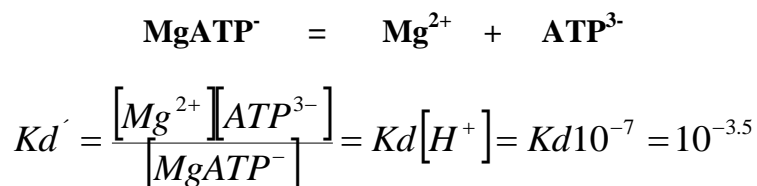
5b/ Caso de los complejos con biomoléculas.

Diversas moléculas diferentes a las inorgánicas y orgánicas pueden asociarse en solución bajo el esquema de pares donador/receptor del tipo $ML_j = ML_{i+} + (j-i)L$ para $L \neq H^+$ o e^- , donde M puede ser un catión metálico, un compuesto de naturaleza orgánica o bien otra biomolécula. En la literatura es posible encontrar datos reportados de K_{eq} para estas reacciones en solución (v.gr. Irwin H. Segel, *Cálculos en Bioquímica*. 2da. Edición, Editorial Acribia, 1982).

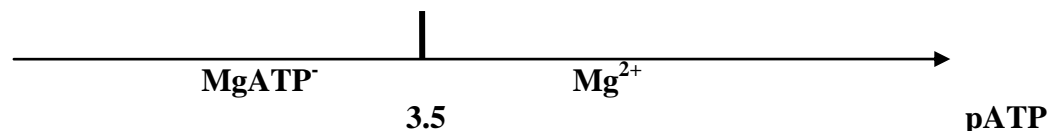
En estos casos también es posible representar gráficamente la variación del logaritmo de la concentración molar efectiva de las especies involucradas en estos equilibrios químicos en función de la concentración impuesta de alguna de ellas previamente seleccionada de acuerdo al analito de interés.

Ejemplo 1. Complejo de Mg(II) con la adenosina tri-fosfato, ATP.

La reacción y la constante de disociación del complejo MgATP a pH = 7.0 son las siguientes:



La formación del complejo depende de la disponibilidad de ATP en el medio. El siguiente *DUZP* muestra el predominio de las especies en función del pATP:



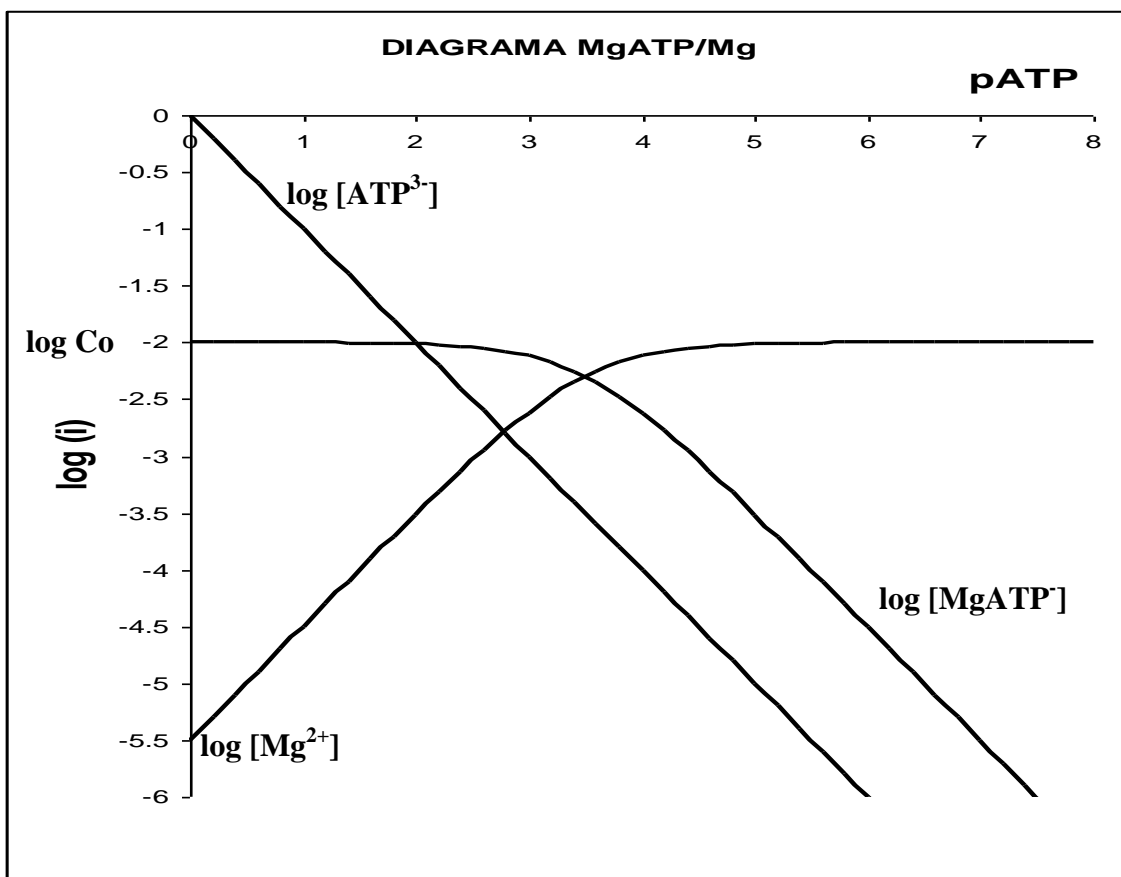
Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log[MgATP^-] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[ATP^{3-}]} \right] = \log Co - \log \alpha_{MgATP(ATP)}$$

$$\log[Mg^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[ATP^{3-}]}{Kd} \right] = \log Co - \log \alpha_{Mg(ATP)}$$

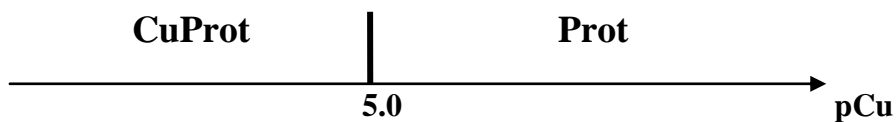
donde $\alpha_{MgATP(ATP)}$ y $\alpha_{Mg(ATP)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto a ATP^{3-} .

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica para una concentración analítica total de 10 mM es decir $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$.



Ejemplo 2. Complejo de Cu(II) con la ceruloplasmina.

La ceruloplasmina es una proteína, Prot, que puede formar complejos con cationes metálicos. El siguiente *DUZP* muestra el predominio del par metaloproteína/proteína para el caso del Cu(II) impuesto en solución:



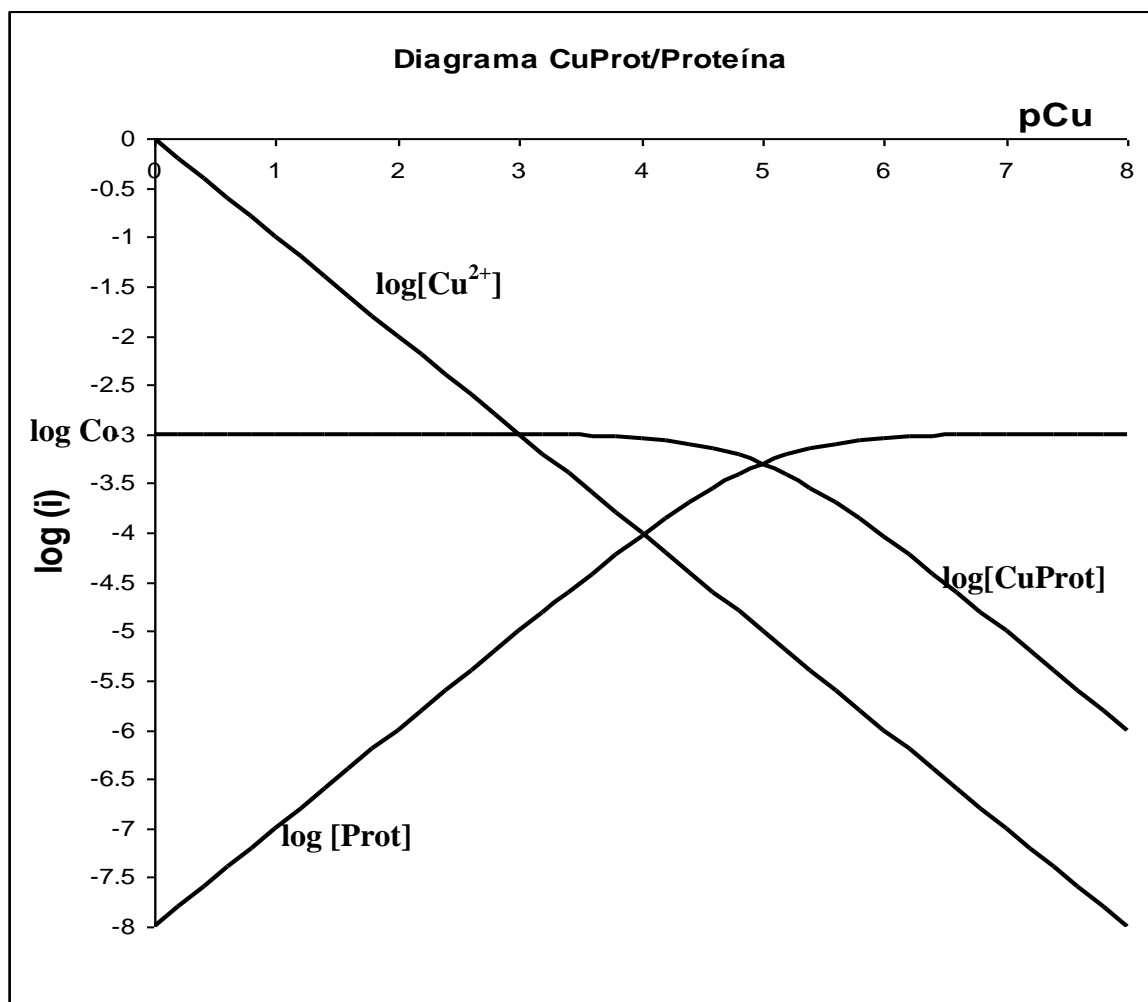
Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

$$\log[CuProt] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[Cu^{2+}]} \right] = \log Co - \log \alpha_{MgProt(Cu)}$$

$$\log[Prot] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[Cu^{2+}]}{Kd} \right] = \log Co - \log \alpha_{Prot(Cu)}$$

donde $\alpha_{MgProt(Cu)}$ y $\alpha_{Prot(Cu)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto a Cu^{2+} .

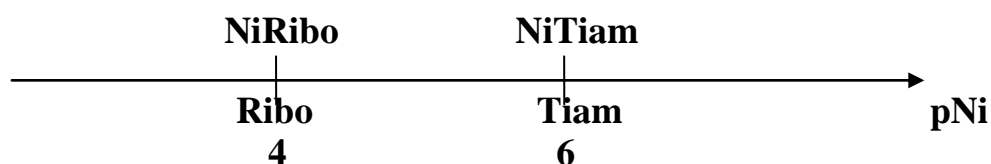
La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica para una concentración analítica total de 1 mM es decir $Co = 0.001 \text{ mol/L}$.



Ejemplo 3. Complejos de Ni(II) con vitaminas.

La Riboflavina, *Ribo*, y la tiamina, *Tiam*, son vitaminas del complejo B que forman complejos con cationes metálicos. El Ni(II) es un catión común a ambas vitaminas por lo que es conveniente estudiar sendos diagramas logarítmicos en función del pNi impuesto en solución.

La escala de reactividad en función del pNi para ambos pares es la siguiente:



Se obtienen las siguientes ecuaciones generales para sendos pares donador/receptor:

$$\log[NiRibo] = \log Co - \log \left[1 + \frac{10^{-4}}{[Ni^{2+}]} \right] = \log Co - \log \alpha_{NiRibo(Ni)}$$

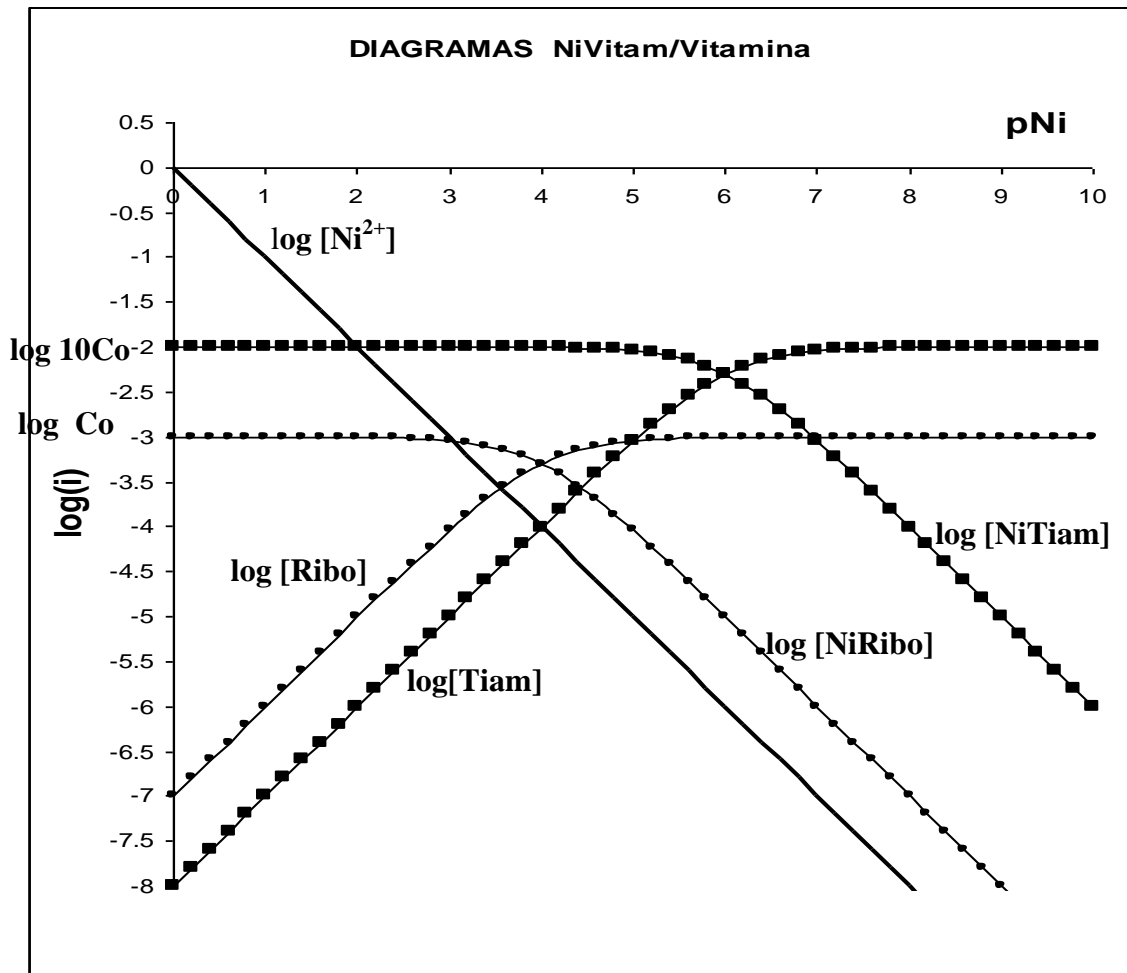
$$\log[Ribo] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[Ni^{2+}]}{10^{-4}} \right] = \log Co - \log \alpha_{Ribo(Ni)}$$

$$\log[NiTiam] = \log Co - \log \left[1 + \frac{10^{-6}}{[Ni^{2+}]} \right] = \log Co - \log \alpha_{NiTiam(Ni)}$$

$$\log[Tiam] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[Ni^{2+}]}{10^{-6}} \right] = \log Co - \log \alpha_{Tiam(Ni)}$$

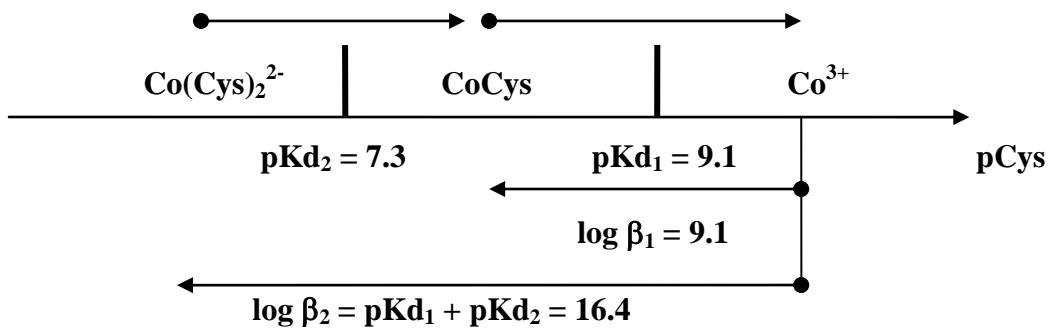
donde $\alpha_{NiRibo(Ni)}$, $\alpha_{Ribo(Ni)}$, $\alpha_{NiTiam(Ni)}$ y $\alpha_{Tiam(Ni)}$ representan sendos coeficientes de especiación de los *donadores y receptores con respecto a la partícula intercambiada Ni²⁺*.

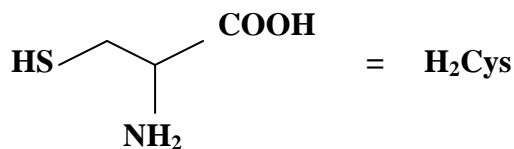
Sendos diagramas logarítmicos obtenidos en una hoja de cálculo para una concentración analítica total de 1 mM, es decir $Co = 0.001$ mol/L se muestran a continuación para $C_{Ribo} = Co$ y $C_{Tiam} = 10Co$.



Ejemplo 3. Complejos de Co(II) con el aminoácido cisteína, Cys.

El DUZP siguiente muestra las zonas de predominio de los complejos de Co(II) con cisteína a pCys impuesto.





Se obtienen las siguientes ecuaciones generales:

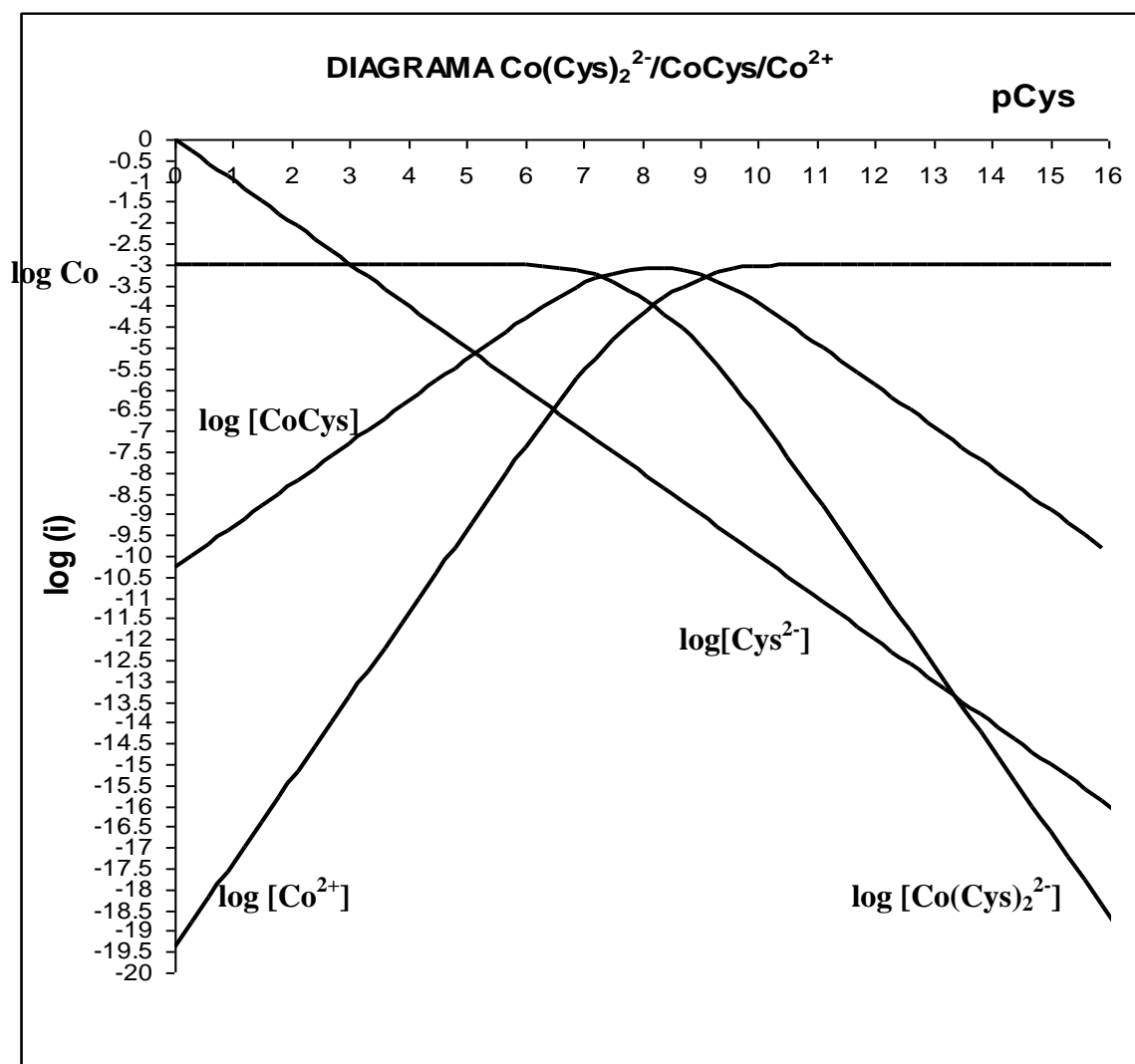
$$\log [Co(Cys)_2^{2-}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_2}{[Cys^{3-}]} + \frac{Kd_2 Kd_1}{[Cys^{3-}]^2} \right] = \log Co - \log \alpha_{Co(Cys)_2(Cys)}$$

$$\log [CoCys] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_1}{[Cys^{3-}]} + \frac{[Cys^{3-}]}{Kd_2} \right] = \log Co - \log \alpha_{CoCys(Cys)}$$

$$\log [Co^{2+}] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[Cys^{3-}]}{Kd_1} + \frac{[Cys^{3-}]^2}{Kd_2 Kd_1} \right] = \log Co - \log \alpha_{Co(Cys)}$$

donde $\alpha_{Co(Cys)_2(Cys)}$, $\alpha_{CoCys(Cys)}$, y $\alpha_{Co(Cys)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto a Cys^{2-} .

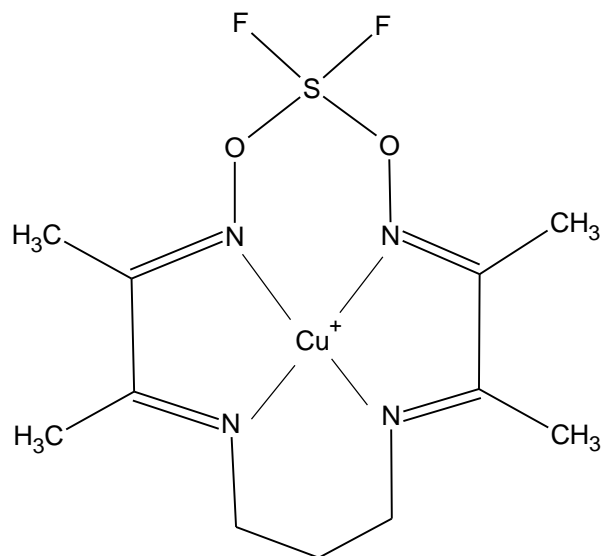
La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica para una concentración analítica total de 1 mM es decir $Co = 0.001 \text{ mol/L}$.



Ejemplo 4. Complejos porfirínicos.

La hemoglobina forma complejos estables con oxígeno y monóxido de carbono gracias a su grupo hemo tetradentado quelatando a un metal. Se han sintetizado macrociclos análogos de la hemoglobina para estudiar la formación del complejo grupo hemo-gas. Tal es el caso del complejo de Cu (I) – ligante tetradentado – monóxido de carbono (*Inorganic Chemistry* **18**(1979)2767-2774):



**MacCu**

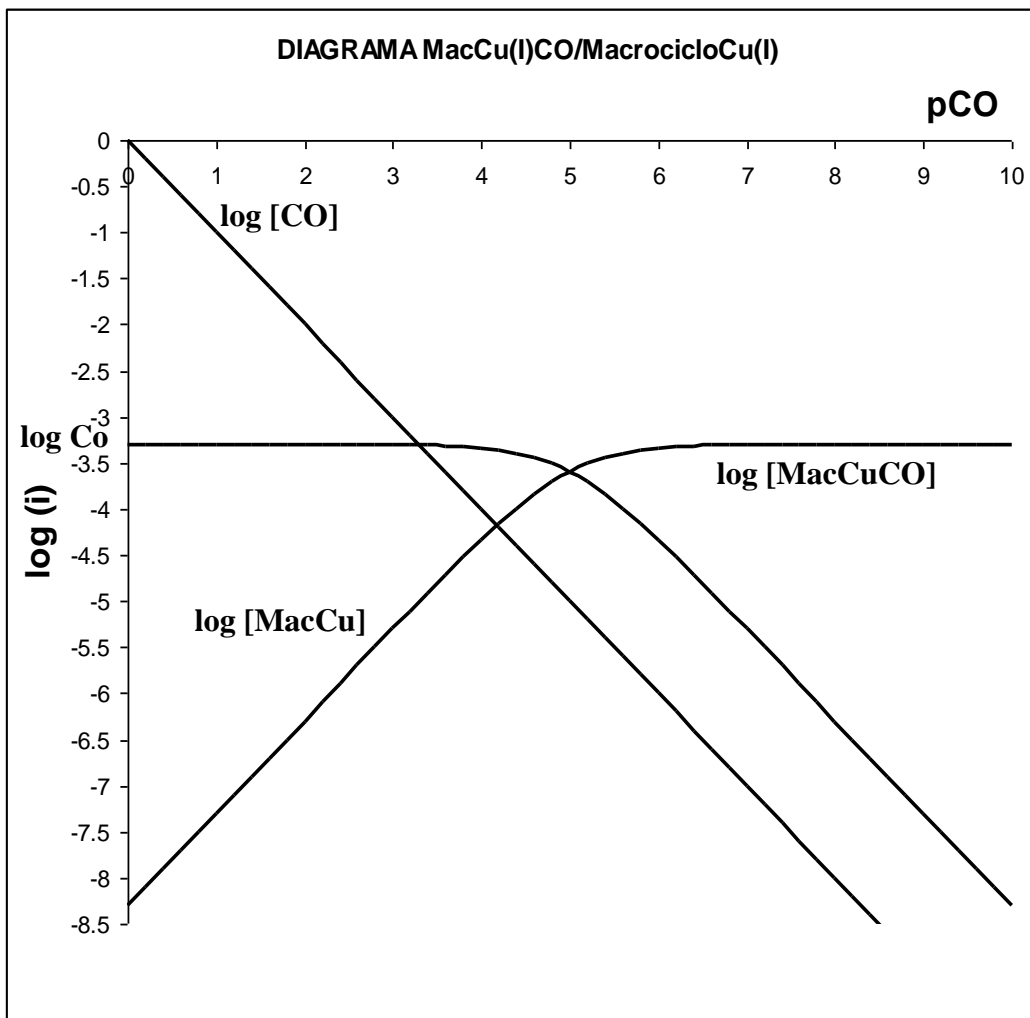
Se obtienen las siguientes ecuaciones generales para este sistema donador/receptor + CO:

$$\log[MacCuCO] = \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd}{[CO]} \right] = \log Co - \log \alpha_{MacCuCO}$$

$$\log[MacCu] = \log Co - \log \left[1 + \frac{[CO]}{Kd} \right] = \log Co - \log \alpha_{MacCu(CO)}$$

donde $\alpha_{MacCuCO}$, y $\alpha_{MacCu(CO)}$ representan sendos coeficientes de especiación con respecto al monóxido de carbono, CO

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido en una hoja de cálculo electrónica para una concentración analítica total de 0.5 mM, es decir $Co = 5 \times 10^{-4}$ mol/L.



6/ Trazo rápido de los diagramas logarítmicos de concentraciones.

En los apartados anteriores ha quedado demostrado que la variación logarítmica de la concentración molar efectiva de las especies químicas puede obtenerse con las funciones generadas a partir del balance de masa y de sendas constantes de equilibrio.

La obtención de los diagramas de la manera anterior requiere de una hoja de cálculo y por tanto de una computadora u ordenador. Los diagramas así obtenidos son muy precisos sin embargo la utilización de los diagramas en el diseño y toma de decisiones de operaciones analíticas se retarda.

Mas aun, no todos los puntos del diagrama son útiles para efectuar cálculos en operaciones analíticas tales como las titulaciones volumétricas, las separaciones al equilibrio, etc. Para los casos de estequiometría de compuestos no condensados, es decir del tipo $ML_j = ML_i + (j-i)L$, las líneas rectas alrededor del pK_a y $\log C_0$ son suficientes para cálculos al equilibrio con buena precisión.

Para el trazo rápido de los diagramas es necesario saber:

- el respectivo diagrama unidimensional de zonas de predominio, **DUZP**.
- el punto del sistema: las coordenadas ($pK_{d(j-i)}$, $\log C_0$).
- la estequiometría del par conjugado, es decir el valor de $n = (j-i)$.

Si se sigue sistemáticamente una serie de pasos puede trazarse rápidamente un diagrama logarítmico para reacciones bajo el modelo donador/receptor y $L = H^+$, e^- , X , etc.

En el caso de los equilibrios redox con estequiometría condensada diferente a 1:1 es posible el trazo rápido con un breve analisis de predominio para encontrar la relacion entre en número de electrones y el $\log [i]$.

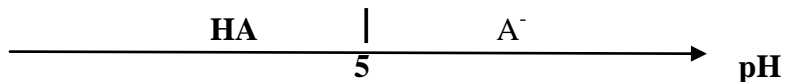
Los sistemas polidonadores pueden deducirse fácilmente de estos dos casos básicos.

En todo momento es posible referirse a las secciones anteriores para justificar los trazos rápidos propuestos en esta sección:

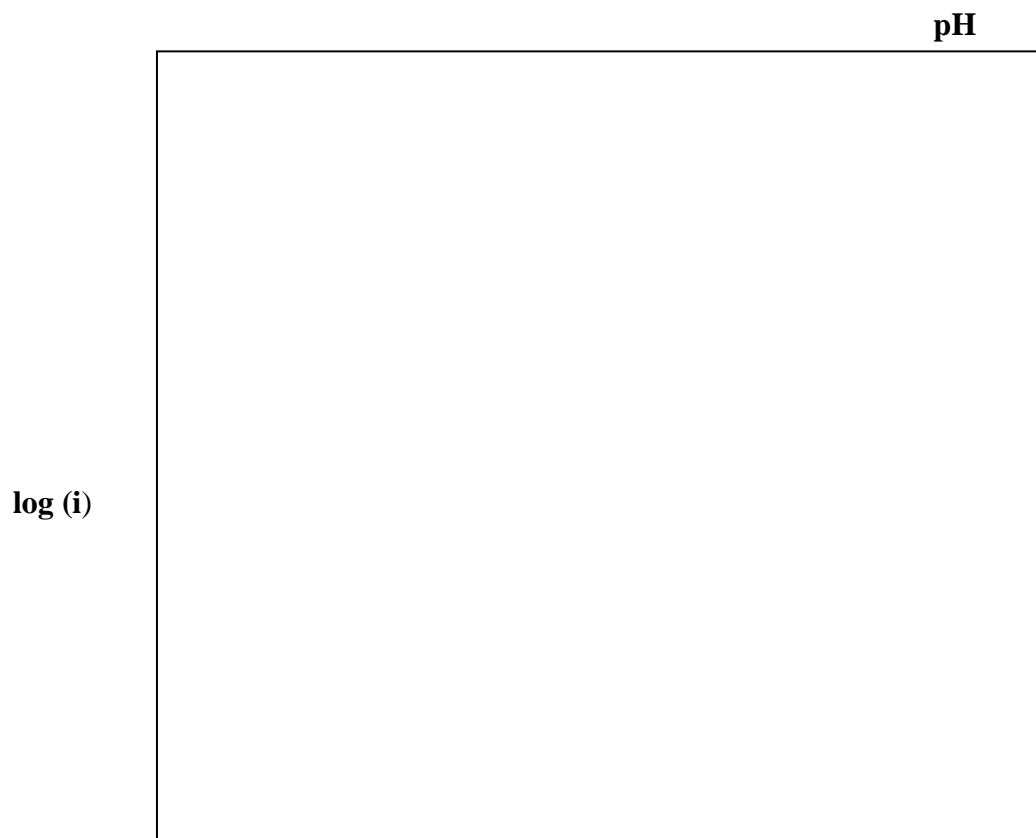
6a/ Diagramas ácido-base.

Caso 1. Diagrama para un ácido monoprótico del tipo HA/A⁻ de concentración total $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ y de valor de $pK_a = 5$:

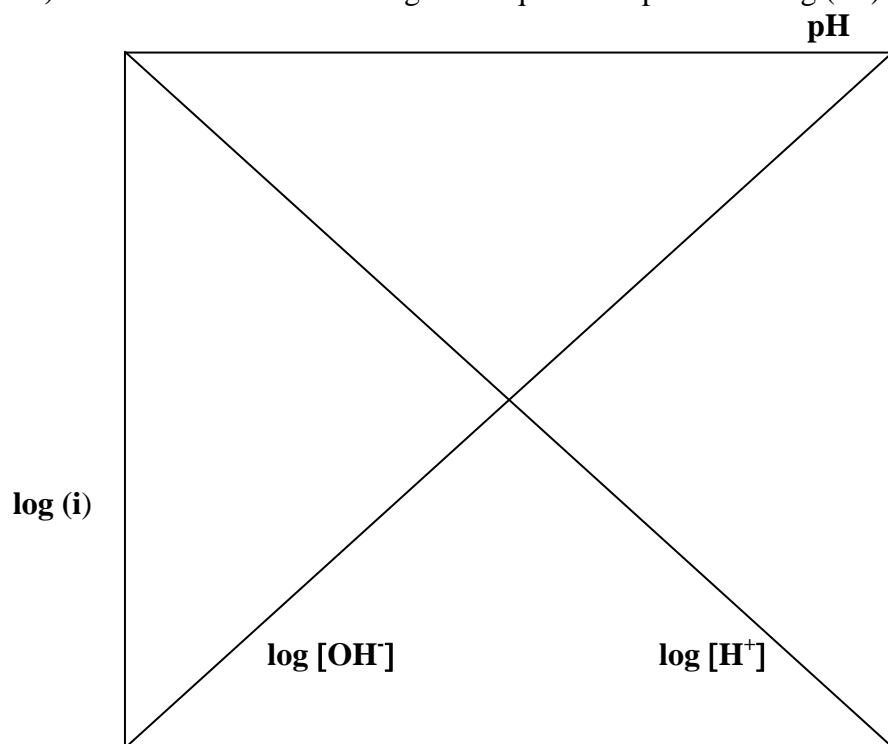
Paso 1) Se establece el *DUZP* respectivo alrededor del valor de pK_a/n :



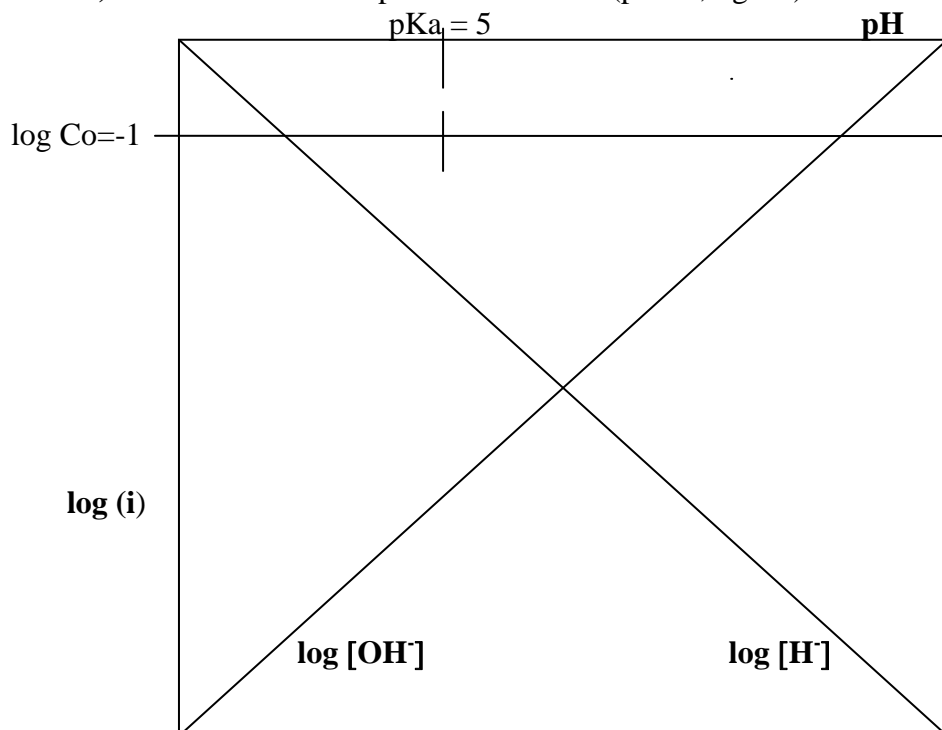
Paso 2) Se elabora un cuadrado de 14 x 14 unidades (se recomienda una escala aproximada de 1 unidad : 1 cm. Con ejes $pH - \log(i)$)



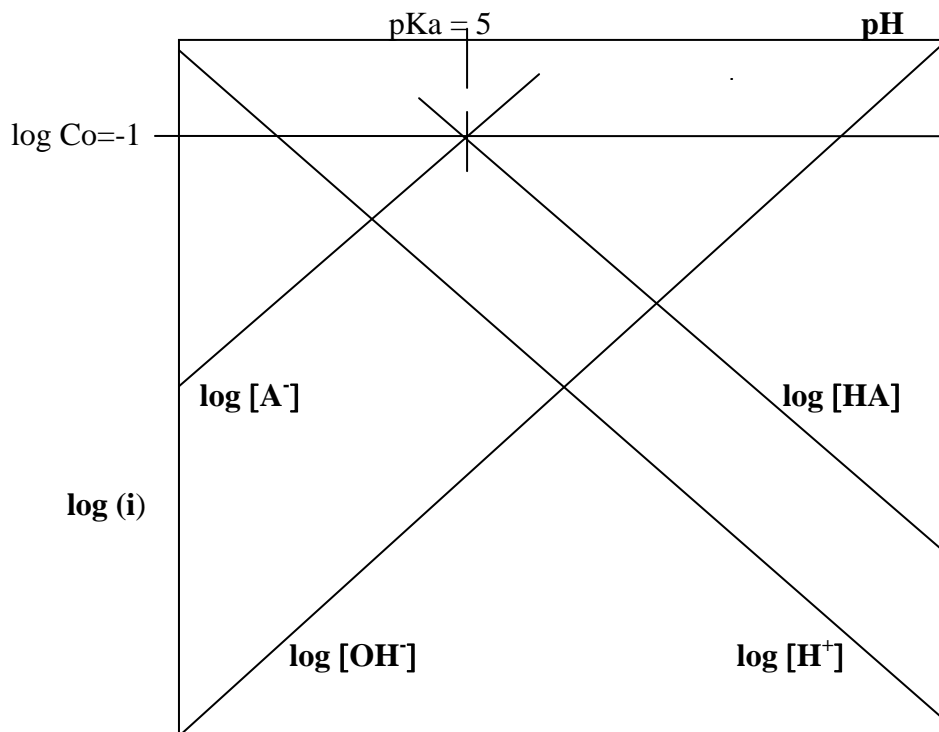
Paso 3) Se trazan sendas diagonales que corresponden al $\log(\text{H}^+)$ y $\log(\text{OH}^-)$:



Paso 4) Se localiza el punto del sistema ($\text{pK}_a/n, \log C_0$):



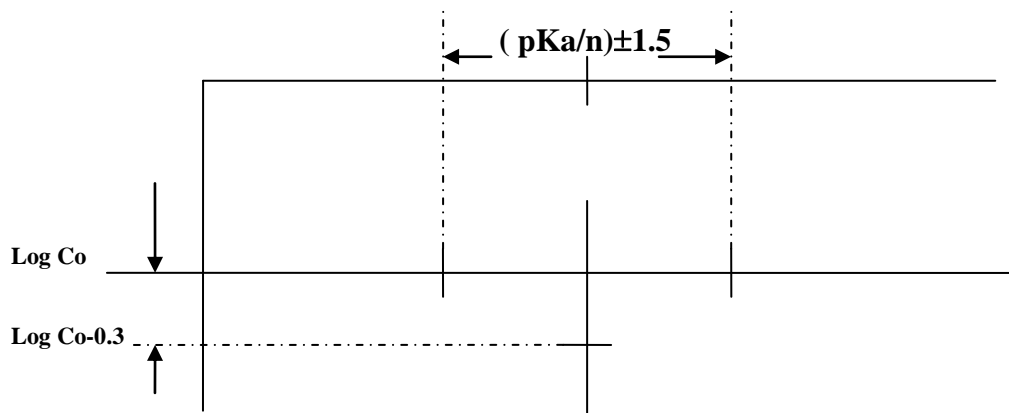
Paso 5) Se trazan sendas diagonales que corresponden al $\log (HA)$ y $\log (A^-)$ que pasen por el punto del sistema y de **pendiente +1 y -1**:



Hasta este quinto paso el diagrama queda listo para efectuar posteriores cálculos al equilibrio. Sin embargo si se desea completar la zona cercana al pK_a/n es necesario marcar los valores que marcan la transición de una línea recta a otra,

Tales marcas corresponden a las coordenadas:

(pKa - 1.5, log Co), (pKa+1.5, log Co) y (pKa, log Co -0.3)



En efecto, como ya se ha demostrado algebraicamente (ver capítulo 2), estas coordenadas cumplen con las siguientes características generales:

1) Las aproximaciones lineales sobre las funciones originales es válida a medida que los valores de pH se alejan del valor de referencia pK_a/n en el cual se cumple que $[H_nA] = [A^{-n}]$, es decir en el intervalo $pH \ll (pK_a/n) \ll pH$.

2) Se observa un valor límite a partir del cual empieza a predominar una especie sobre la otra y en consecuencia las funciones se comportan como líneas rectas. Se observa que esto ocurre en un intervalo de $(1.5/n)$ unidades alrededor del (pK_a/n) . Esto representa aproximadamente una diferencia de 30 veces de una especie predominando con respecto a la otra:

3) Cuando el $pH = (pK_a/n)$, se corrobora gráficamente que:

$$[H_nA] = [A^{-n}] = Co/2$$

por tanto:

$$\log [H_nA] = \log [A^{-n}] = \log Co - \log 2 = \log Co - 0.3.$$

Es conveniente efectuar una demostración breve adicional sobre estos puntos del diagrama. De la constante de equilibrio del par HA/A⁻:

$$K_a = \frac{[A^{-}][H^{+}]}{[HA]}$$

$$[H^{+}] = K_a \frac{[HA]}{[A^{-}]}$$

$$\log [H^{+}] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A^{-}]}$$

$$-\log [H^{+}] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^{-}]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^{-}]}{[HA]}$$

Para $\text{pH} = \text{pKa} + 1.5$ (empieza a predominar la base):

$$\begin{aligned} \text{pKa} + 1.5 &= \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ 1.5 &= \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ \frac{[A^-]}{[HA]} &= 10^{1.5} = 31.6 \approx 32 \\ [A^-] &= 32[HA] \end{aligned}$$

Para $\text{pH} = \text{pKa} - 1.5$ (empieza a predominar el ácido):

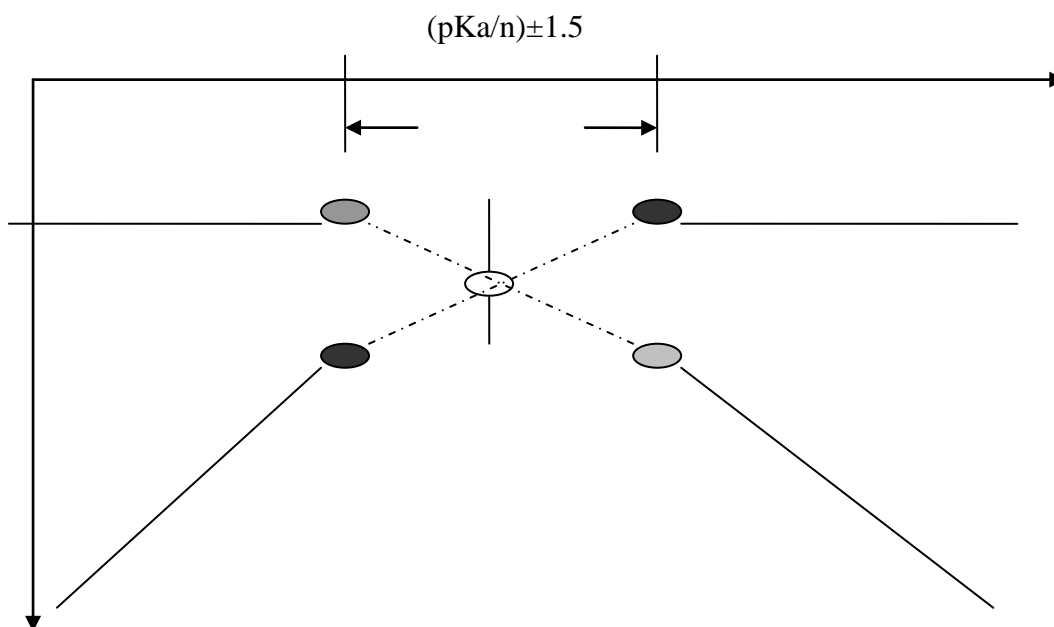
$$\begin{aligned} \text{pKa} - 1.5 &= \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ 1.5 &= -\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \log \frac{[HA]}{[A^-]} \\ \frac{[HA]}{[A^-]} &= 10^{1.5} = 31.6 \approx 32 \\ [HA] &= 32[A^-] \end{aligned}$$

A partir de estos valores de pH la concentración de uno de ellos empieza a predominar frente al otro lo que conlleva al comportamiento lineal de las funciones $\log[i] = f(\text{pH})$.

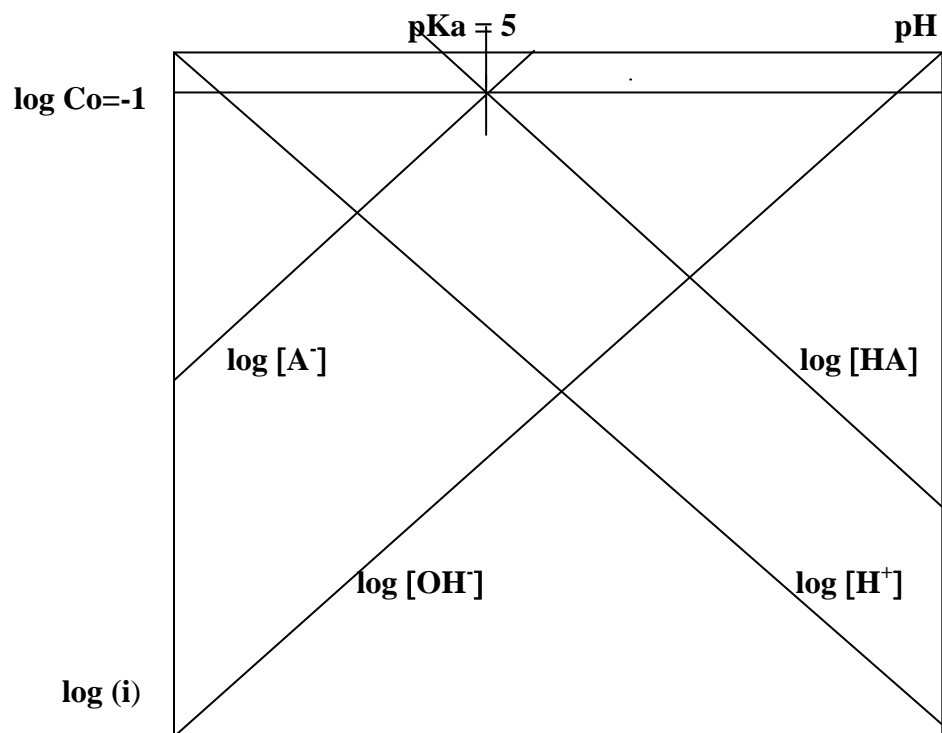
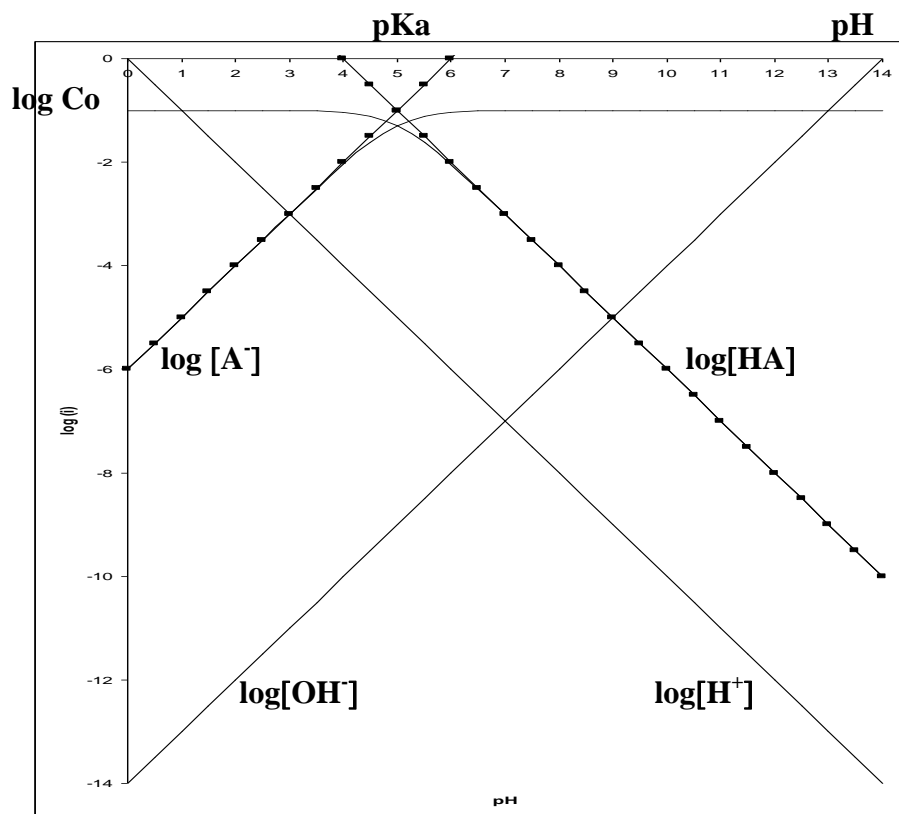
Para $\text{pH} = \text{pKa}$:

$$\begin{aligned} \text{pKa} &= \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ 0 &= \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ \frac{[HA]}{[A^-]} &= 10^0 = 1 \\ [HA] &= [A^-] \\ Co &= [HA] + [A^-] \\ Co &= 2[A^-] \\ [A^-] &= \frac{Co}{2} = [HA] \\ \log[A^-] &= \log[HA] = \log Co - 0.3 \end{aligned}$$

Con estos puntos de referencia se *dibujan* las funciones en la zona cercana al valor de pK_a/n uniando los puntos indicados abajo:

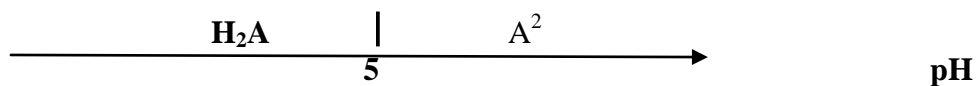


Se muestran los diagramas obtenidos con las funciones algebraicas completas y con sus aproximaciones lineales de acuerdo a los 5 pasos del trazo rápido para una comparación inmediata de ambos:

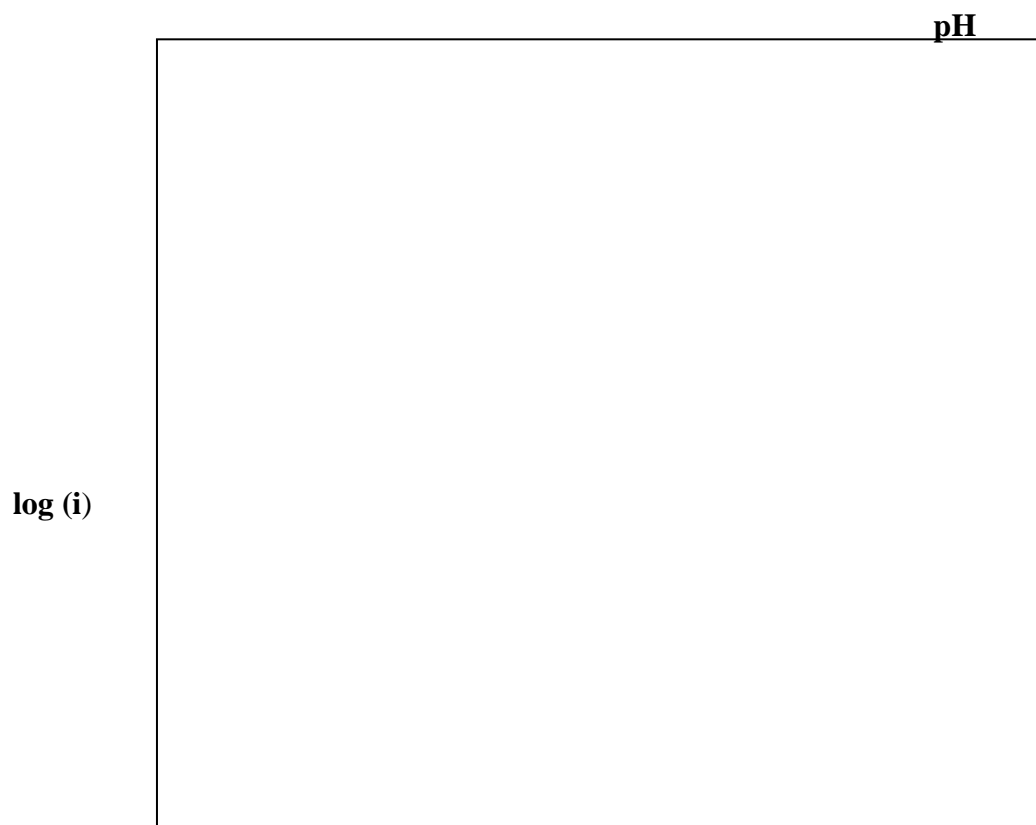


Caso 2: Diagrama para un ácido di-prótico monodisociado del tipo H_2A/A^{2-} de concentración total $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ y de valor de $pK_a = 10$:

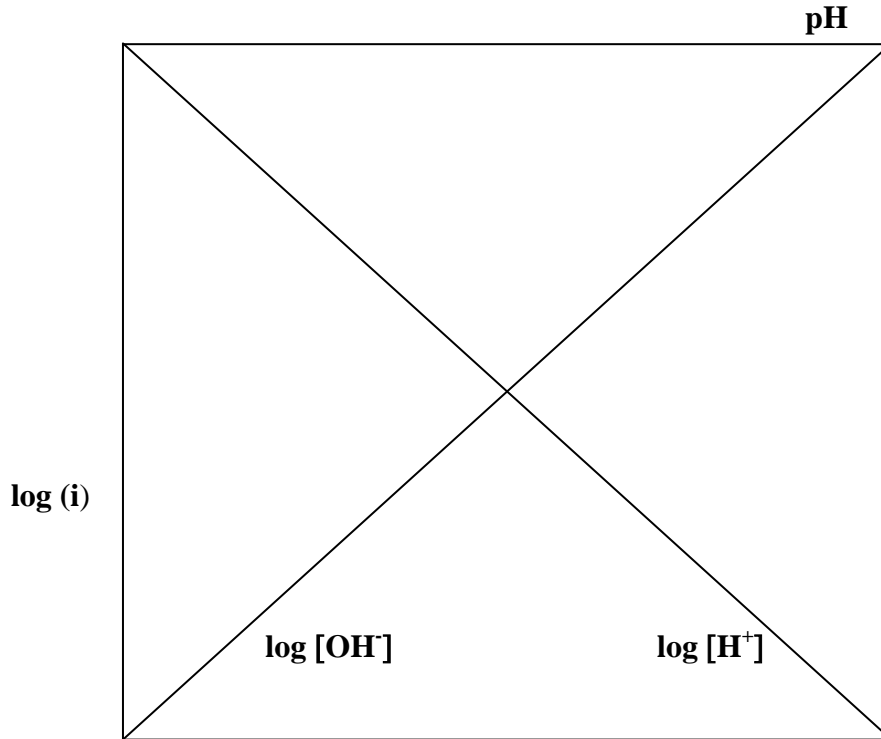
Paso 1) Se establece el *DUZP* respectivo alrededor del valor de pK_a/n :



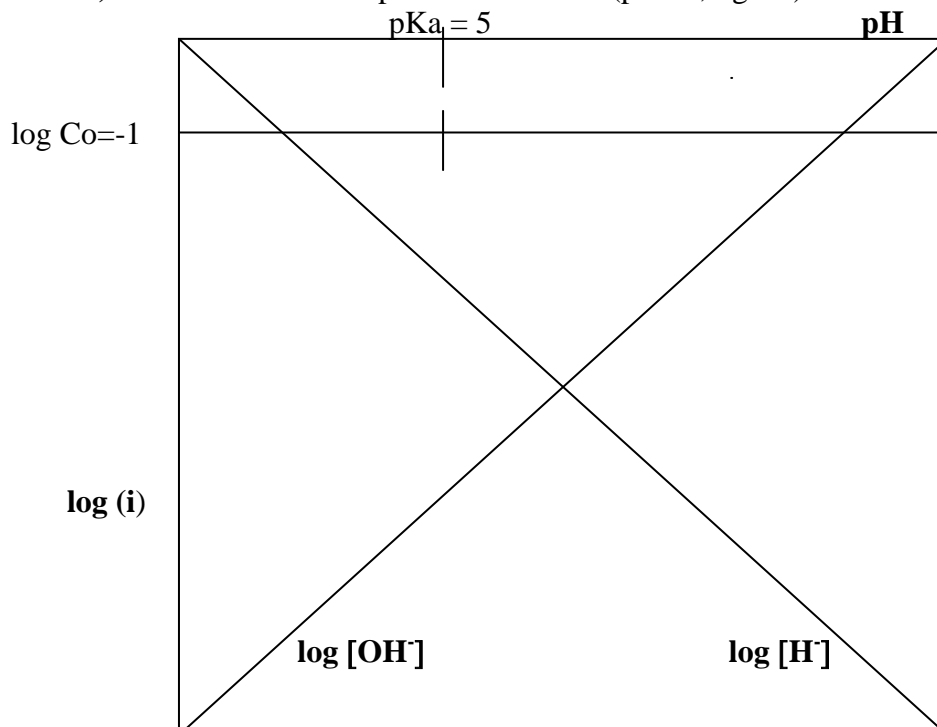
Paso 2) Se elabora un cuadrado de 14×14 unidades (se recomienda una escala aproximada de 1 unidad : 1 cm. Con ejes $pH - \log(i)$)



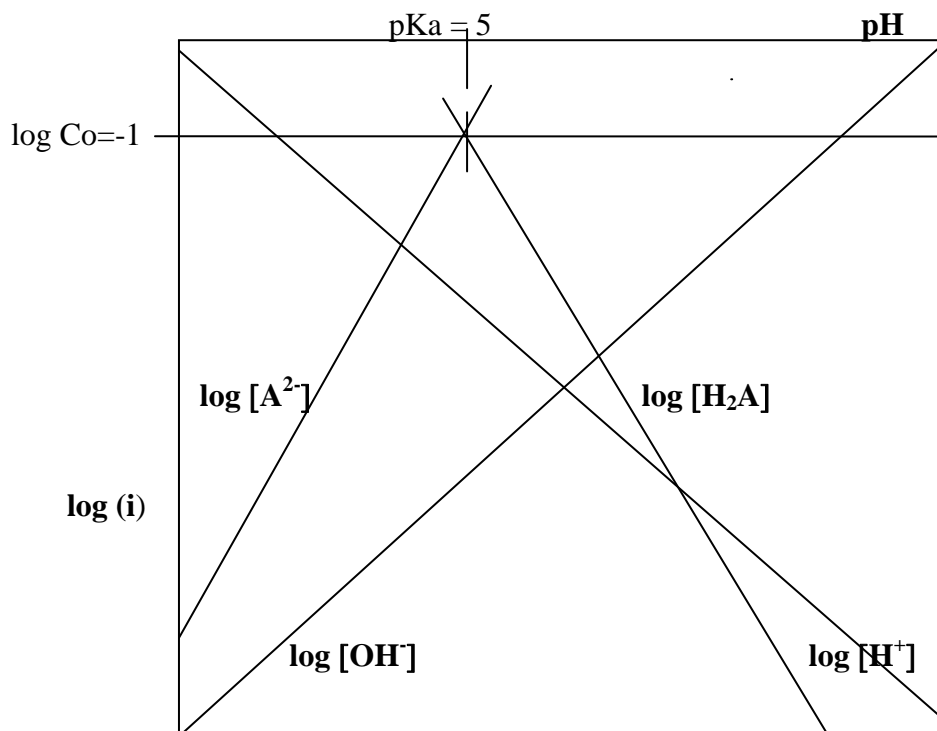
Paso 3) Se trazan sendas diagonales que corresponden al $\log(\text{H}^+)$ y $\log(\text{OH}^-)$:



Paso 4) Se localiza el punto del sistema ($\text{pK}_a/n, \log C_0$):



Paso 5) Se trazan sendas sendas diagonales que corresponden al $\log (H_2A)$ y $\log (A^{2-})$ que pasen por el punto del sistema y de **pendiente +2 y -2:**

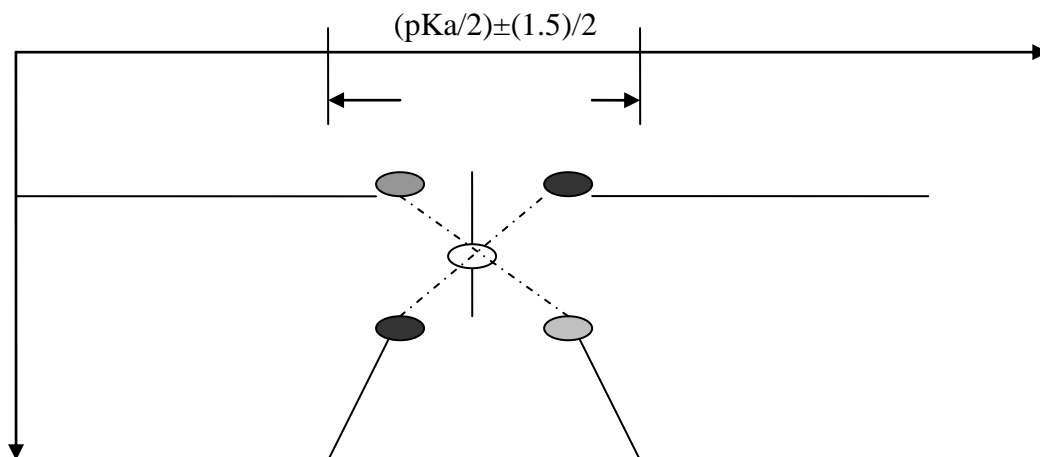


Nuevamente hasta este quinto paso el diagrama queda listo para efectuar posteriores cálculos al equilibrio Sin embargo si se desea completar la zona cercana al pKa/n es necesario marcar los valores que marcan la transición de una línea recta a otra,

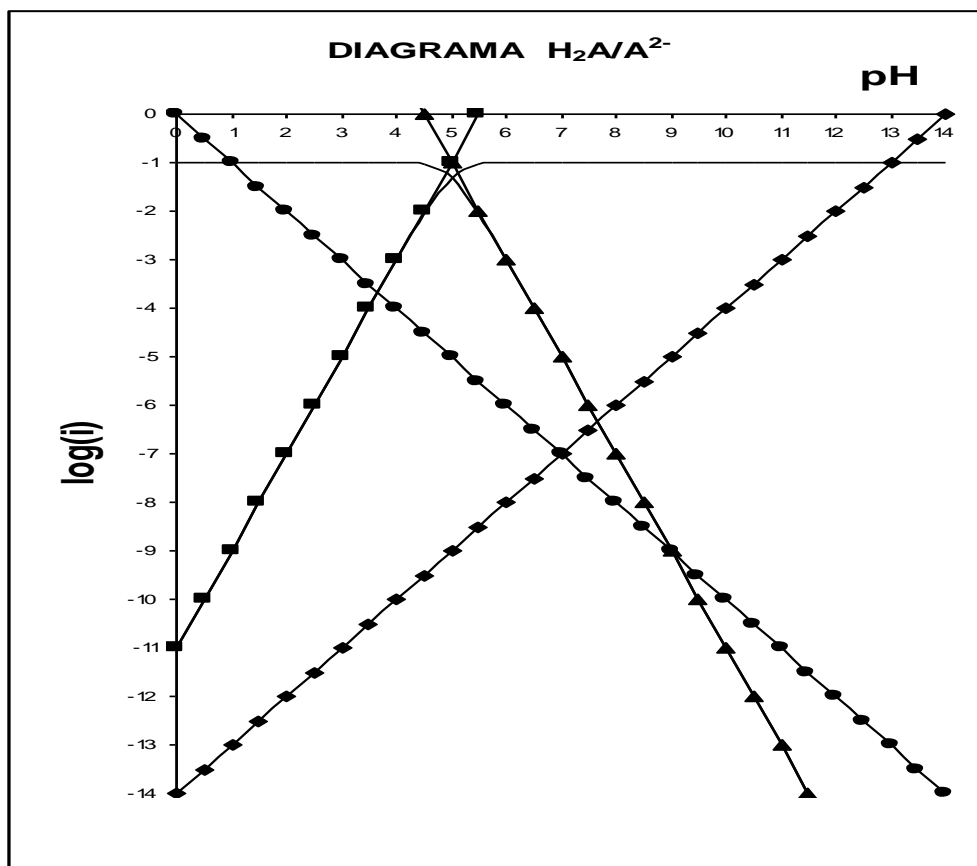
Tales marcas corresponden a las coordenadas:

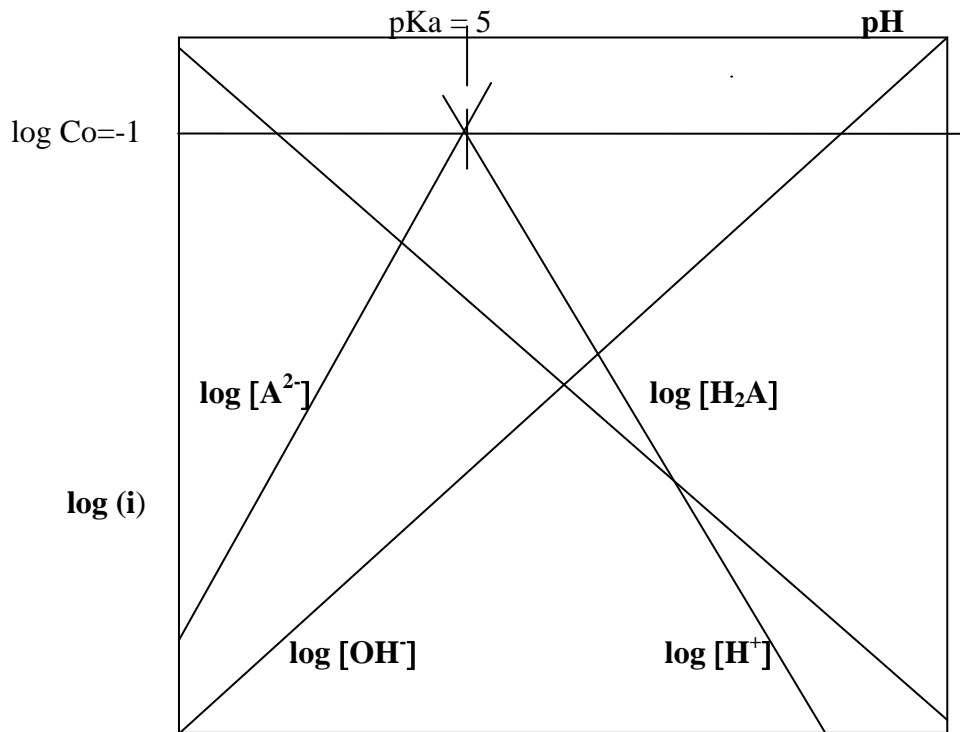
$$((pKa - 1.5)/2, \log Co), ((pKa+1.5)/2, \log Co) \text{ y } (pKa/2, \log Co -0.3)$$

Como ya se demostró algebraicamente en capítulos anteriores las funciones pasan de un comportamiento lineal a uno curvo en la zona delimitada por estas coordenadas por estas coordenadas . Con estos puntos de referencia se *dibujan* las funciones en la zona cercana al valor de pKa/n uniendo los puntos indicados abajo:



Se muestran los diagramas obtenidos con las funciones algebraicas completas y sus aproximaciones lineales de acuerdo con los 5 pasos del trazo rápido para una comparación inmediata de ambos:



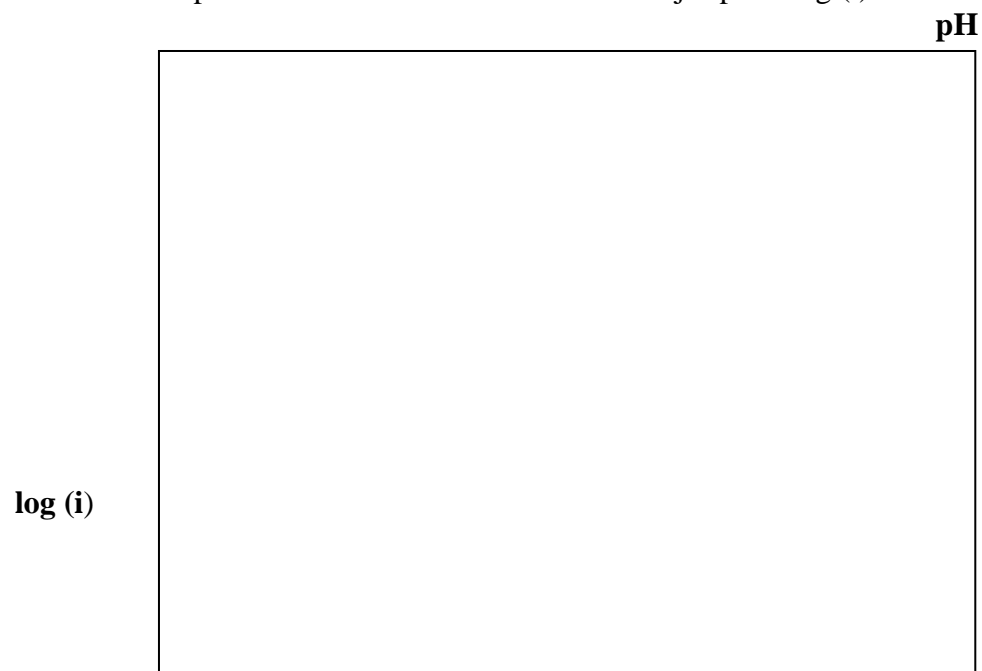


Caso 3. Diagrama para un ácido diprótico del tipo $H_2A/HA^-/A^{2-}$ de disociaciones sucesivas de $pK_{a2} = 5.0$ y $pK_{a1} = 10.0$, de concentración total $C_o = 0.1$ mol/L y anfótero estable.

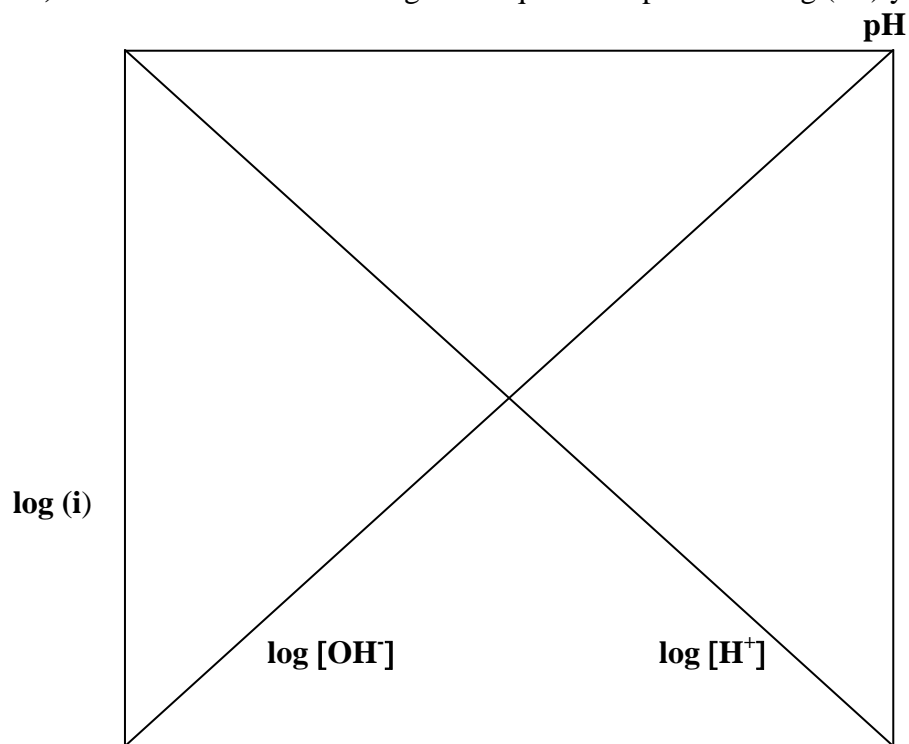
Paso 1) Se establece el **DUZP** respectivo alrededor de los valores de $pK_{a/n}$:



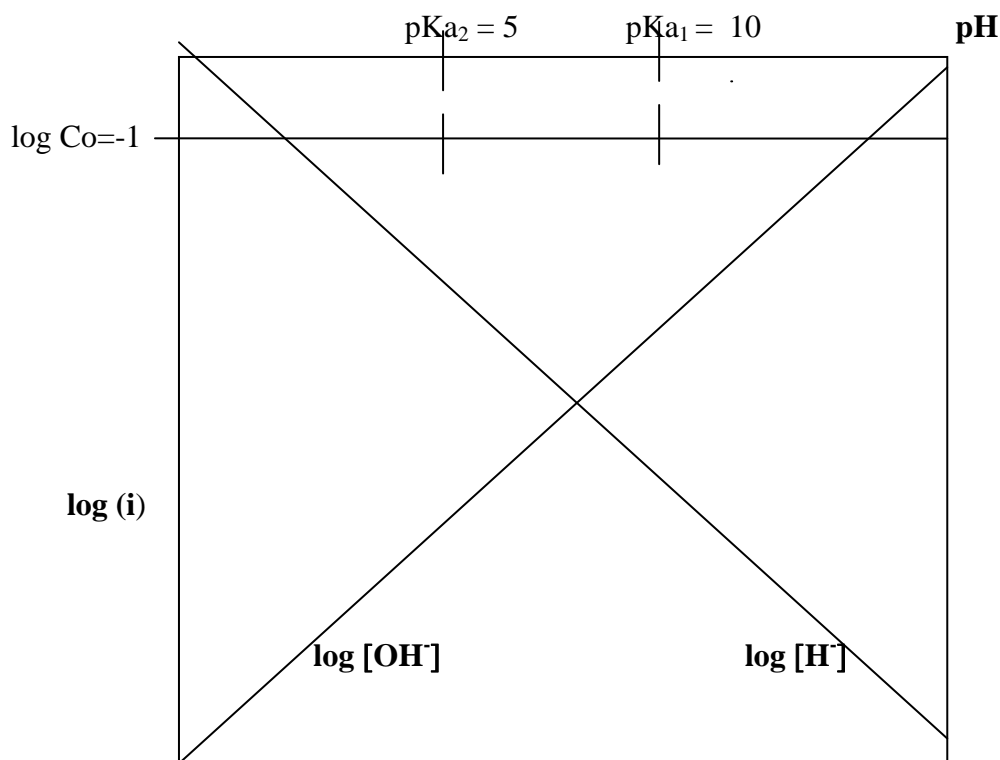
Paso 2) Se elabora un cuadrado de 14 x 14 unidades (se recomienda una escala aproximada de 1 unidad : 1 cm. Con ejes $\text{pH} - \log (i)$)



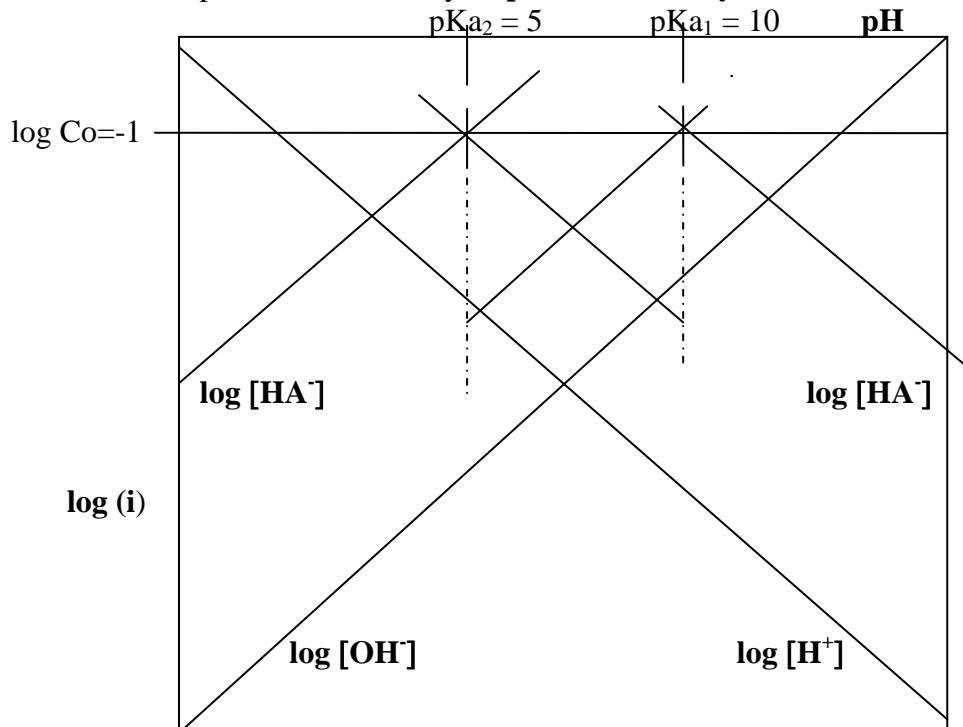
Paso 3) Se trazan sendas diagonales que corresponden al $\log (\text{H}^+)$ y $\log (\text{OH}^-)$:



Paso 4) Se localizan los puntos del sistema ($pK_{a(j-i)}/n, \log C_0$):



Paso 5) Se trazan sendas diagonales que corresponden al $\log(\text{H}_2\text{A})$ y $\log(\text{HA}^-)$ y $\log(\text{A}^{2-})$ en las zonas de disociación monoprótica que pasen por sendos puntos del sistema y de pendientes $+1$ y -1 :



También para este caso hasta este quinto paso el diagrama queda listo para efectuar posteriores cálculos al equilibrio Sin embargo si se desea completar la zona cercana al pK_a/n es necesario marcar los valores que marcan la transición de una línea recta a otra alrededor de cada pK_a como en el caso monoprótico arriba expuesto.

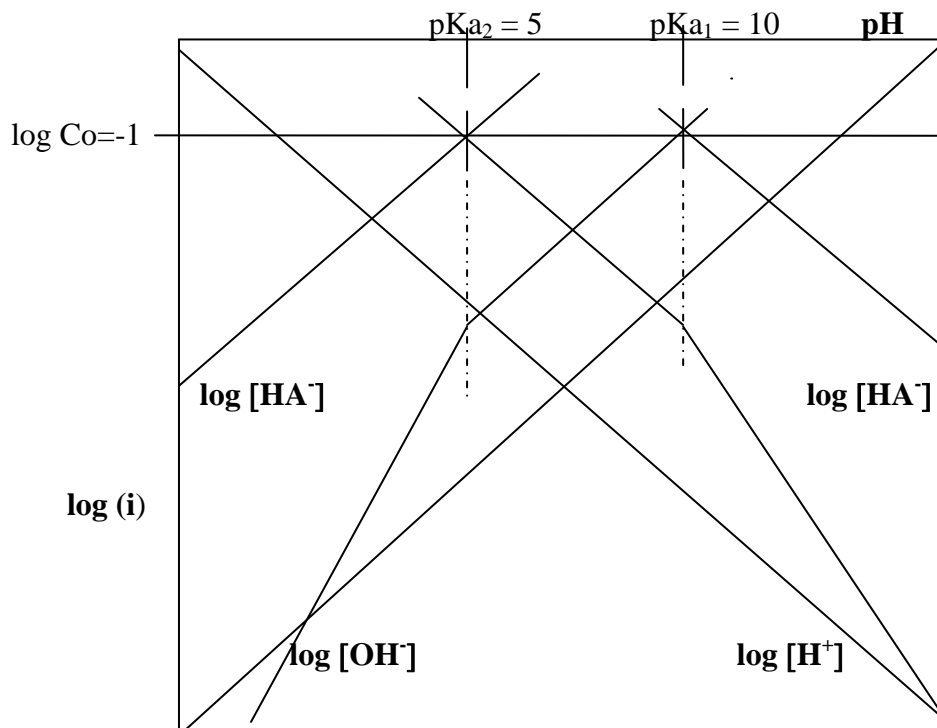
Puede completarse el diagrama para la variación de $\log [H_2A]$ para $pH \gg pK_{a1}$ (zona de máximo predominio de la base) y $\log [A^{-2}]$ para $pH \ll pK_{a2}$ (zona de máximo predominio del ácido).

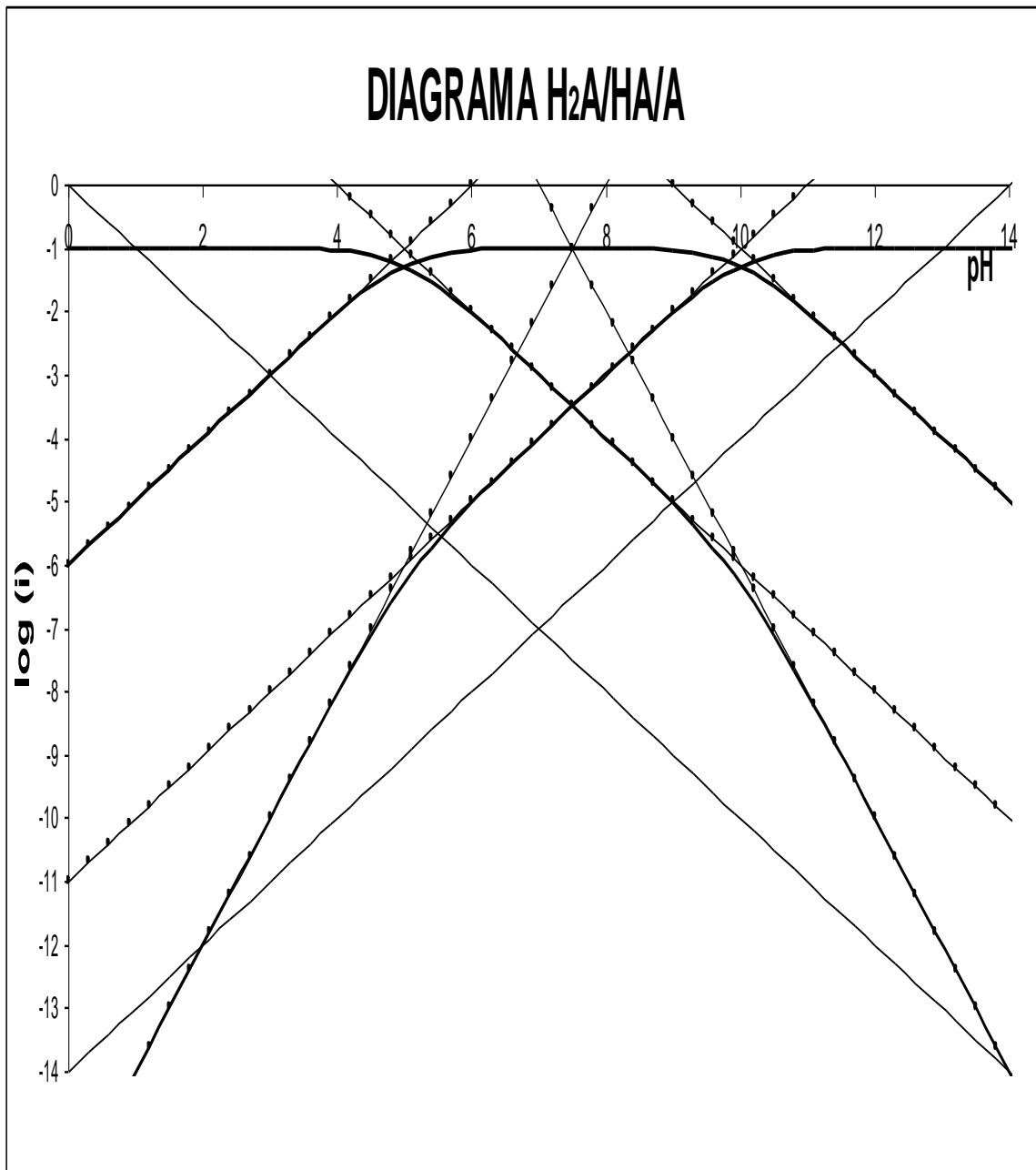
Para ellos simplemente se continúan las líneas rectas de pendiente +1 y -1 pero ahora con pendiente de +2 y -2. Estas líneas extrapoladas se intersectan en el eje de simetría del diagrama en $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1}+pK_{a2})$.

Es conveniente mencionar que al igual que en las zonas cercanas al pK_a para las rectas de pendiente +1 y -1, también en estos valores cuando las rectas pasan a pendiente +2 y -2 se presenta una curvatura que pasa por -0.3 unidades abajo del punto de intersección en sendos valores de pK_a .

Como en los casos anteriores se muestran los dos diagramas obtenidos con las funciones algebraicas completas y sus aproximaciones lineales con el obtenido con los 5 pasos del trazo rápido para una comparación rápida de ambos:

Paso 6: Se continúan las líneas rectas de pendiente +1 y -1 pero ahora con pendiente de +2 y -2.

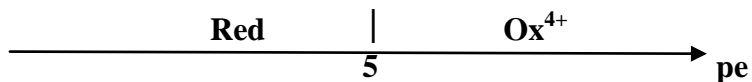




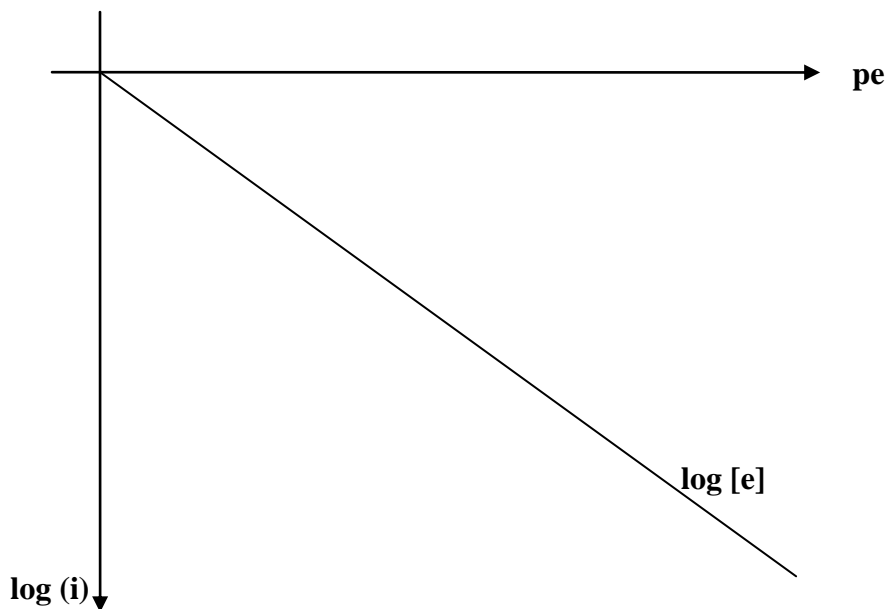
6b/ Diagramas redox:

Caso 1: Diagrama para un par redox del tipo $\text{Red} = \text{Ox}^{+n} + n\text{e}^-$ de concentración total $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, $\text{pKd} = 20$ y $n = 4$.

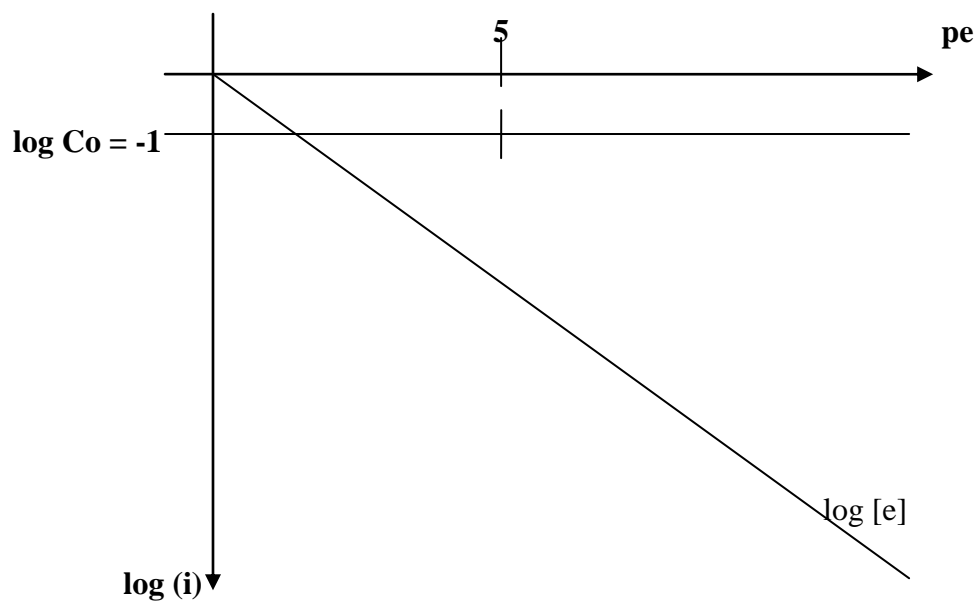
Paso 1) Se establece el *DUZP* respectivo alrededor del valor de pKd/n :



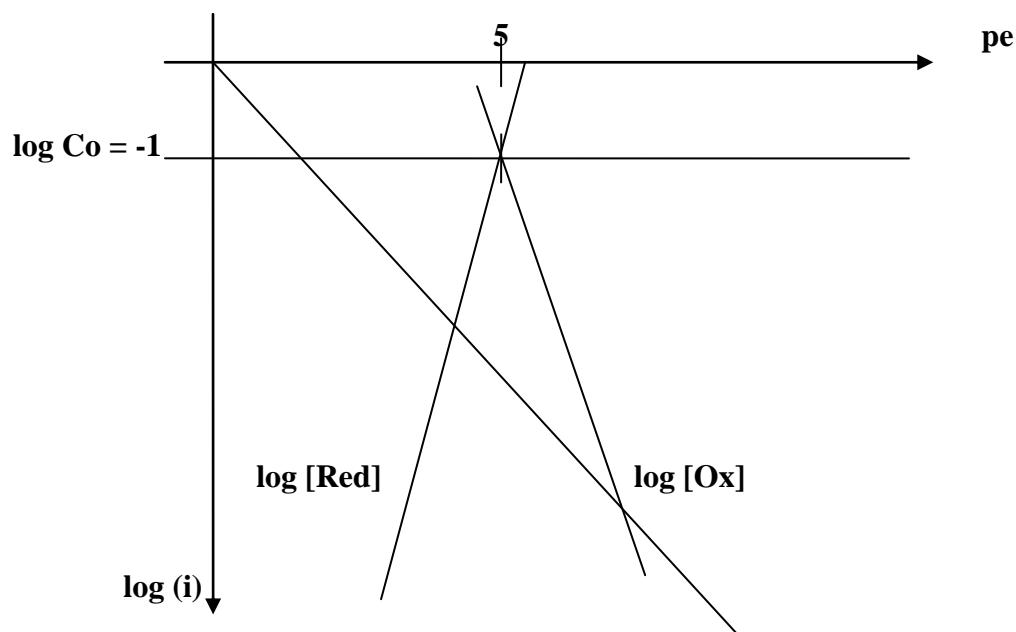
Paso 2) En los ejes cartesianos traza una recta de ordenada al origen cero y pendiente -1 que corresponde a $\log(e)$.

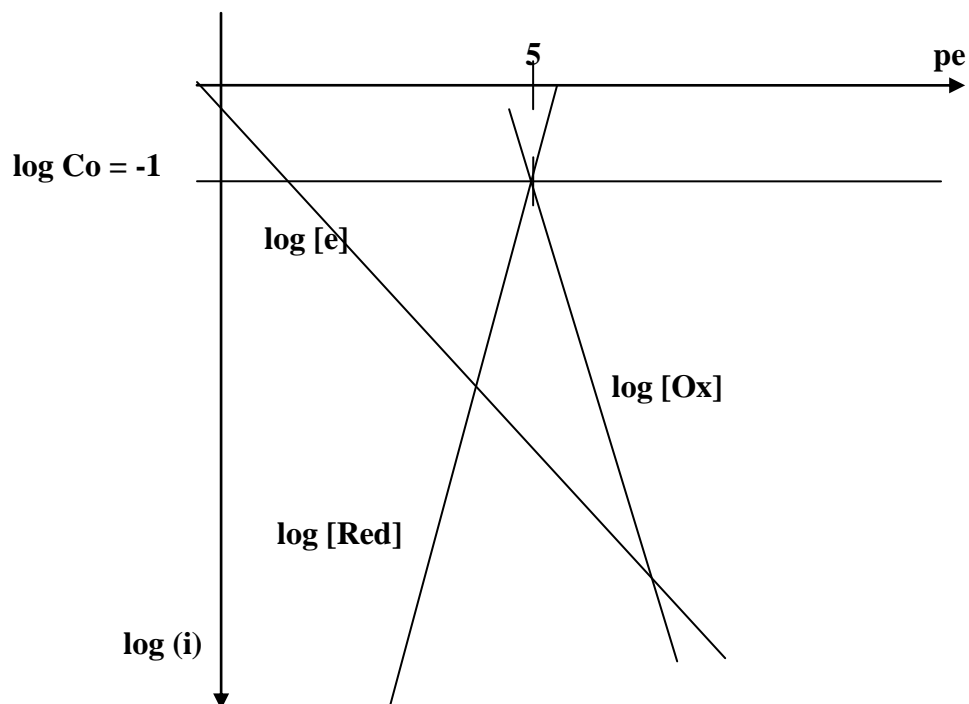
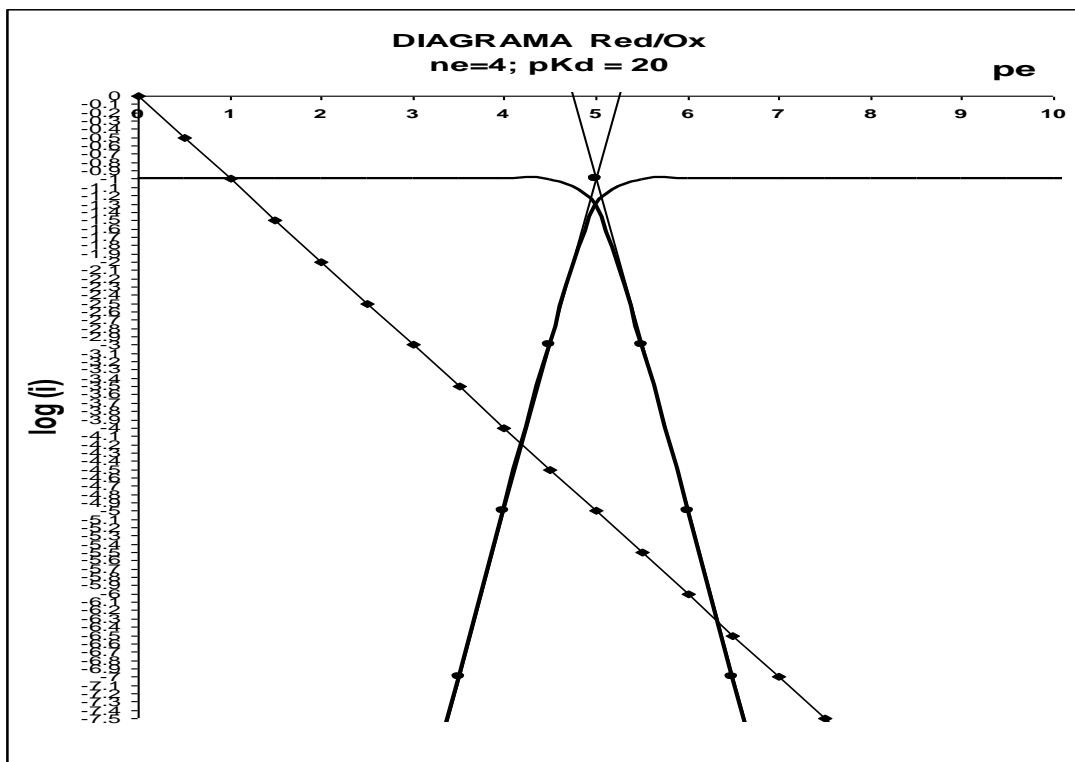


Paso 3) Se localiza el punto del sistema determinado por $\log Co$ y $(pKd/4) = 5$:

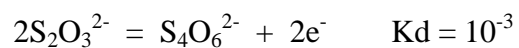


Paso 4) Se trazan dos rectas de pendiente +4 y -4 que pasen por el punto del sistema que corresponde a $\log (ox)$ y $\log (red)$:

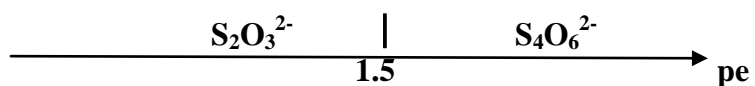




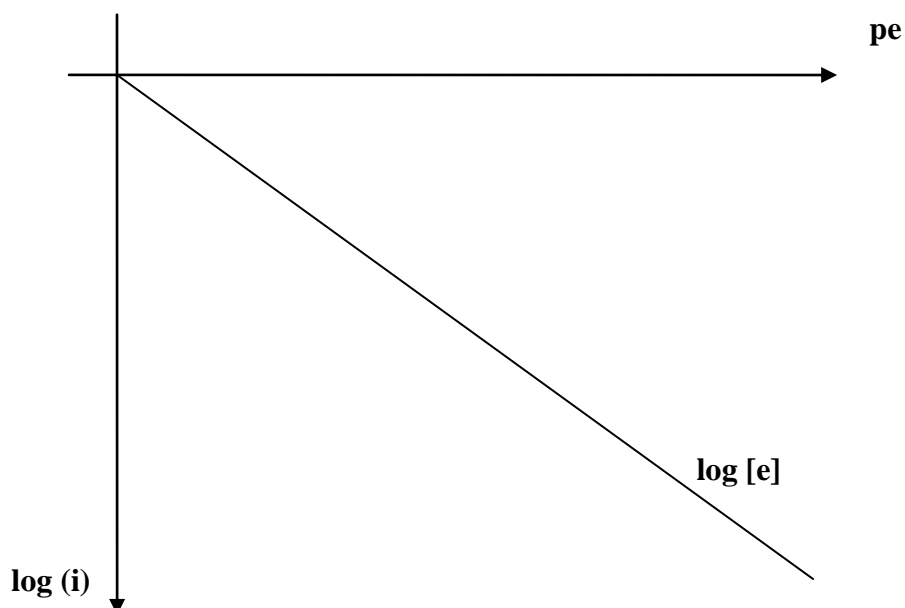
Caso 2: Diagrama para un par redox condensado. Caso del par tiosulfato/tetrionato: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, $\text{pKd} = 3$ y $n = 2$.



Paso 1) Se establece el **DUZP** respectivo alrededor del valor de pKd/n :



Paso 2) En los ejes cartesianos traza una recta de ordenada al origen cero y pendiente -1 que corresponde a $\log(e)$.



Paso 3) Se deduce la pendiente de las rectas particulares de cada especie en sendas zonas de predominio con base a $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{Co}$ y K_d .

$$K_d = \frac{[S_4O_6^{2-}][e^-]^p}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

$$Co = [S_2O_3^{2-}] + 2[S_4O_6^{2-}]$$

Para $pe \ll 1.5$: $\log [S_2O_3^{2-}] = \log Co$, pendiente cero; $m = 0$.

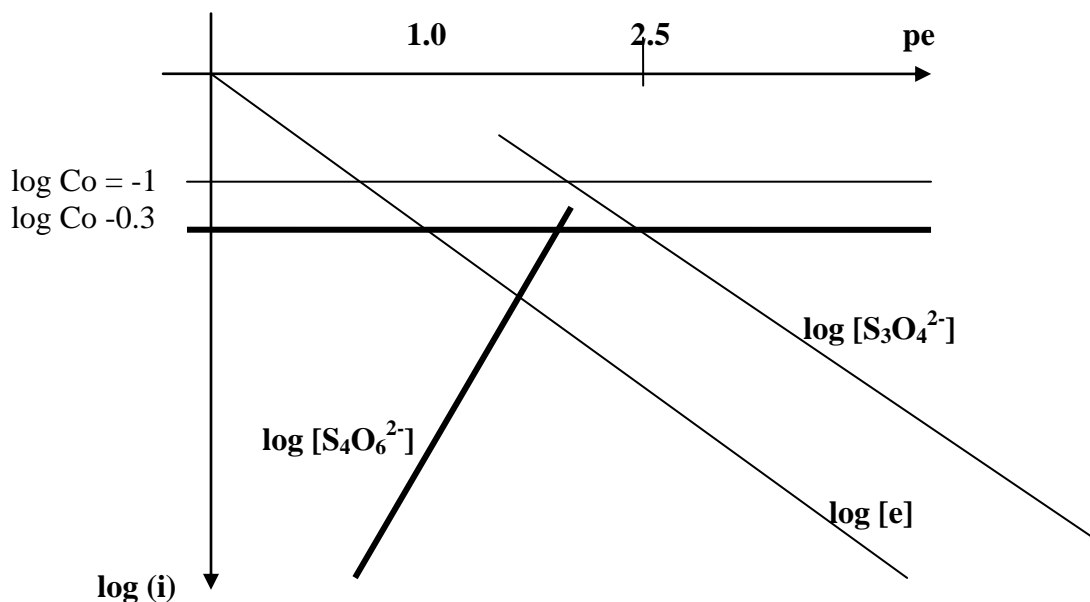
$$K_d = \frac{[S_4O_6^{2-}][e^-]^p}{Co^2}$$

$\log [S_2O_4^{2-}] = -pK_d + 2\log Co + 2pe$, $m = +2$.

Para $pe \gg 1.5$ $K_d = \frac{Co[e^-]^p}{[S_2O_3^{2-}]^2}$

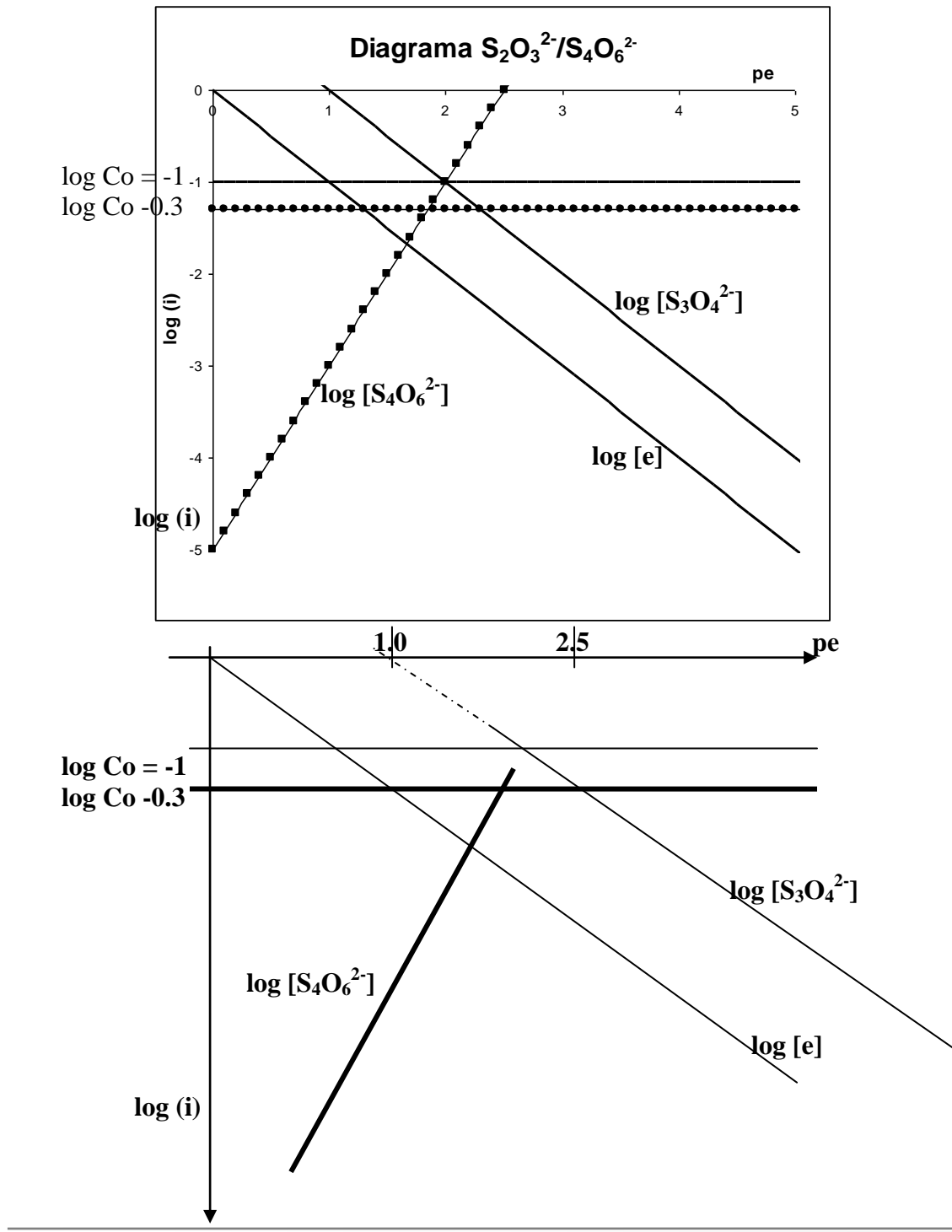
$\log [S_2O_3^{2-}] = (1/2)(pK_d + \log Co) - pe$; $m = -1$.

$\log [S_2O_4^{2-}] = \log 2Co = \log Co - 0.3$; $m = 0$.



Hasta este punto el diagrama esta listo para efectuar cálculos al equilibrio. Sin embargo si se desea tener el diagrama completo es necesario *dibujar* la zona curva alrededor de sendas intersecciones con $\log Co$ y la recta de $m = -1$ y $\log Co - 0.3$ y recta de $m = 2$.

Se presentan el diagrama logarítmico obtenido con hoja de cálculo y las ecuaciones lineales obtenidas arriba para compararlas con el diagrama trazado rápidamente en función de las pendientes deducidas.



7/ Diagramas de la función distributiva o fracción molar relativa Φ_i .

Para una mezcla cualquiera se define la fracción molar del i -ésimo componente como:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Las disoluciones son mezclas en las cuales uno o varios componentes (*disolvente*) están en muchísimo mayor proporción que el resto (*solutos*). Las fracciones molares de los solutos son muy pequeñas con respecto a la del disolvente que además prácticamente permanece constante durante una operación analítica. El siguiente ejemplo ilustra lo anterior:

a) Se preparan 10 mL de una disolución 0.1 mol/L de NaCl en agua. La composición en fracción molar de la mezcla es la siguiente:

$$n_{\text{NaCl}} = (10 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mmol/mL}) = 1 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (\approx 10 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1}) = 0.5555 \text{ mol} = 555.5 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{T}} = 556.5 \text{ mmol}$$

$$x_{\text{NaCl}} = (1 \text{ mmol} / 556.5 \text{ mmol}) = 0.001797; \text{ es decir el } \mathbf{0.1797\%}.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = (555.5 \text{ mmol} / 556.5) = 0.9982, \text{ es decir el } \mathbf{99.82\%}.$$

b) Ahora se adicionan KCl hasta alcanzar una concentración 0.1 mol/L en el mismo volumen. La nueva composición en fracción molar de la mezcla es:

$$n_{\text{NaCl}} = (10 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mmol/mL}) = 1 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (\approx 10 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1}) = 0.5555 \text{ mol} = 555.5 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{KCl}} = 1 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{T}} = 557.5$$

$$x_{\text{NaCl}} = (1 \text{ mmol} / 557.5 \text{ mmol}) = 0.001794, \text{ es decir } \mathbf{0.1793\%}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = (555.5 \text{ mmol} / 557.5) = 0.9964, \text{ es decir el } \mathbf{99.64\%}.$$

Las variaciones porcentuales de los solutos en la operación analítica de preparar la mezcla salina anterior son muy pequeñas si se toma en cuenta el disolvente. Si ahora consideramos el porcentaje de agua prácticamente constante podemos definir la *fracción molar relativa* a los solutos como: $\Phi_i = \frac{n_i}{n_{\text{T}}}$, para n_{T} = **cantidad de mol total de solutos**.

De esta manera la composición porcentual relativa de la mezcla final es:

$$\Phi_{\text{NaCl}} = (1 \text{ mol} / 2 \text{ mmol}) = 0.5, \text{ es decir } 50\%$$

$$\Phi_{\text{KCl}} = (1 \text{ mol} / 2 \text{ mmol}) = 0.5, \text{ también el } 50\% \text{ de este soluto adicionado.}$$

Se tiene entonces una disolución *bicomponente* con dos solutos en la misma proporción. Así queda mejor definida la presencia de las sales en esta mezcla.

**7a/ Funciones Φ_{ML_j} y Φ_{ML_i} para el esquema general:
 $ML_j = ML_i + (j-i)L$ para $L = H^+, e^-, X$.**

Las fracciones molares relativas para las especies en un equilibrio químico en disolución se definen en función del balance de masa correspondiente:

$$Co = [ML_j] + [ML_i]$$

$$\Phi_{ML_j} = \frac{[ML_j]}{Co}$$

$$\Phi_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{Co}$$

Para el cálculo de Φ en función del pL impuesto en disolución es posible utilizar dos estrategias algebraicas:

a) De las expresiones algebraicas de los diagramas logarítmicos en función de sendos coeficientes α (ver capítulo 2):

$$\log[i] = \log Co - \log \alpha_{i(L)}$$

$$[i] = \frac{Co}{\alpha_{i(L)}}$$

$$\frac{[i]}{Co} = \frac{1}{\alpha_{i(L)}} = (\alpha_{i(L)})^{-1}$$

$$\Phi_i = (\alpha_{i(L)})^{-1}$$

Para el caso general $ML_j = ML_i + (j-i)L$:

$$\Phi_{ML_j} = \left[1 + \frac{Kd_{(j-i)}}{[L]^{(j-i)}} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{ML_i} = \left[1 + \frac{[L]^{(j-i)}}{Kd_{(j-i)}} \right]^{-1}$$

Esta estrategia requiere la deducción previa de α_i que en el caso de los polisistemas no es inmediata (ver capítulo 3c).

b) De la expresión de α de la especie con el menor número de partículas en función de la K_f :

$$\Phi_{ML_i} = \left[1 + K_f^{(j-i)} [L]^{(j-i)} \right]$$

$$K_f = \frac{[ML_j]}{[ML_i][L]^{(j-i)}}$$

$$[ML_j] = K_f [ML_i][L]^{(j-i)}$$

$$\frac{[ML_j]}{Co} = K_f [L]^{(j-i)} \frac{[ML_i]}{Co}$$

$$\Phi_{ML_j} = \Phi_{ML_i} K_f [L]^{(j-i)}$$

Esta estrategia es la más utilizada ya que para los polisistemas basta con definir el coeficiente α del polireceptor libre de toda partícula y cuya deducción es inmediata toda vez que tiene una forma polinomial en función de las expresiones de constante de formación global, β_i :



$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i$$

$$Co = [M] + \sum_i^n [ML_i]$$

$$Co = [M] \left[1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right] = [M] \alpha_{M(L)}$$

$$\frac{Co}{[M]} = \alpha_{M(L)} = \left[1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right]$$

Las expresiones de $\Phi_i = f(pL)$ son de deducción inmediata:

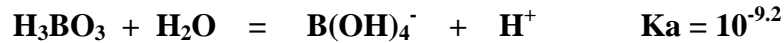
$$\Phi_M = \frac{[M]}{C_0} = (\alpha_{M(L)})^{-1} = \left[1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right]^{-1}$$

$$\Phi_{ML_i} = \Phi_M \sum_i^n \beta_i [L]^i$$

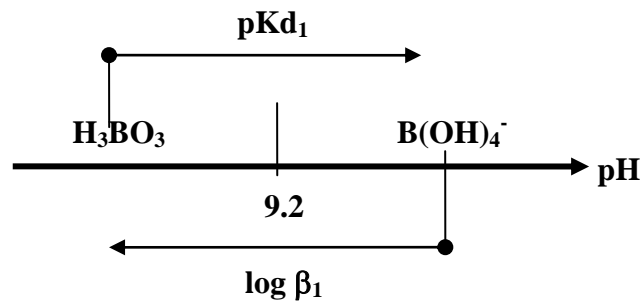
Hay que hacer notar que la función distributiva no depende de la concentración total C_0 para los casos de estequiometría donador/receptor 1 a 1.

7b/ Graficas $\Phi_i = f(\text{pL})$.

Ejemplo 1) Caso de un ácido monoprótico: ácido bórico.



En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKa y $\log \beta$ asociados al par bórico/borato:



Se corrobora que $\text{pKd}_1 = \log \beta_1$ ya que:

$$\begin{aligned} Kd_1 &= \frac{[\text{B(OH)}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 10^{-9.2} \\ \log Kd_1 &= -9.2 \\ -\log Kd_1 &= \text{pKd}_1 = 9.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{B(OH)}_4^-][\text{H}^+]} = 10^{9.2} \\ \log \beta_1 &= 9.2 \end{aligned}$$

Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pH})$ son las siguientes:

$$\Phi_{\text{BO}_4} = [1 + \beta_1[\text{H}^+]]^{-1} = [1 + 10^{9.2-\text{pH}}]^{-1}$$

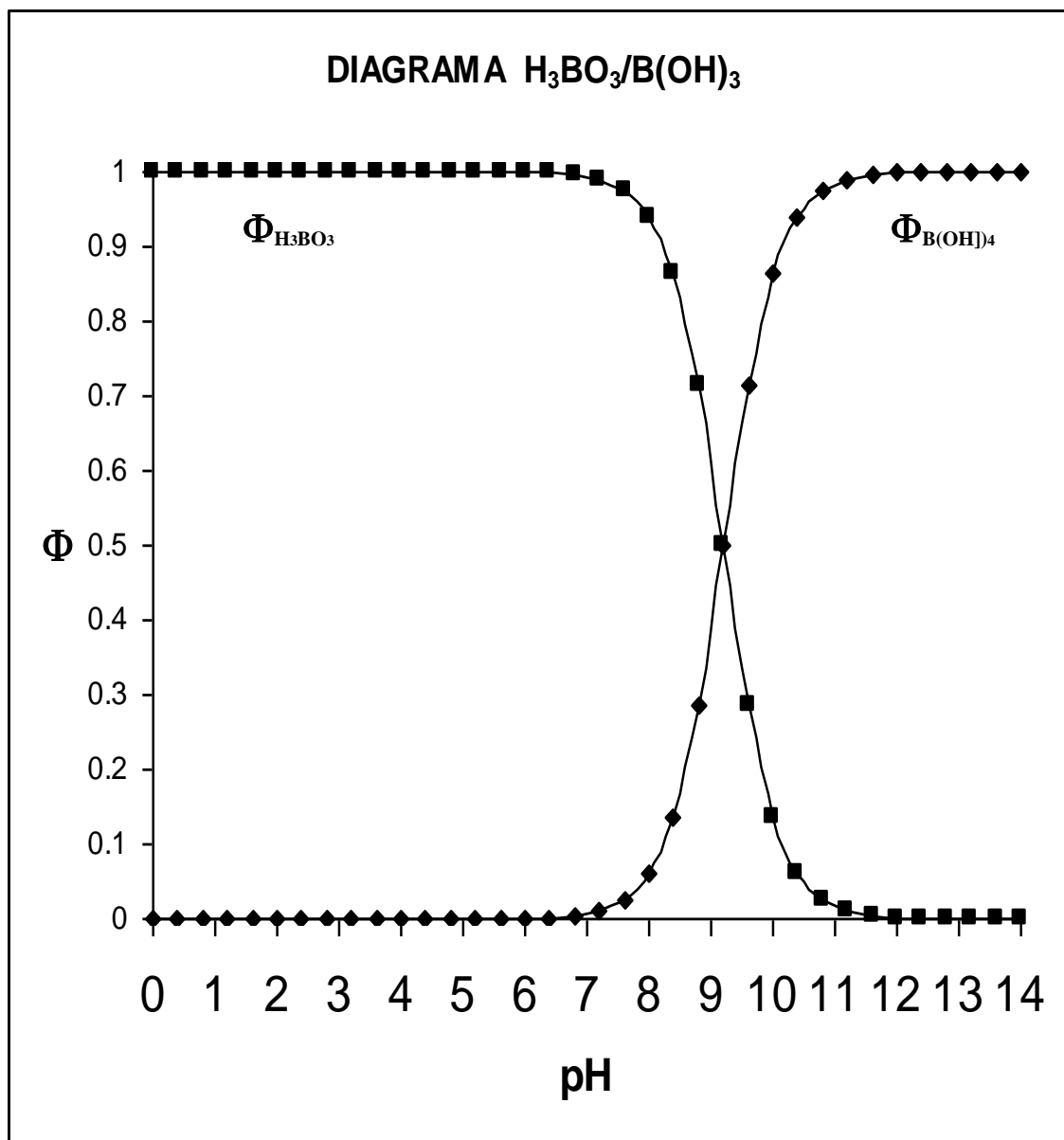
$$\Phi_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \Phi_{\text{BO}_3} \beta_1[\text{H}^+] = \Phi_{\text{BO}_3} 10^{9.2-\text{pH}}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo. De él se corroboran las coordenadas de inicio de predominio de las especies analizadas en las funciones de los diagramas logarítmicos:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] > [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad \text{pH} = \text{pK}_a - 1.5 = 7.7$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad \text{pH} = \text{pK}_a = 9.2$$

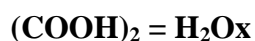
$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] > [\text{H}_3\text{BO}_3] \quad \text{pH} = \text{pK}_a + 1.5 = 10.7$$



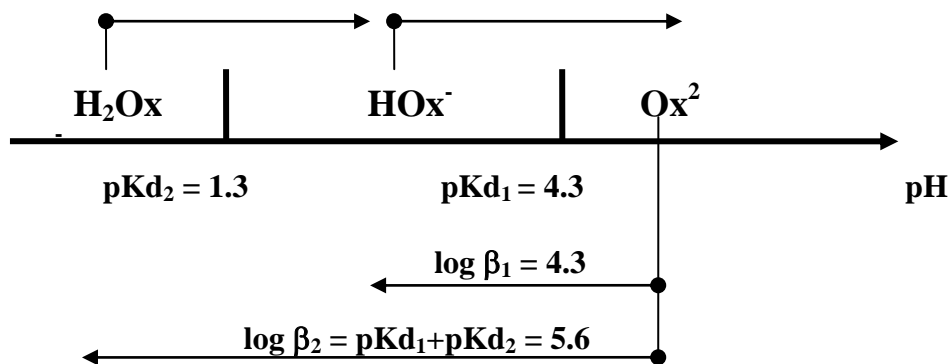
Del diagrama anterior es posible generalizar coordenadas fáciles de recordar para deducir el predominio de las especies:

pH	ácido/base	$\Phi_{\text{ácido}}$	Φ_{base}
pKa-4	10000:1	0.9999	0.0001
pKa-3	1000:1	0.999	0.001
pKa-2	100:1	0.99	0.01
pKa-1	10:1	0.9	0.1
pKa	1:1	0.5	0.5
pKa+1	1:10	0.1	0.9
pKa+2	1:100	0.01	0.99
pKa+3	1:1000	0.001	0.999
pKa+4	1:10000	0.0001	0.9999

Ejemplo 2) Caso de un ácido diprótico: ácido. Ácido oxálico



En el siguiente DUZP se muestran los valores de pK_{a_i} y $\log \beta_i$ asociados los pares oxálico/bioxalato/oxalato:



Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pH})$ son las siguientes:

$$\Phi_{Ox} = \left[1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{4.3-pH} + 10^{5.6-2pH} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{HOx} = \Phi_{Ox} \beta_1 [H^+] = \Phi_{Ox} 10^{4.3-pH}$$

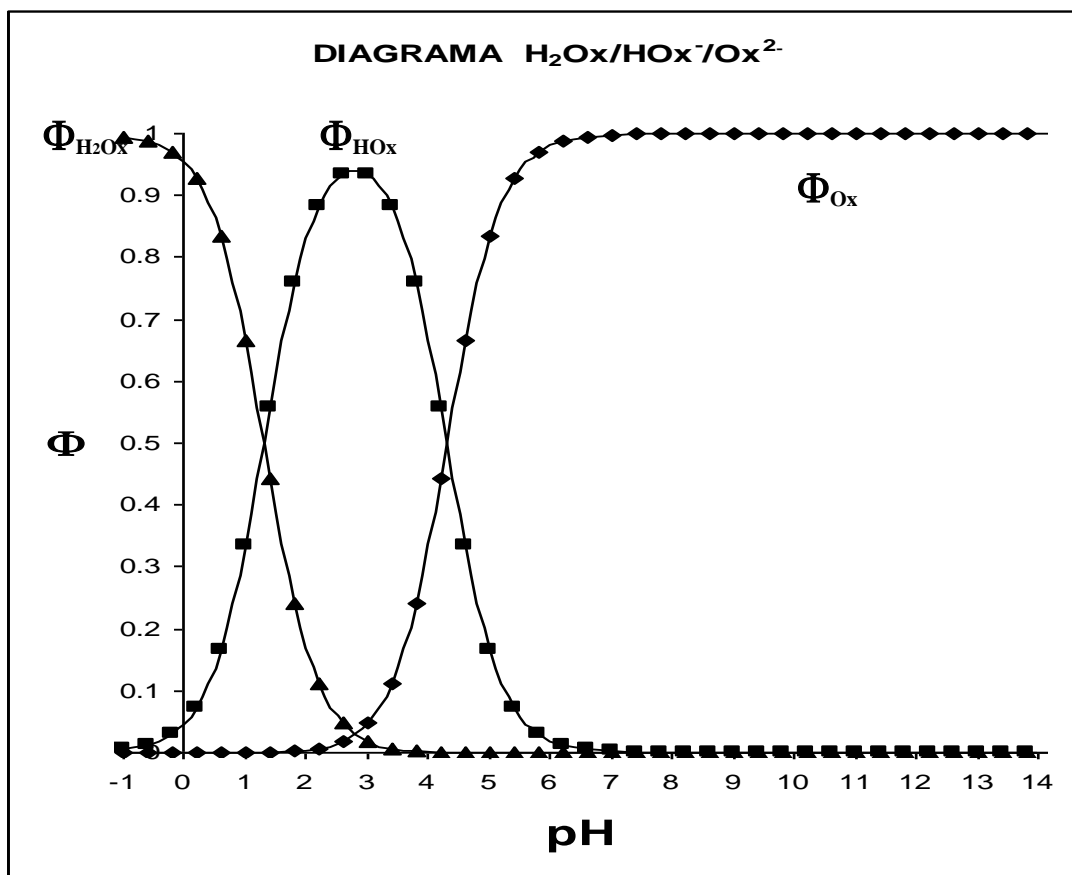
$$\Phi_{H_2Ox} = \Phi_{Ox} \beta_2 [H^+]^2 = \Phi_{Ox} 10^{5.6-2pH}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.

El diagrama muestra por ejemplo que es necesario utilizar soluciones de ácidos muy fuertes ($C > 1M$) para protonar casi en su totalidad al ácido oxálico. También muestra que el pH de máxima formación del anfolito bioxalato esta dado por:

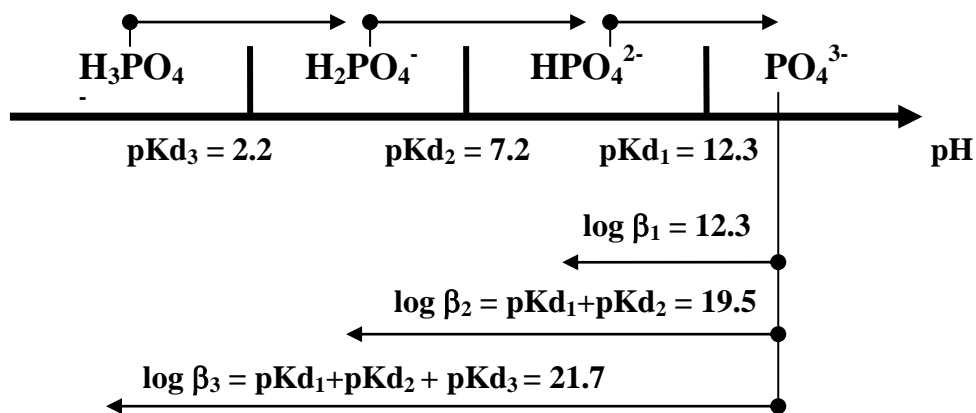
$$pH = \frac{1}{2}(pKa_2 + pKa_1) = 2.8$$

A este pH se alcanza solamente un porcentaje del 93.5% de abundancia del anfolito.



Ejemplo 3) Caso de un ácido triprótico: ácido. Ácido fosfórico.

En el siguiente DUZP se muestran los valores de pK_{a_i} y $\log \beta_i$ asociados los pares oxálico/bioxalato/oxalato:



Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pH})$ son las siguientes:

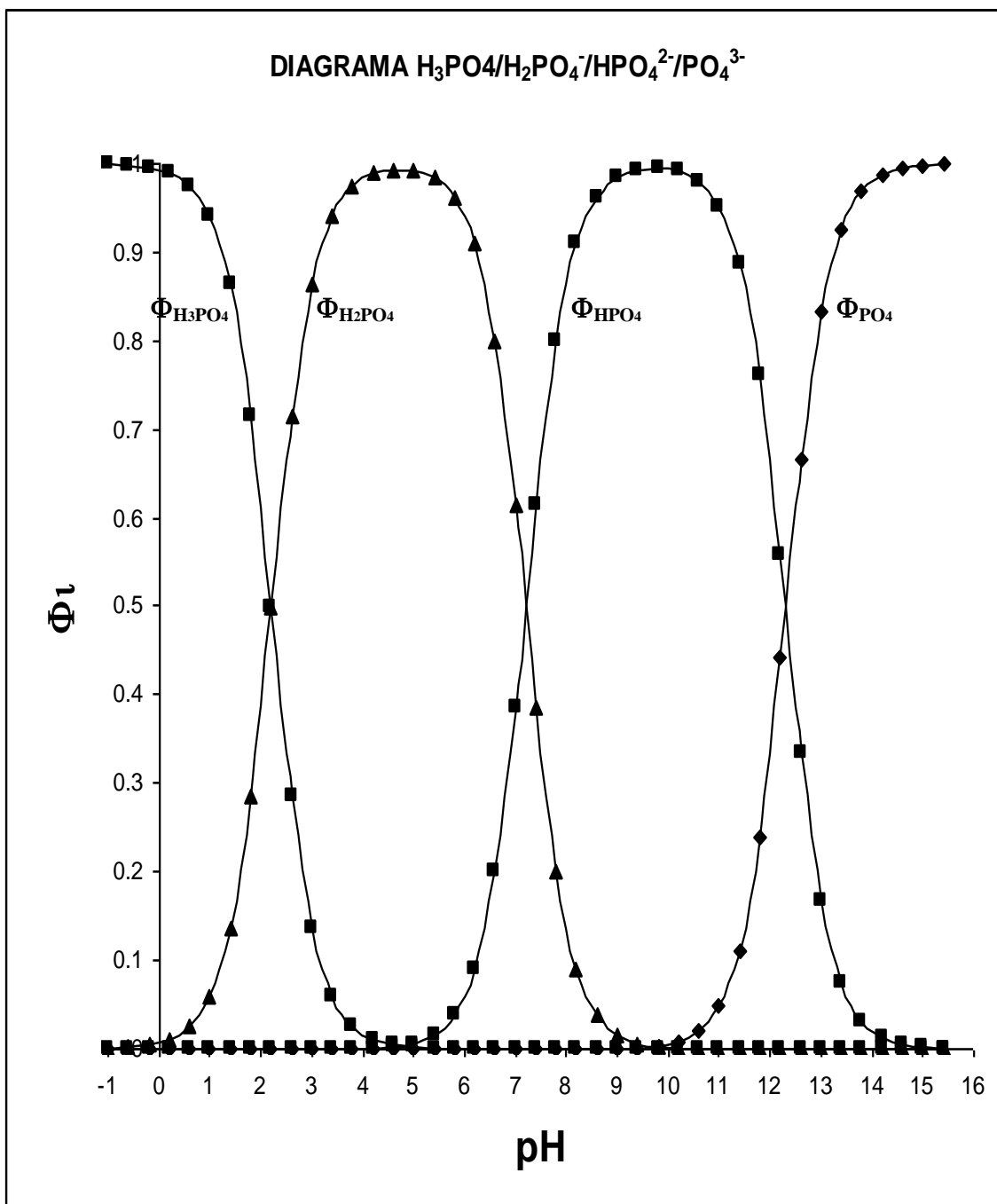
$$\Phi_{PO_4} = \left[1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{12.3-pH} + 10^{19.5-2pH} + 10^{21.7-3pH} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{HPO_4} = \Phi_{PO_4} 10^{12.3-pH}$$

$$\Phi_{H_2PO_4} = \Phi_{PO_4} 10^{19.5-2pH}$$

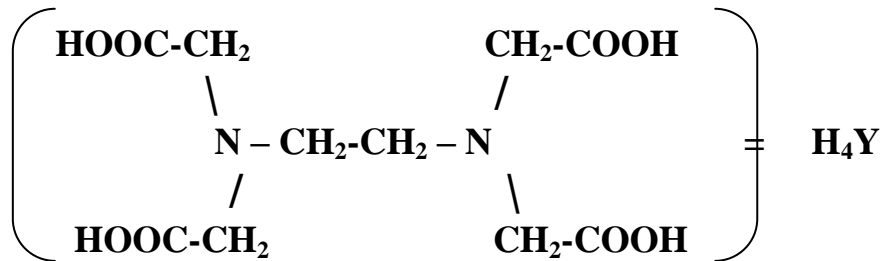
$$\Phi_{H_3PO_4} = \Phi_{PO_4} 10^{21.7-3pH}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.

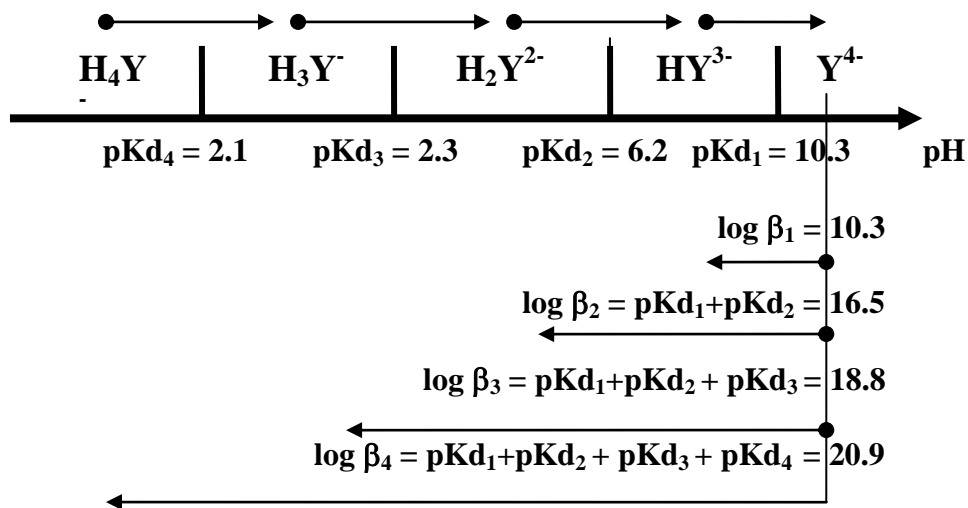


Ejemplo 4) Caso de un ácido tetraprótico: AEDTA (*EDTA*).

El ácido **etilen-diamino-tetra-acético** se simboliza como **H₄Y** y tiene la siguiente formula desarrollada:



En el siguiente DUZP se muestran los valores de pK_{a_i} y log β_i asociados los pares H₄Y/H₃Y⁻/H₂Y²⁻/HY³⁻/Y⁴⁻:



Las ecuaciones de Φ_i = f (pH) son las siguientes:

$$\Phi_Y = \left[1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [H^+]^i \right]^{-1} = \left[1 + 10^{10.3-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{18.8-3pH} + 10^{20.9-4pH} \right]^{-1}$$

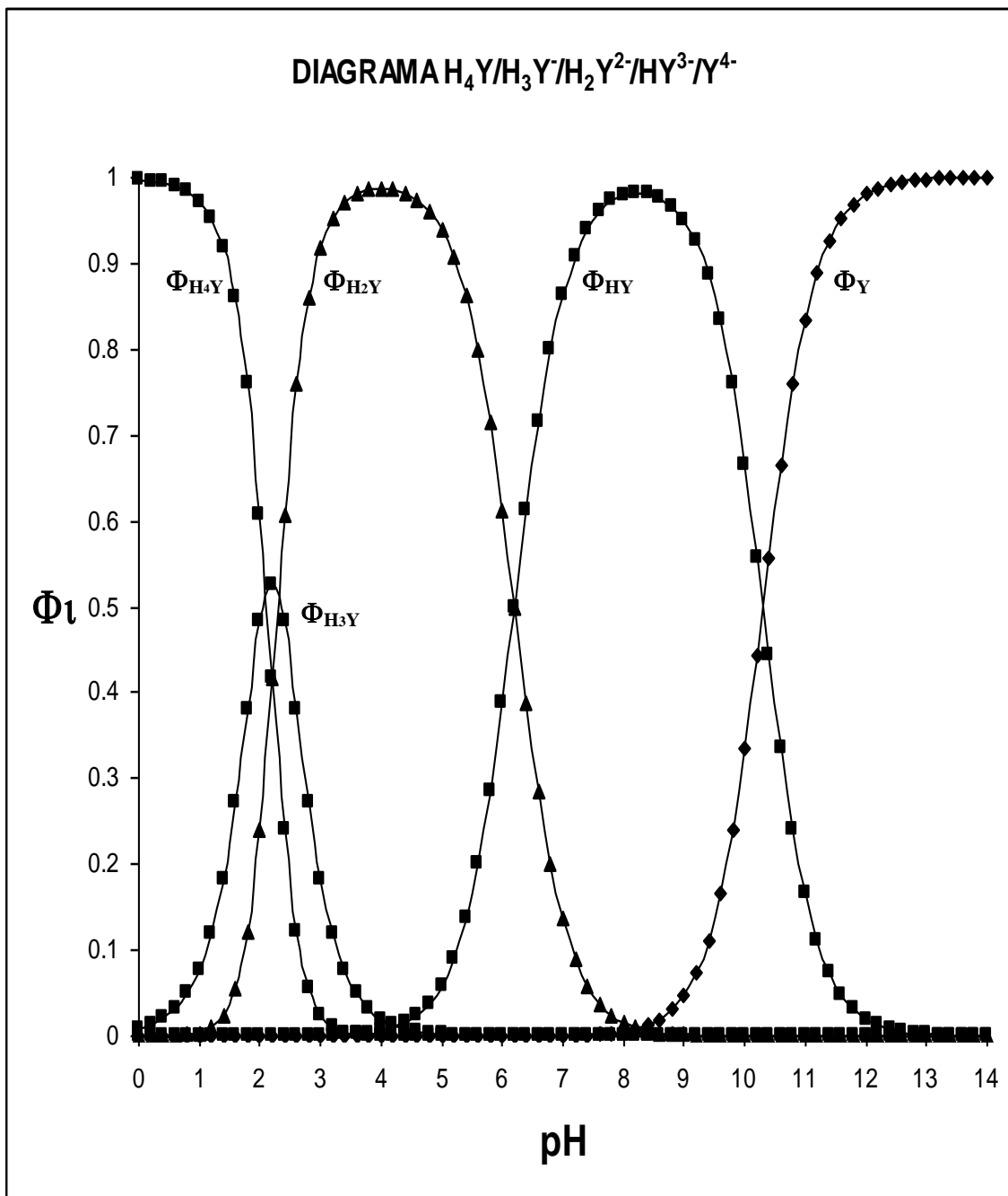
$$\Phi_{HY} = \Phi_Y 10^{10.3-pH}$$

$$\Phi_{H_2Y} = \Phi_Y 10^{16.5-2pH}$$

$$\Phi_{H_3Y} = \Phi_Y 10^{18.8-3pH}$$

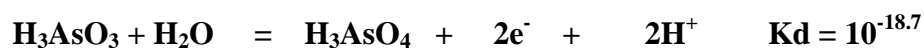
$$\Phi_{H_4Y} = \Phi_Y 10^{20.9-4pH}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.

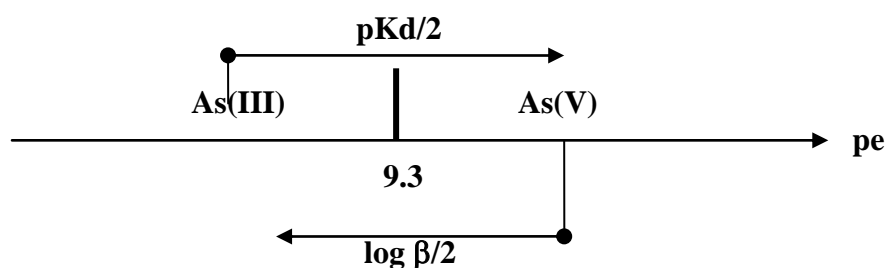


Ejemplo 5) Caso de un par redox : Par del As(III)/As(V) a pH = 0.

A pH = 0, $[H^+] = 1 \text{ mol/L}$, el par redox del arsénico es:



En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKd y $\log \beta$ asociados al par As(III)/(As(V)):

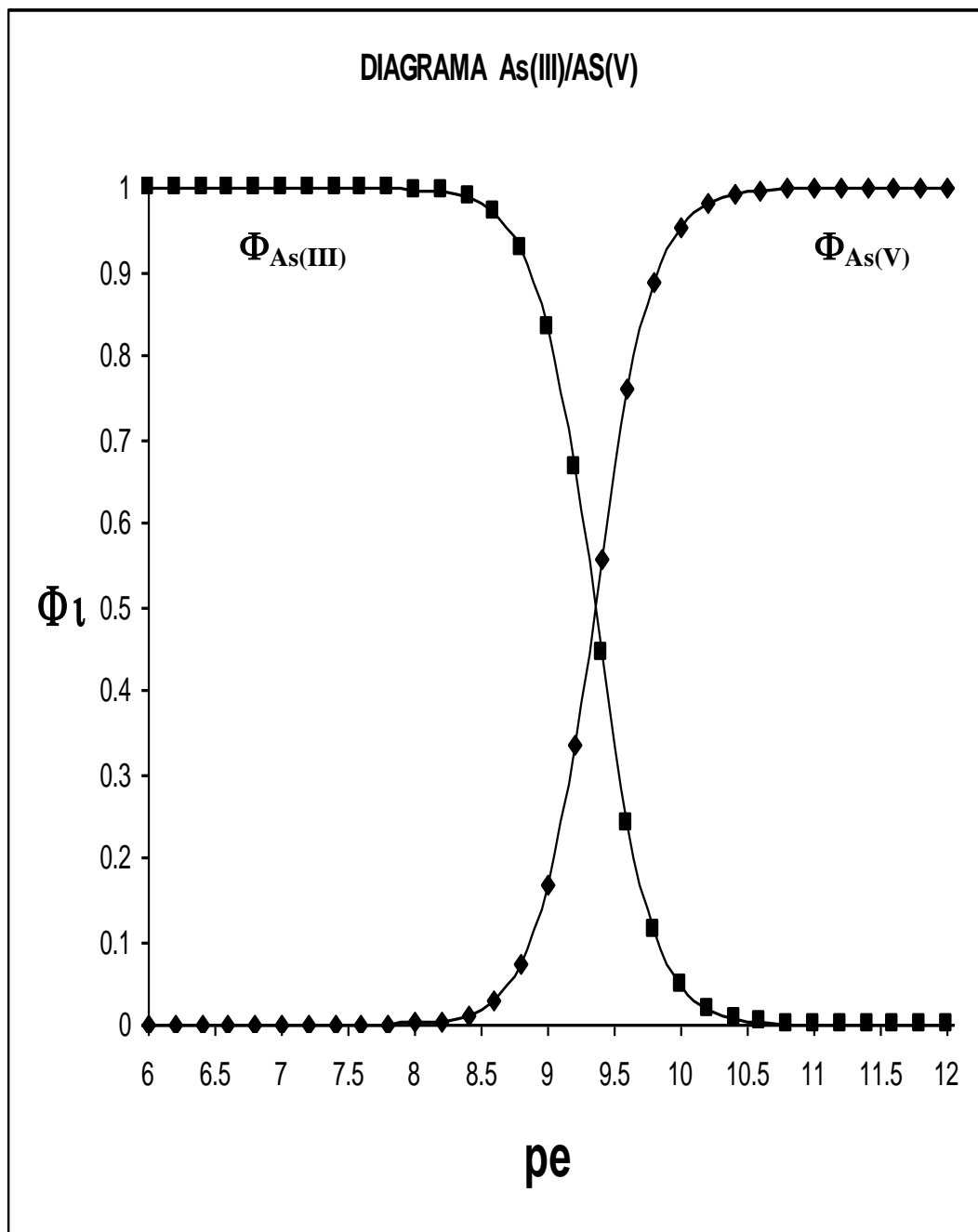


Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pe})$ son las siguientes:

$$\Phi_{\text{As(V)}} = \left[1 + \beta_2 [e^-]^2 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{18.7-2pe} \right]^{-1}$$

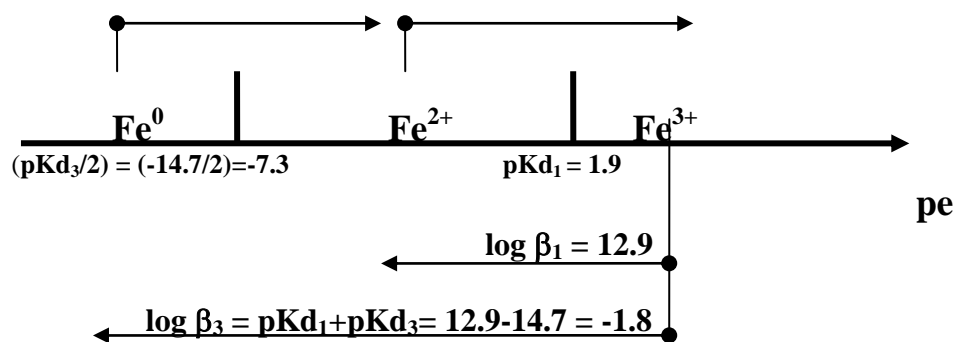
$$\Phi_{\text{As(III)}} = \Phi_{\text{As(V)}} 10^{18.7-2pe}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.



Ejemplo 6) Caso de un polisistema redox: Fe(0)/Fe(II)/Fe(III) y anfolito estable.

En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKd y log β asociados a los pares Fe(0)/Fe(II)/Fe(III):

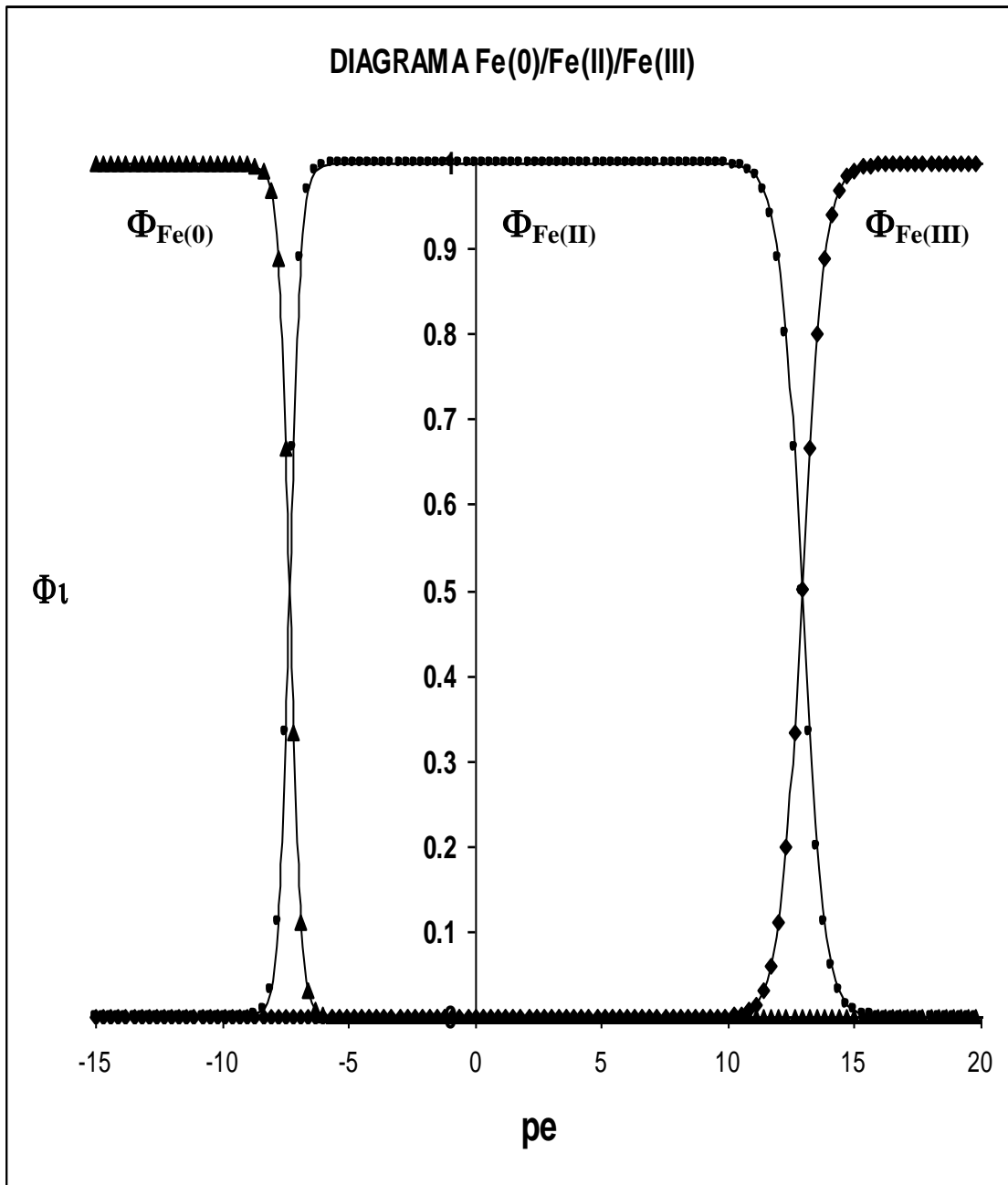


Las ecuaciones de $\Phi_i = f(pe)$ y el diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestran abajo.

$$\Phi_{Fe(III)} = \left[1 + \beta_1 [e^-] + \beta_3 [e^-]^3 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{12.9-pe} + 10^{-1.8-3pe} \right]^{-1}$$

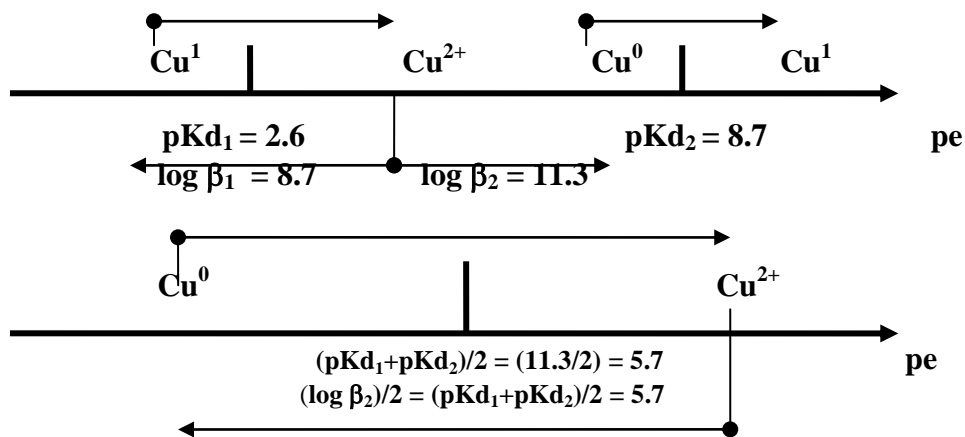
$$\Phi_{Fe(II)} = \Phi_{Fe(III)} 10^{12.9-pe}$$

$$\Phi_{Fe(0)} = \Phi_{Fe(III)} 10^{-1.8-3pe}$$



Ejemplo 7) Caso de un polisistema redox: Cu(0)/Cu(I)/Cu(II) y anfolito inestable.

En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKd y log β asociados a los pares del cobre donde se pone de manifiesto el carácter de anfolito inestable del Cu(I):

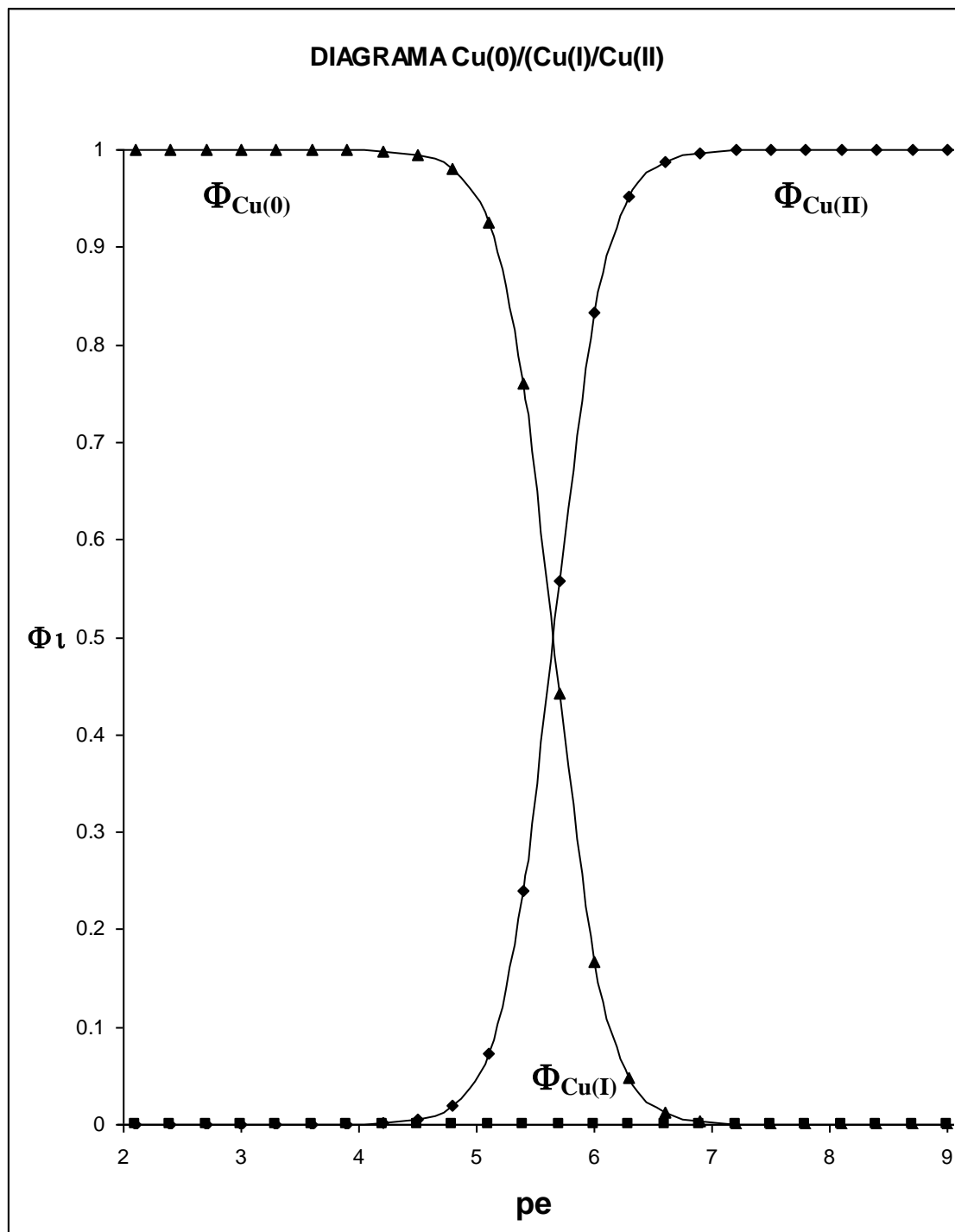


Las ecuaciones de $\Phi_i = f(pe)$ y el diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestran abajo.

$$\Phi_{Cu(II)} = \left[1 + \beta_1 [e^-] + \beta_2 [e^-]^2 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{2.6-pe} + 10^{11.3-2pe} \right]^{-1}$$

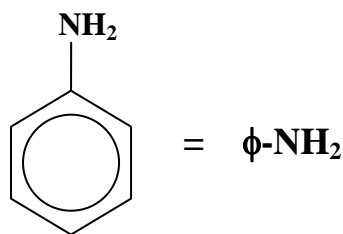
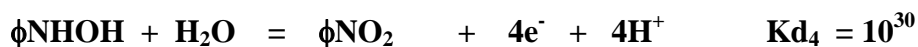
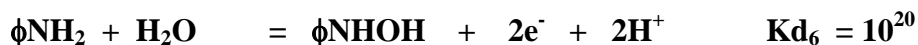
$$\Phi_{Cu(I)} = \Phi_{Cu(II)} 10^{2.6-pe}$$

$$\Phi_{Cu(0)} = \Phi_{Cu(II)} 10^{11.3-2pe}$$

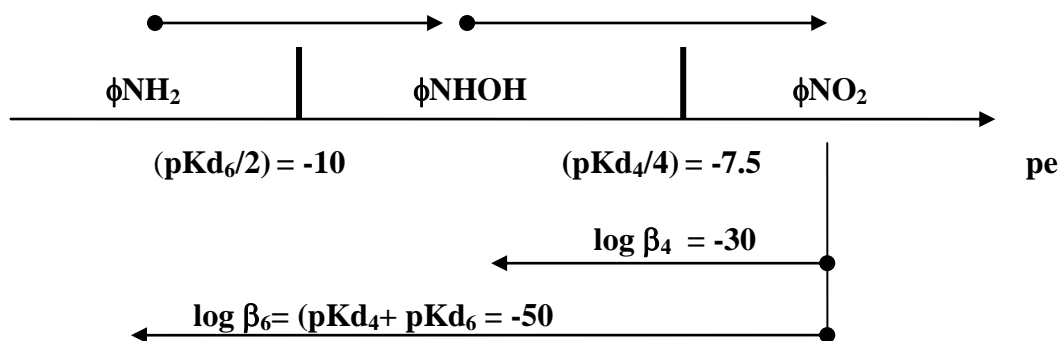


Ejemplo 8) Caso de un polisistema redox:
anilina/hidroxilamina/nitrobenceno

A pH = 0, [H⁺] = 1 mol/L, los pares redox de la anilina son:



En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKd y log β asociados a los pares de la anilina:



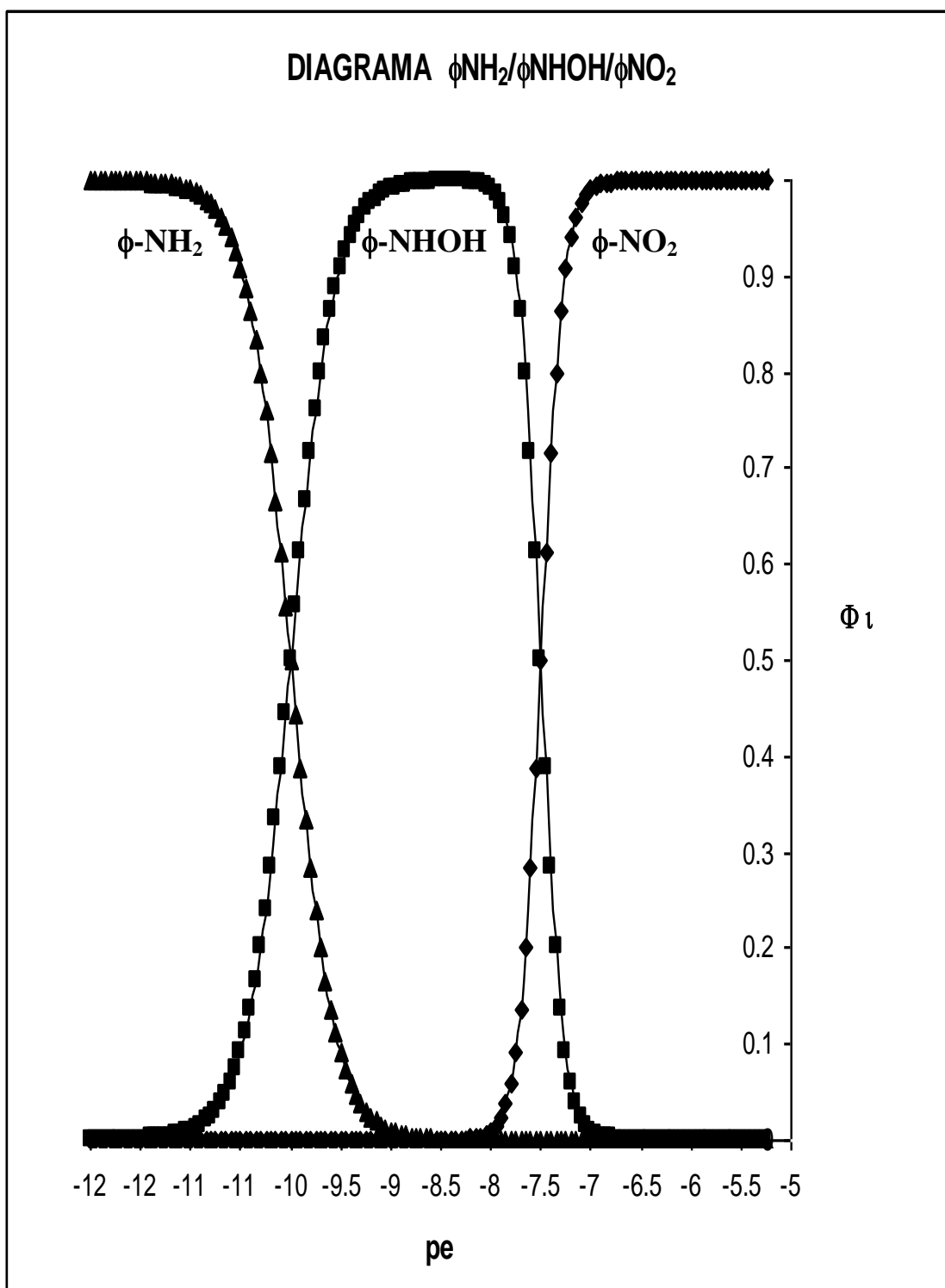
Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pe})$ son las siguientes:

$$\Phi_{\phi\text{-NO}_2} = \left[1 + \beta_4 [e^-]^4 + \beta_6 [e^-]^6 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{-30-4pe} + 10^{-50-6pe} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{\phi\text{-NHOH}} = \Phi_{\phi\text{-NO}_2} 10^{-30-4pe}$$

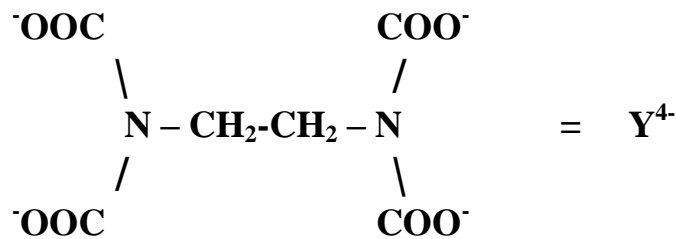
$$\Phi_{\phi\text{-NH}_2} = \Phi_{\phi\text{-NO}_2} 10^{-50-6pe}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.

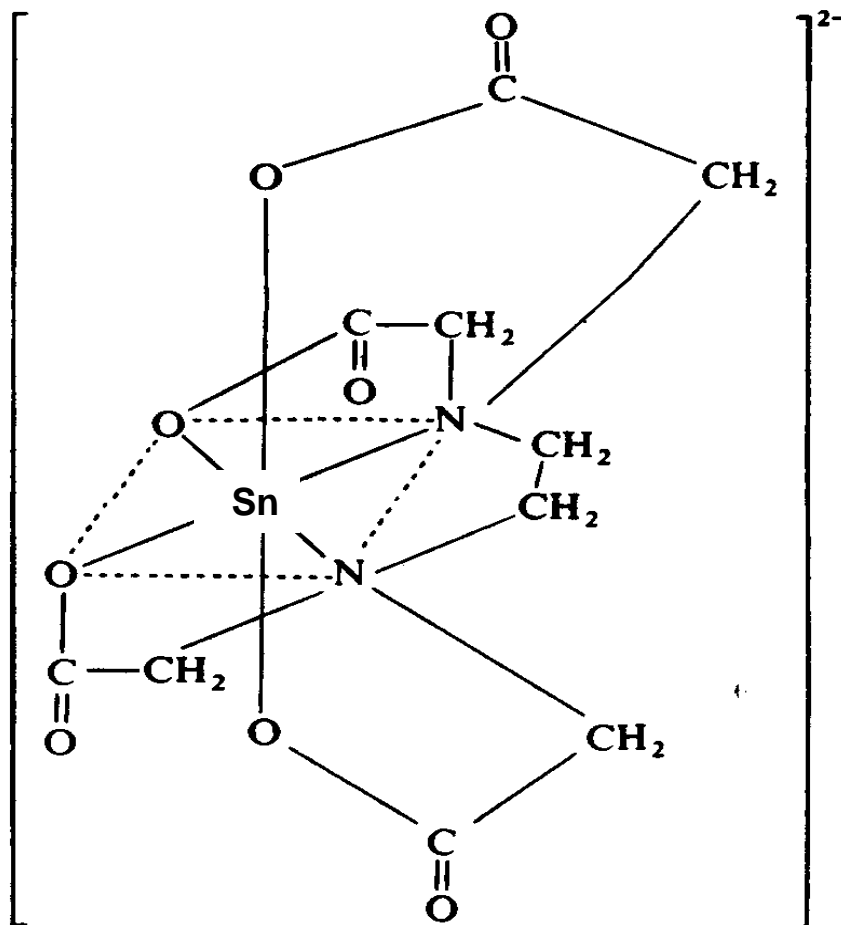


Ejemplo 9) Caso de un complejo metal-quelato: SnY^{4-} .

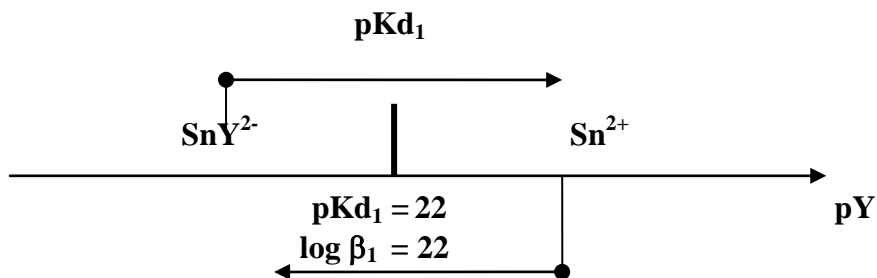
El ácido etilen-diamino-tetra-acético en su forma desprotonada, Y^{4-} , forma un complejo muy estable con los cationes metálicos de estequiometría 1:1 por su estructura tetracoordinante. En el caso del Sn(II):



La estructura del complejo revela la naturaleza de la estequiometría 1:1:



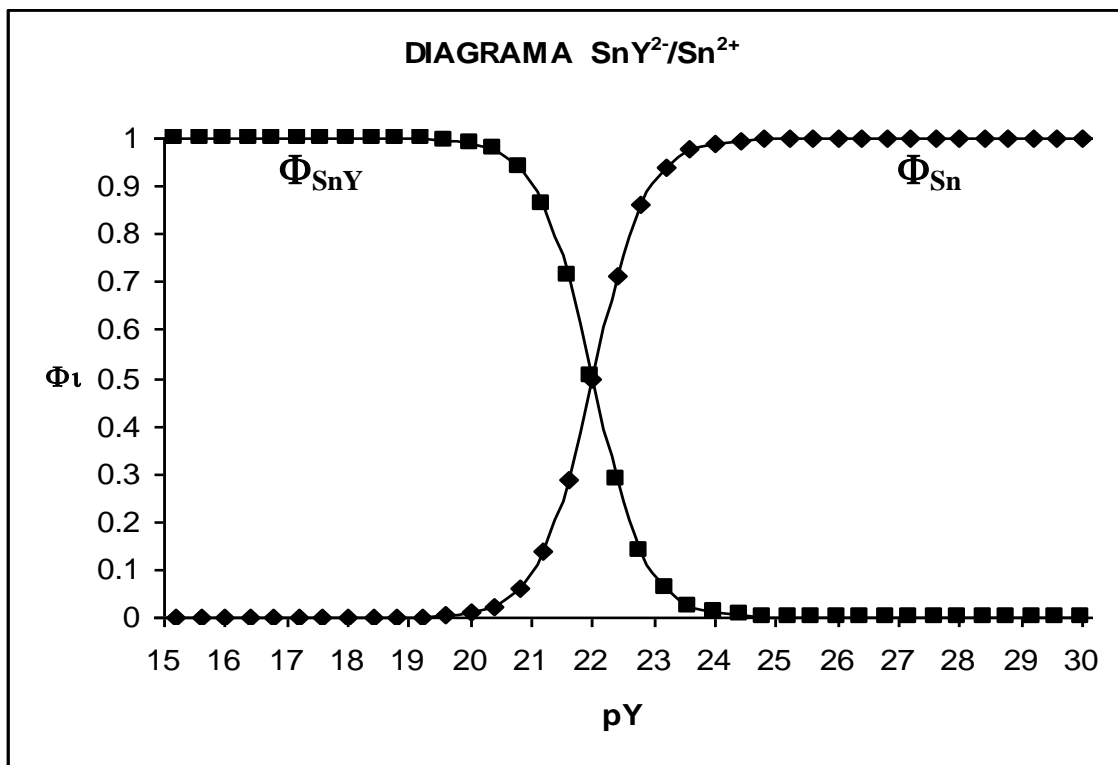
En el siguiente DUZP se muestran los valores de pKd_1 y $\log \beta$ asociados al complejo SnY^{2-} .



Las ecuaciones de $\Phi_i = f(pY)$ y el diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestran abajo.

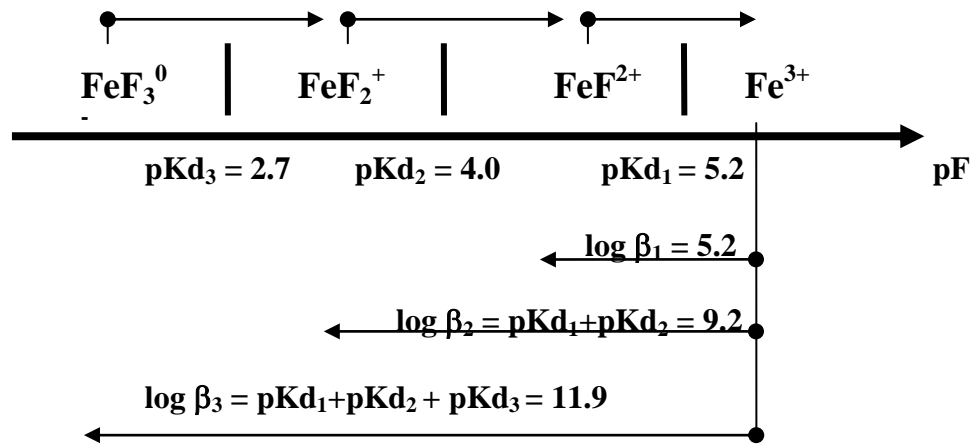
$$\Phi_{Sn} = [1 + \beta_1 [Y^{4-}]^4]^{-1} = [1 + 10^{22-4pY}]^{-1}$$

$$\Phi_{SnY} = \Phi_{Sn} 10^{22-4pY}$$



Ejemplo 10) Caso de un polisistema donador/receptor: Complejos de Fe^{3+} con fluoruros, FeF_i^{3-i} .

En el siguiente DUZP se muestran los valores de $\text{pKd}_{(j-i)}$ y $\log \beta_i$ asociados a los complejos del hierro con fluoruros:



Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pH})$ son las siguientes:

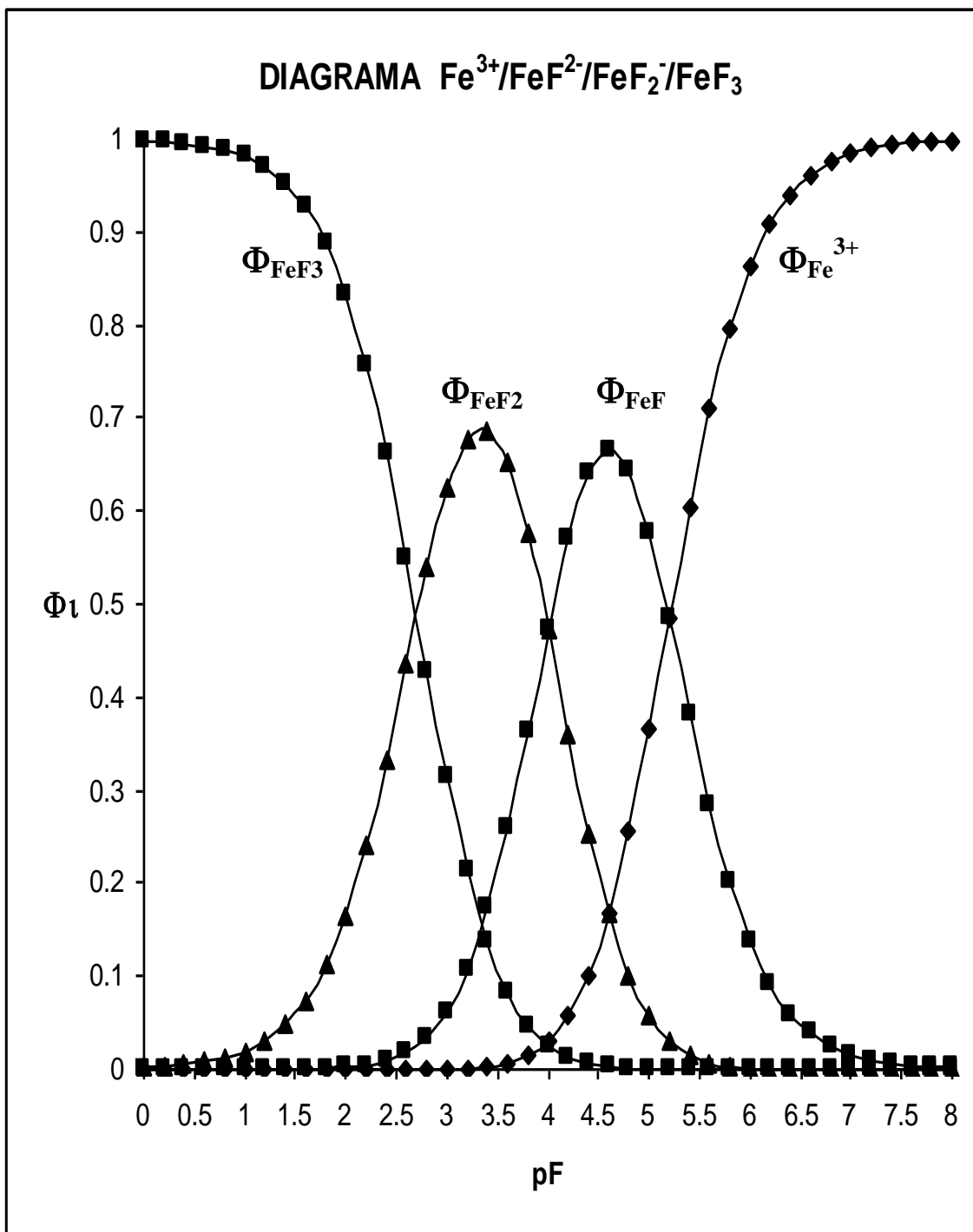
$$\Phi_{\text{Fe}} = \left[1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{5.2 - \text{pF}} + 10^{9.2 - 2\text{pF}} + 10^{11.9 - 3\text{pF}} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{\text{FeF}} = \Phi_{\text{Fe}} 10^{5.2 - \text{pF}}$$

$$\Phi_{\text{FeF}_2} = \Phi_{\text{Fe}} 10^{9.2 - 2\text{pF}}$$

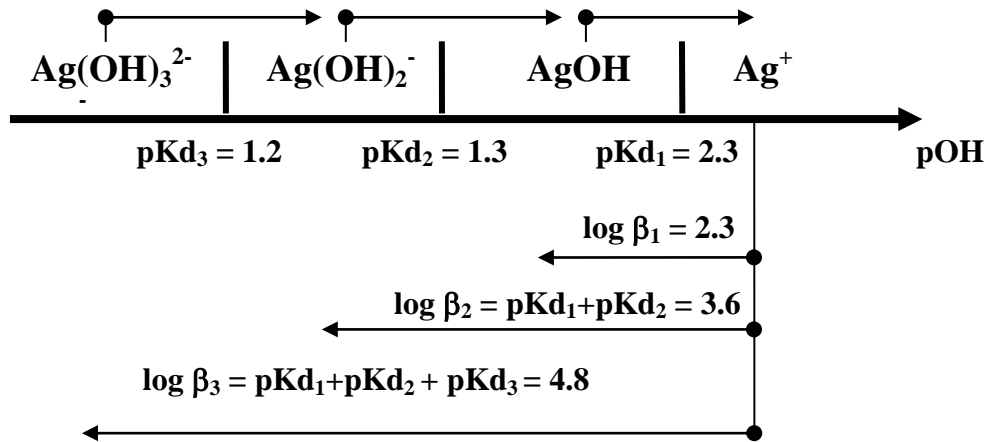
$$\Phi_{\text{FeF}_3} = \Phi_{\text{Fe}} 10^{11.9 - 3\text{pF}}$$

El diagrama obtenido con una hoja de cálculo se muestra abajo.



Ejemplo 11) Caso de un polisistema donador/receptor con cambio de variable: Complejos solubles de Ag(I) con iones OH^- , $\text{Ag}(\text{OH})_i^{1-i}$, en función de H^+ :

En el siguiente DUZP se muestran los valores de $\text{pKd}_{(j-i)}$ y $\log \beta_i$ asociados a los complejos hidróxido solubles de la plata en una escala de pOH :



Las ecuaciones de $\Phi_i = f(\text{pH})$ son las siguientes:

$$\Phi_{\text{Ag}} = \left[1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 \right]^{-1} = \left[1 + 10^{2.3 - \text{pOH}} + 10^{3.6 - 2\text{pOH}} + 10^{4.8 - 3\text{pOH}} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{\text{AgOH}} = \Phi_{\text{Ag}} 10^{2.3 - \text{pOH}}$$

$$\Phi_{\text{Ag}(\text{OH})_2} = \Phi_{\text{Ag}} 10^{3.6 - 2\text{pOH}}$$

$$\Phi_{\text{Ag}(\text{OH})_3} = \Phi_{\text{Ag}} 10^{4.8 - 3\text{pOH}}$$

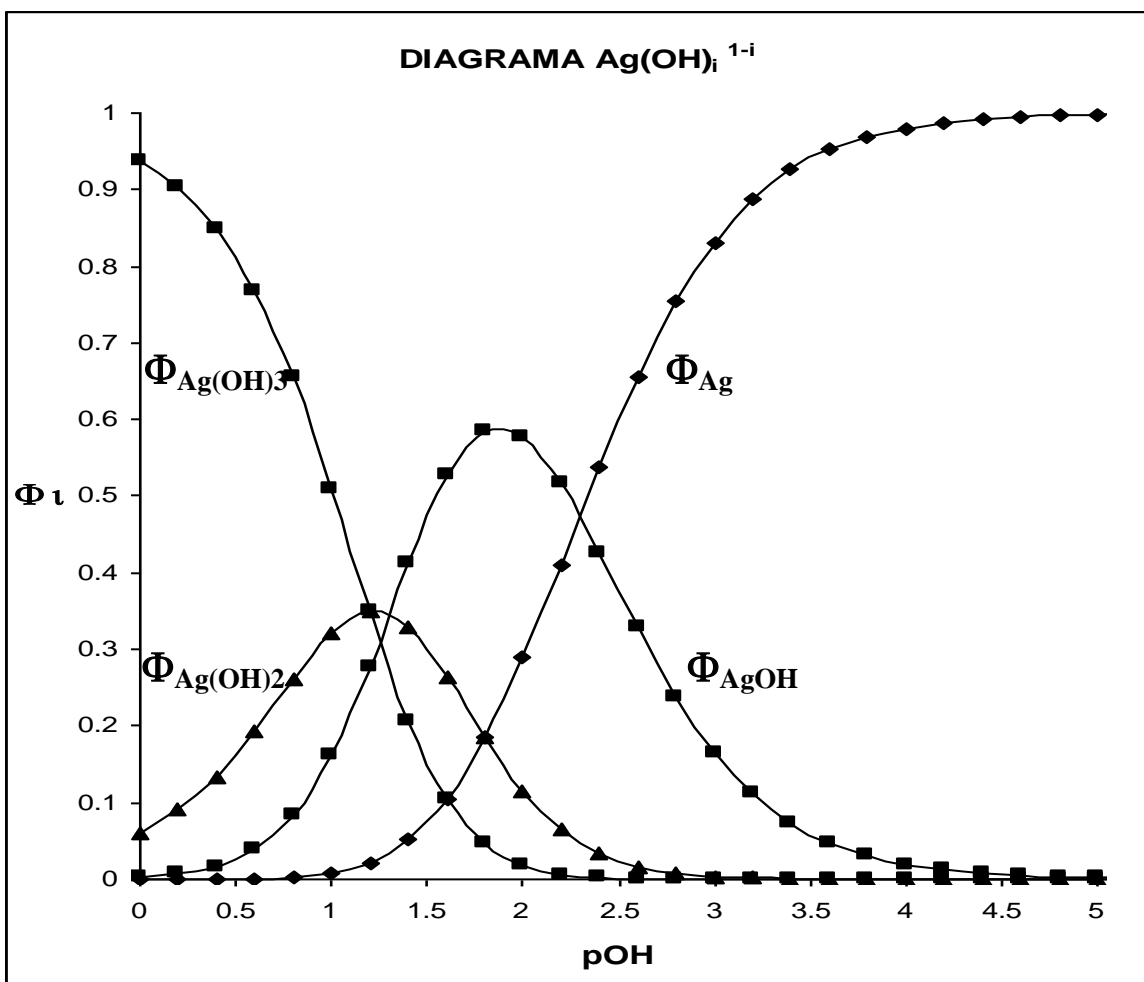
El diagrama obtenido en **función del pOH** con una hoja de cálculo se muestra abajo.

Ya que la partícula complejante OH^- esta relacionada con el H^+ , la función Φ_i puede expresarse directamente en función del pH :

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

$$\Phi_{\text{Ag}} = \left[1 + \sum_{i=1}^3 \frac{K_w^i}{[\text{H}^+]^i} \right]^{-1} = \left[1 + 10^{i(\text{pH} - \text{p}K_w)} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{\text{Ag}(\text{OH})_i^{1-i}} = \Phi_{\text{Ag}} 10^{i(\text{pH} - \text{p}K_w)}$$



Las ecuaciones de $\Phi_{Ag(OH)_i}$ en función del pH quedan de la siguiente manera:

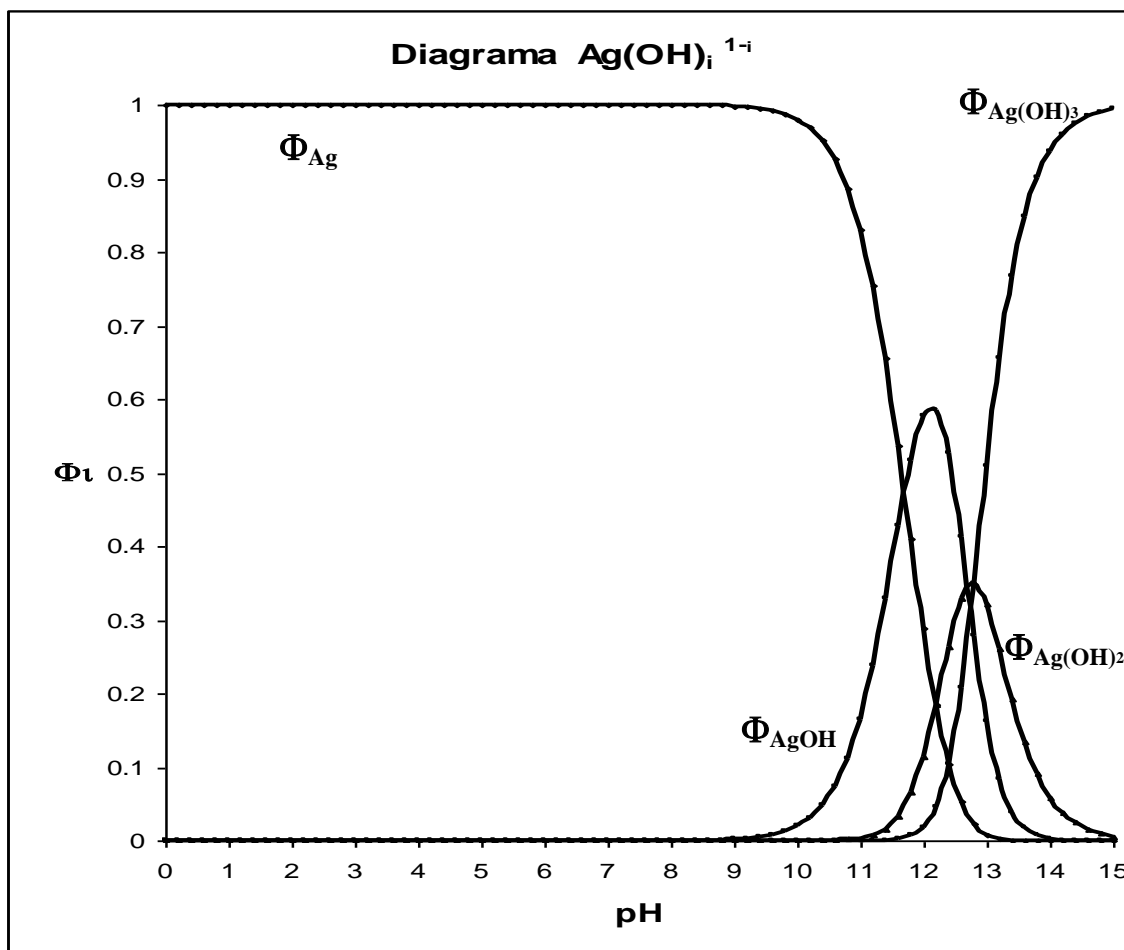
$$\Phi_{Ag} = \left[1 + \beta_1 \frac{K_W}{[H^+]} + \beta_2 \frac{K_W^2}{[H^+]^2} + \beta_3 \frac{K_W^3}{[H^+]^3} \right]^{-1} = \left[1 + 10^{-11.7+pH} + 10^{-24.4+2pH} + 10^{-37.2+3pH} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{AgOH} = \Phi_{Ag} 10^{-11.7+pH}$$

$$\Phi_{Ag(OH)_2} = \Phi_{Ag} 10^{-24.4+2pH}$$

$$\Phi_{Ag(OH)_3} = \Phi_{Ag} 10^{-37.2+3pH}$$

El diagrama obtenido en *función del pH* con una hoja de cálculo se muestra abajo.



8/ Diagramas logarítmicos acoplados con diagramas de abundancia relativa de especies: $\log \Phi_i = pL = f(\Phi_i).$

Existe una relación inmediata entre los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas y los diagramas de abundancia relativa de especies.

Para una reacción de disociación sucesiva del tipo donador/receptor + partícula: $ML_j = ML_i + (j-i)L$, para $L = H^+, e^-, X, \dots$, etc., la relación entre $\log(i) = f(pL)$ y $\Phi_i = f(pL)$ es la siguiente:

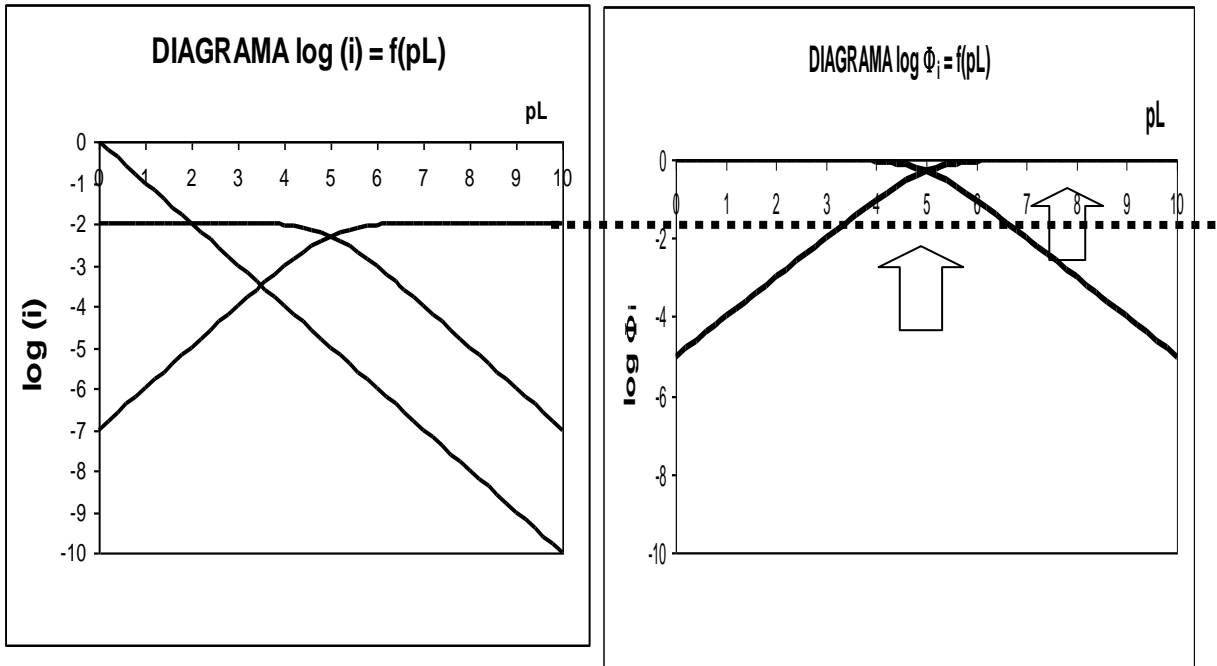
$$\begin{aligned} \log[ML_j] &= \log Co - \log \left[1 + \frac{Kd_{(j-i)}}{[L]^{(j-i)}} \right] = \log Co - \log \alpha_{ML_j(L)} \\ \log[ML_j] - \log Co &= -\log \alpha_{ML_j(L)} \\ \log \frac{[ML_j]}{Co} &= -\log \alpha_{ML_j(L)} \\ \log \frac{[ML_j]}{Co} &= \log \frac{1}{\alpha_{ML_j(L)}} = \log (\alpha_{ML_j(L)})^{-1} \\ \frac{[ML_j]}{Co} &= (\alpha_{ML_j(L)})^{-1} = \Phi_{ML_j} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log[ML_i] &= \log Co - \log \left[1 + \frac{[L]^{(j-i)}}{Kd_{(j-i)}} \right] = \log Co - \log \alpha_{ML_i(L)} \\ \log[ML_i] - \log Co &= \log \left[1 + \frac{[L]^{(j-i)}}{Kd_{(j-i)}} \right] = -\log \alpha_{ML_i(L)} \\ \log \frac{[ML_i]}{Co} &= -\log \alpha_{ML_i(L)} \\ \log \frac{[ML_i]}{Co} &= \log \frac{1}{\alpha_{ML_i(L)}} = \log (\alpha_{ML_i(L)})^{-1} \\ \frac{[ML_i]}{Co} &= (\alpha_{ML_i(L)})^{-1} = \Phi_{ML_i} \end{aligned}$$

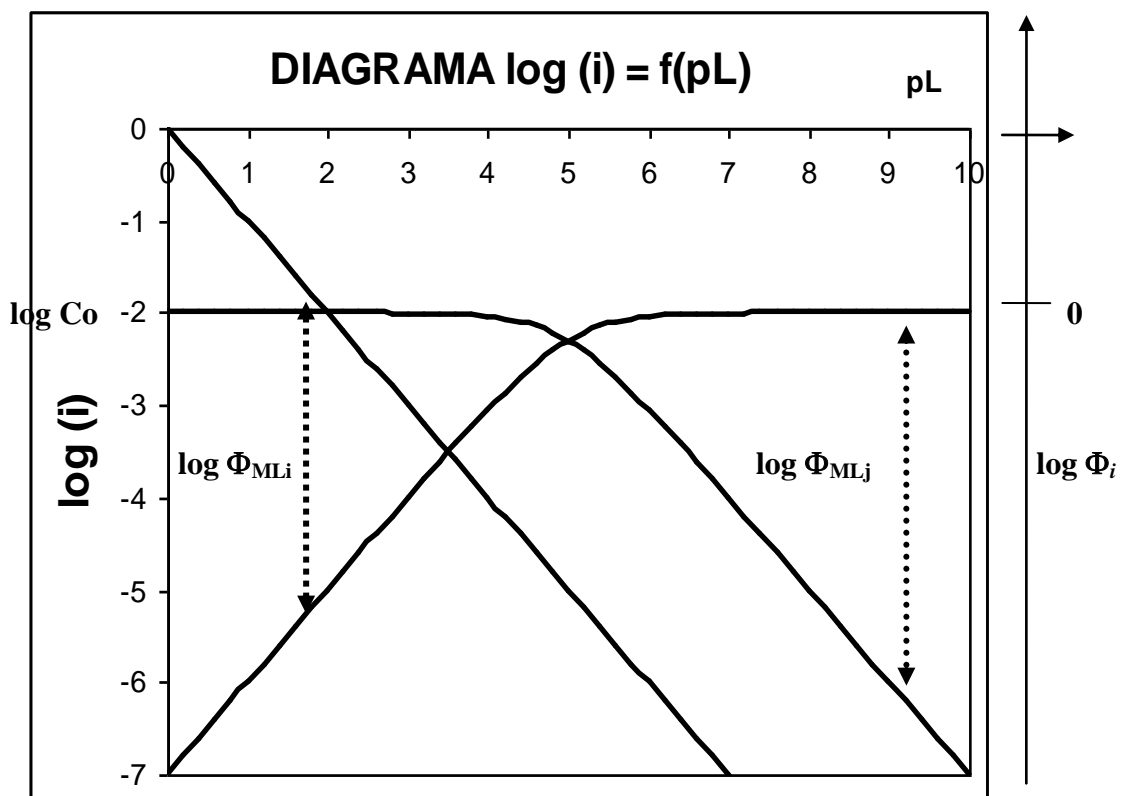
La diferencia: $\log(i) - \log Co$ lleva automáticamente al nuevo diagrama logarítmico:

$$\log(i) - \log Co = \log \Phi_i = f(pL).$$

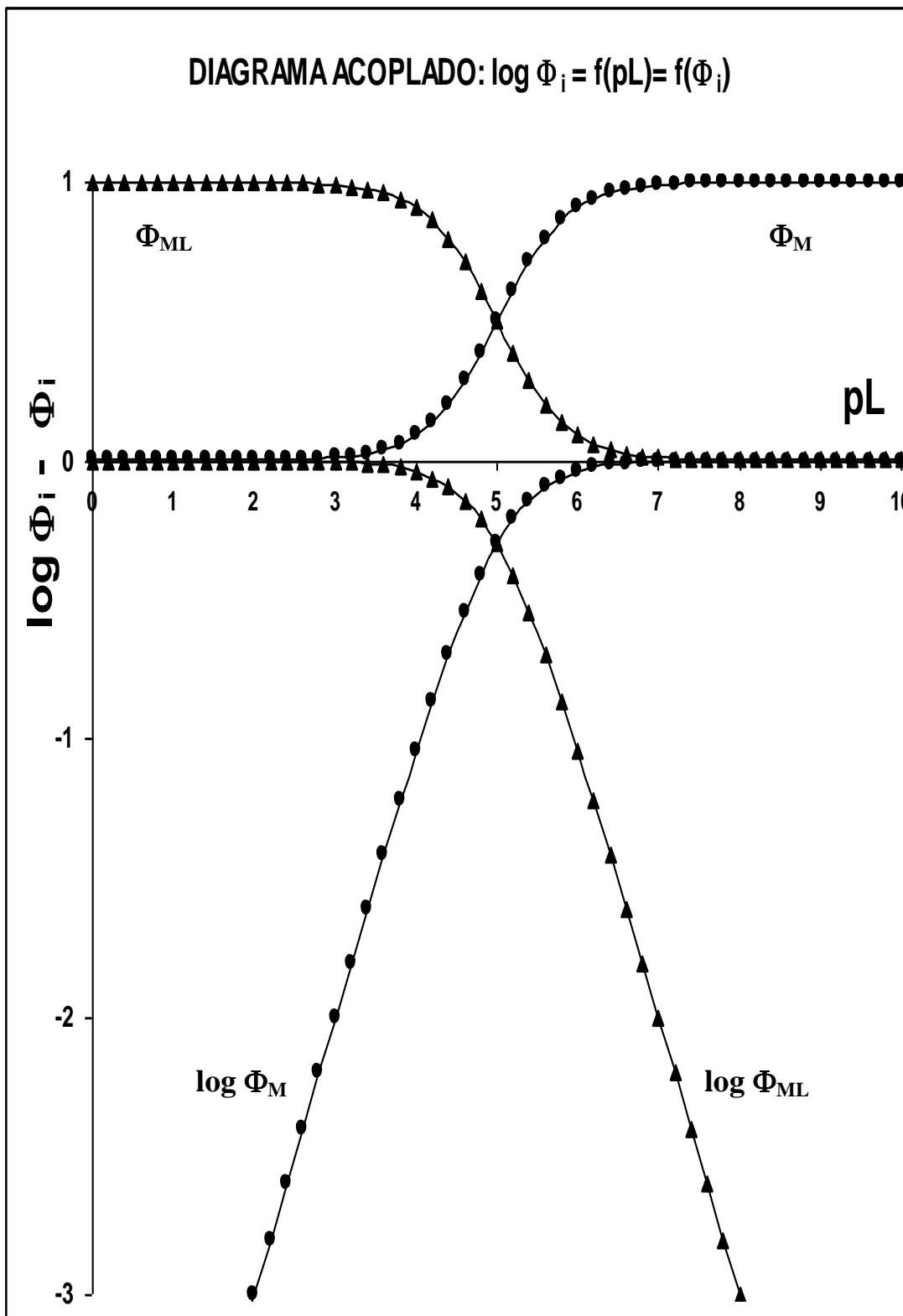
Para obtener gráficamente este diagrama basta con desplazar la línea de $\log C_o$ hasta el eje de las abscisas de pL como se muestra en las figuras siguientes:

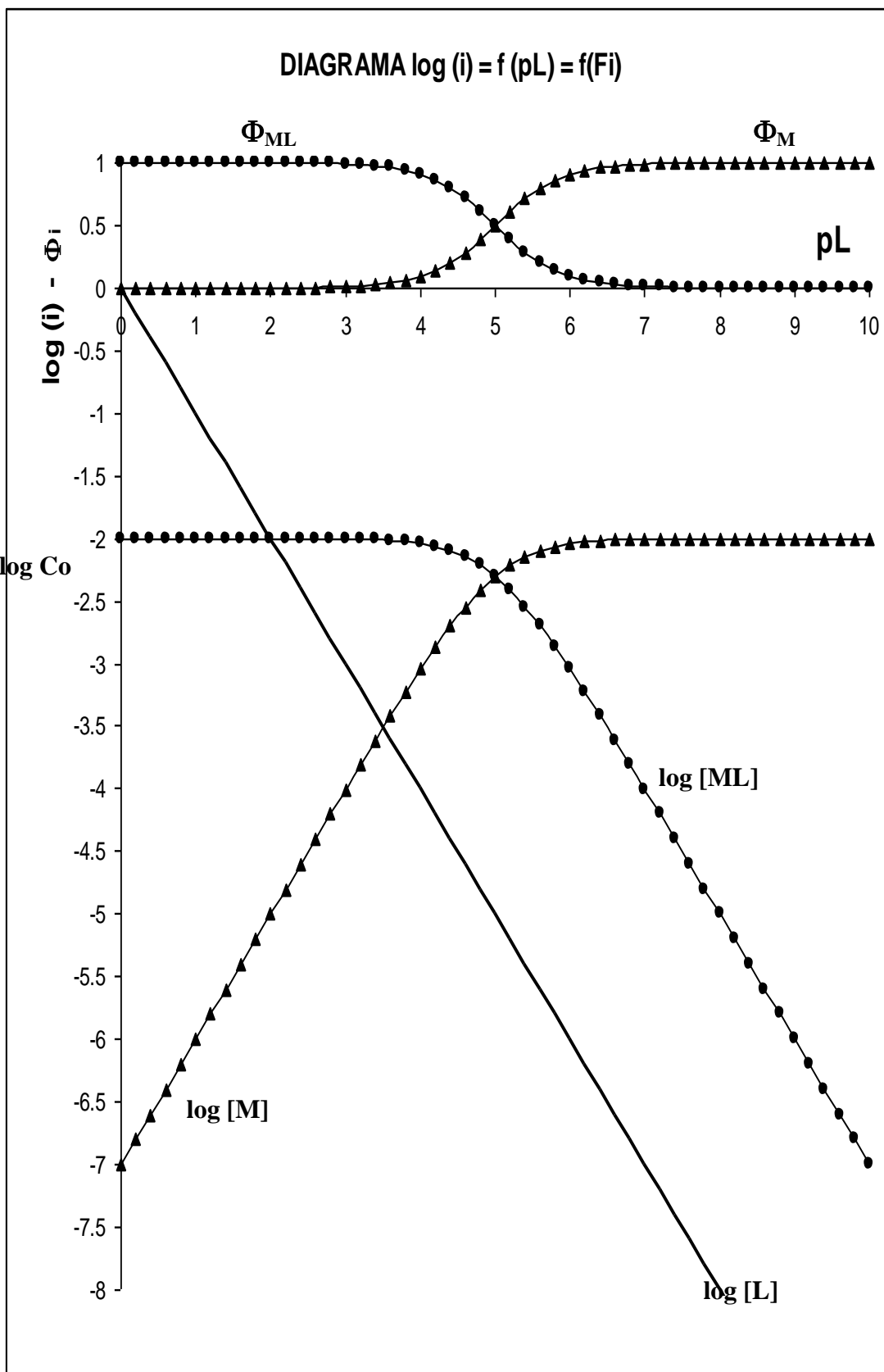


Más aun, no es necesario trazar un nuevo diagrama para obtener los valores de $\log \Phi_i = f(pL)$, basta con medir la distancia que hay entre $\log(i)$ y $\log C_o$ como se muestra a continuación:



Se presentan, a modo de ejemplo, los diagramas acoplados para el caso simple: ML/M+L.

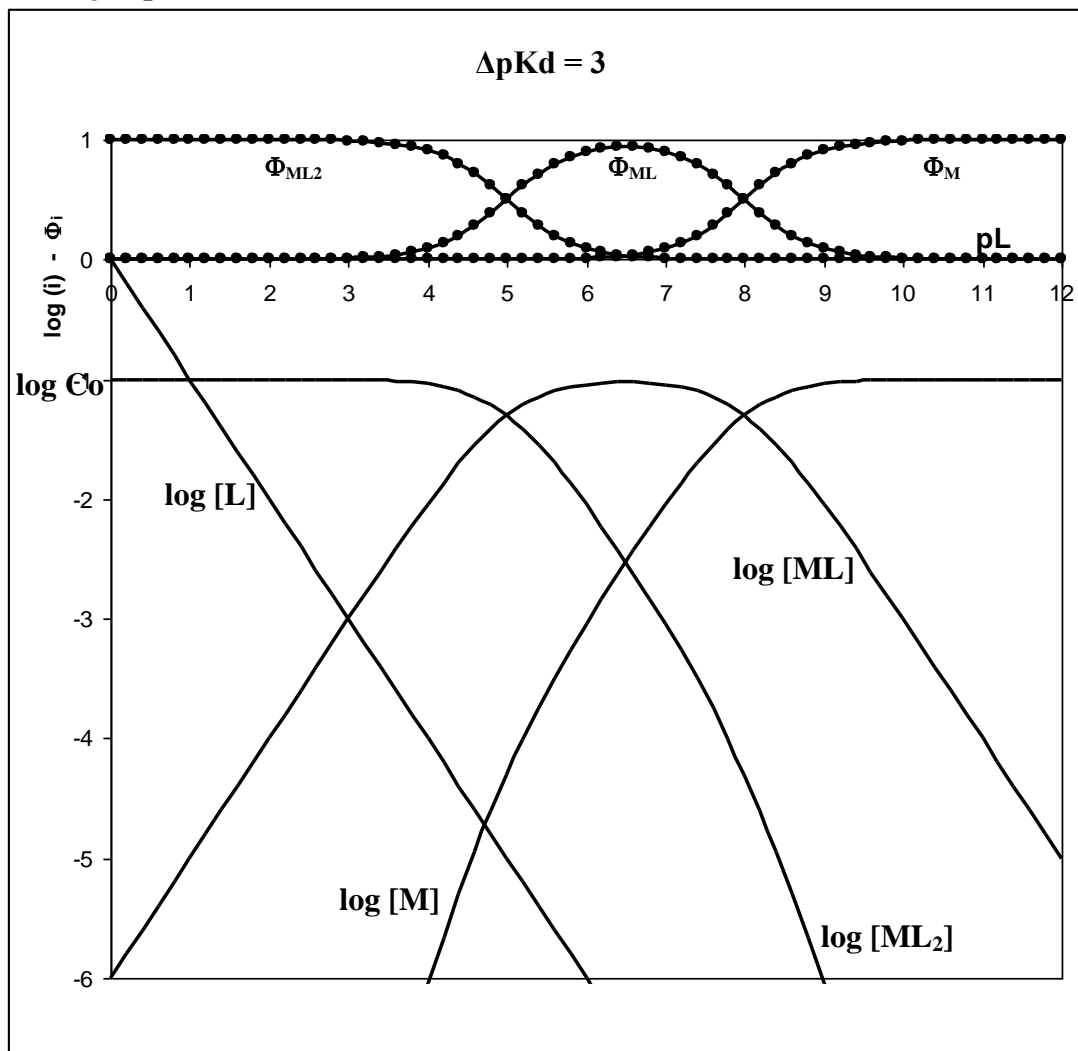




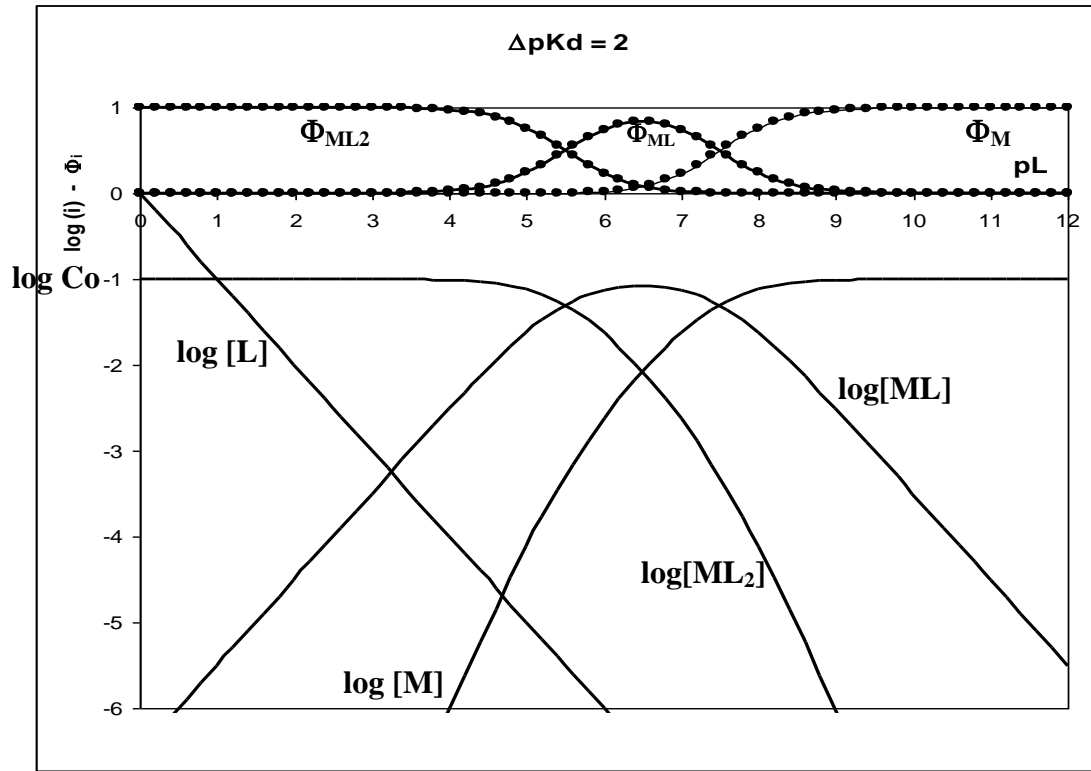
Se presentan, a modo de ejemplo, los diagramas acoplados para un polisistema binodador: $ML_2/ML/L$ de concentración analítica total $C_0 = 0.1M$ para los siguientes casos de estabilidad relativa de sendo anfótero:

	ML_2/ML	ML/M		
	pKd_2	pKd_1	$\Delta pK = (pKd_2 - pKd_1)$	$\log \beta_2 = (pKd_2 + pKd_1)$
<i>ejemplo</i>				
1	5.0	8.0	3	13
2	5.5	7.5	2	13
3	6.0	7.0	1	13
4	6.5	6.5	0	13
5	7.0	6.0	-1	13
6	7.5	5.5	-2	13
7	8.0	5.0	-3	13

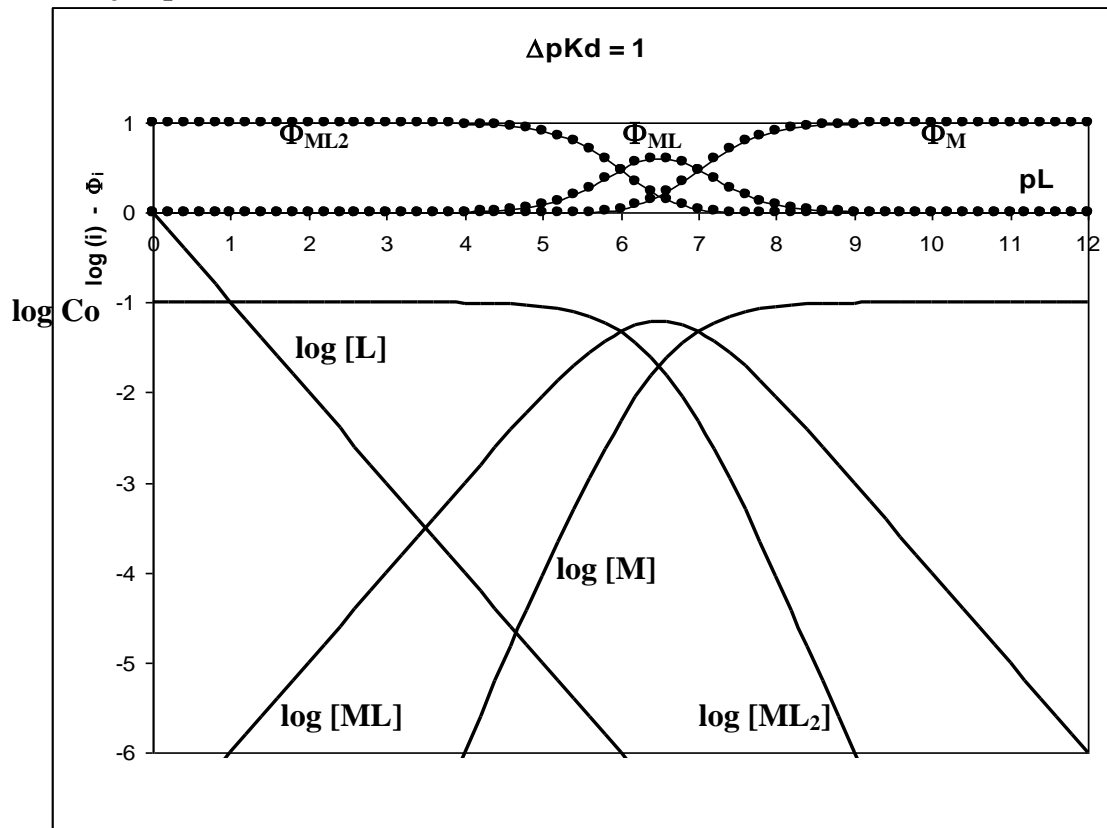
Ejemplo 1:



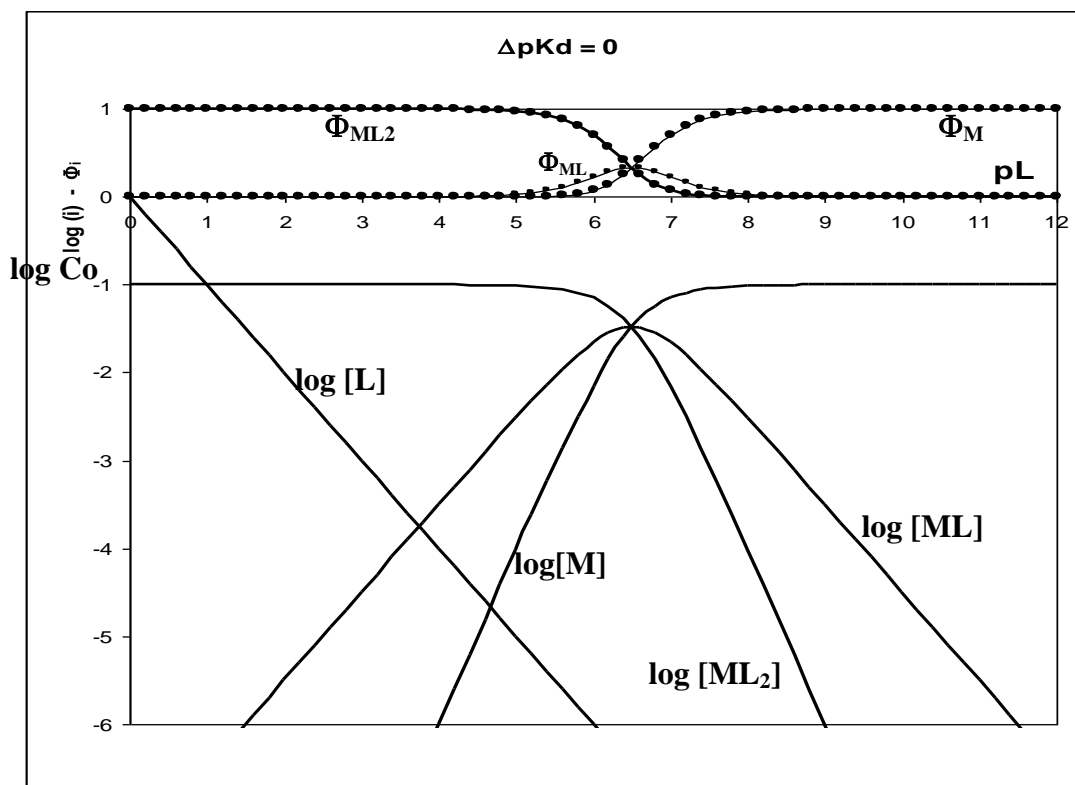
Ejemplo 2.



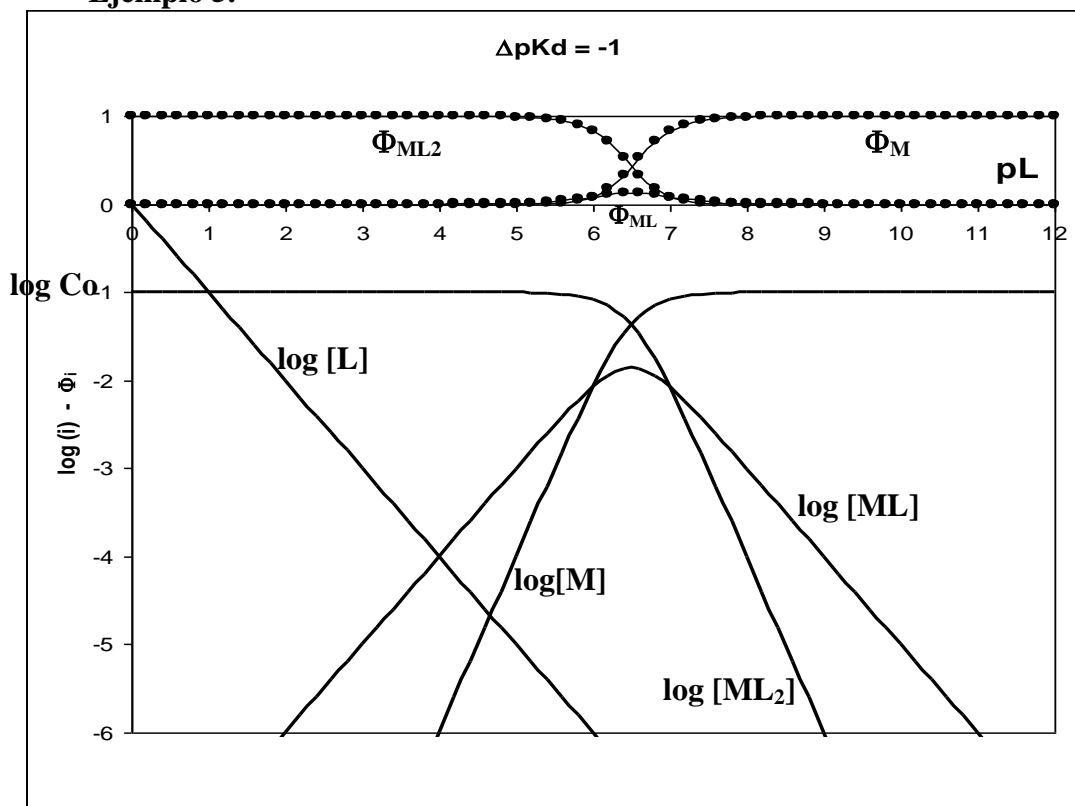
Ejemplo 3.



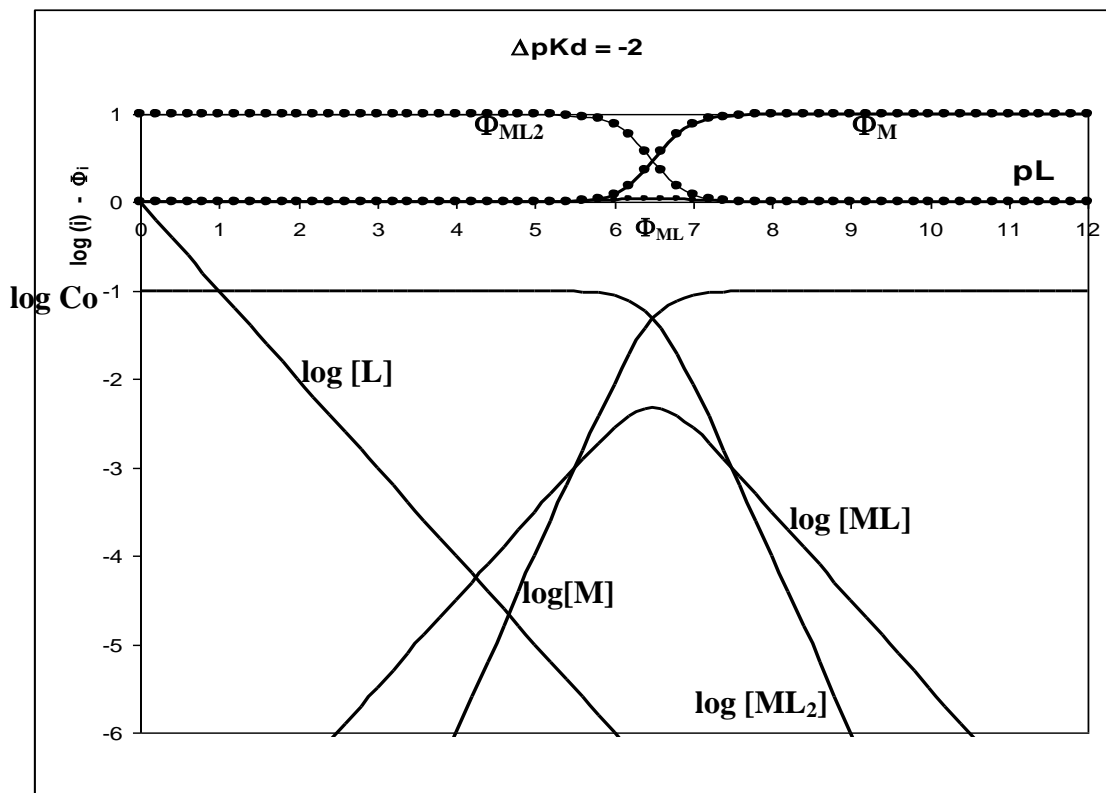
Ejemplo 4.



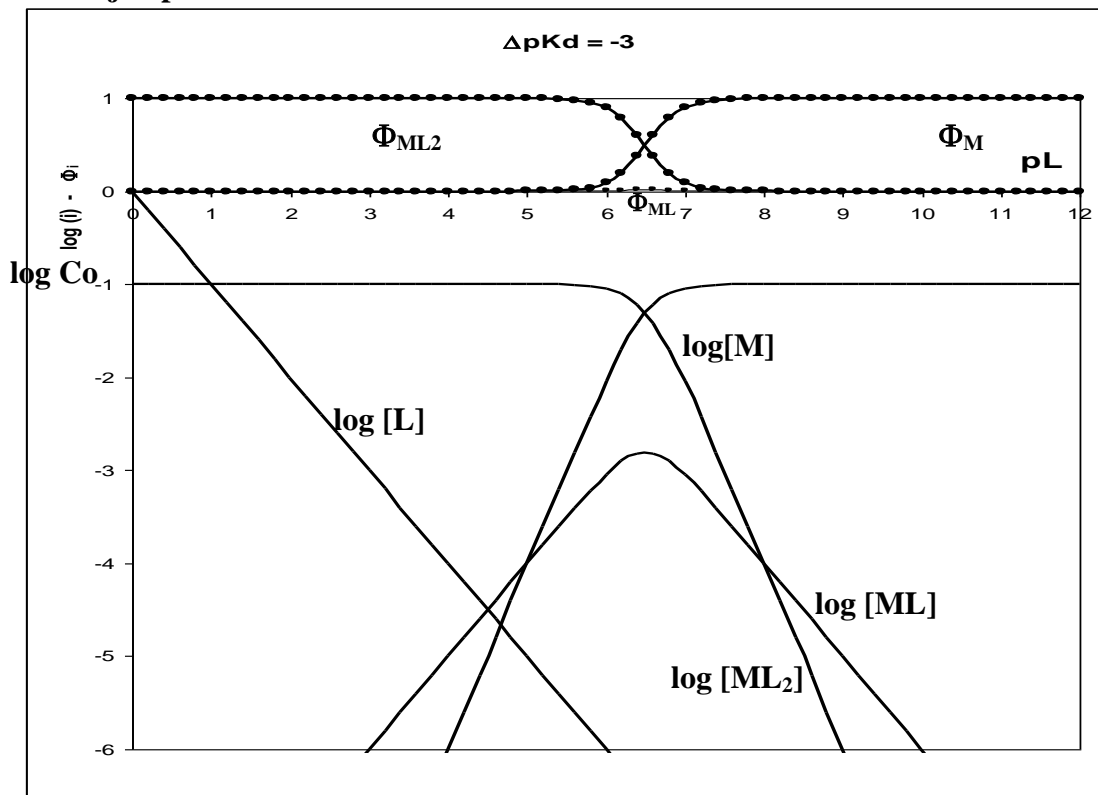
Ejemplo 5.



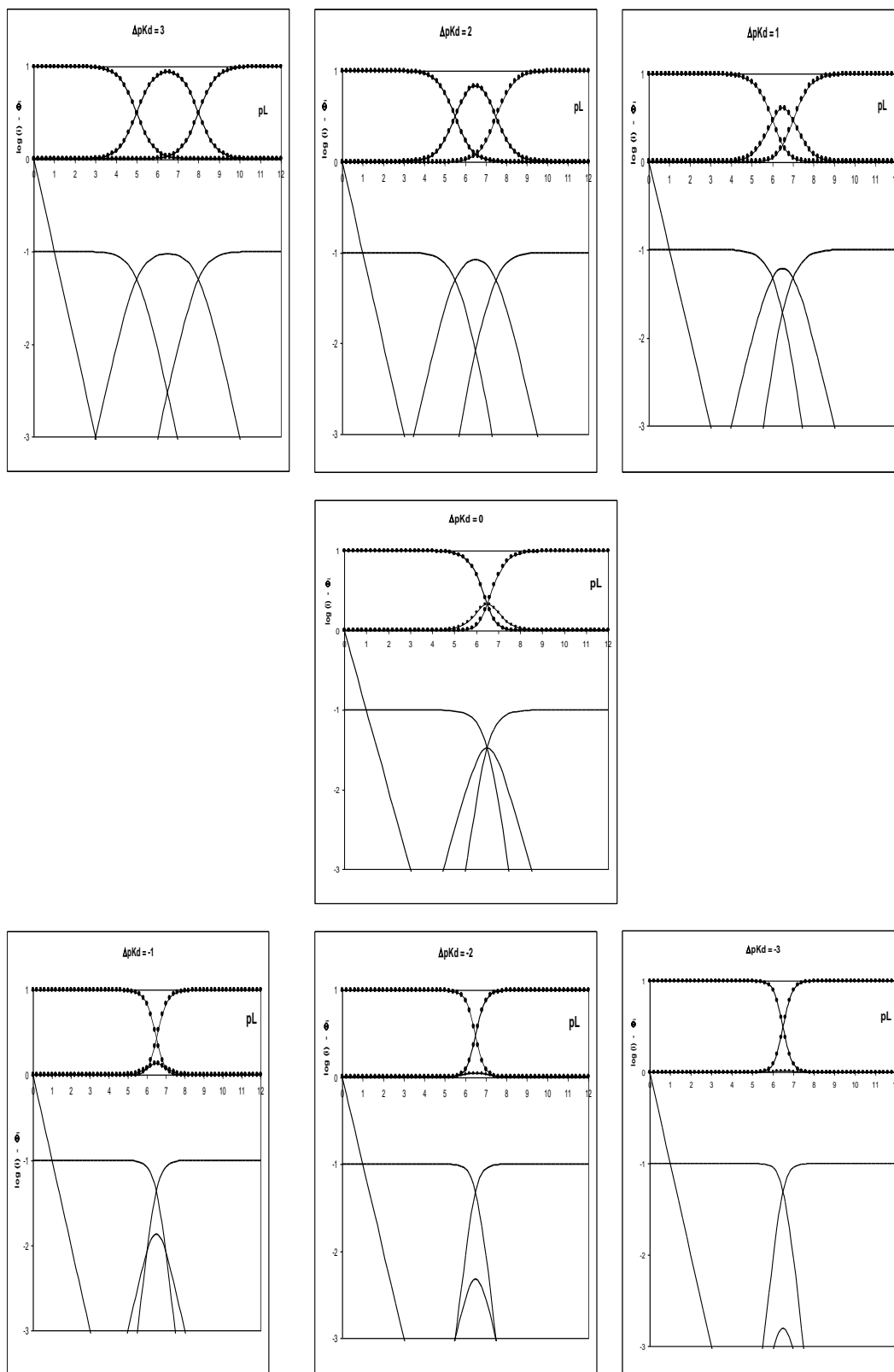
Ejemplo 6.



Ejemplo 7.

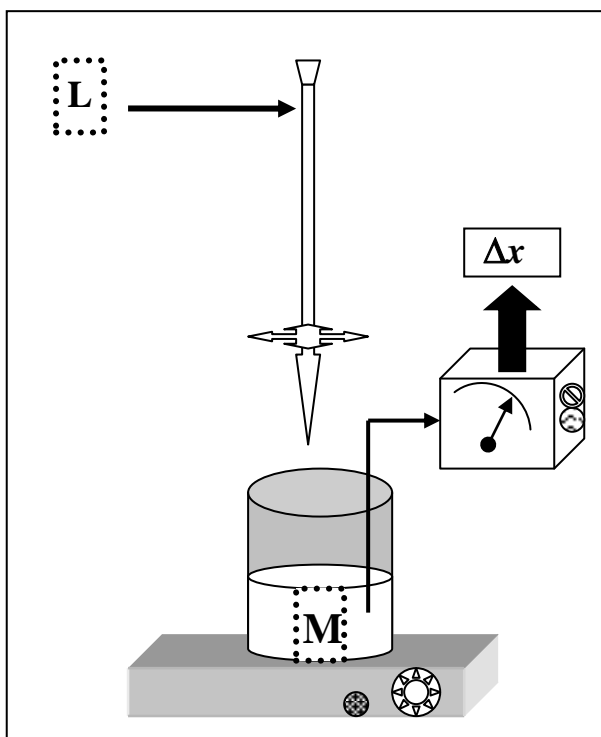


Finalmente se muestran los diagramas en conjunto:



9/ Diagramas logarítmicos acoplados con curvas de monitoreo en operaciones analíticas: $\log [i] = pL = f(f)$.

Las reacciones en solución pueden emplearse con fines analíticos: operaciones de medición, monitoreo y caracterización. Una forma de operar es llevando a cabo una reacción química por adiciones sucesivas de un reactivo a otro, en constante agitación y medir el cambio entre adiciones de algún parámetro de la disolución, Δx , por ejemplo la concentración de una especie o varias especies, la temperatura, la absorción o emisión de luz, la conductividad eléctrica, la densidad, etc. La figura siguiente ilustra la operación descrita:



Las graficas $\Delta x = f(\text{fracción o cantidad agregada})$ se obtienen comúnmente con dos fines analíticos concretos:

a) *Curvas de monitoreo* para *caracterizar* la reactividad de un analito (determinación de la K_{eq} , de la estequiometría, de la velocidad de reacción, de la carga, de la estructura, etc.).

b) *Curvas de monitoreo* para *medir la cantidad* de un analito (cuantificación de un producto, determinación de la pureza, etc.). A estas curvas de monitoreo se les conocen comúnmente como *curvas de titulación o de valoración volumétrica*.

Entre la adición del reactivo **caracterizante o titulante**, según sea el caso, y la medición del parámetro Δx una vez alcanzado el equilibrio, ocurren dos grupos de reacciones alternadas, una consecuencia del otro:

1ro) Las **reacciones operativas** que ocurren cada vez que se adiciona reactivo caracterizante o titulante.

2do) Las **reacciones al equilibrio** que se establecen una vez ocurrida la reacción operativa y que son las responsables de las propiedades del sistema y del valor Δx medido.

El estado de equilibrio se modifica cada vez que se adiciona reactivo caracterizante o titulante para alcanzar un nuevo estado al equilibrio.

Los diagramas logarítmicos son muy útiles para calcular rápidamente la concentración molar efectiva de las especies durante una operación analítica de valoración volumétrica o una de caracterización química.

Se proponen varios casos concretos para ilustrar la obtención de las curvas de monitoreo acopladas a sendos diagramas logarítmicos:

- Adición de solución de NaOH a soluciones de ácidos monopróticos de diferente fuerza relativa: ácido clorhídrico y el cloruro de hidroxilamonio NH_3OHCl .
- Oxidación de una solución de Fe(II) en medio ácido 1 M por adición de solución KMnO_4 0.1 N.
- Adición de sal disódica de EDTA a soluciones de Mg(II).
- Adición de HCl a una disolución de carbonato de sodio.
- Oxidación de una mezcla de hidroquinona y Sn(II) con Ce(IV).
- Adición de EDTA a una mezcla de Ca(II) y Mg (II).

En todos los casos se expresa la cantidad de reactivo adicionado, "B", como una fracción con respecto al reactivo inicial "A". Dicha fracción corresponde al **parámetro adimensional de operación analítica "f"** y es igual al cociente entre la cantidad de mol agregada y la cantidad de mol inicial:

$$f = \frac{n_{\text{agregada}}}{n_{\text{inicial}}} = \frac{n_{\text{agr}}}{n_0}$$

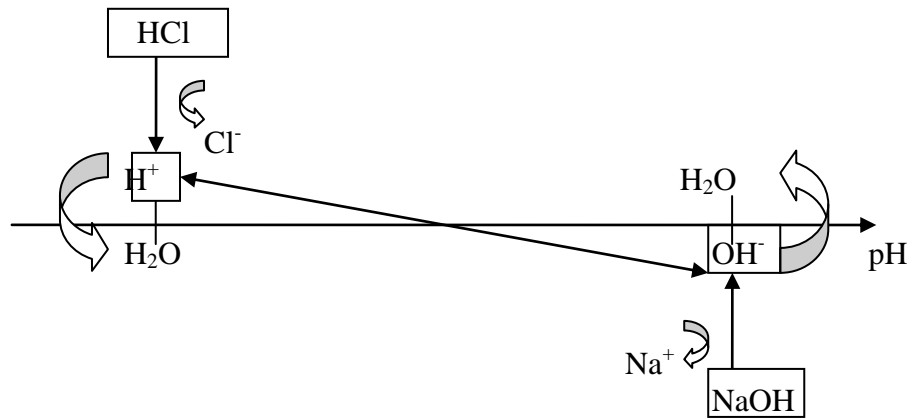
$$f = \frac{n_{\text{agr}}}{n_0} = \frac{v_{\text{agr}} C_B}{C_A V_A}$$

$$f = \left(\frac{C_B}{C_A V_A} \right) v_{\text{agr}}$$

donde C_A y C_B son las concentraciones analíticas de los reactivos mezclados, V_A es volumen empleado de solución de "A" y v_{agr} es el volumen agregado de solución de "B".

Ejemplo 1. Evolución del pH durante la adición de una base nivelada (es decir totalmente *fuerte*, por ejemplo el NaOH) a un ácido nivelado (es decir totalmente disociado, por ejemplo el HCl).

a) Predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pH:



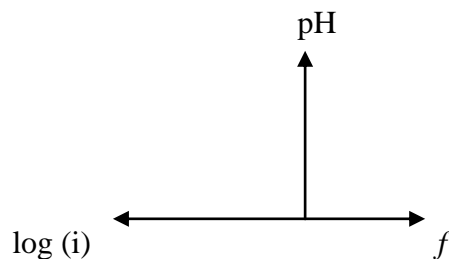
b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la K_w :



c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de C_0 y f para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

	H^+	+	OH^-	=	H_2O
Inicio	C_0				55.5 M
Agreg			fC_0		
a.p.e.	$C_0(1-f)$		$\approx 0 = \varepsilon$		≈ 55.5 M
p.e.	ε_1		ε_1		≈ 55.5 M
d.p.e...	ε_2		$C_0(f-1)$		≈ 55.5 M

d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = pH = f(f)$:



e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.

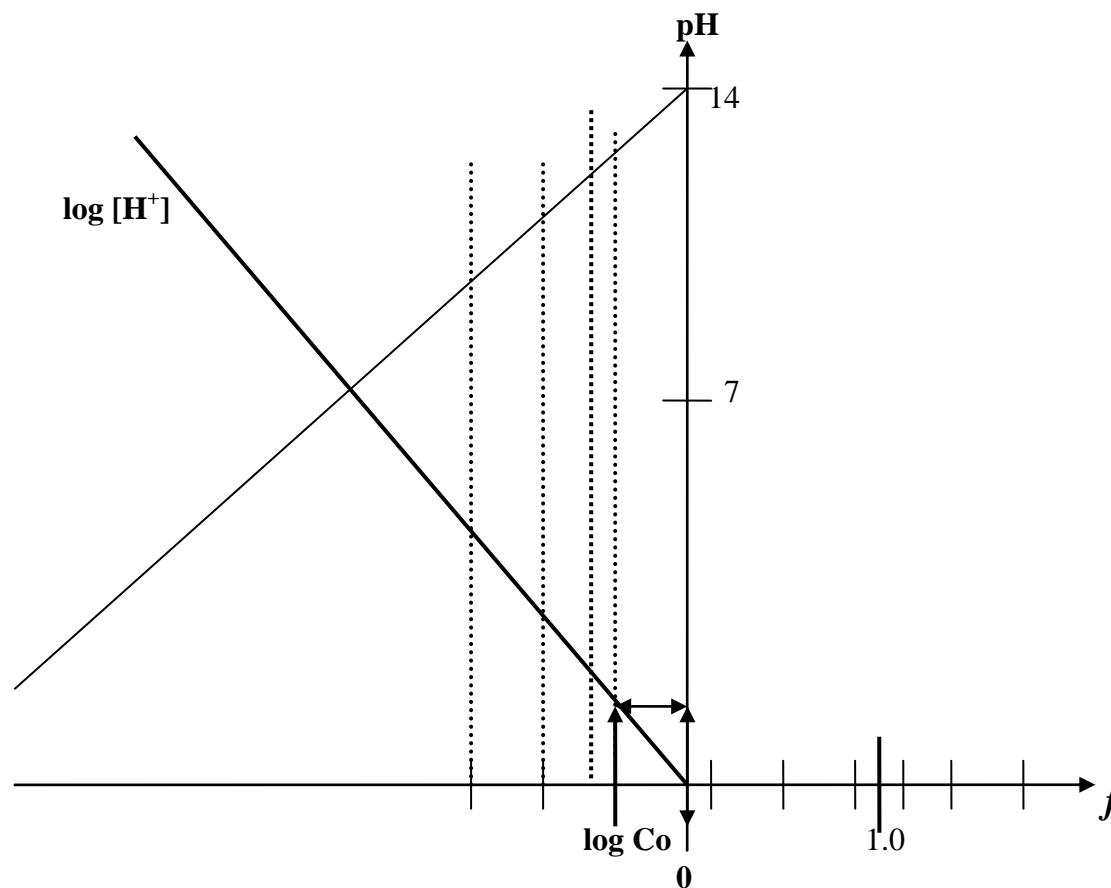
- f) Se asocian los puntos de pH de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{equiv}$.

Se ejemplifica a continuación para una concentración $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

Para $f = 0$:

Antes de adicionar NaOH, la concentración de H^+ provenientes de la disociación total del HCl de formalidad $F_{HCl} = C_0$ es igual a $[H^+] = C_0$.

El valor de pH correspondiente al inicio de la curva de monitoreo se encuentra en la coordenada que corresponde a la intersección de la recta de $\log [H^+]$ con el valor de $\log C_0$ ya que $\log [H^+] = \log C_0$:



Para $f = 0.5$:

Después de adicionar NaOH equivalente al 50% de HCl inicial, se ha neutralizado la mitad del ácido, la concentración de H^+ esta dada por:

$$[H^+] = Co(1-f)$$

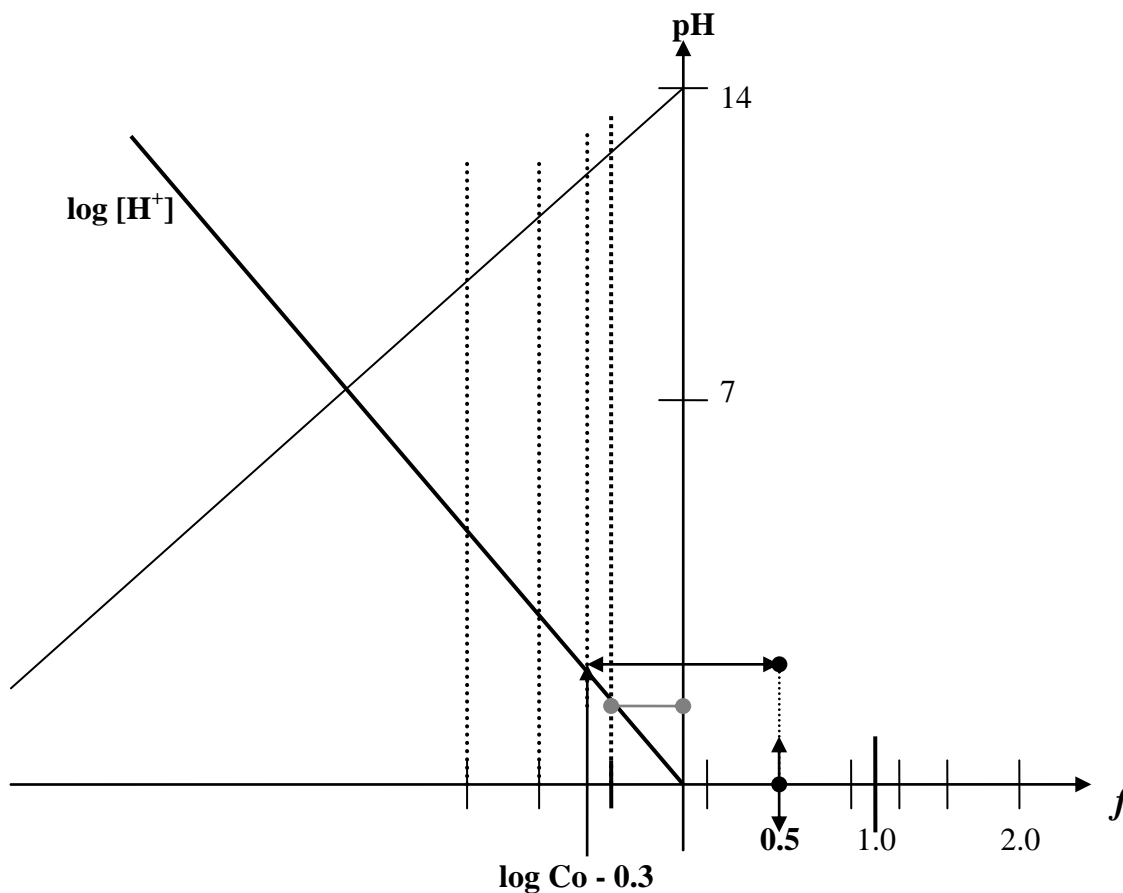
$$[H^+]_{50\%} = Co(1-0.5) = 0.5 Co = Co/2$$

$$\log [H^+] = \log (Co/2)$$

$$\log [H^+] = \log Co - \log 2$$

$$\log [H^+] = \log Co - 0.3$$

por lo tanto el pH al 50% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log Co - 0.3$ sobre la recta de $\log [H^+]$:



Para $f = 0.9$:

Después de adicionar NaOH equivalente al 90% de HCl inicial, queda en solución el 10% del ácido, la concentración de H^+ esta dada por:

$$[H^+] = C_0(1-f)$$

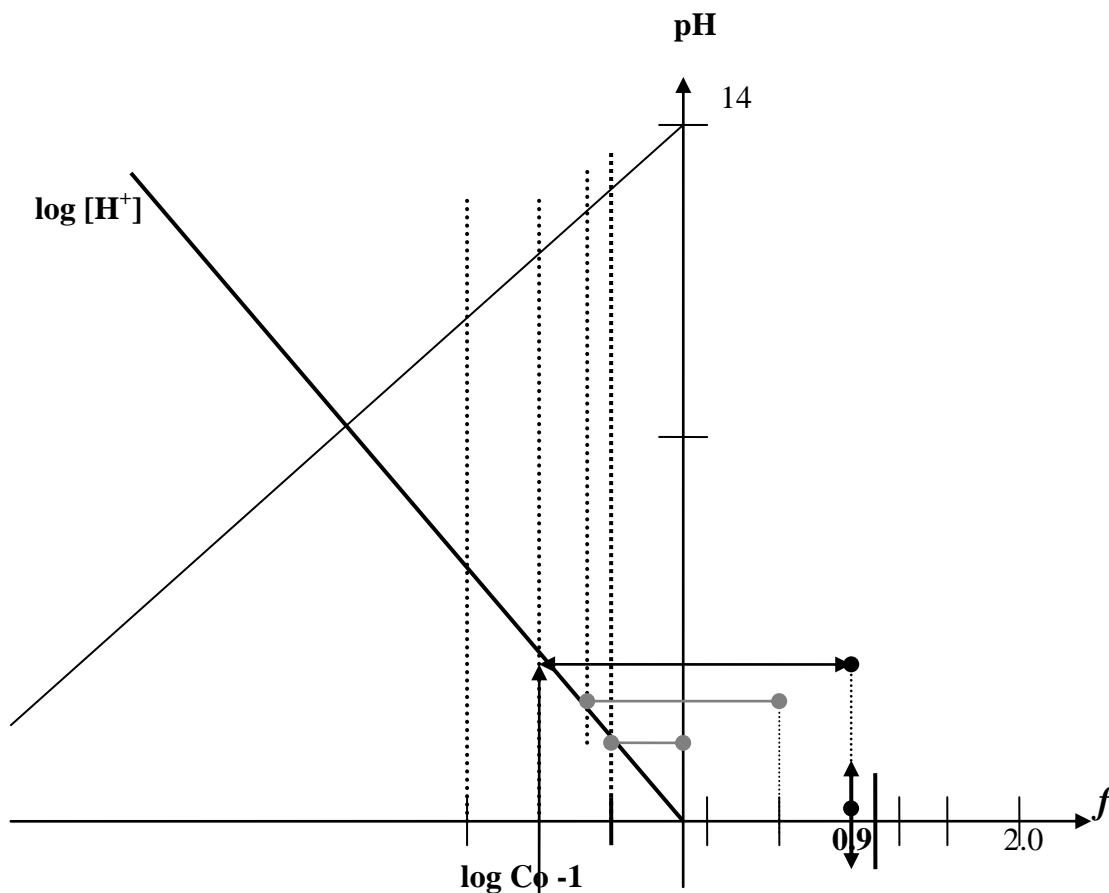
$$[H^+]_{50\%} = C_0(1-0.9) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [H^+] = \log (C_0/10)$$

$$\log [H^+] = \log C_0 - \log 10$$

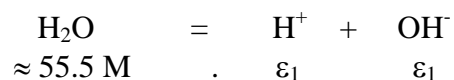
$$\log [H^+] = \log C_0 - 1$$

por lo tanto el pH al 90% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [H^+]$:

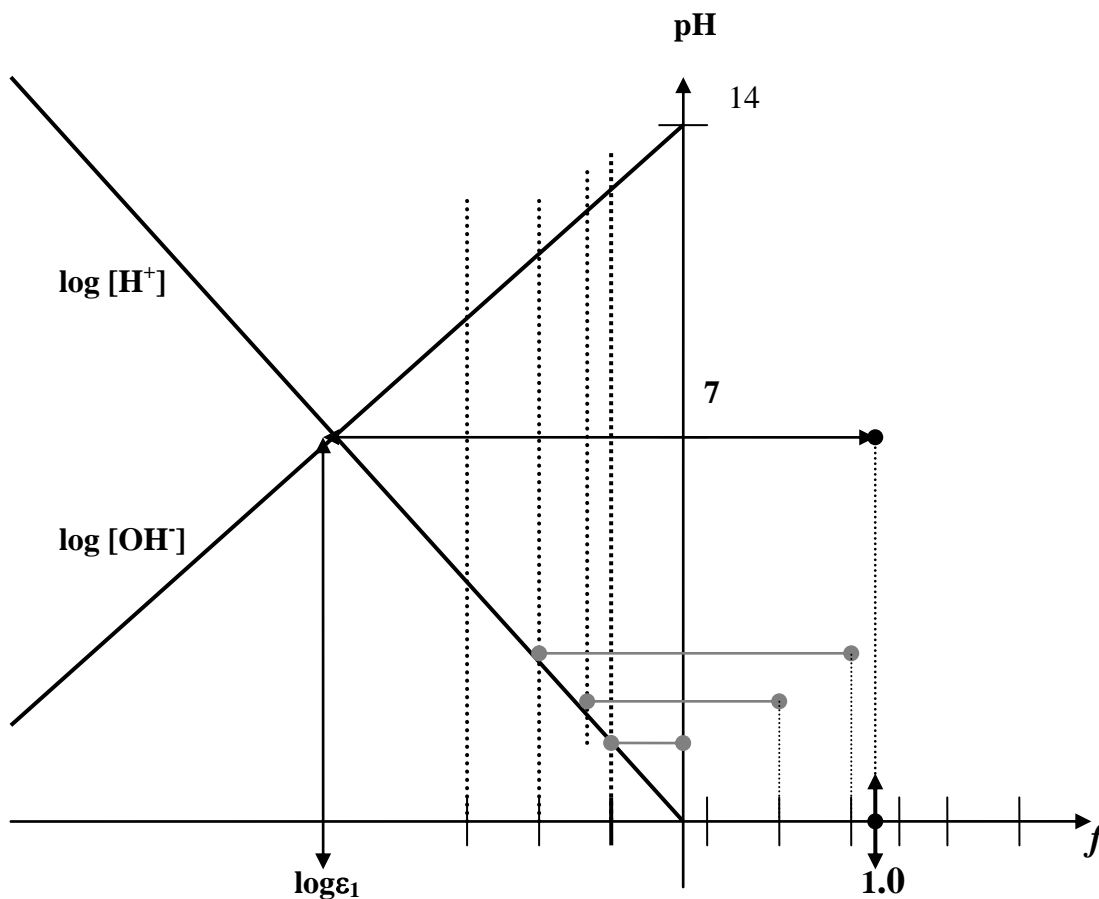


Para $f = 1.0$:

Al punto de equivalencia la reacción al equilibrio que impone el pH es la reacción de autoprotonación del agua en presencia de $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = C_0$ (esta sal prácticamente no altera el pH del medio):



de la K_w : $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = (\epsilon_1)^2$, se demuestra que $\epsilon_1 = 10^{-7} \text{ M}$, por lo tanto el pH al 100% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log [\text{H}^+] = \log [\text{OH}^-]$ en la intersección de sendas rectas.



Para $f = 1.1$:

Al 110% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 10% de exceso. Ahora el ión OH^- impone el pH del medio. Su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

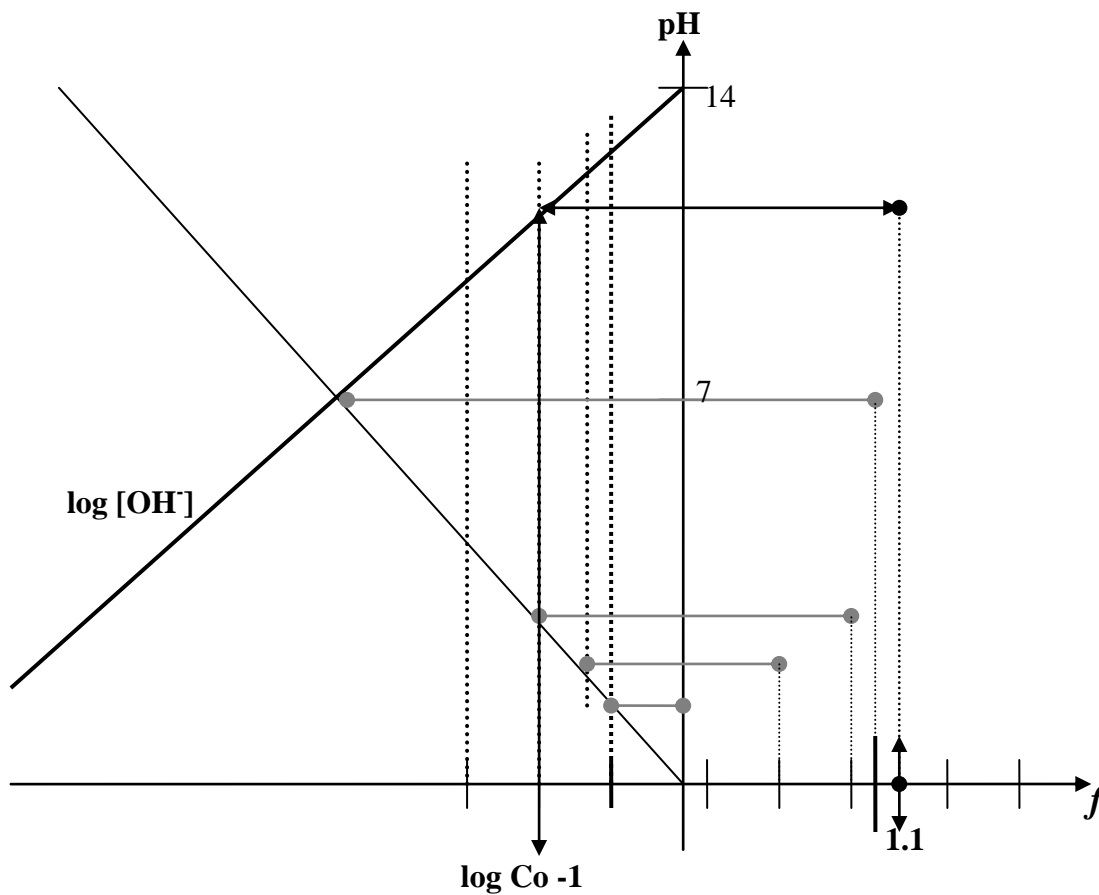
$$[\text{OH}^-]_{110\%} = C_0(1.1-1) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/10)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 10$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - 1$$

por lo tanto el pH al 110% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



Para $f = 1.5$:

Al 150% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 50% de exceso. El ión OH^- continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

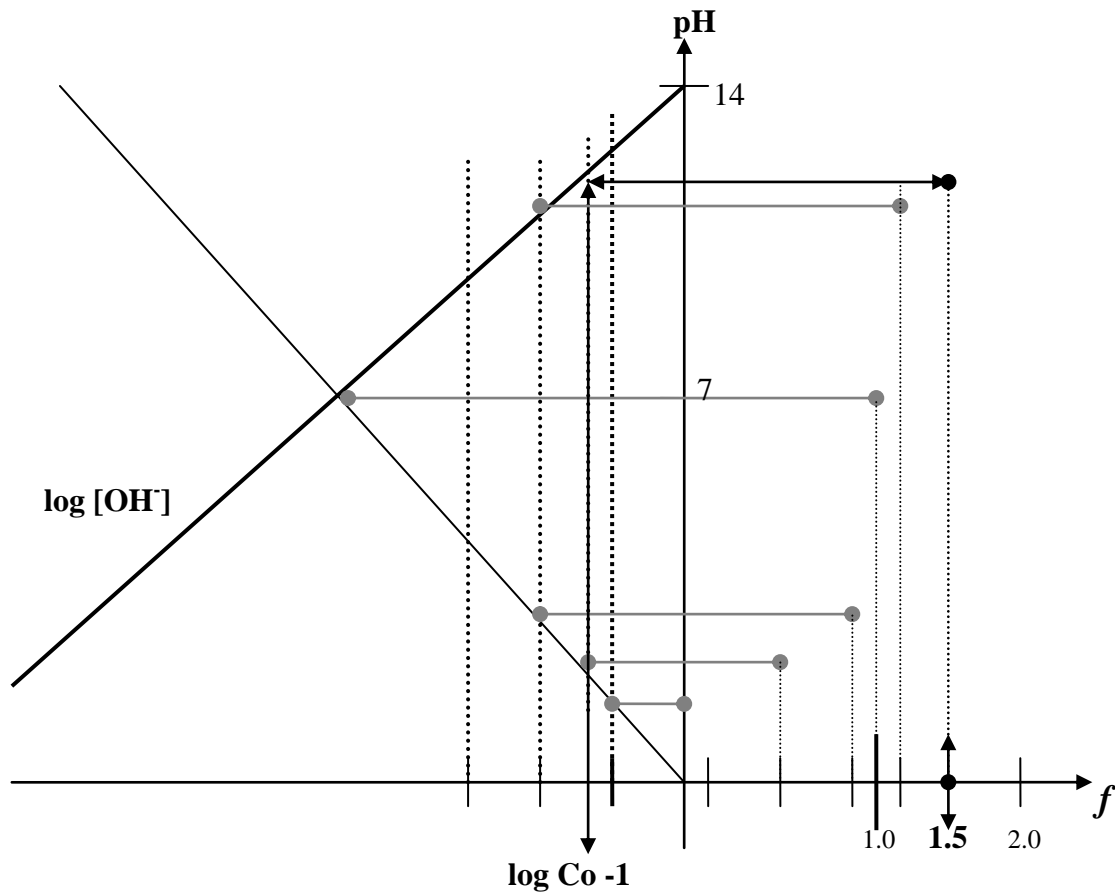
$$[\text{OH}^-]_{150\%} = C_0(1.5-1) = 0.5C_0 = C_0/2$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/2)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 2$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - 0.3$$

por lo tanto el pH al 150% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0 - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



Para $f = 2.0$:

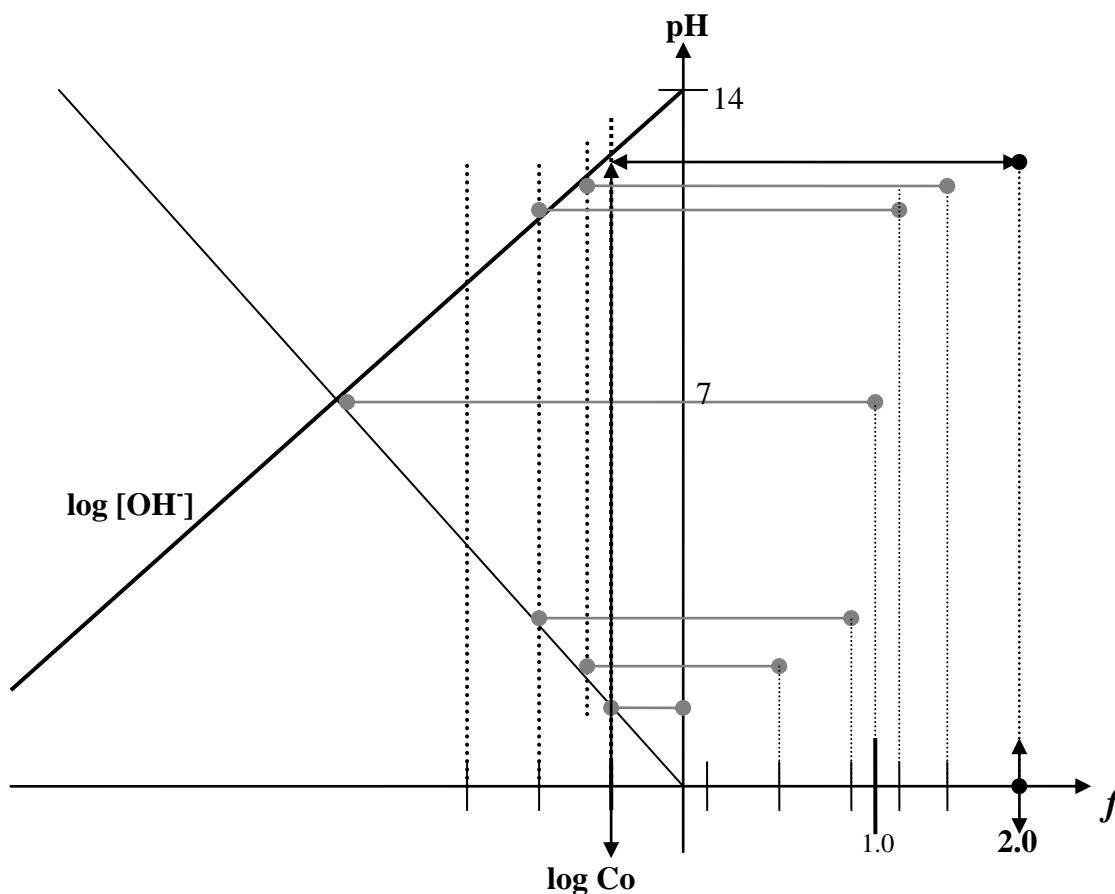
Al 200% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 100% de exceso. El ión OH^- continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

$$[\text{OH}^-]_{200\%} = C_0(2-1) = C_0$$

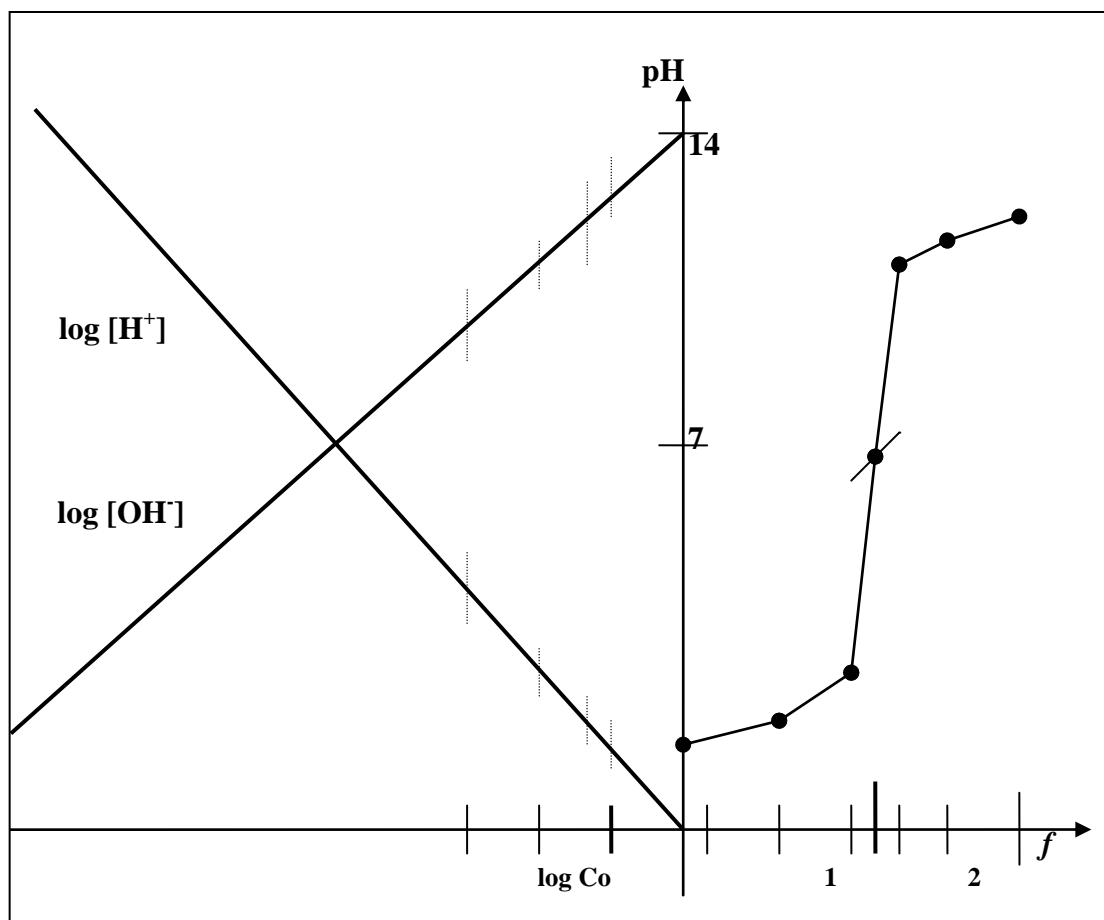
$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0$$

por lo tanto el pH al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



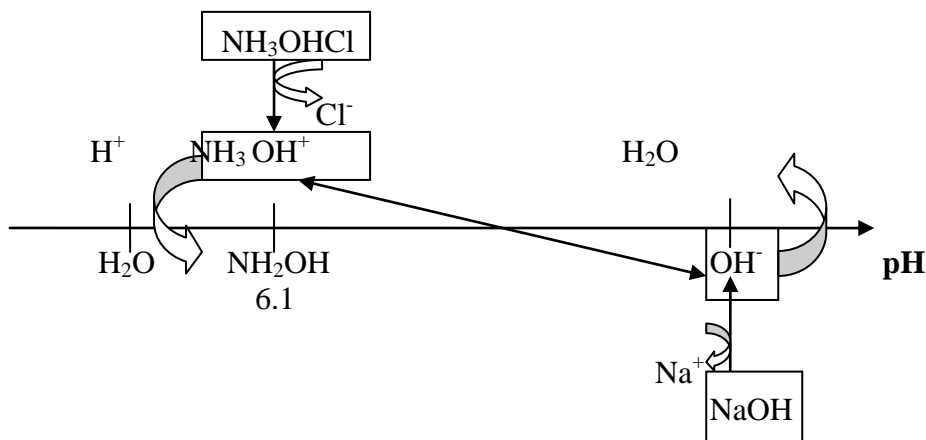
De esta manera se tiene la curva de monitoreo directamente de la lectura del diagrama logarítmico. En todo momento es posible corroborar que los valores de pH obtenidos son iguales a aquellos calculados con ecuaciones generales sin aproximación alguna. Las cifras significativas están limitadas a la escala de los ejes cartesianos usados. Con una escala de 1 cm:1 u.pH es posible tener por lo menos una cifra significativa lo cual es suficiente en términos de utilidad práctica en el estudio de las operaciones analíticas.

La figura siguiente muestra la curva de monitoreo completa obtenida con el diagrama logarítmico acoplado:

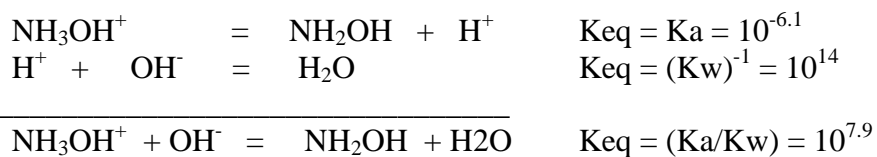


Ejemplo 2. Evolución del pH durante la adición de una base nivelada (es decir totalmente *fuerte*, por ejemplo el NaOH) a un ácido no-nivelado, es decir parcialmente disociado, por ejemplo el ión hidroxilamonio, NH_3OH^+ , de $\text{pK}_a = 6.1$ que está débilmente disociado, $(\log K_a/C_0) = -5.1$.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pH:



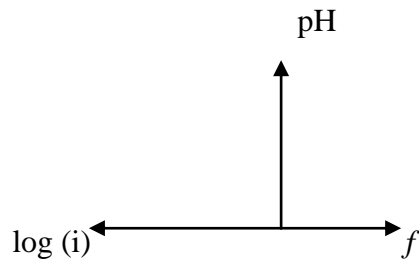
b) Cálculo de la K_{eq} de la reacción operativa aplicando la Ley de Hess:



c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de C_0 y f para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

	NH_3OH^+	+	OH^-	=	NH_2OH	+	H_2O
Inicio	C_0						55.5 M
Agreg			fC_0				
a.p.e.	$C_0(1-f)$		$\approx 0 = \varepsilon$		fC_0		$\approx 55.5 \text{ M}$
p.e.	ε_1		ε_1		C_0		$\approx 55.5 \text{ M}$
d.p.e...	ε_2		$C_0(f-1)$		C_0		$\approx 55.5 \text{ M}$

Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = \text{pH} = f(f)$:

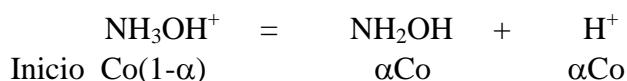


- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
- f) Se asocian los puntos de pH de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{equiv}$.

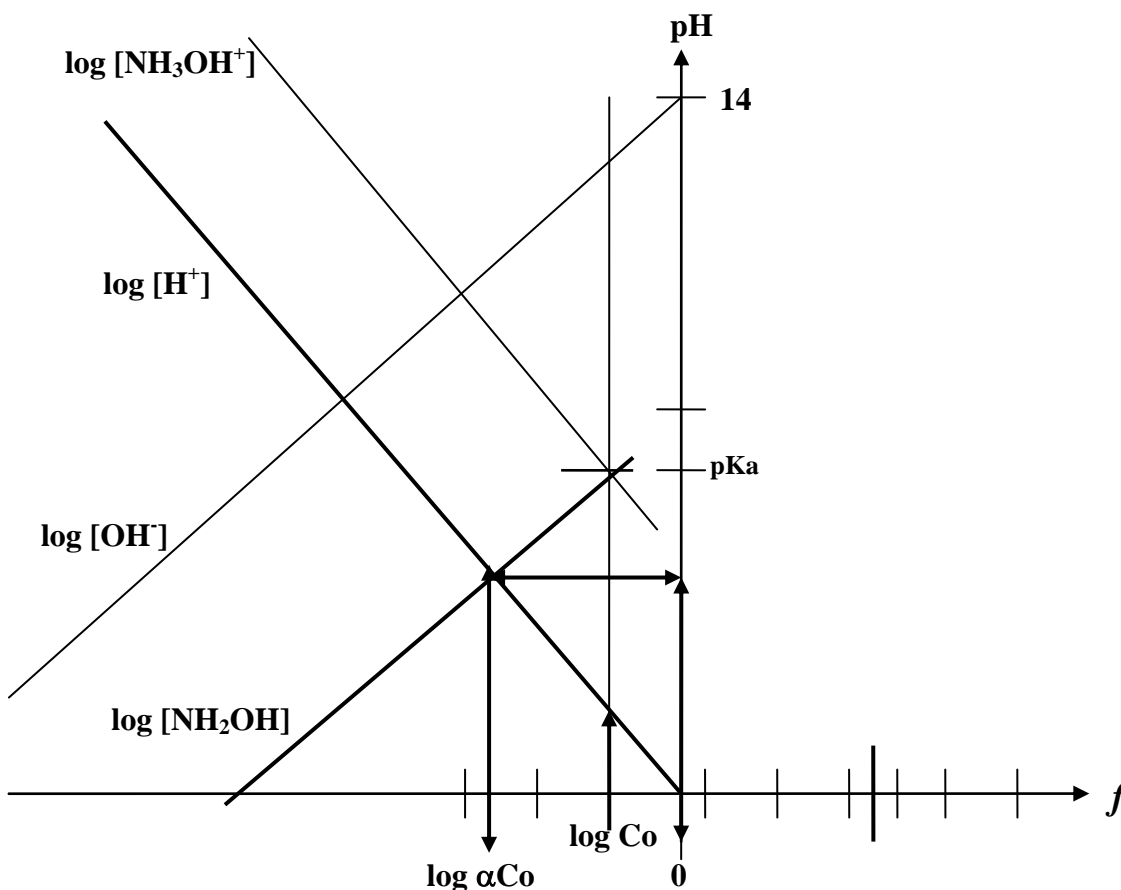
La condición de $\log(K_a/C_0)$ menor o igual a -2 para una disociación débil ($\alpha\%$ menor o igual al 10%) se cumple para C_0 mayor o igual a 8×10^{-5} mol/L. Se ejemplifica el trazo de la curva de monitoreo de pH acoplada al diagrama logarítmico para una concentración $C_0 = 0.1$ mol/L que asegura que el ácido está débilmente disociado.

Para $f = 0$:

Antes de adicionar NaOH, la concentración de H^+ provenientes de la disociación parcial del NH_3OH^+ de formalidad $F_{\text{NH}_3\text{OHCl}} = C_0$ es igual a $[\text{H}^+] = \alpha C_0$.



El valor de pH correspondiente al inicio de la curva de monitoreo se encuentra en la coordenada que corresponde a la intersección de la recta de $\log[\text{H}^+]$ con la recta de $\log[\text{NH}_2\text{OH}]$ ya que se cumple la condición $\log[\text{H}^+] = \log[\text{NH}_2\text{OH}] = \log(\alpha C_0)$:



Para $f = 0.1$:

Después de adicionar NaOH equivalente al 10% de NH_3OH^+ inicial, se ha neutralizado la décima parte del ácido, se ha producido el 10% de base, se cumple que

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = fC_0$$

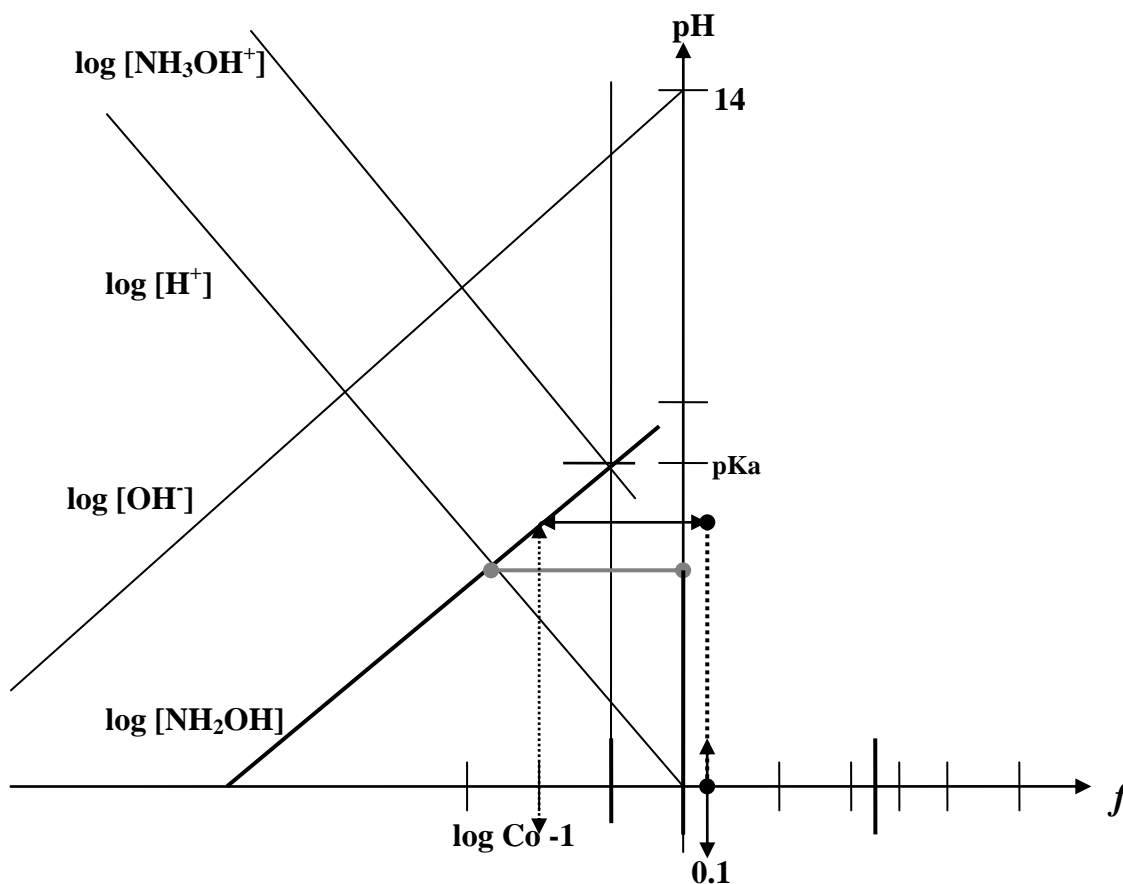
$$[\text{NH}_2\text{OH}]_{10\%} = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [\text{NH}_2\text{OH}] = \log (C_0/10)$$

$$\log [\text{NH}_2\text{OH}] = \log C_0 - \log 10$$

$$\log [\text{NH}_2\text{OH}] = \log C_0 - 1$$

por lo tanto el pH al 10% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [\text{NH}_2\text{OH}]$:



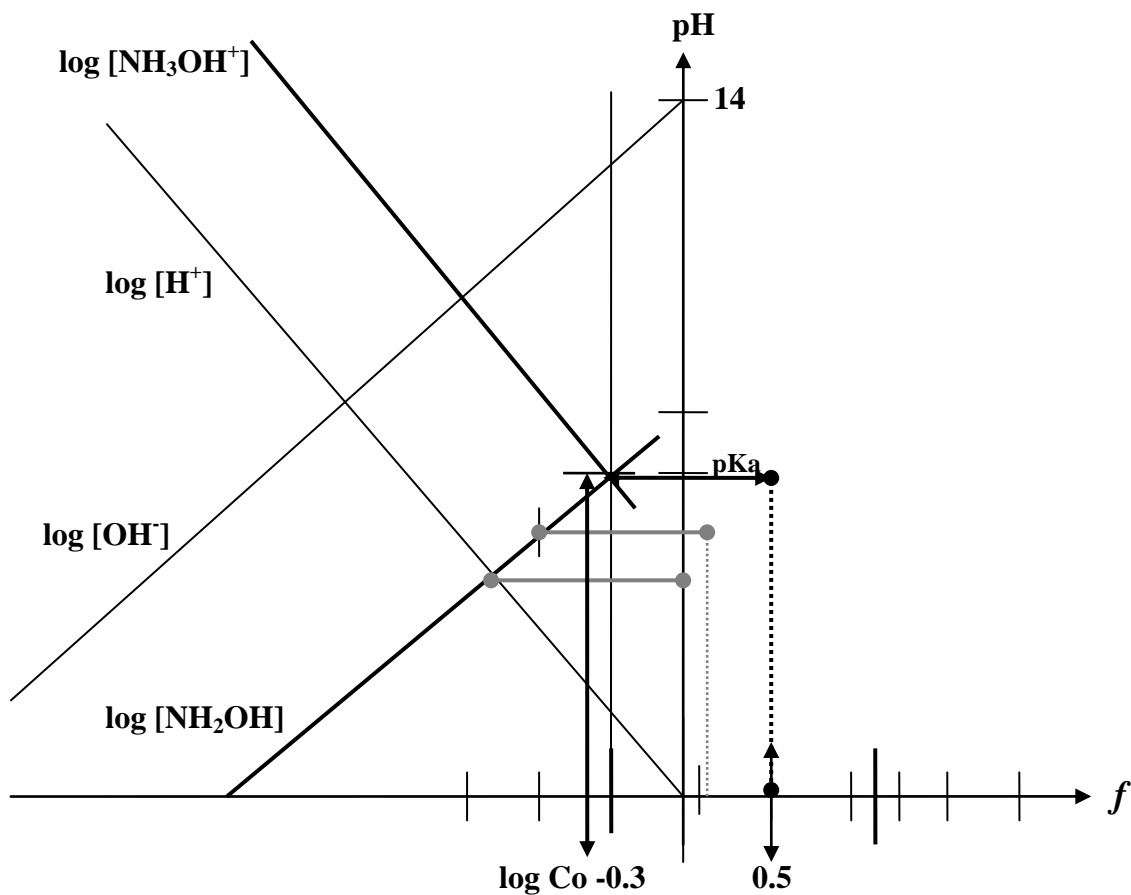
Para $f = 0.5$:

Después de adicionar NaOH equivalente al 50% de NH_3OH^+ inicial, se ha neutralizado la mitad del ácido y se ha producido la mitad de base, el par conjugado ácido-base impone el pH. Se cumple entonces:

$$\begin{aligned} \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \text{Co}(1-f) \text{ y } \log [\text{NH}_2\text{OH}] = f\text{Co} \\ \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \text{Co}(1-0.5) \text{ y } \log [\text{NH}_2\text{OH}] = 0.5\text{Co} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \log [\text{NH}_2\text{OH}] = \log(0.5\text{Co}) = \log (\text{Co}/2) \\ \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \log [\text{NH}_2\text{OH}] = \log \text{Co} - 0.3 \end{aligned}$$

por lo tanto el pH al 50% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 0.3$ cuando se intersectan las rectas $\log [\text{NH}_3\text{OH}^+]$ y $\log [\text{NH}_2\text{OH}]$, es decir en el valor del pKa:



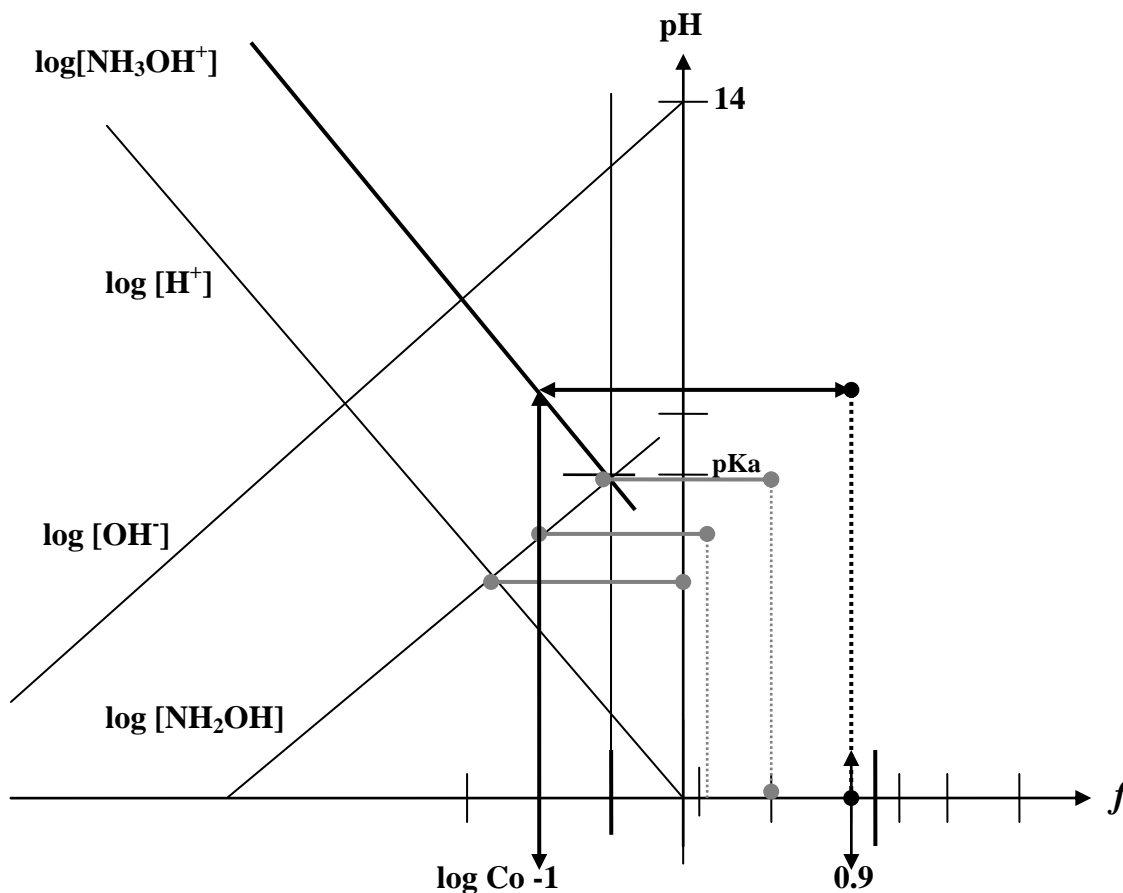
Para $f = 0.9$:

Después de adicionar NaOH equivalente al 90% de NH_3OH^+ inicial, queda la décima parte de ácido sin neutralizar, se cumple entonces que

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \text{Co}(1-f) \\ [\text{NH}_3\text{OH}^+]_{90\%} &= \text{Co}(1-0.9) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10 \end{aligned}$$

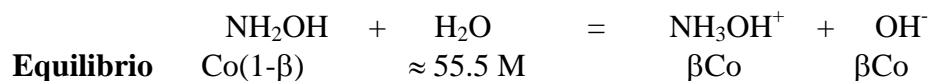
$$\begin{aligned} \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \log (\text{Co}/10) \\ \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \log \text{Co} - \log 10 \\ \log [\text{NH}_3\text{OH}^+] &= \log \text{Co} - 1 \end{aligned}$$

por lo tanto el pH al 90% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{NH}_3\text{OH}^+]$:

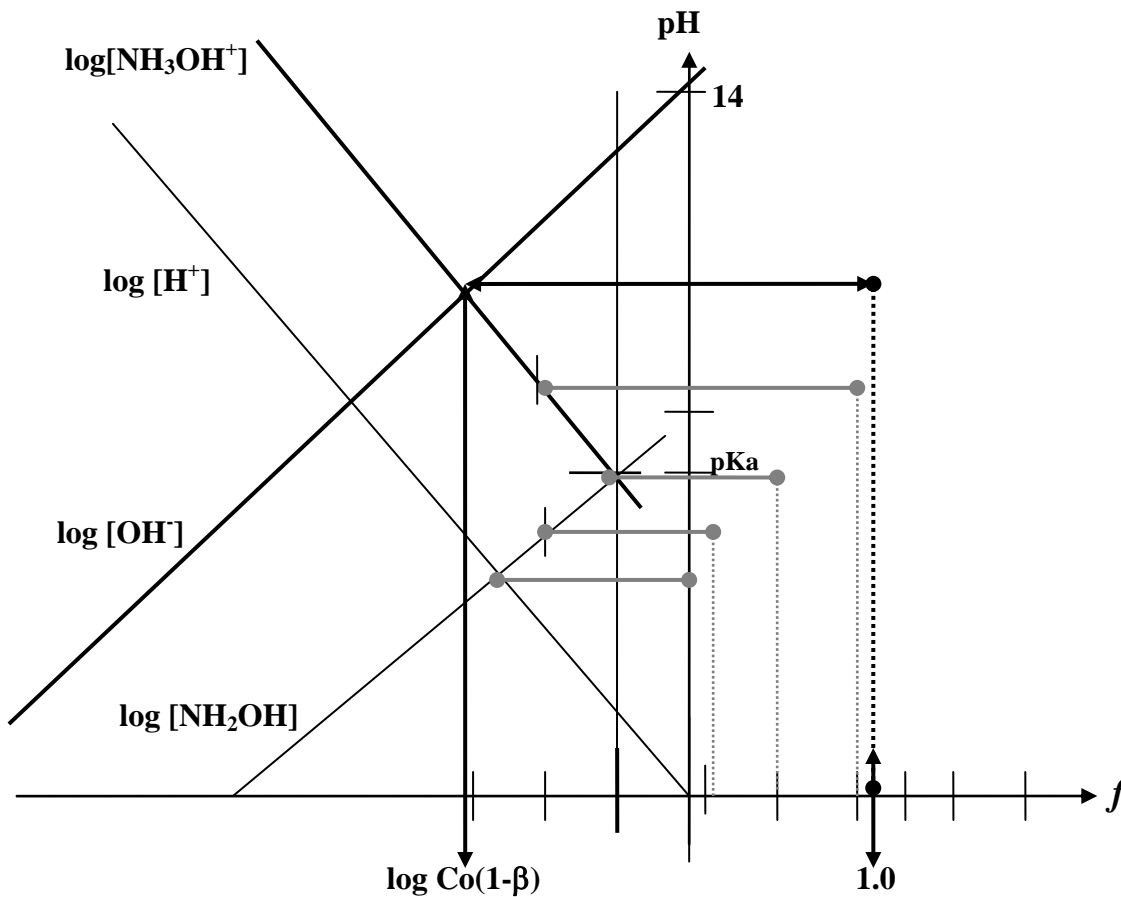


Para $f = 1.0$:

Se ha añadido un 100% de NaOH con respecto al hidroxialmonio inicial. Al punto de equivalencia la reacción al equilibrio que impone el pH es la reacción de hidrólisis de la base NH₂OH producida en presencia de [Na⁺] = [Cl⁻] = Co (esta sal no altera el pH del medio):



por lo tanto el pH al 100% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la intersección de log [OH⁻] y log [NH₃OH⁺].



Para $f = 1.1$:

Al 110% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 10% de exceso. Ahora el ión OH^- impone el pH del medio. Su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = C_0(f-1)$$

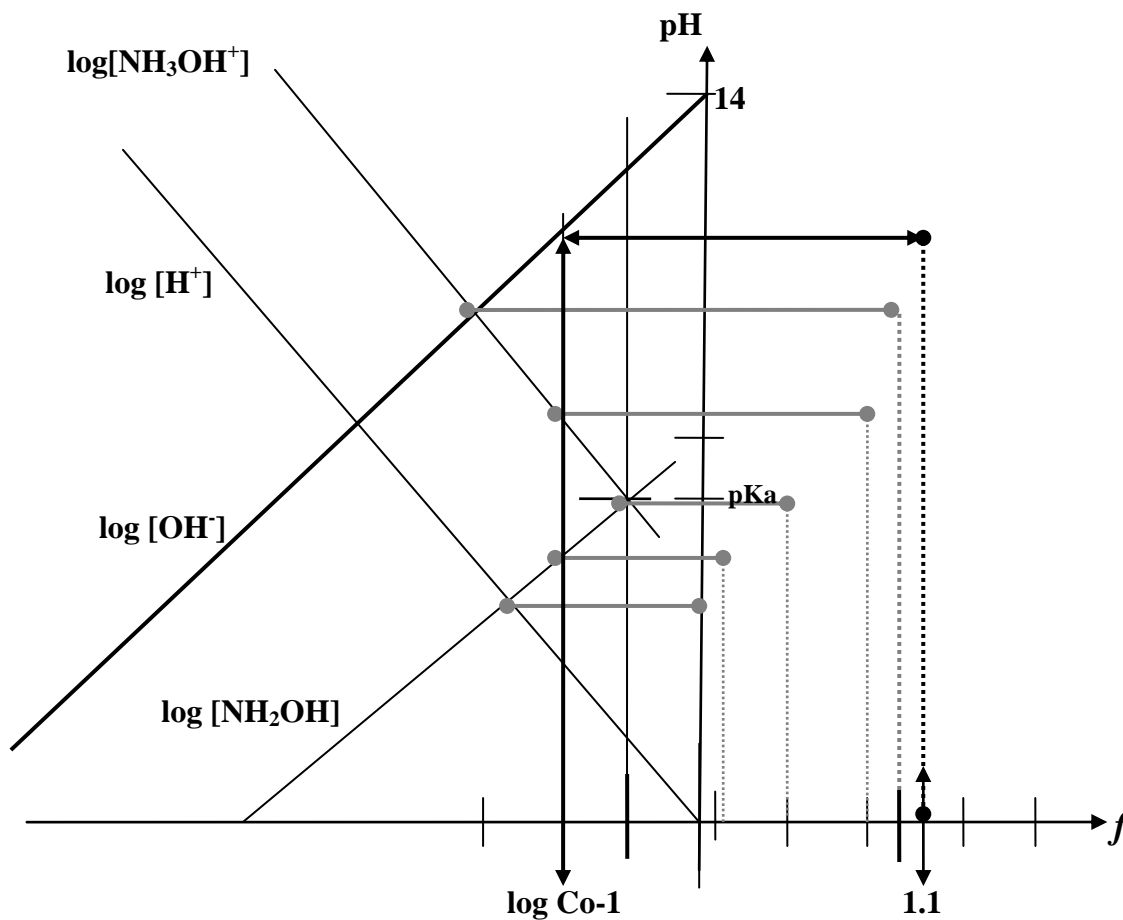
$$[\text{OH}^-]_{110\%} = C_0(1.1-1) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (C_0/10)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - \log 10$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log C_0 - 1$$

por lo tanto el pH al 110% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



Para $f = 1.5$:

Al 150% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 50% de exceso. El ión OH^- continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = \text{Co}(f-1)$$

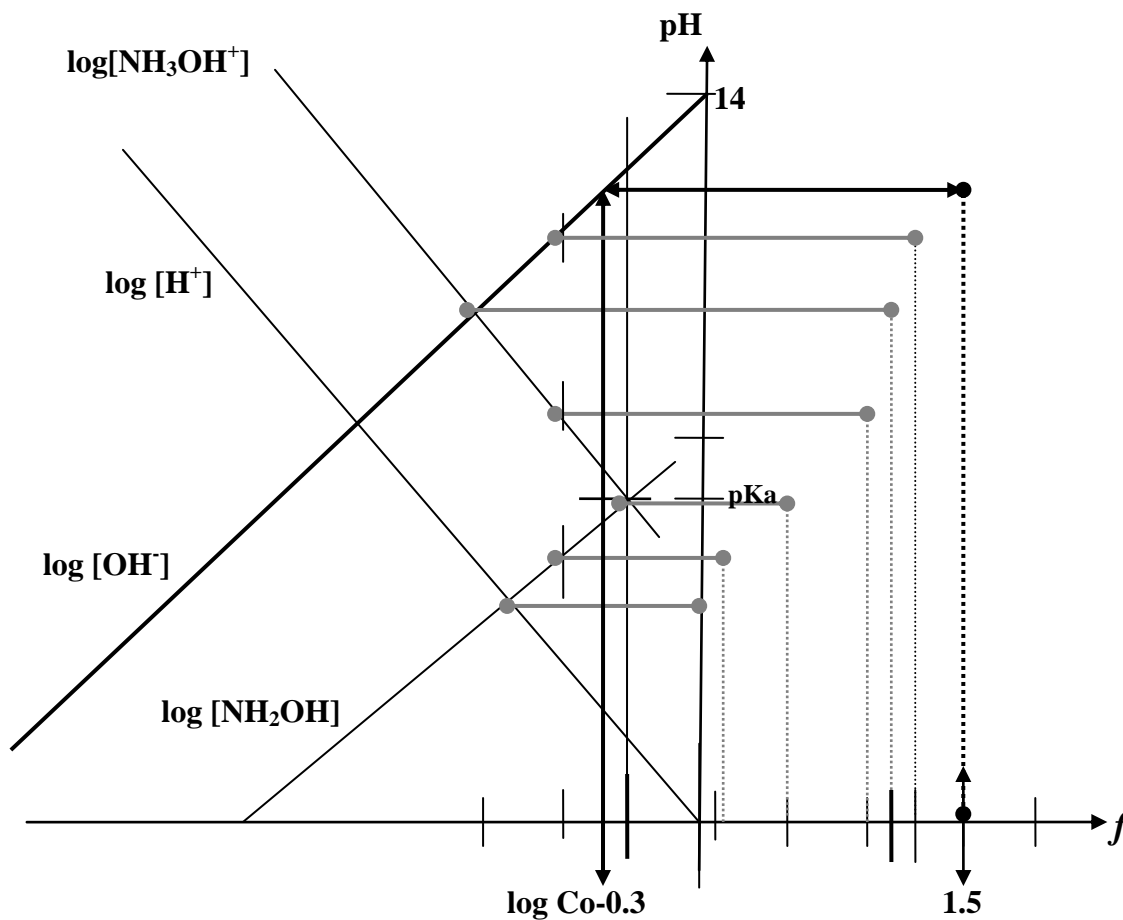
$$[\text{OH}^-]_{150\%} = \text{Co}(1.5-1) = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log (\text{Co}/2)$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co} - \log 2$$

$$\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co} - 0.3$$

por lo tanto el pH al 150% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



Para $f = 2.0$:

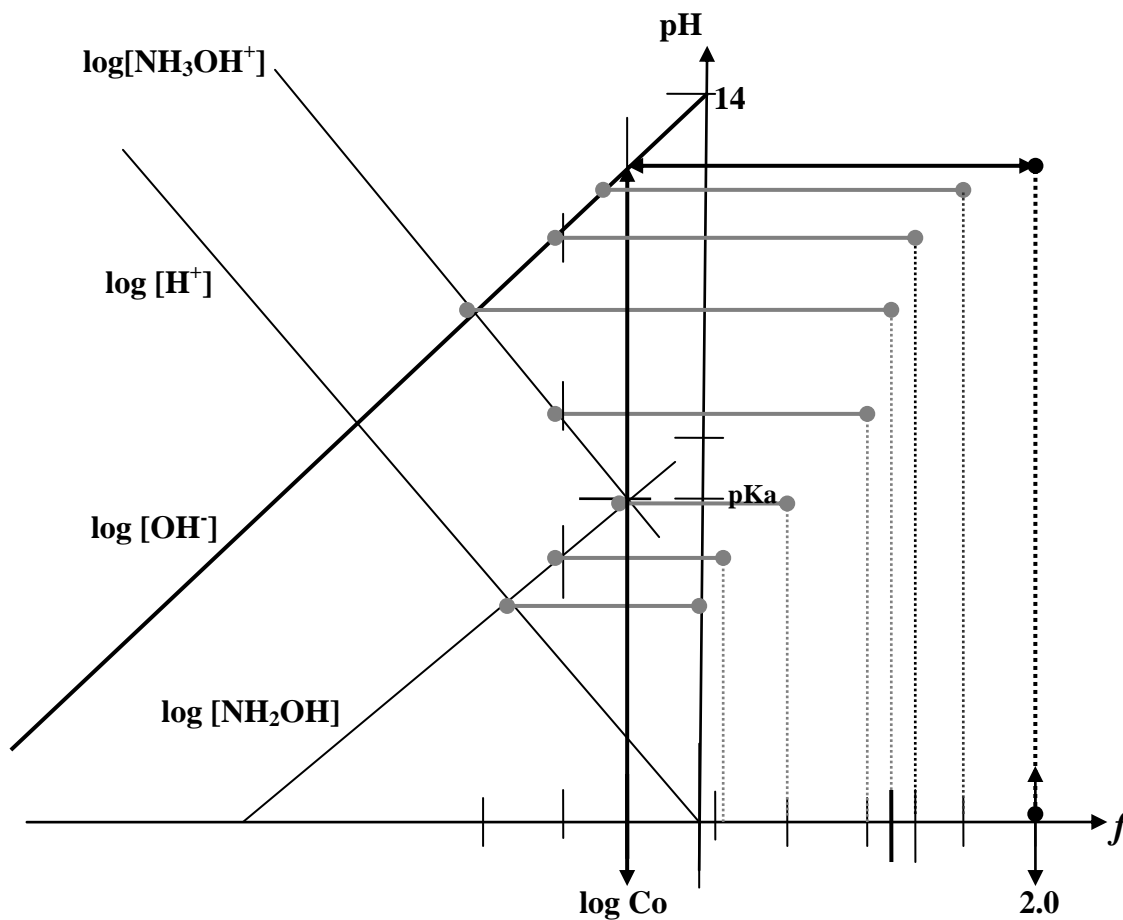
Al 200% del proceso se ha adicionado NaOH equivalente al 100% del ácido inicial y un 100% de exceso. El ión OH^- continúa imponiendo el pH del medio. Ahora su concentración esta dada por:

$$[\text{OH}^-] = \text{Co}(f-1)$$

$$[\text{OH}^-]_{200\%} = \text{Co}(2-1) = \text{Co}$$

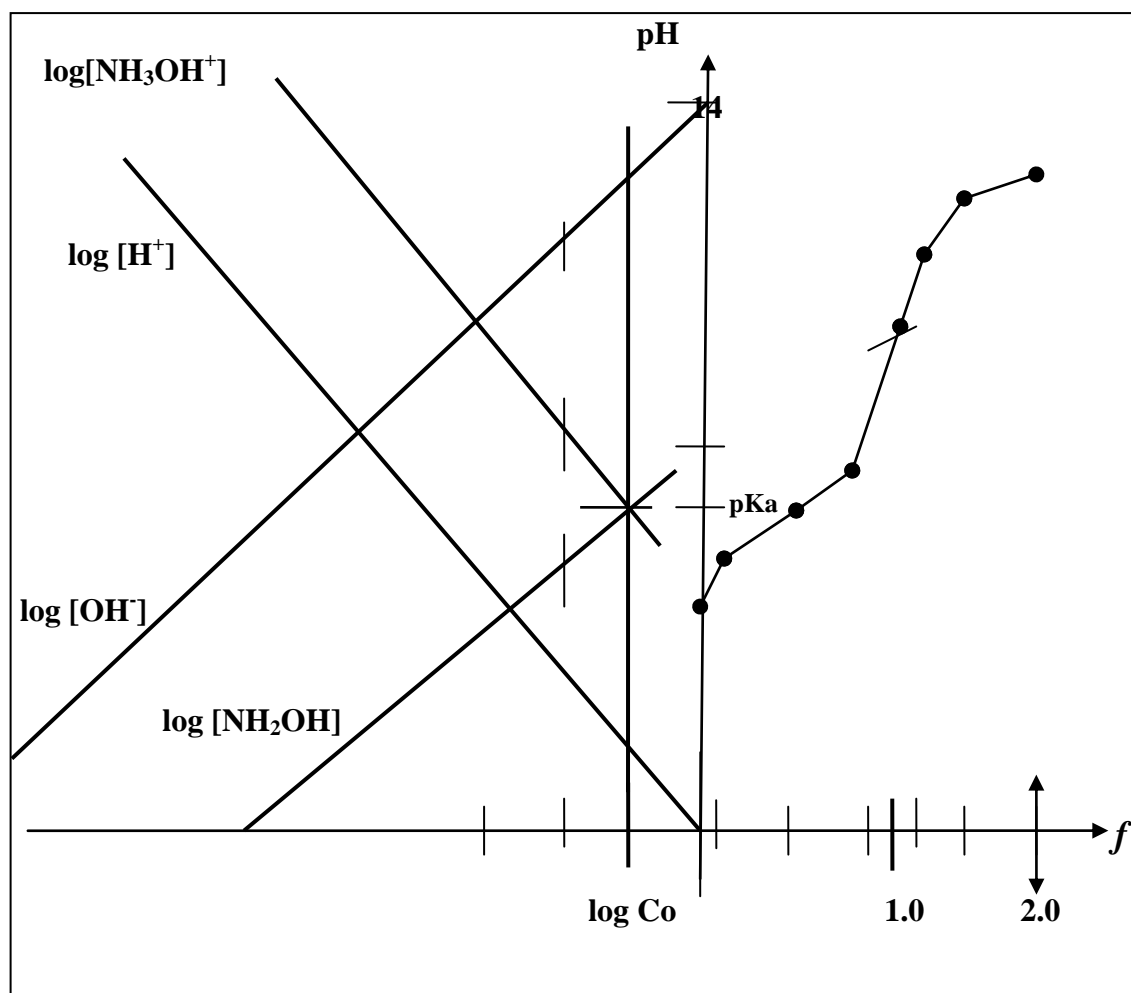
$$\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co}$$

por lo tanto el pH al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$:



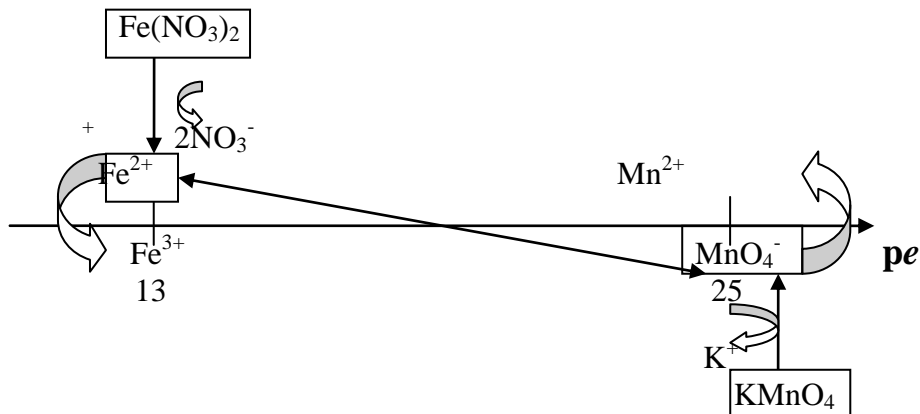
De esta manera se tiene la curva de monitoreo directamente de la lectura del diagrama logarítmico. En todo momento es posible corroborar que los valores de pH obtenidos son iguales a aquellos calculados con ecuaciones generales sin aproximación alguna. Las cifras significativas están limitadas a la escala de los ejes cartesianos usados. Con una escala de 1 cm:1u.pH es posible tener por lo menos una cifra significativa lo cual es suficiente en términos de utilidad práctica en el estudio de las operaciones analíticas.

La siguiente figura muestra la curva de monitoreo completa obtenida con el diagrama logarítmico acoplado:

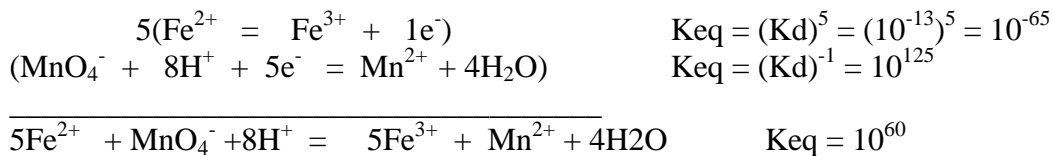


Ejemplo 3 Oxidación de una solución de Fe(II) 0.1N en medio ácido nítrico 1 M por adición de solución de KMnO₄ 0.1 N.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pe:



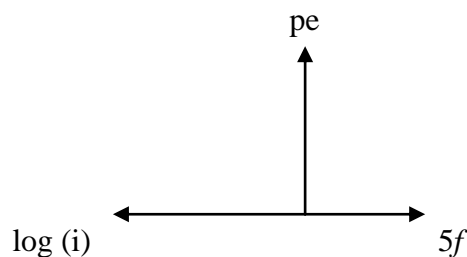
b) Cálculo de la Keq de la reacción operativa aplicando la Ley de Hess:



c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de Co y *f* para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.* considerando que una disolución 0.1 N de Fe²⁺ equivale a una concentración Co = 0.1 mol/L.

	5Fe ²⁺	+	MnO ₄ ⁻	+8H ⁺	=	5Fe ³⁺	+	Mn ²⁺	+	4H ₂ O
Inicio	Co			1M						55.5 M
Agreg			<i>f</i> Co							
a.p.e.	Co(1-5 <i>f</i>)		ϵ	$\approx 1\text{M}$		5 <i>f</i> Co		<i>f</i> Co		$\approx 55.5 \text{ M}$
p.e.	5 ϵ_1		ϵ_1	$\approx 1\text{M}$		Co		(1/5)Co		$\approx 55.5 \text{ M}$
d.p.e...	ϵ_2		Co(<i>f</i> -1/5)	$\approx 1\text{M}$		Co		(1/5)Co		$\approx 55.5 \text{ M}$

- d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = pL = f(f)$:



- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
 f) Se asocian los puntos de pe de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{equiv}$.

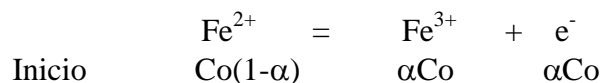
A la equivalencia: si $n_{Fe} = n_0$ entonces es necesario agregar $(1/5)n_0$ de $Mn(V)$ por lo tanto:

$$f_{equiv} = \frac{n_{agreg}}{n_o} = \frac{(1/5)n_o}{n_o} = \frac{1}{5}$$

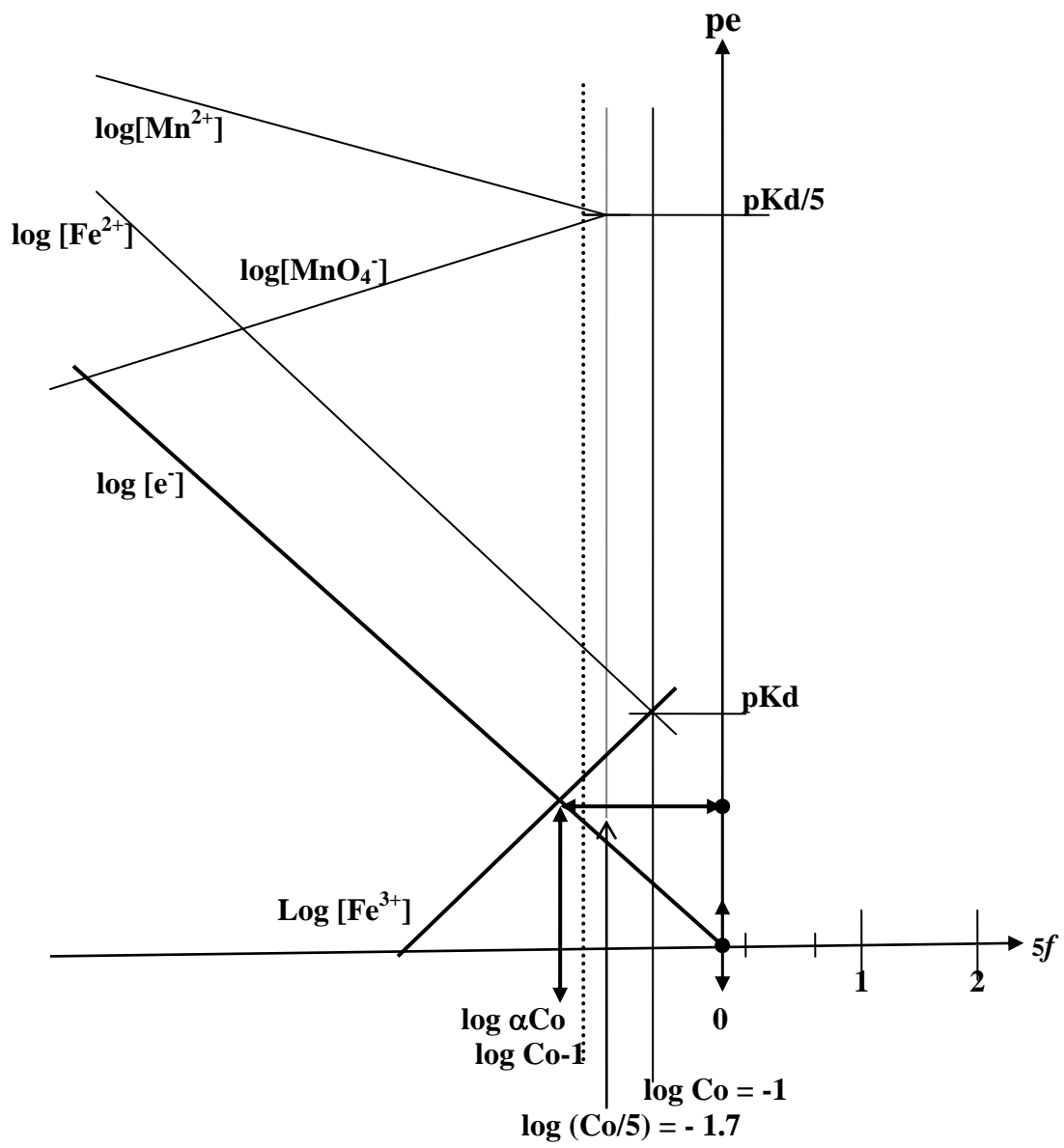
La concentración total de $Fe(II)$ es $Co = 0.1$ mol/L, ($\log Co = -1$) y la de MnO_4^- es $1/5Co = 0.04$ mol/L. ($\log 0.2Co = -1.7$).

Para $f = (0)(1/5)$:

Antes de adicionar $KMnO_4$, el nivel redox del medio esta dado por el reductor $Fe(II)$ disuelto según el equilibrio químico siguiente:



El valor de pe correspondiente al inicio de la curva de monitoreo se encuentra en la coordenada que corresponde a la intersección de la recta de $\log [e^-]$ con la recta de $\log [Fe^{3+}]$ ya que se cumple la condición $\log [e^-] = \log [Fe^{3+}] = \log (\alpha Co)$:

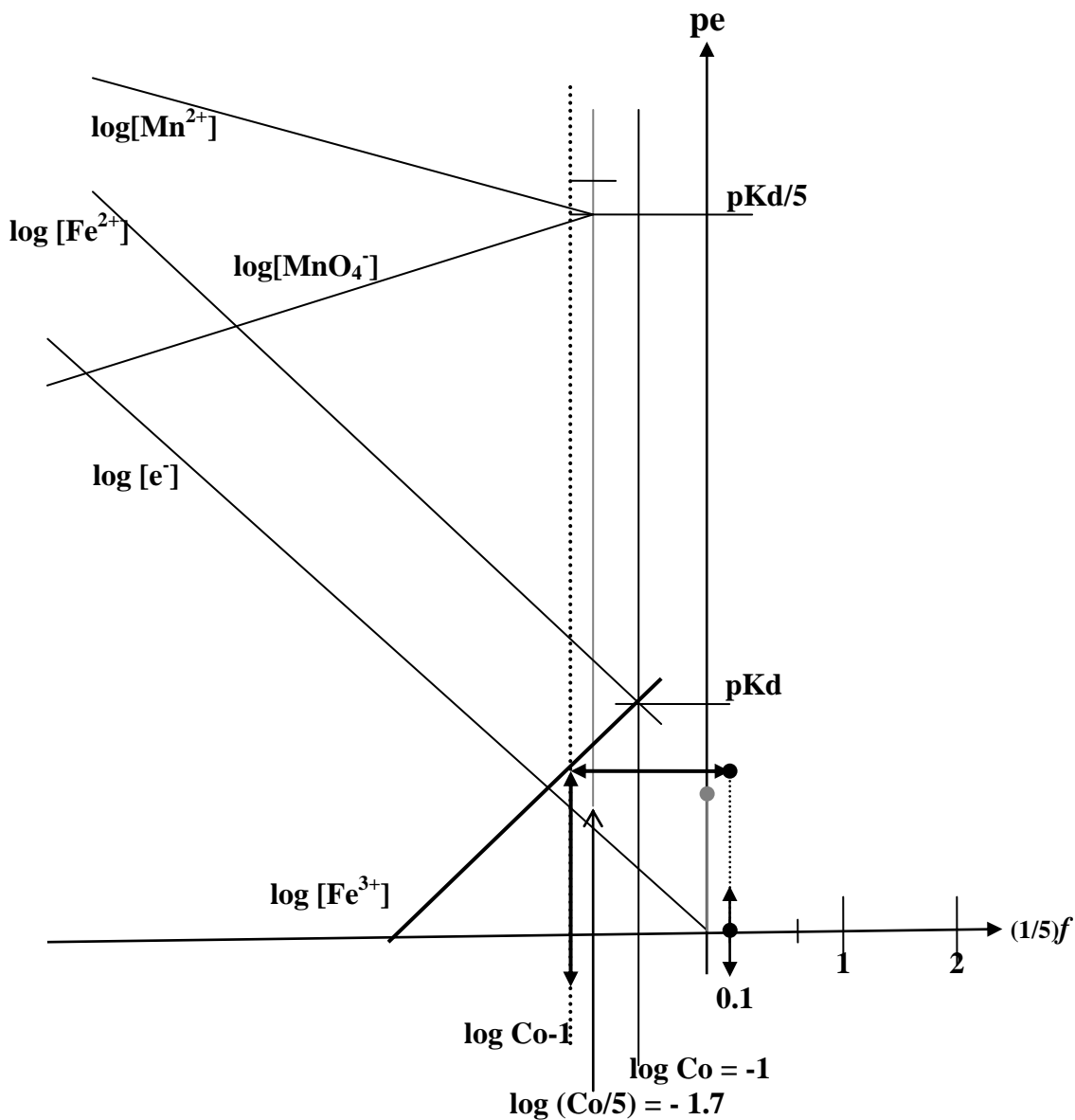


Para $f=(0.1)(1/5)$:

Después de adicionar KMnO_4 equivalente al 10% de Fe^{2+} inicial, se ha oxidado la décima parte del reductor, se ha producido el 10% de oxidante, el par conjugado redox impone el pe. Se cumple que $f=0.1(1/5)$:

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}^{3+}] &= 5f\text{Co} \\
 [\text{Fe}^{3+}]_{10\%} &= 0.1\text{Co} = \text{Co}/10 \\
 \log [\text{Fe}^{3+}] &= \log (\text{Co}/10) \\
 \log [\text{Fe}^{3+}] &= \log \text{Co} - \log 10 \\
 \log [\text{Fe}^{3+}] &= \log \text{Co} - 1
 \end{aligned}$$

por lo tanto el pe al 10% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Fe}^{3+}]$:

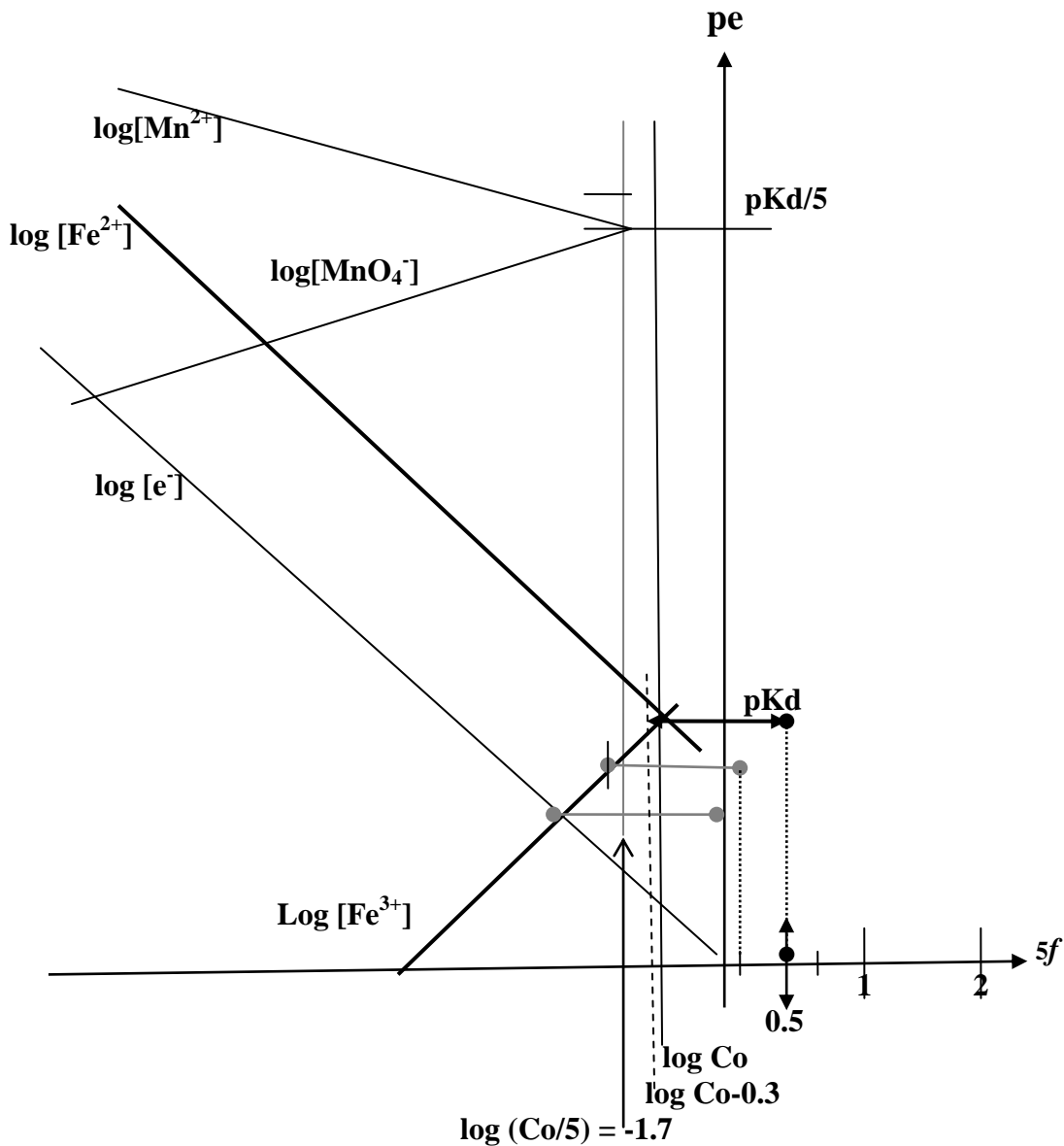


Para $f = (0.5)(1/5)$:

Después de adicionar KMnO_4 equivalente al 50% de Fe^{2+} inicial, se ha oxidado la mitad del reductor y se ha producido la mitad de oxidante, $f = (1/2)(1/5)$ y se cumple entonces:

$$\begin{aligned} \log [\text{Fe}^{2+}] &= \text{Co}(1-5f) \text{ y } \log [\text{Fe}^{3+}] = 5f\text{Co} \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \text{Co}(1-0.5) \text{ y } \log [\text{Fe}^{3+}] = 0.5\text{Co} \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \log [\text{Fe}^{3+}] = \log(0.5\text{Co}) = \log (\text{Co}/2) \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \log [\text{Fe}^{3+}] = \log \text{Co} - 0.3 \end{aligned}$$

por lo tanto el pe al 50% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 0.3$ cuando se intersectan las rectas $\log [\text{Fe}^{2+}]$ y $\log [\text{Fe}^{3+}]$, es decir en el valor del pKd:

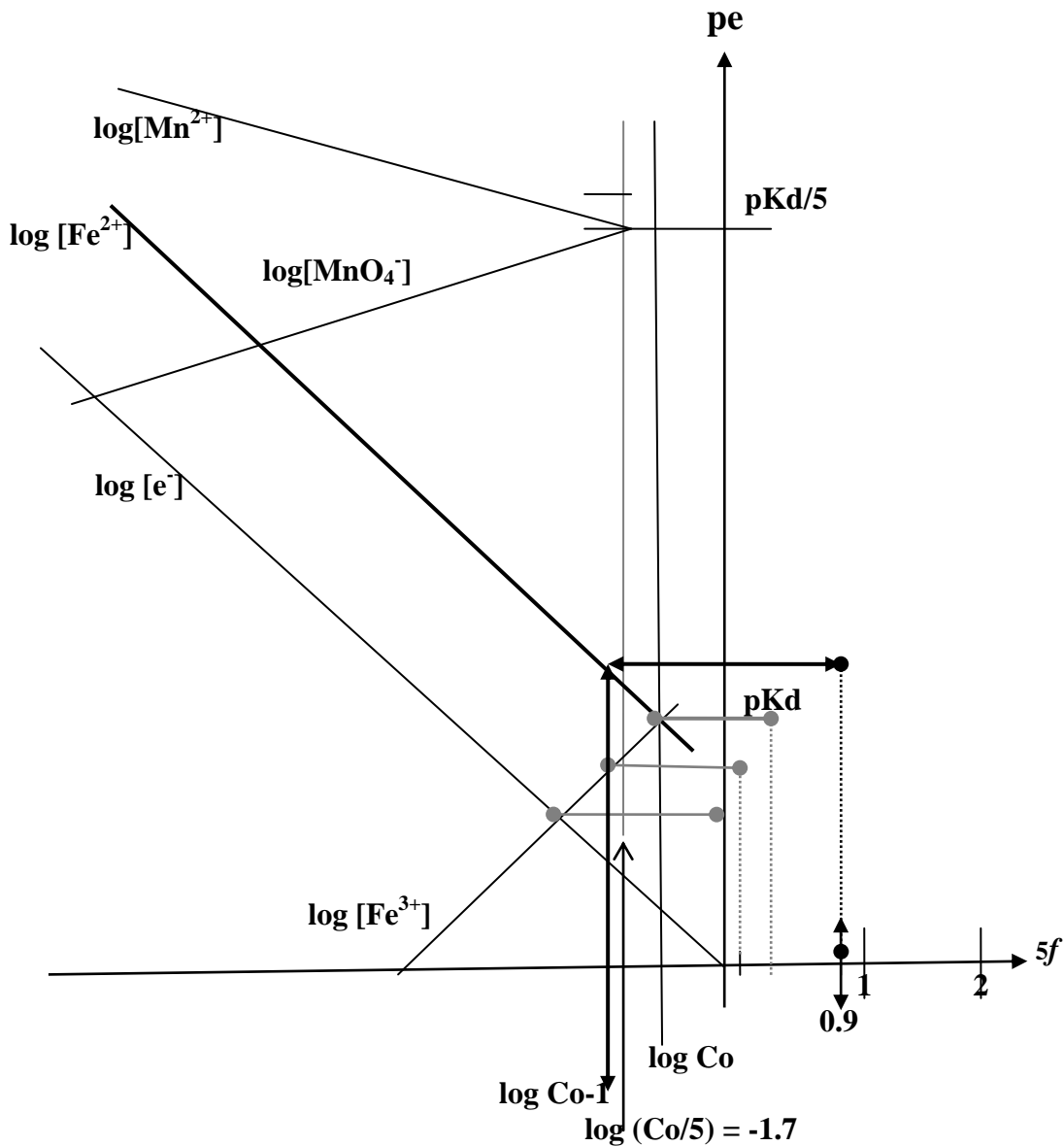


Para $f = (0.9)(1/5)$:

Después de adicionar KMnO_4 equivalente al 90% de Fe^{2+} inicial, queda la décima parte de reductor sin oxidar, $f = (0.9)(1/5)$, se cumple entonces que

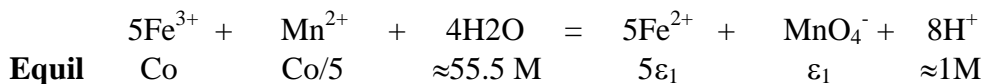
$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= \text{Co}(1-5f) \\ [\text{Fe}^{2+}]_{90\%} &= \text{Co}(1-0.9) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10 \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \log (\text{Co}/10) \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \log \text{Co} - \log 10 \\ \log [\text{Fe}^{2+}] &= \log \text{Co} - 1 \end{aligned}$$

por lo tanto el pe al 90% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Fe}^{2+}]$:

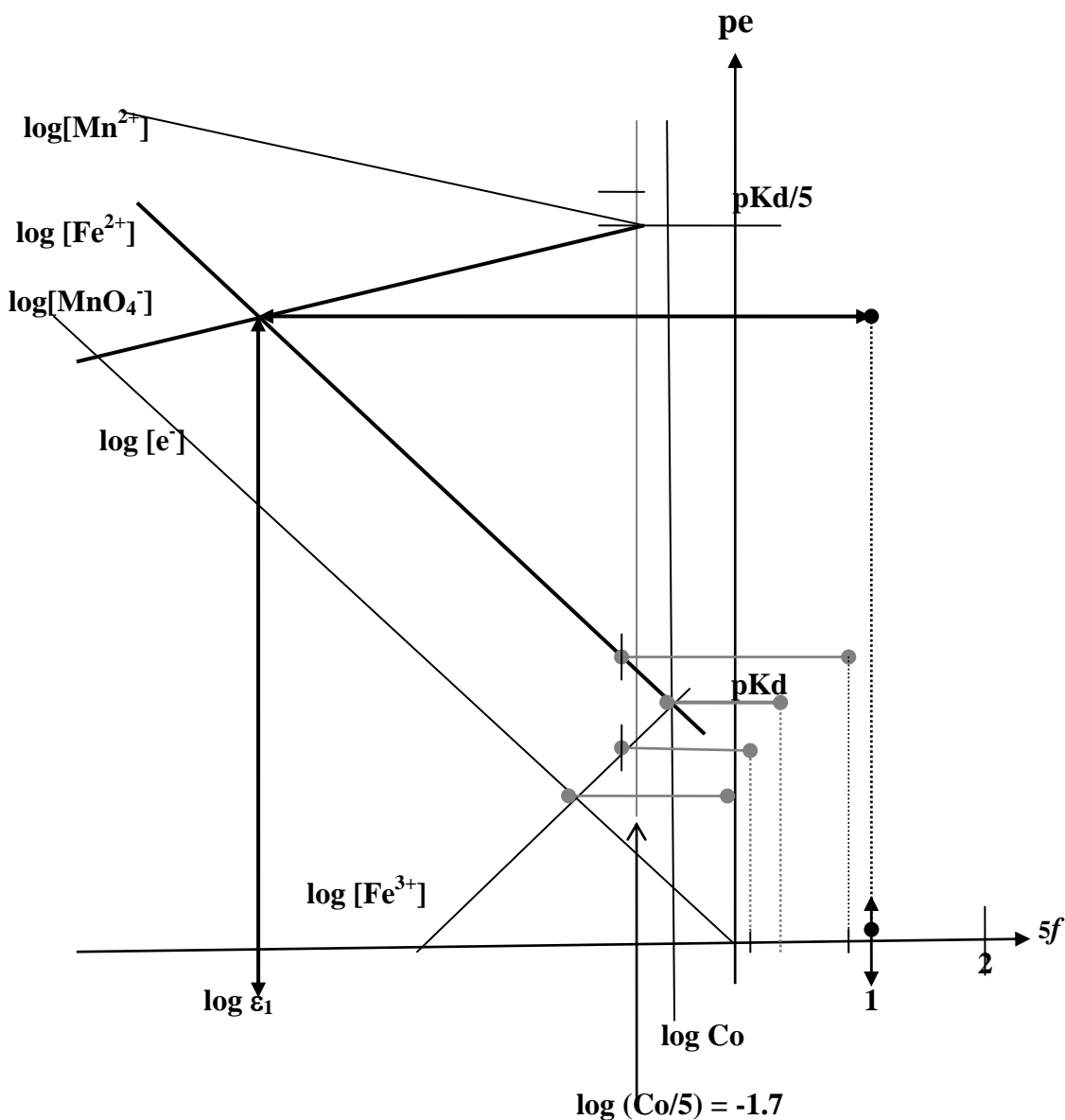


Para $f = (1.0)(1/5)$:

Se ha añadido un 100% de KMnO_4 con respecto al Fe^{2+} inicial. Al punto de equivalencia la reacción al equilibrio que impone el p_e es el equilibrio químico entre el oxidante débil Fe^{3+} y el reductor débil Mn^{2+} producidos en presencia de nitrato de potasio y ácido nítrico:



por lo tanto el p_e al 100% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la intersección de $\log [\text{Fe}^{2+}]$ y $\log [\text{MnO}_4^-]$:

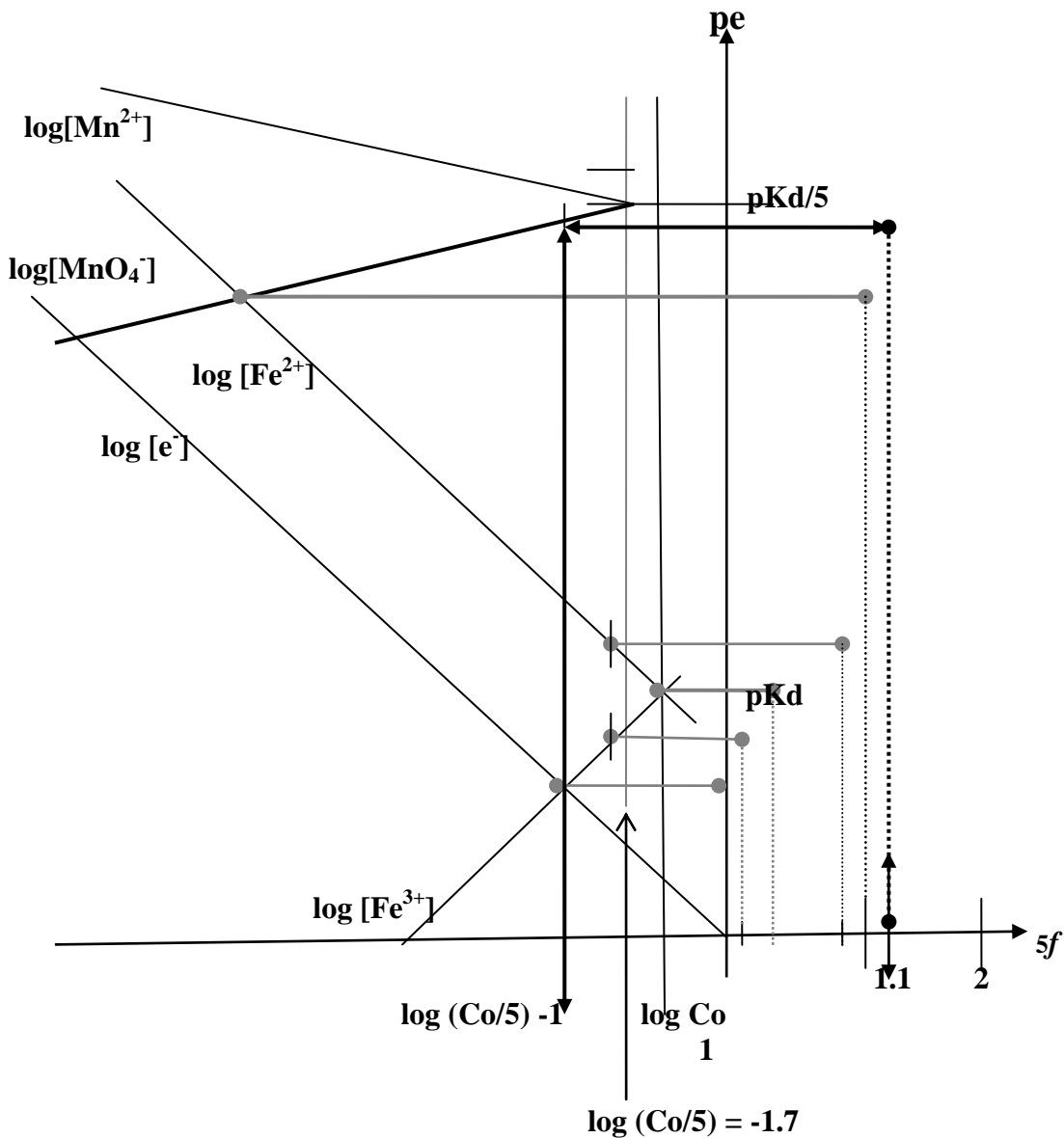


Para $f = (1.1)(1/5)$:

Al 110% del proceso se ha adicionado KMnO_4 equivalente al 100% del reductor inicial y un 10% de exceso de oxidante fuerte adicionado. Ahora el par $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^{2-}$ impone el potencial:

$$\begin{aligned}
 [\text{Mn}^{2+}] &= \text{Co}/5 \\
 [\text{MnO}_4^-]_{110\%} &= \text{Co}(f-1/5) = 0.1(\text{Co}/5) = 0.2\text{Co}/10 \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}/10) \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}) - \log 10 \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}) - 1
 \end{aligned}$$

por lo tanto el pe al 110% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log (0.2\text{Co}) - 1 = -1.7 - 1$ sobre la recta de $\log [\text{MnO}_4^-]$:

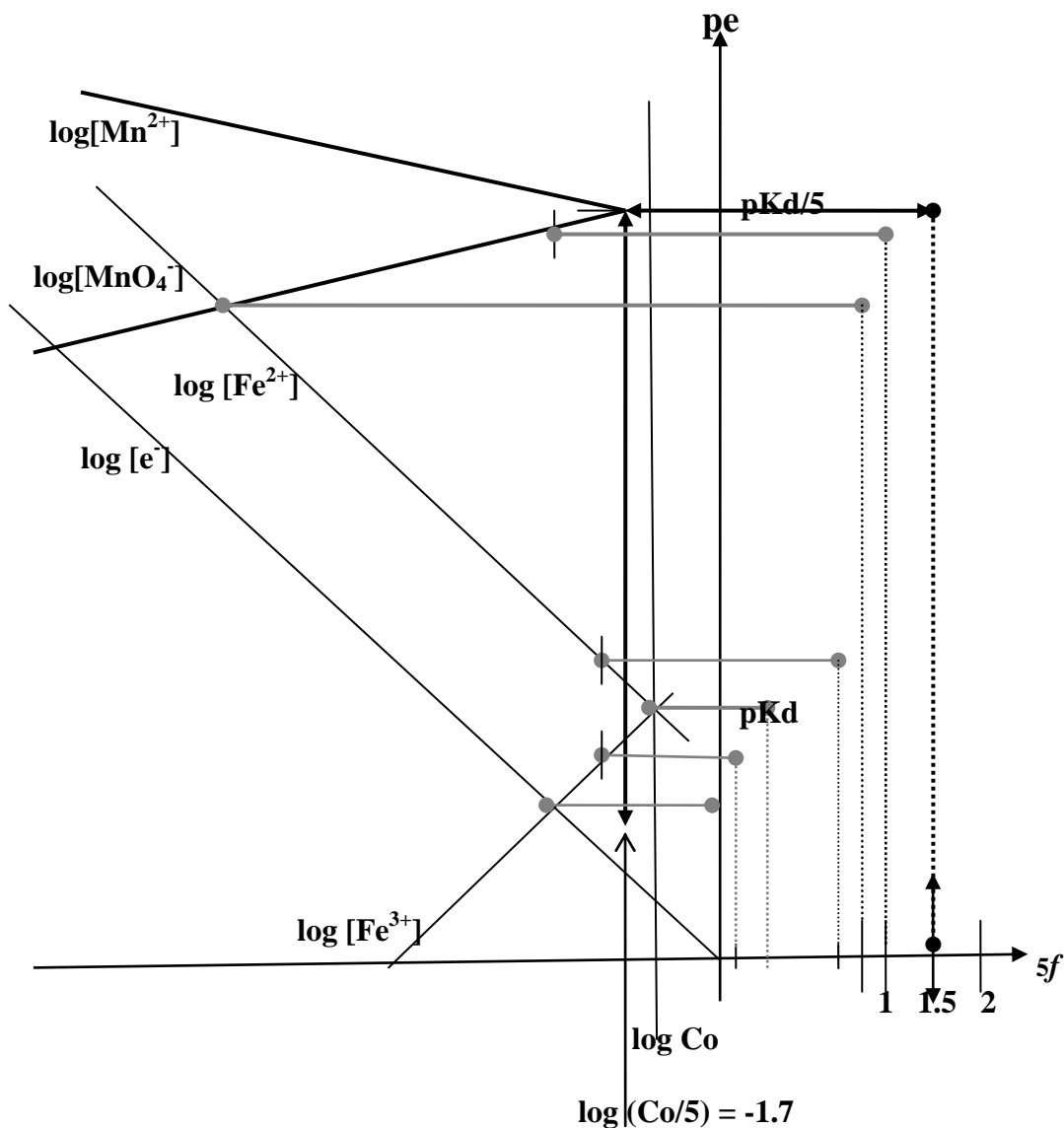


Para $f = (1.5)(1/5)$:

Al 150% del proceso se ha adicionado KMnO_4 equivalente al 150% oxidado del reductor inicial y un 50% de exceso de oxidante fuerte adicionado. El par $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^{2-}$ sigue imponiendo el potencial:

$$\begin{aligned}
 [\text{Mn}^{2+}] &= \text{Co}/5 \\
 [\text{MnO}_4^-]_{150\%} &= \text{Co}(f-1/5) = 0.5(\text{Co}/5) = 0.2\text{Co}/2 \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}/2) \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}) - \log 2 \\
 \log [\text{MnO}_4^-] &= \log (0.2\text{Co}) - 0.3
 \end{aligned}$$

por lo tanto el pe al 150% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log (0.2\text{Co}) - 0.3 = -1.7 - 1$ aproximadamente en el valor de $pK_d/5$:



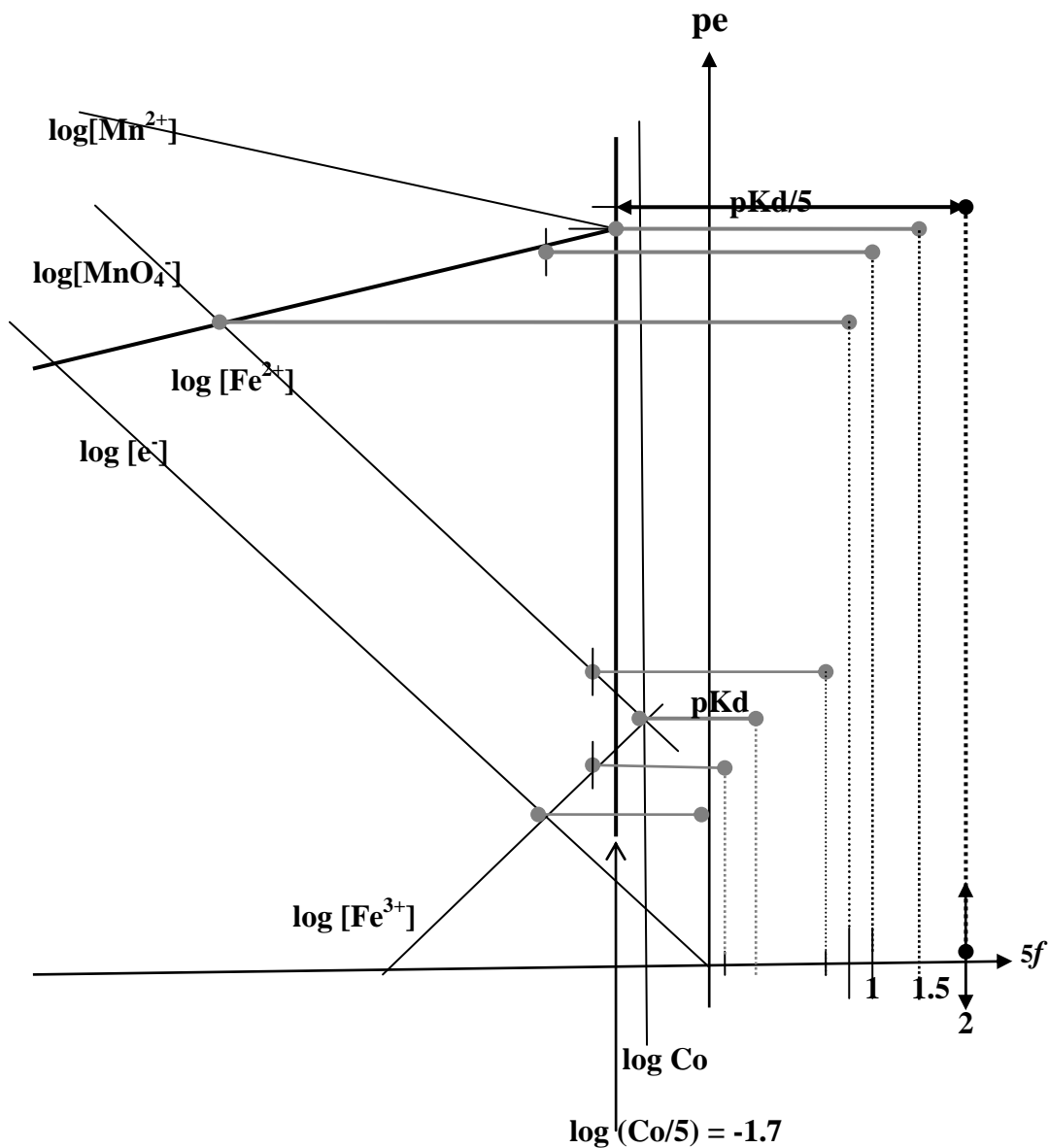
Para $f = (2.0)(1/5)$:

Al 200% del proceso se ha adicionado KMnO_4 equivalente al 100% oxidado del reductor inicial y un 100% de exceso de oxidante fuerte adicionado. El MnO_4^{2-} en exceso impone el potencial:

$$[\text{MnO}_4^-]_{200\%} = \text{Co}(f-1/5) = (\text{Co}/5) = 0.2\text{Co}$$

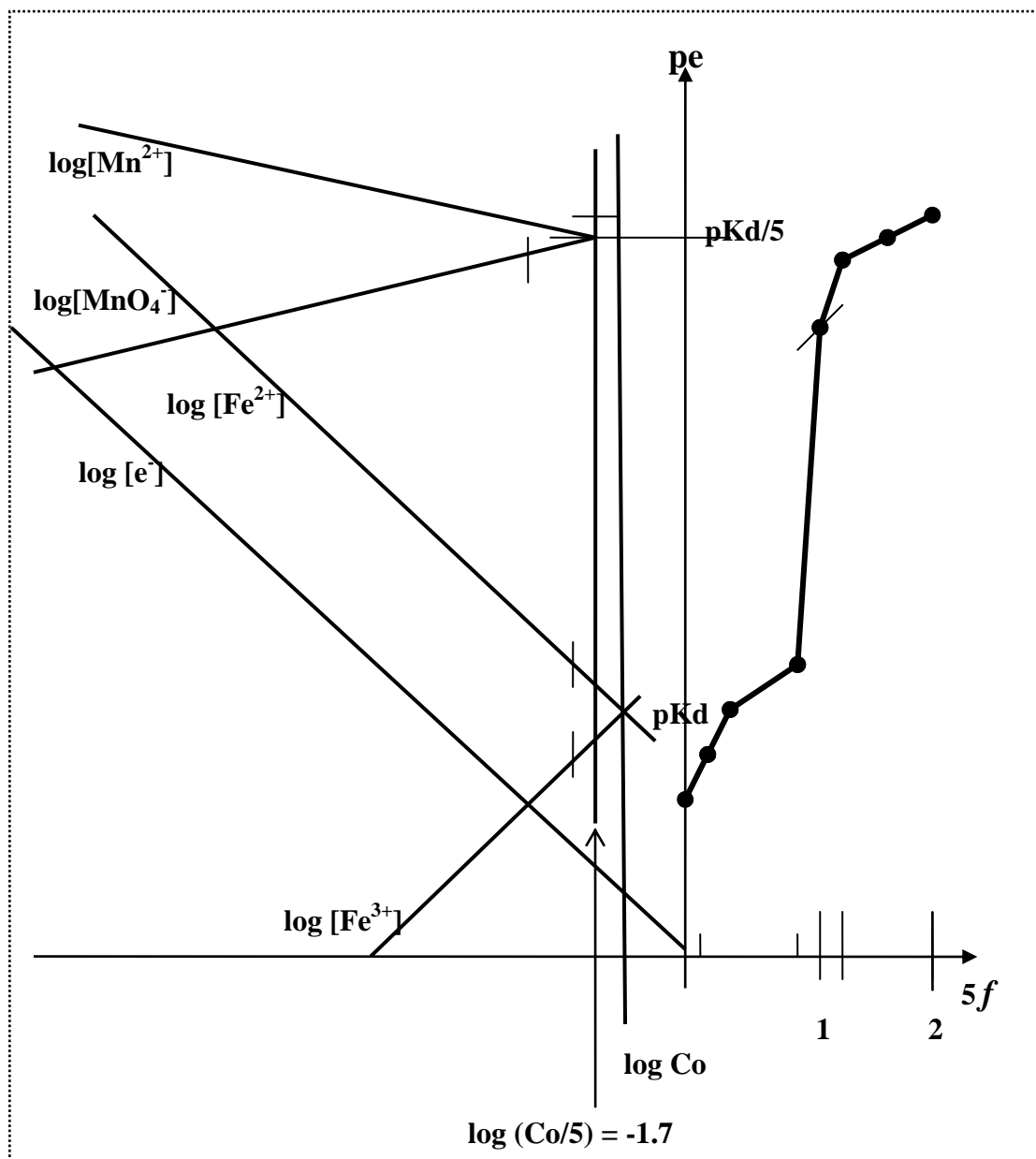
$$\log [\text{MnO}_4^-] = \log (0.2\text{Co})$$

por lo tanto el pe al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log [\text{MnO}_4^-] = \log (0.2\text{Co})$ lo que ocurre aproximadamente en el valor de $(\text{pKd}+1.5)/5 = \text{pKd}/5+0.3 \approx \text{pKd}/5$:



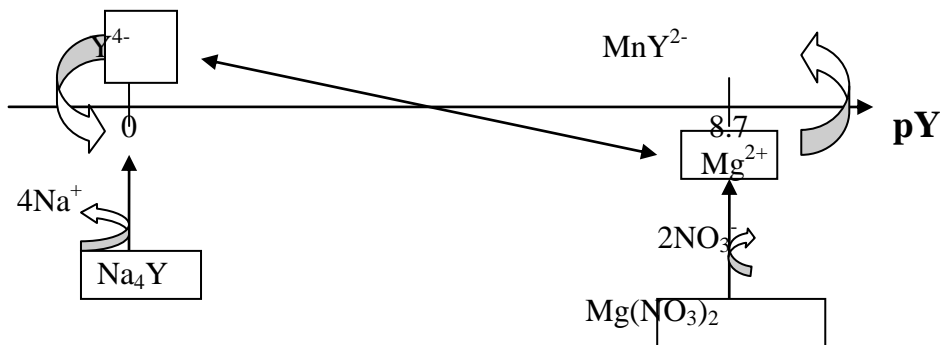
De esta manera se tiene la curva de monitoreo directamente de la lectura del diagrama logarítmico. En todo momento es posible corroborar que los valores de pe obtenidos son iguales a aquellos calculados con ecuaciones generales sin aproximación alguna o con el modelo electroquímico con la ecuación de Nernst-Peters en forma adimensional. Las cifras significativas están limitadas a la escala de los ejes cartesianos usados. Con una escala de 1 cm:1 u.pe es posible tener por lo menos una cifra significativa lo cual es suficiente en términos de utilidad práctica en el estudio de las operaciones analíticas.

La figura siguiente muestra la curva de monitoreo completa obtenida con el diagrama logarítmico acoplado:

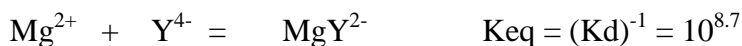


Ejemplo 4 Adición de sal disódica de *EDTA* a soluciones de Mg(II) en medio amoniacal concentrado.

a) predicción de la reacción operativa con una escala de reactividad de pe:



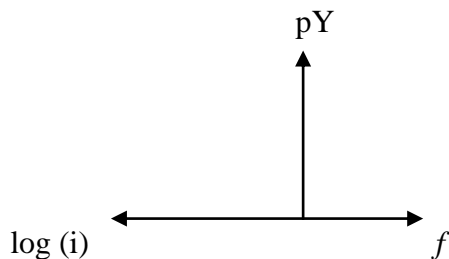
b) Calculo de la Keq de la reacción operativa aplicando la Kd:



c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de Co y f para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, al punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

	Mg^{2+}	+	Y^{4-}	=	MgY^{2-}
Inicio	Co				
Agreg			$f\text{Co}$		
a.p.e.	$\text{Co}(1-f)$		$\approx 0 = \varepsilon$		$f\text{Co}$
p.e.	ε_1		ε_1		Co
d.p.e...	ε_2		$\text{Co}(f-1)$		Co

d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = pY = f(f)$:



- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
- g) Se asocian los puntos de pY de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{equiv}$.

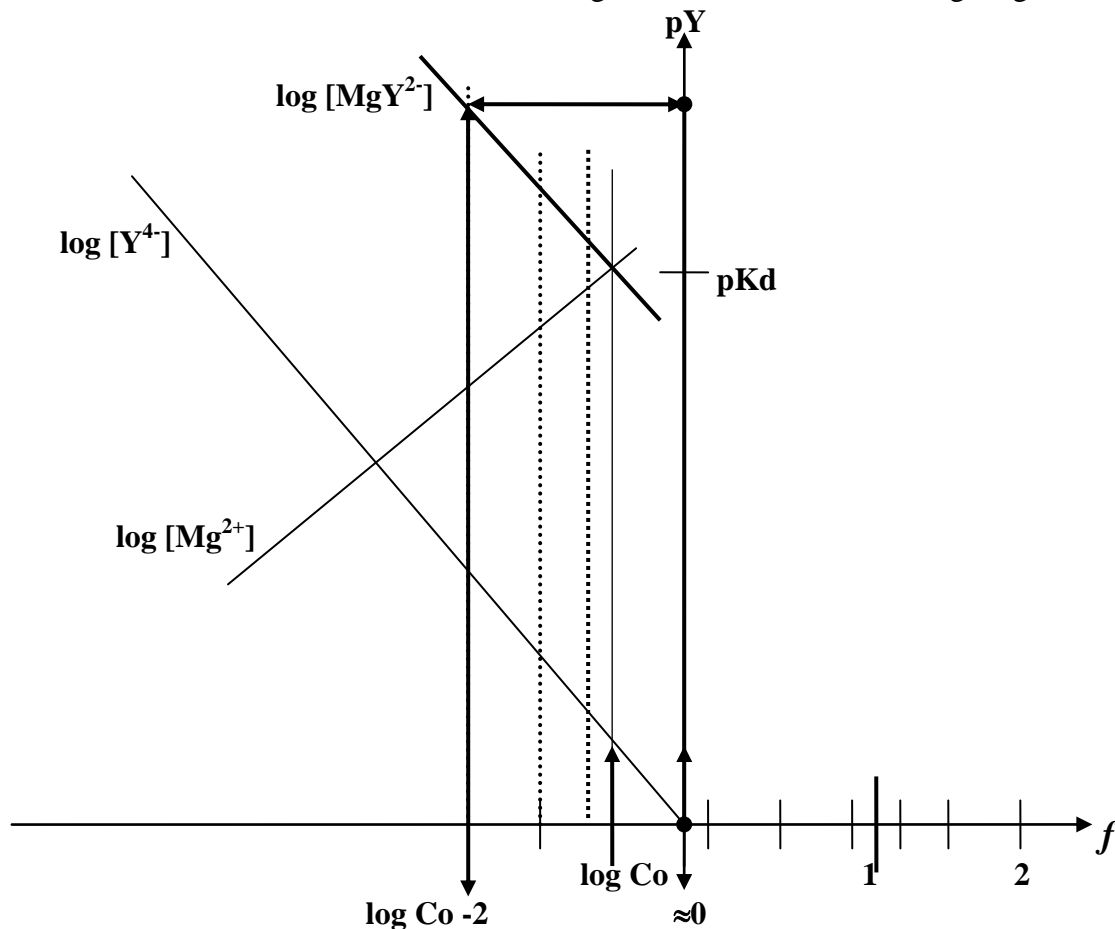
Se ejemplifica a continuación para una concentración $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

Para $f = 0.01 \approx 0$:

Antes de adicionar *EDTA*, Y^{4-} , la concentración de Y^{4-} es cero por lo que no es posible calcular el $pY = -\log[Y^{4-}]$. Sin embargo el pY se define para una pequeña adición cercana al valor inicial. Por ejemplo para $f = 0.01$, es decir cuando se ha adicionado un 1% con respecto a la concentración inicial de Mg^{2+} se forma un 1% del complejo:

$$\begin{aligned} [MgY^{2-}] &= fC_0 = 0.01C_0 \\ [MgY^{2-}] &= C_0/100 \\ \log [MgY^{2-}] &= \log C_0 - \log 100 \\ \log [MgY^{2-}] &= \log C_0 - 2 \end{aligned}$$

El valor de pY de $f = 0.01$ corresponde aproximadamente al inicio de la curva de monitoreo, se encuentra en la coordenada de $\log C_0 - 2$ sobre la recta de $\log [MgY^{2-}]$:



Para $f = 0.1$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 10% de Mg^{2+} inicial, se ha complejado la mitad del catión metálico, se cumple que:

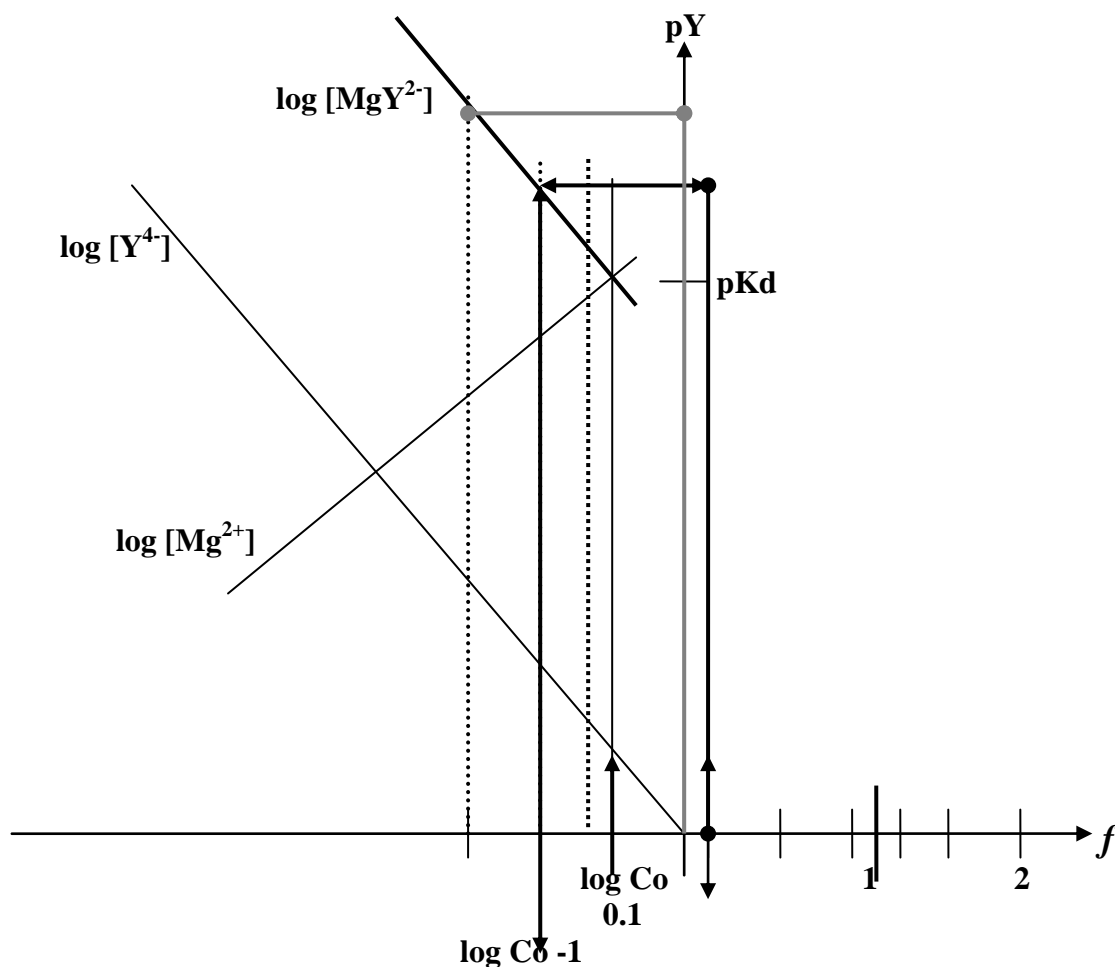
$$[MgY^{2-}] = fCo = 0.1Co$$

$$[MgY^{2-}] = Co/10$$

$$\log [MgY^{2-}] = \log Co - \log 10$$

$$\log [MgY^{2-}] = \log Co - 1$$

por lo tanto el pY al 10% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [MgY^{2-}]$



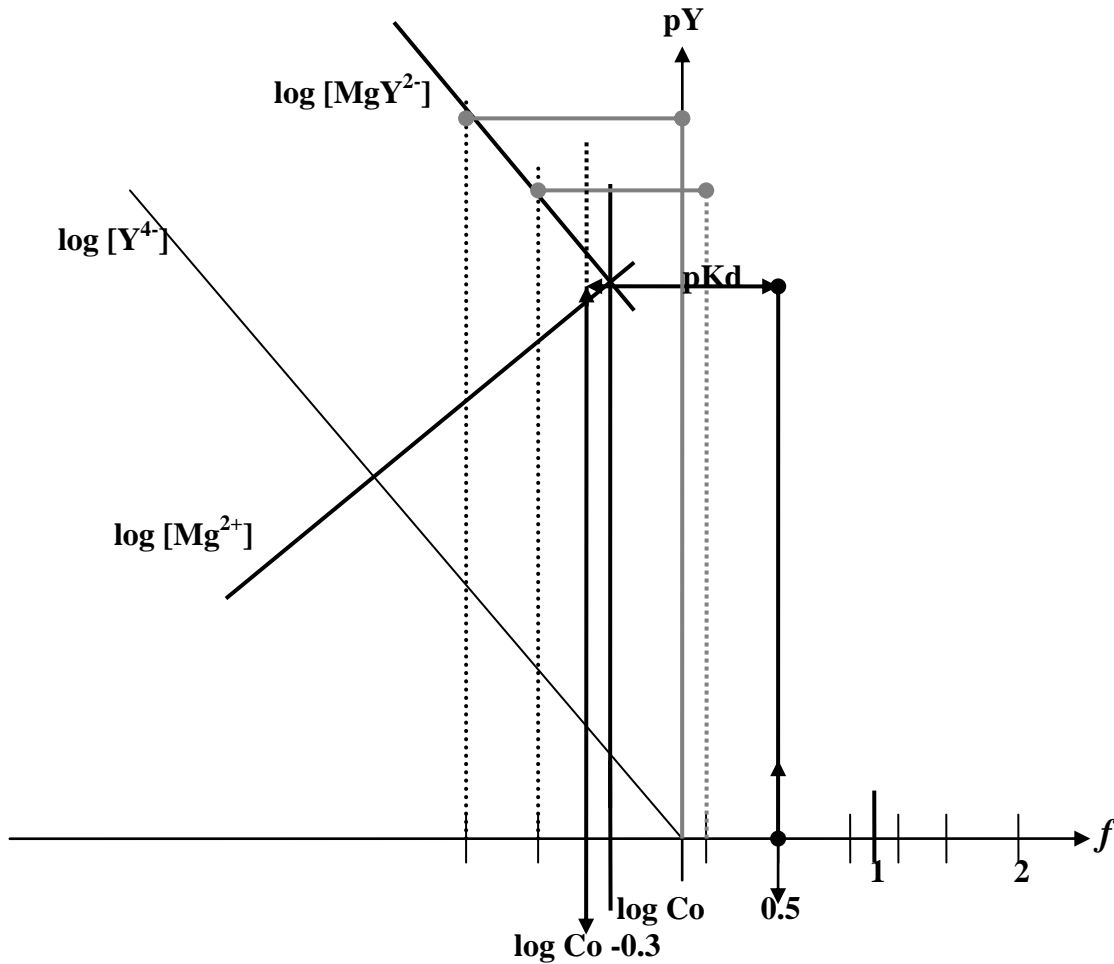
Para $f = 0.5$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 50% de catión metálico inicial, se ha complejoado la mitad del Mg^{2+} y se ha producido la mitad de complejo, el par conjugado metal/complejo impone el pY. Se cumple entonces:

$$\begin{aligned} \log [Mg^{2+}] &= Co(1-f) \text{ y } \log [MgY^{4-}] = fCo \\ \log [Mg^{2+}] &= Co(1-0.5) \text{ y } \log [MgY^{4-}] = 0.5Co \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log [Mg^{2+}] &= \log [MgY^{4-}] = \log(0.5Co) = \log (Co/2) \\ \log [Mg^{2+}] &= \log [MgY^{4-}] = \log Co - 0.3 \end{aligned}$$

por lo tanto el pY al 50% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log Co - 0.3$ cuando se intersectan las rectas $\log [Mg^{2+}]$ y $\log [MgY^{4-}]$, es decir en el valor del pKd:



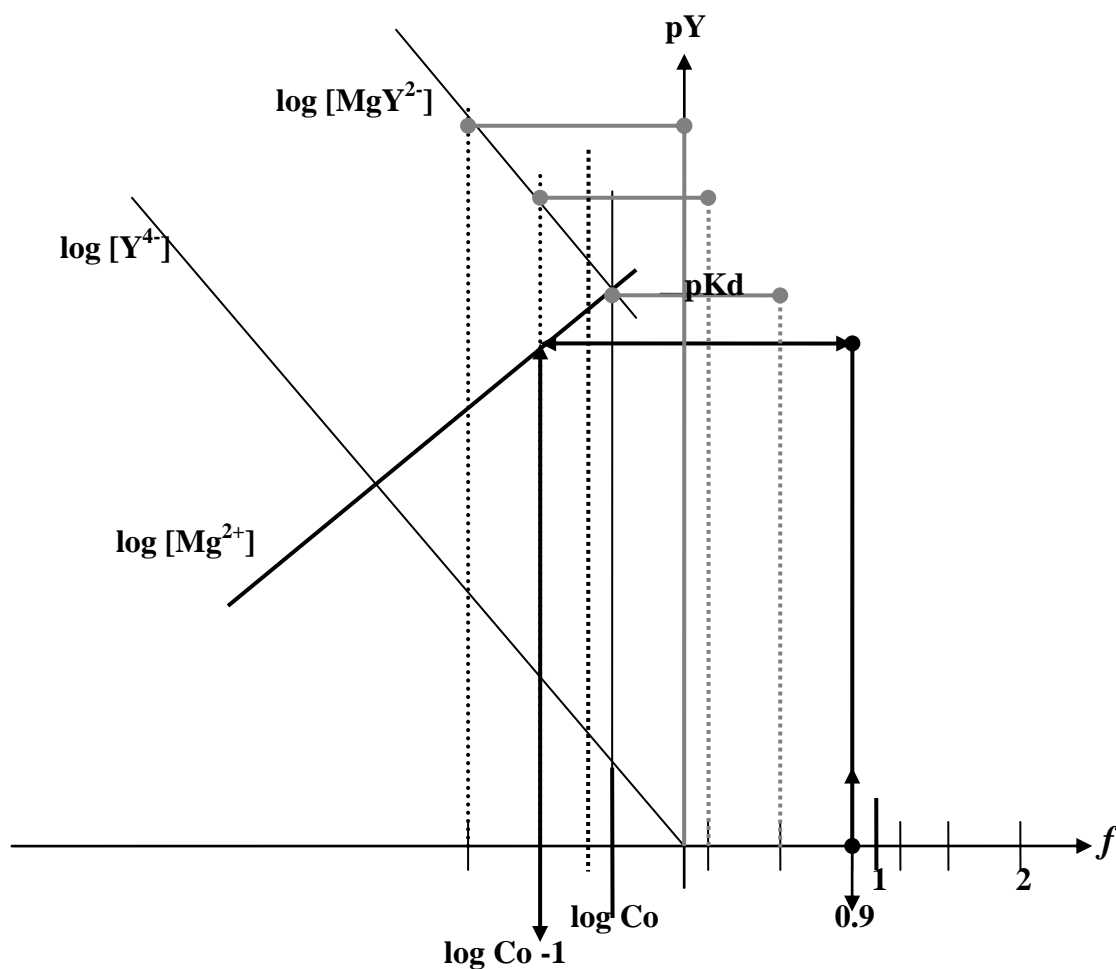
Para $f = 0.9$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 90% de catión metálico inicial, se ha producido el 90% complejo, queda el 10% del Mg^{2+} libre por lo que:

$$\begin{aligned} \log [Mg^{2+}] &= Co(1-f) \\ \log [Mg^{2+}] &= Co(1-0.9) = 0.1Co \end{aligned}$$

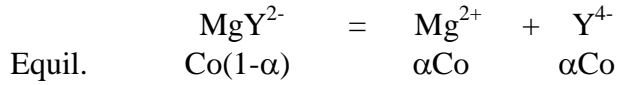
$$\begin{aligned} \log [Mg^{2+}] &= \log (Co/10) \\ \log [Mg^{2+}] &= \log Co - 1 \end{aligned}$$

por lo tanto el pY al 90% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [Mg^{2+}]$:



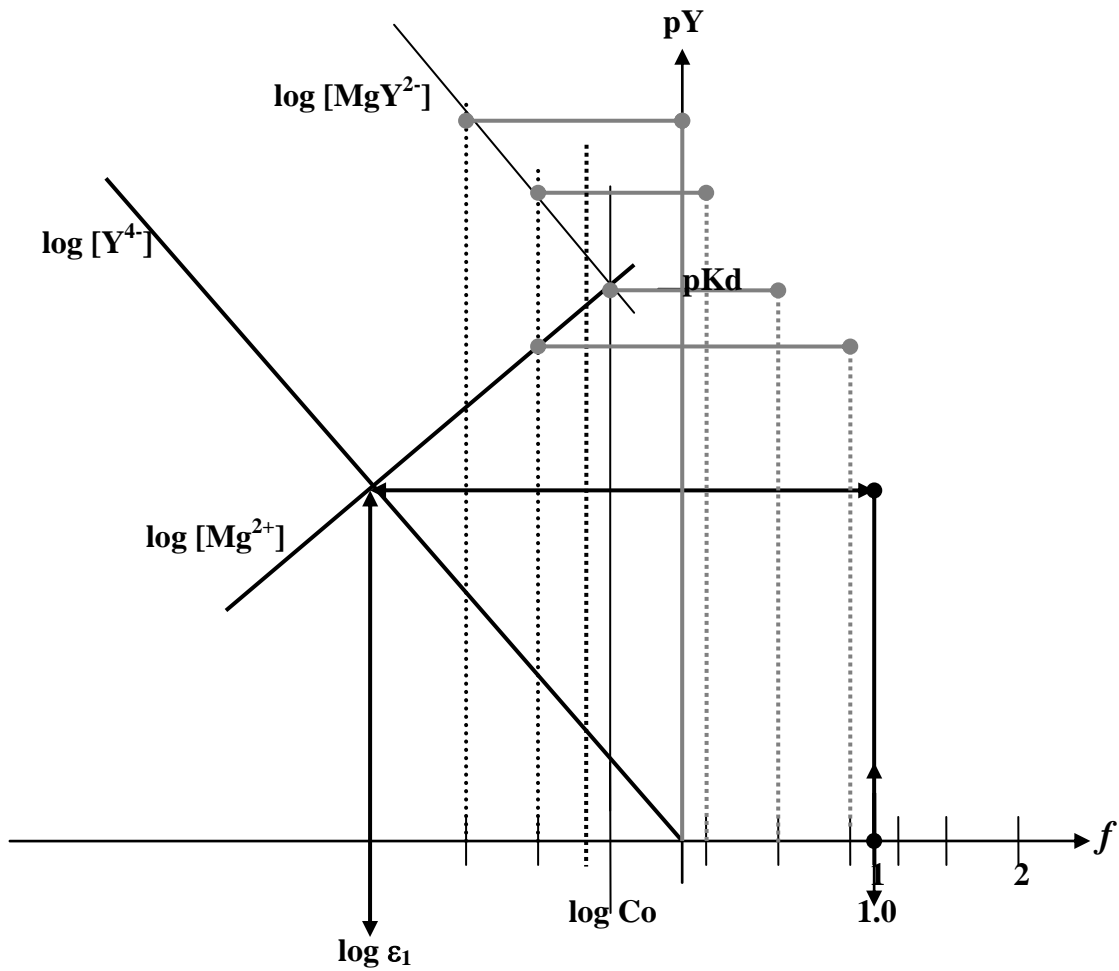
Para $f = 1.0$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 100% de catión metálico inicial, se ha producido el 100% complejo. Se establece el siguiente equilibrio químico:



$$\log [\text{Mg}^{2+}] = \log [\text{Y}^{4-}] = \log \alpha\text{Co}$$

por lo tanto el pY al 100% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la intersección de las rectas de $\log [\text{Mg}^{2+}]$ y $\log [\text{Y}^{4-}]$ en función del pY:



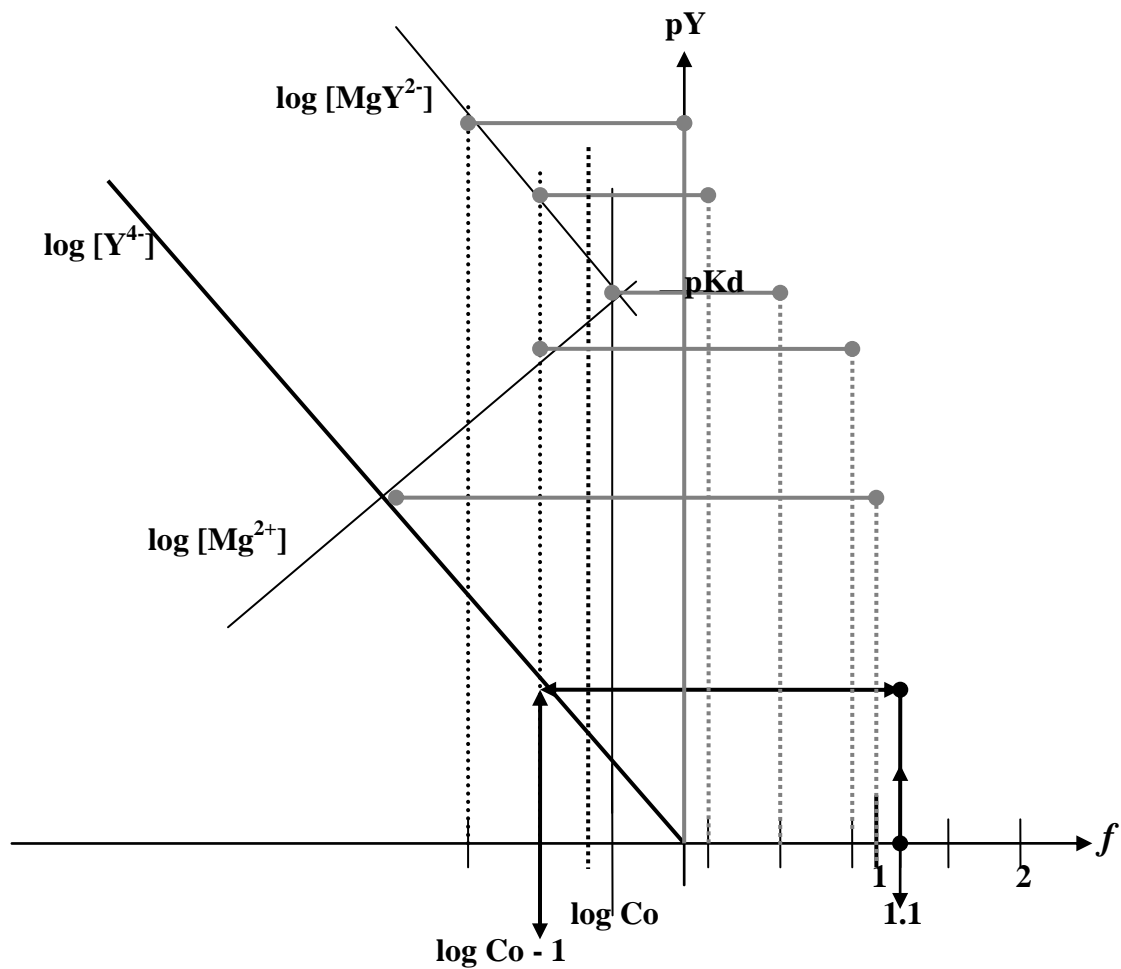
Para $f = 1.1$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 110% de catión metálico inicial, se tiene un 10% de exceso de EDTA en solución.

$$[Y^{4-}] = Co (f-1) = Co (1.1 - 1) = 0.1Co = Co / 10$$

$$\log [Y^{4-}] = \log (Co/10) = \log Co - 1$$

por lo tanto el pY al 110% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la coordenada de $\log Co - 1$ sobre la recta de $[Y^{4-}]$ en función del pY:



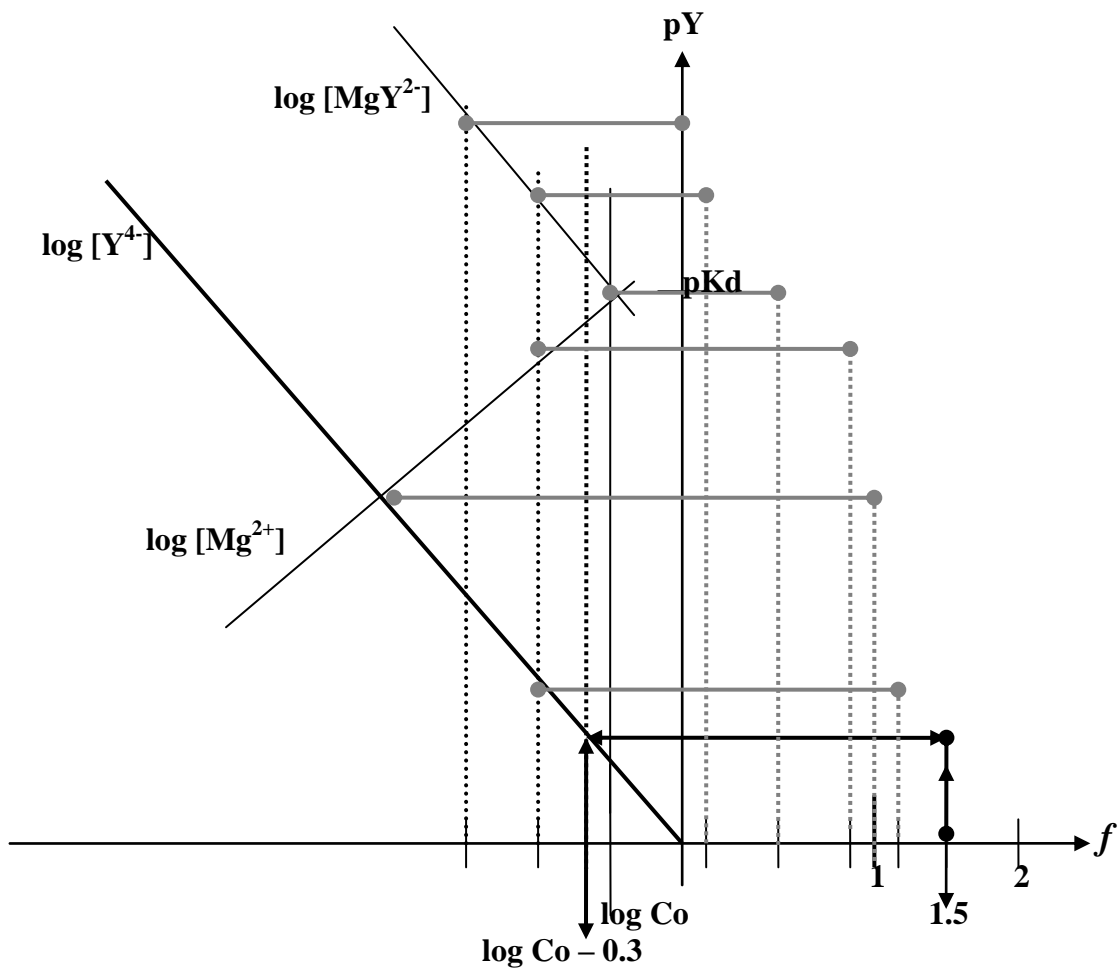
Para $f = 1.5$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 150% de catión metálico inicial, se tiene un 50% de exceso de EDTA en solución.

$$[Y^{4-}] = Co (f-1) = Co (1.5 - 1) = 0.5Co = Co / 2$$

$$\log [Y^{4-}] = \log (Co/2) = \log Co - 0.3$$

por lo tanto el pY al 150% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la coordenada de $\log Co - 0.3$ sobre la recta de $\log [Y^{4-}]$ en función del pY:



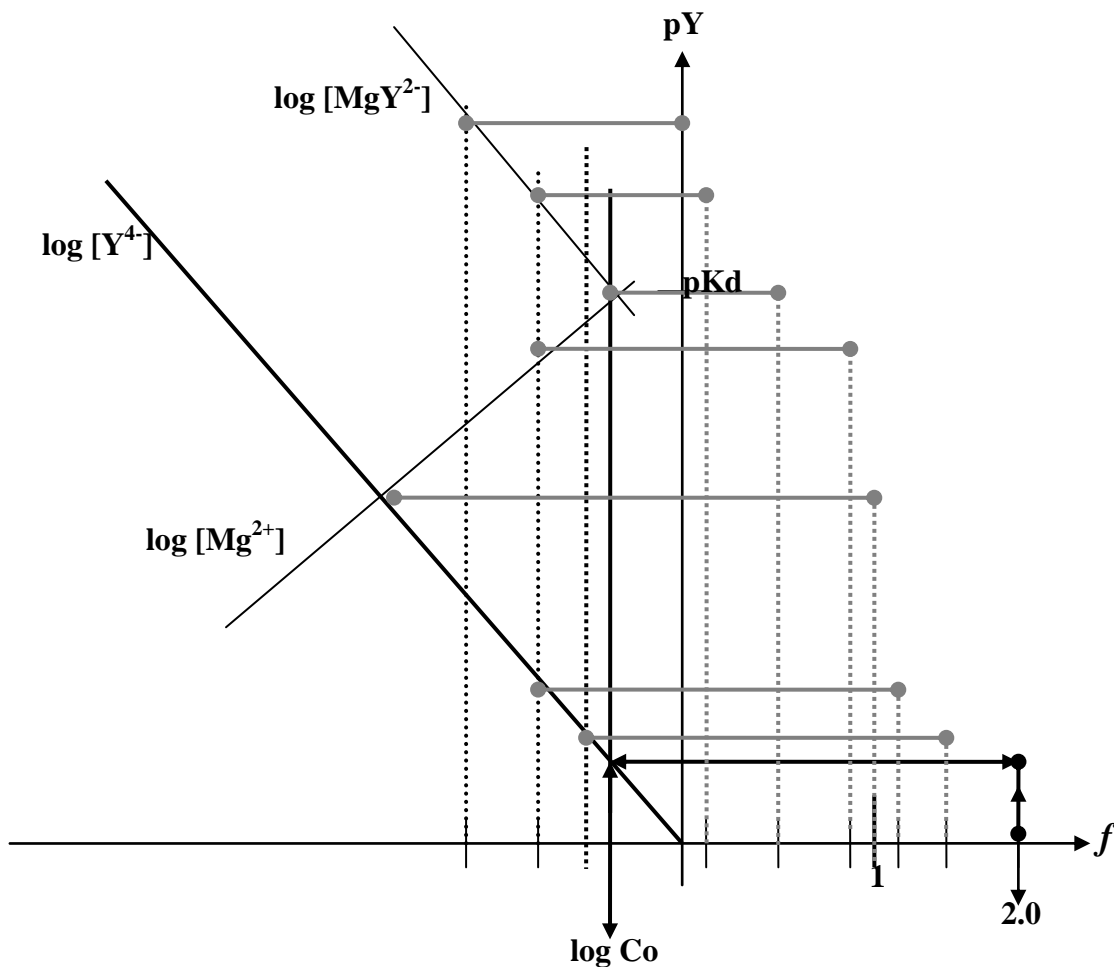
Para $f = 2.0$:

Después de adicionar Y^{4-} equivalente al 200% de catión metálico inicial, se tiene un 100% de exceso de EDTA en solución.

$$[Y^{4-}] = C_o (f-1) = C_o (2 - 1) = C_o$$

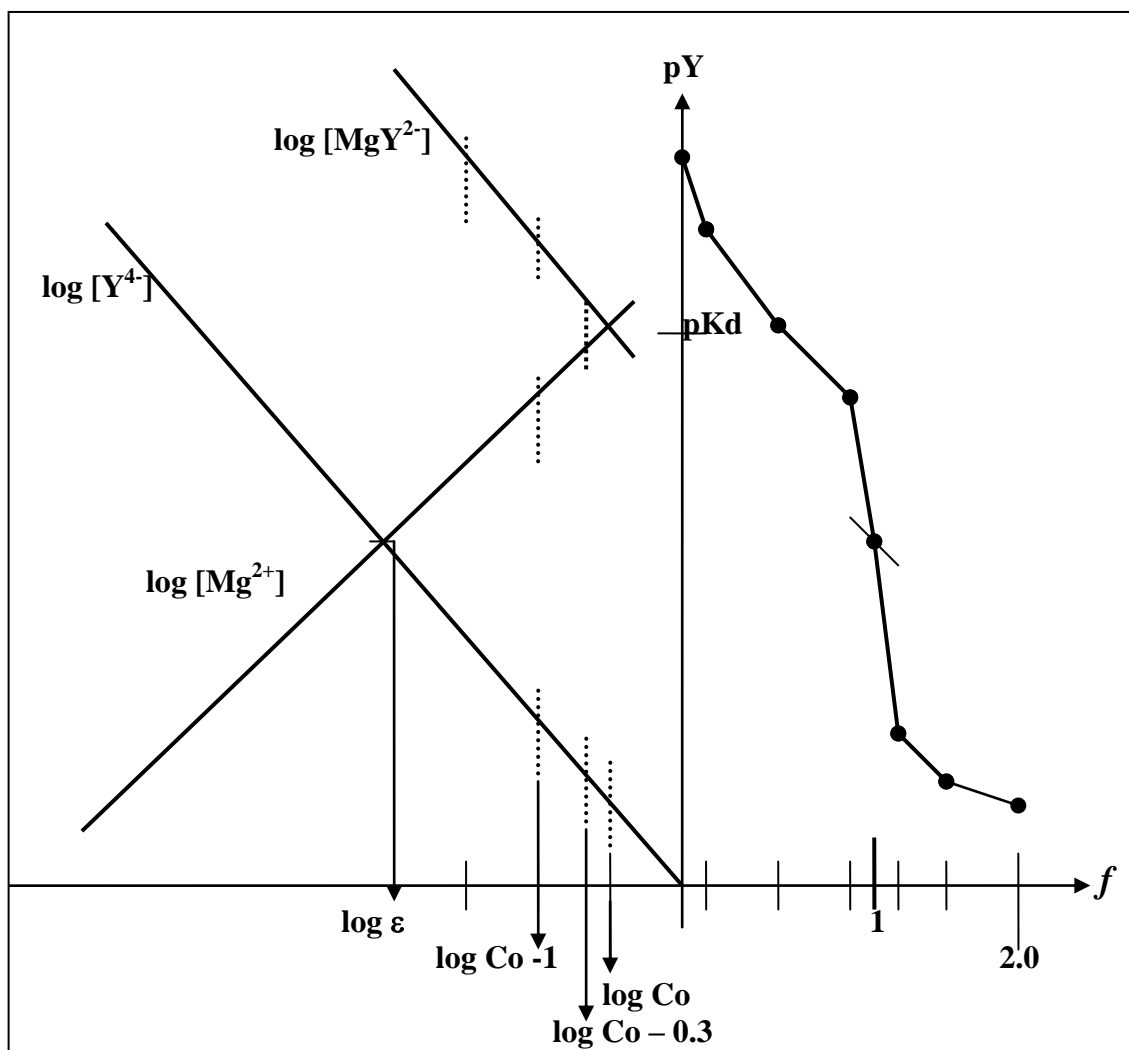
$$\log [Y^{4-}] = \log C_o$$

por lo tanto el pY al 200% del proceso se determina en la coordenada correspondiente a la coordenada de $\log C_o$ sobre la recta de $\log [Y^{4-}]$ en función del pY:



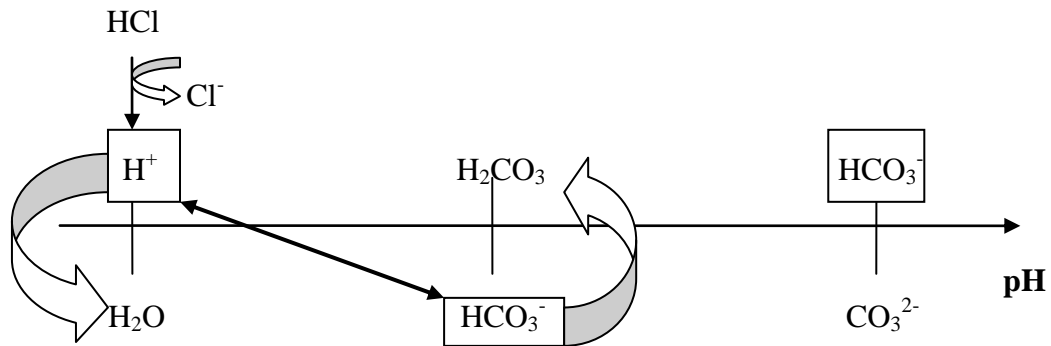
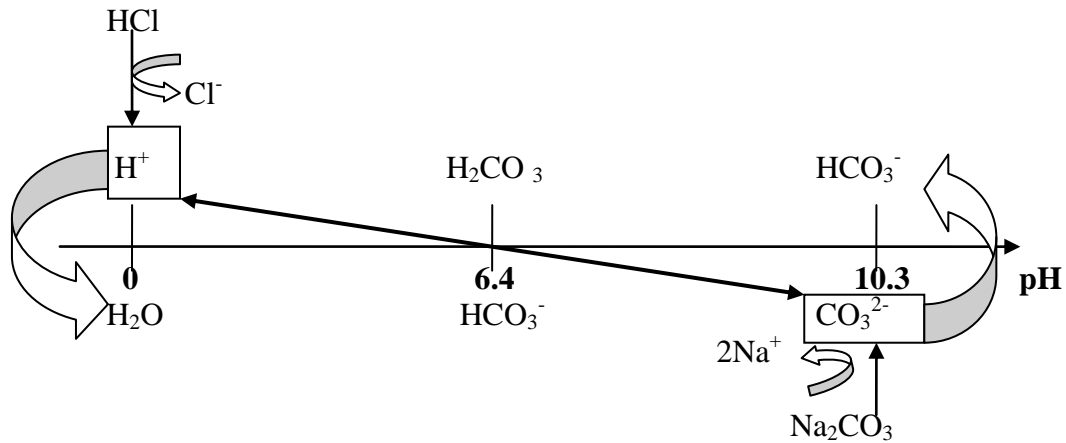
De esta manera se tiene la curva de monitoreo directamente de la lectura del diagrama logarítmico. En todo momento es posible corroborar que los valores de p_e obtenidos son iguales a aquellos calculados con ecuaciones generales sin aproximación alguna. Las cifras significativas están limitadas a la escala de los ejes cartesianos usados. Con una escala de 1 cm: 1 u.pe es posible tener por lo menos una cifra significativa lo cual es suficiente en términos de utilidad práctica en el estudio de las operaciones analíticas.

La figura siguiente muestra la curva de monitoreo completa obtenida con el diagrama logarítmico acoplado:



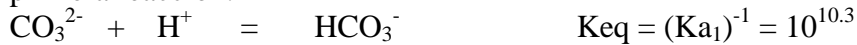
Ejemplo 5 Adición de HCl a una disolución de carbonato de sodio.

- a) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de pH: El carbonato es una dibase que puede protonarse sucesivamente en dos etapas:



- b) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_a :

primera reacción:

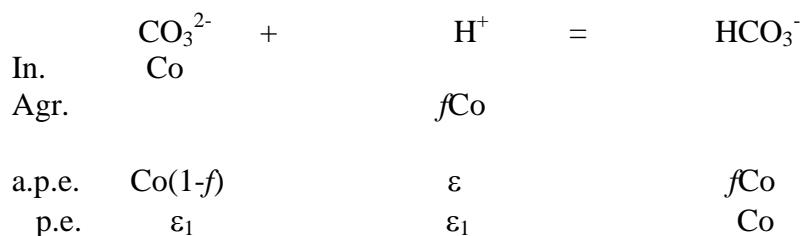


segunda reacción:

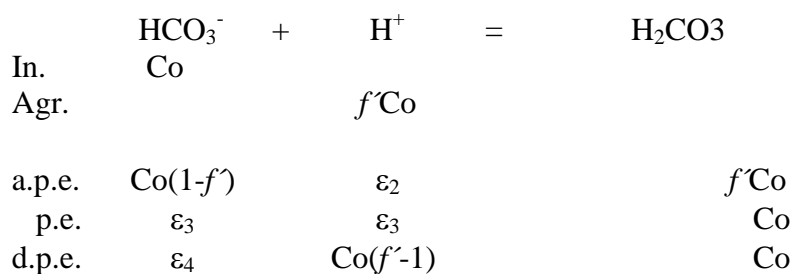


- c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de C_0 , f y f' para los inicios, antes de cada punto de equivalencia, *a.p.e.*, en los puntos de equivalencia *p.e.* y después de sendos puntos de equivalencia, *d.p.e.*:

Primera reacción operativa:

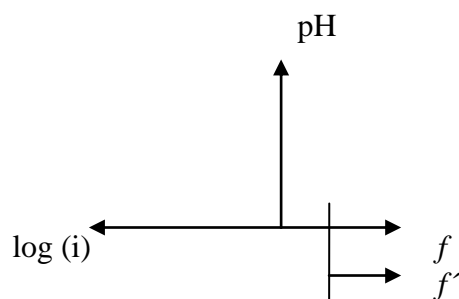


Segunda reacción operativa:



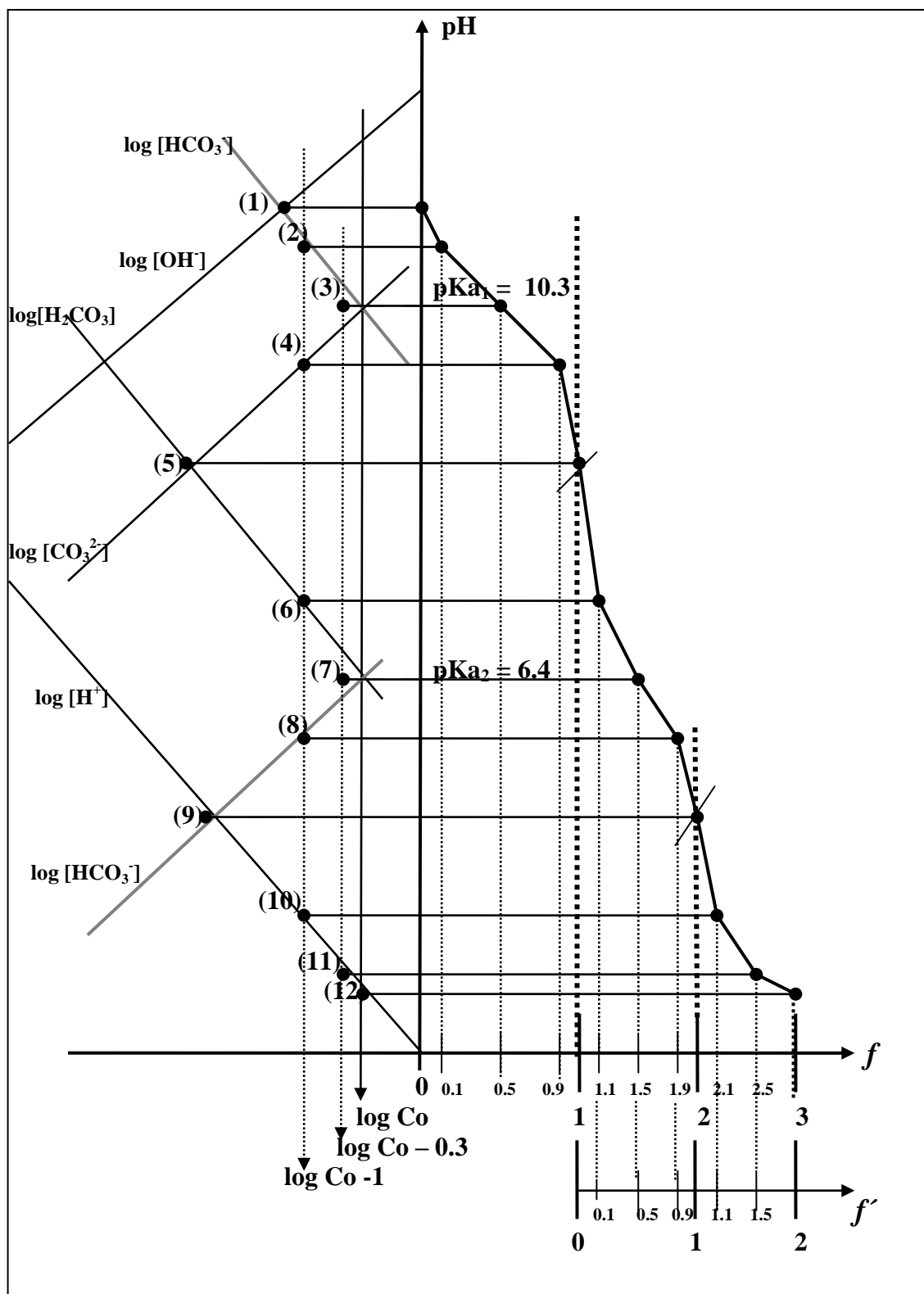
para $f' = f - 1$

- d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = \text{pH} = f(f)$:



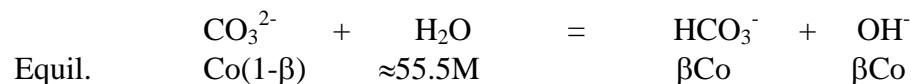
- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
 h) Se asocian los puntos de pH de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{2^{\circ}\text{p.e.}}$.

En la figura de la página siguiente se muestra el diagrama acoplado completo para un valor de $\text{Co} = 0.1 \text{ mol/L}$ seguida de la explicación asociada a cada punto de la curva de monitoreo acoplada al diagrama logarítmico:



A continuación se describen las reacciones al equilibrio responsables del pH en cada etapa de la curva de monitoreo y que ocurren entre cada reacción operativa:

(1) $f = 0$. Estado de equilibrio antes del inicio de la operación analítica. No se ha adicionado nada de HCl, 0% del proceso. El equilibrio químico que fija el pH es la reacción de hidrólisis básica del agua:



$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{OH}^-] = \log \beta\text{Co}$$

el pH esta dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{HCO}_3^-]$ y $\log [\text{OH}^-]$.

(2) $f = 0.1$: 10% del proceso. Se ha adicionado el 10% de HCl con respecto a Co. Se produce bicarbonato en solución:

$$[\text{HCO}_3^-] = f\text{Co} = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log \text{Co} - 1$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{HCO}_3^-]$.

(3) $f = 0.5$: 50% del proceso. Ha reaccionado la mitad del carbonato y se produce una cantidad igual de bicarbonato:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Co} (1-f) = \text{Co} (1-0.5) = \text{Co}/2$$

$$[\text{HCO}_3^-] = f\text{Co} = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log \text{Co} - 0.3$$

el pH esta dado en la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ y $\text{pKa}_1 = 10.3$.

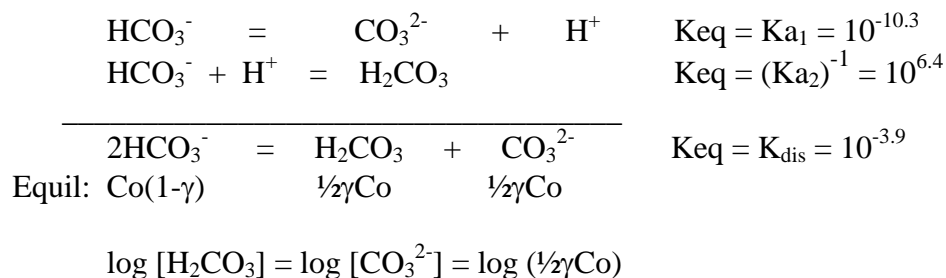
(4) $f = 0.9$: 90% del proceso. Se ha neutralizado el 90% del carbonato y queda de éste un 10% sin neutralizar:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Co}(1-f) = \text{Co}(1-0.9) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log \text{Co} - 1$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{CO}_3^{2-}]$.

(5) $f = 1.0$; $f' = 0$: 100% del proceso. Primer punto de equivalencia. Se ha adicionado un equivalente a Co de HCl, se ha producido bicarbonato Co. La reacción poco cuantitativa de dismutación del anfolito producido establece la condición de equilibrio:



el pH esta dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{CO}_3^{2-}]$ y $\log [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

(6) $f = 1.1$; $f' = 0.1$: 110% del proceso global: Ocurre un 10% de la segunda reacción operativa: Se ha producido un 10% de H_2CO_3 :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = f'\text{Co} = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log \text{Co} - 1$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

(7) $f = 1.5$; $f' = 0.5$: 150% del proceso global. Se ha neutralizado un 50% de bicarbonato y se ha producido un 50% de ácido carbónico:

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Co} (1-f') = \text{Co} (1-0.5) = \text{Co}/2$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = f'\text{Co} = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log \text{Co} - 0.3$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{H}_2\text{CO}_3]$ y $\log [\text{HCO}_3^-]$ lo cual ocurre en el valor de pKa_2 .

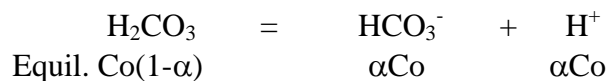
(8) $f = 1.9$; $f' = 0.9$: 190% del proceso global, 90% de la segunda reacción operativa. Queda sin neutralizar el 10% de bicarbonato:

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{Co} (1-f') = \text{Co} (1-0.9) = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log \text{Co} - 1$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{HCO}_3^-]$.

(9) $f = 2.0$, $f' = 1.0$: 200% del proceso global: Segundo punto de equivalencia. Se ha producido Co de ácido carbónico, el equilibrio químico que impone el pH corresponde a la reacción de disociación del ácido:



$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{H}^+]$$

el pH esta dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{HCO}_3^-]$ y $\log [\text{H}^+]$.

(10) $f = 2.1$; $f' = 1.1$: 210% del proceso global: Se ha adicionado un 10% de exceso de HCl:

$$[\text{H}^+] = \text{Co}(f'-1) = \text{Co}(1.1-1) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{H}^+] = \log \text{Co} - 1$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{H}^+]$.

(11) $f = 2.5$; $f' = 1.5$: 250% del proceso global: Se ha adicionado un 50% de exceso de HCl:

$$[\text{H}^+] = \text{Co}(f'-1) = \text{Co}(1.5-1) = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{H}^+] = \log \text{Co} - 0.3$$

el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{H}^+]$.

(12) $f = 3.0$; $f' = 2.0$: 3010% del proceso global: Se ha adicionado un 100% de exceso de HCl:

$$[\text{H}^+] = \text{Co}(f'-1) = \text{Co}(2-1) = \text{Co}$$

$$\log [\text{H}^+] = \log \text{Co}$$

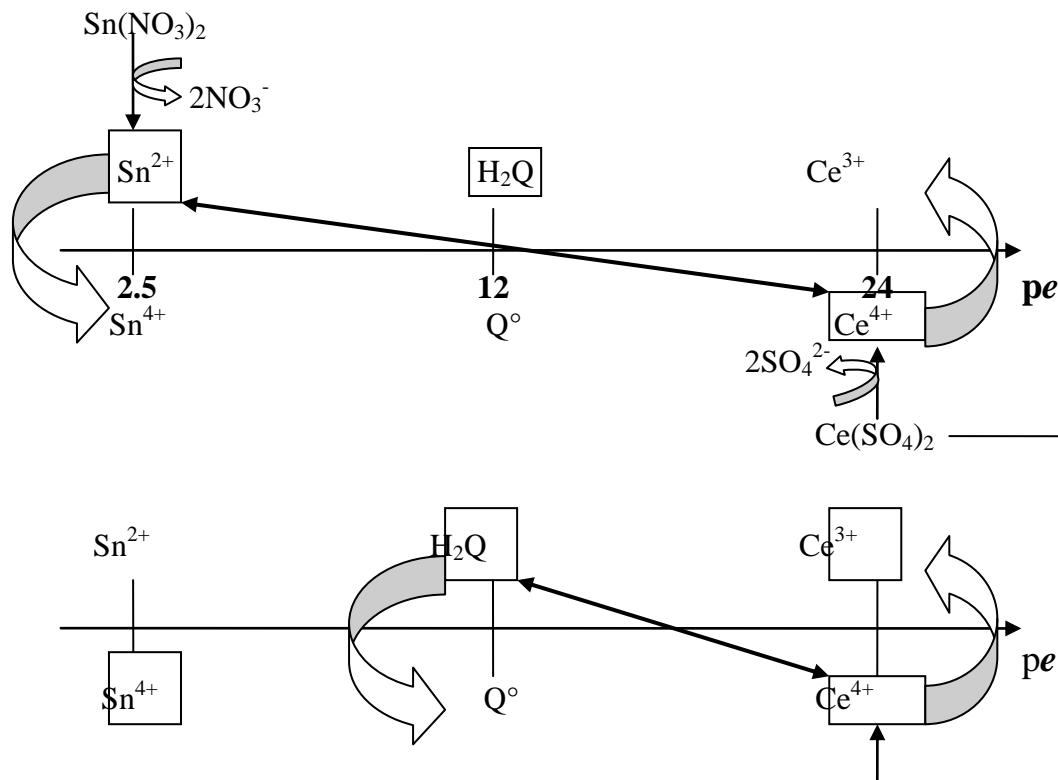
el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{H}^+]$.

De esta manera se justifica el trazo de la curva de monitoreo de pH acoplada al diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas.

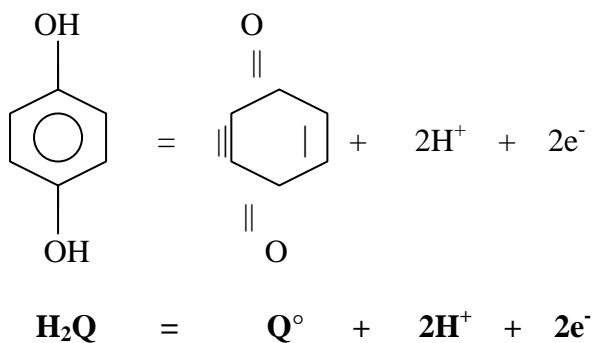
Ejemplo 6. Oxidación de una mezcla de hidroquinona, H₂Q, y Sn(II) con Ce(IV).

- a) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de *pe*:

El Ce(IV) es un oxidante fuerte. Cuando se adiciona a una solución que contiene dos reductores ocurren dos reacciones operativas sucesivas, a pH = 0:

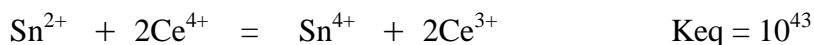


Para:

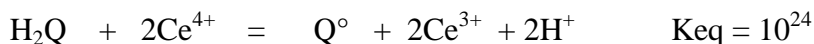


- b) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_d :

primera reacción:

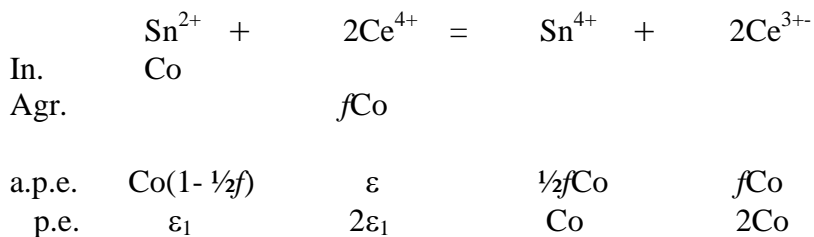


segunda reacción:

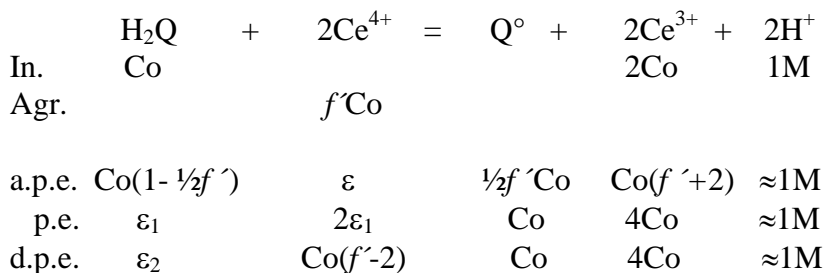


- c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de Co , f y f' para los inicios, antes de cada punto de equivalencia, *a.p.e.*, en los puntos de equivalencia *p.e.* y después de sendos puntos de equivalencia, *d.p.e.*:

Primera reacción operativa:

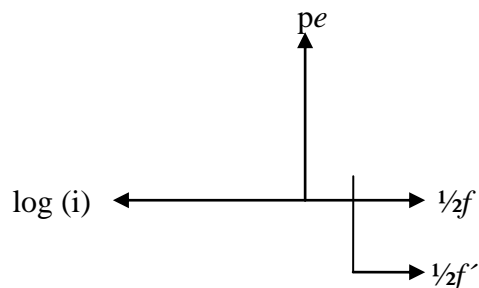


Segunda reacción operativa:



para $f' = f - 2$

- d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = pe = f(f)$:



- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
 i) Se asocian los puntos de pe de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{2^{\circ}p.e.}$.

En la figura de la página siguiente se muestra el diagrama acoplado completo para un valor de $Co = 0.1$ mol/L seguida de la explicación asociada a cada punto de la curva de monitoreo acoplada al diagrama logarítmico.

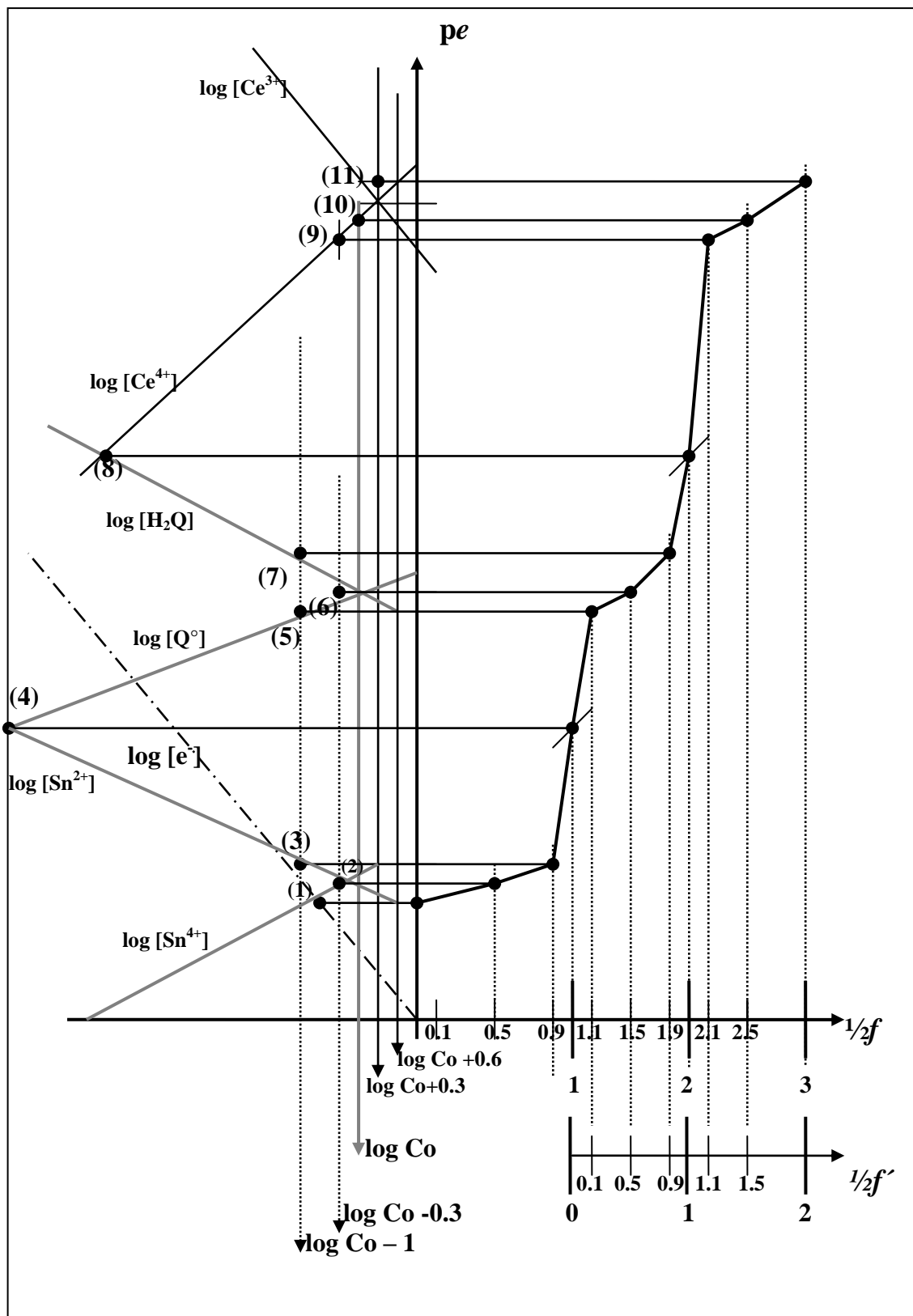
La concentración total de $Sn(II)$ y de H_2Q es igual a Co y al final la concentración total de $Ce(IV)$ es $2Co$, y la de $Ce(III)$ es $4Co$ por lo que para el trazo del diagrama:

$$\log [Sn^{2+}]_T = \log Co.$$

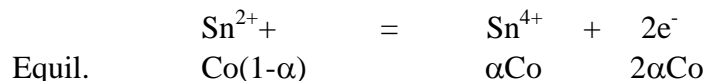
$$\log [H_2Q]_T = \log Co$$

$$\log [Ce^{4+}]_T = \log Co + 0.3$$

$$\log [Ce^{3+}]_T = \log Co + 0.6$$



(1) $f = 0(2)$. Estado de equilibrio antes del inicio de la operación analítica. No se ha adicionado nada de Ce(IV), 0% del proceso. El equilibrio químico que fija el p_e es la reacción de disociación del reductor Sn^{2+} :



$$\log [\text{Sn}^{4+}] = \log (1/2[e^-]) = \log (1/2\alpha\text{Co})$$

el p_e esta dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{Sn}^{4+}]$ y $\log [e^-]$.

Se observa que la intersección anterior ocurre arriba de $\log \text{Co} - 1$ lo que indica que el reductor esta disociado mas del 10%.

(2) $f = 0.5(2)$: 50% del proceso. Se ha adicionado el 50% de Ce(IV) con respecto a Co. Queda la mitad de Sn^{2+} y se produce $1/2\text{Co}$ de Sn^{4+} en solución:

$$\begin{aligned} [\text{Sn}^{4+}] &= \text{Co} (1-1/2f) = \text{Co} (1-0.5) = \text{Co}/2 \\ [\text{Sn}^{2+}] &= 1/2f\text{Co} = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2 \\ \log [\text{Sn}^{4+}] &= \log [\text{Sn}^{2+}] = \log \text{Co} - 0.3 \end{aligned}$$

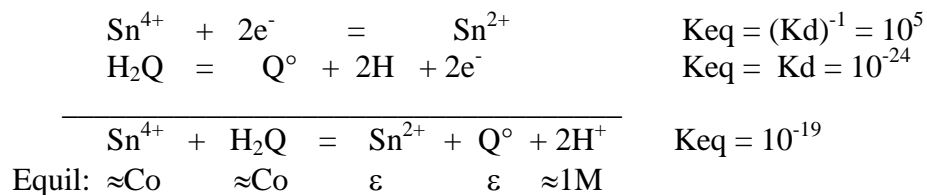
el p_e esta dado en la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ y $pK_d/2 = 2.5$

(3) $f = (0.9)(2)$: 90% del proceso. Se ha oxidado el 90% del Sn^{2+} y queda de éste un 10% sin oxidar:

$$\begin{aligned} [\text{Sn}^{2+}] &= \text{Co}(1-1/2f) = \text{Co}(1-0.9) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10 \\ \log [\text{Sn}^{2+}] &= \log \text{Co} - 1 \end{aligned}$$

el p_e esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Sn}^{2+}]$.

(4) $f = (1)(2); f' = (0)(2)$: 100% del proceso. Primer punto de equivalencia. Se ha adicionado un equivalente a Co de Ce(IV), se ha producido Sn^{4+} Co. El equilibrio químico que establece el nivel redox de la solución se da entre el reductor débil Sn^{2+} y el oxidante débil Q° de acuerdo a la reacción poco cuantitativa:



$$\log [\text{Sn}^{2+}] = \log [\text{Q}^\circ] = \log \varepsilon$$

el p_e esta dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{Sn}^{2+}]$ y $\log [\text{Q}^\circ]$.

(5) $f = (1.1)(2)$; $f' = (0.1)(2)$: 110% del proceso global: Ocurre un 10% de la segunda reacción operativa: Se ha producido un 10% de Q° :

$$[Q^\circ] = \frac{1}{2}f'Co = 0.1Co = Co/10$$

$$\log [Q^\circ] = \log Co - 1$$

el p_e está dado por la coordenada $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [Q^\circ]$.

(6) $f = (1.5)(2)$; $f' = (0.5)(2)$: 150% del proceso global. Se ha neutralizado un 50% de H_2Q y se ha producido un 50% de Q° :

$$[H_2Q] = Co (1 - \frac{1}{2}f') = Co (1 - 0.5) = Co/2$$

$$[Q^\circ] = \frac{1}{2}f'Co = 0.5Co = Co/2$$

$$\log [H_2Q] = \log [Q^\circ] = \log Co - 0.3$$

el p_e está dado por la coordenada $\log Co - 0.3$ sobre la recta de $\log [H_2Q]$ y $\log [Q^\circ]$ lo cual ocurre en el valor de $pK_d/2 = 12$.

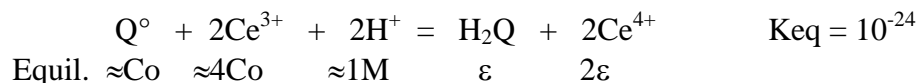
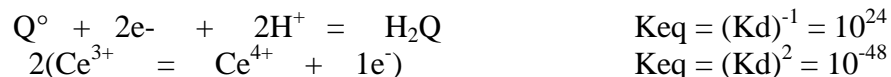
(7) $f = (1.9)(2)$; $f' = (0.9)(2)$: 190% del proceso global, 90% de la segunda reacción operativa. Queda sin oxidar el 10% de hidroquinona:

$$[H_2Q] = Co (1 - \frac{1}{2}f') = Co (1 - 0.9) = 0.1Co = Co/10$$

$$\log [H_2Q] = \log Co - 1$$

el p_e está dado por la coordenada $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [H_2Q]$.

(8) $f = (2)(2)$, $f' = (1)(2)$: 200% del proceso global: Segundo punto de equivalencia. Se ha producido Co de quinona, Q° , y el equilibrio químico que impone el p_e corresponde a la reacción poco cuantitativa entre el reductor débil Ce^{3+} y el oxidante débil Q° :



$$\log [H_2Q] = \log (\frac{1}{2}[Ce^{4+}]) = \log \varepsilon$$

el p_e está dado por la intersección de las rectas de $\log [H_2Q]$ y $\log [Ce^{4+}]$.

(9) $f = (2.1)(2)$; $f' = (1.1)(2)$: 210% del proceso global: Se ha adicionado un 10% de exceso de oxidante Ce(IV) en presencia de su reductor conjugado:

$$[\text{Ce}^{4+}] = \text{Co}(f'-2) = \text{Co}(2.2-2) = 0.2\text{Co} = 2\text{Co}/10$$

el p_e esta dado por la coordenada $\log 2\text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{H}^+]$.

(10) $f = (2.5)(2)$; $f' = (1.5)(2)$: 250% del proceso global: Se ha adicionado un 50% de exceso de Ce(IV) en presencia de Ce(III) 4Co :

$$[\text{Ce}^{4+}] = \text{Co}(f'-2) = \text{Co}(3-2) = \text{Co}$$

el p_e esta dado por la coordenada $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{Ce}^{4+}]$.

(12) $f = (3)(2)$; $f' = (2)(2)$: 3010% del proceso global: Se ha adicionado un 100% de exceso de $[\text{Ce}^{4+}]$:

$$\begin{aligned} [\text{Ce}^{4+}] &= \text{Co}(f'-2) = \text{Co}(4-2) = 2\text{Co} \\ \log [\text{Ce}^{4+}] &= \log \text{Co} + 0.3 \end{aligned}$$

el p_e esta dado por la coordenada $\log \text{Co} + 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{Ce}^{4+}]$.

De esta manera se justifica el trazo de la curva de monitoreo de p_e acoplada al diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas.

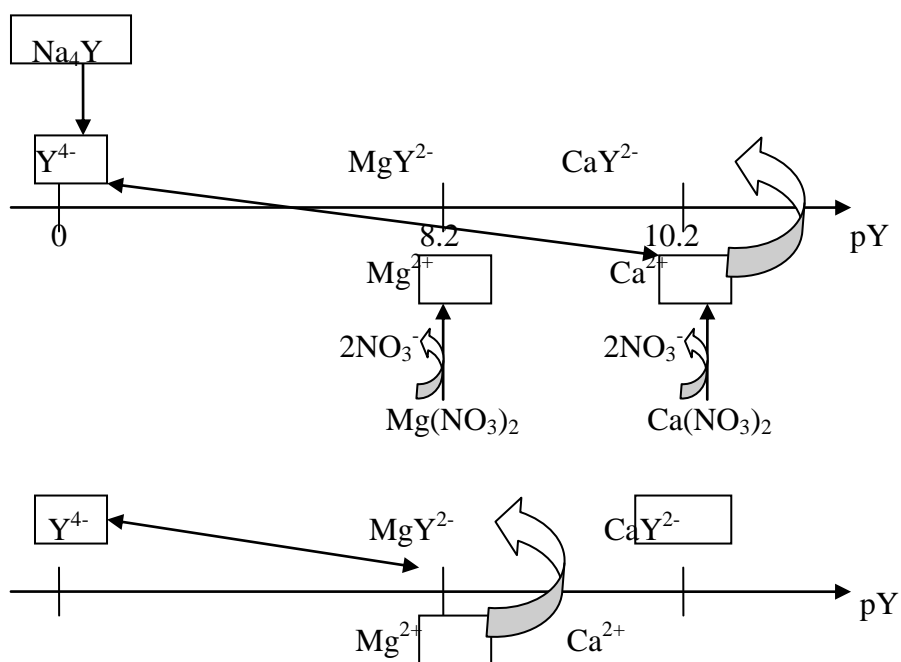
Ejemplo 7. Adición de EDTA, Y^{4-} , a una mezcla de Ca^{2+} y Mg^{2+} en medio amoniacal concentrado a $pH = 10$.

- a) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de pY :

En medio amoniacal concentrado y a $pH = 10$ se reportan los siguientes valores de pK_d (A. Ringbom, "Formación de Complejos en Química Analítica", Ed. Alhambra, (1979)416:

	pK_d'
MgY^{2-}	8.2
CaY^{2-}	10.2

Por tanto la predicción de las reacciones al adicionar EDTA a una mezcla de calcio y magnesio queda de la siguiente manera:



- b) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_d :

primera reacción:

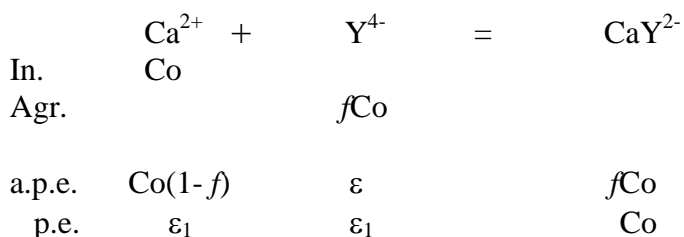


segunda reacción:

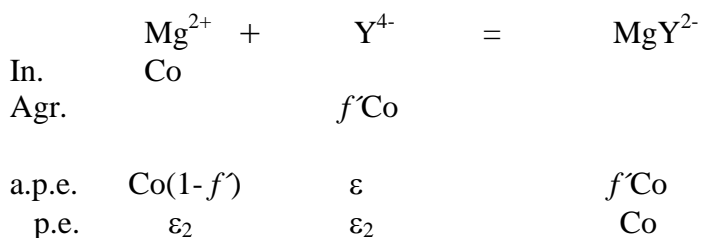


- c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de Co , f y f' para los inicios, antes de cada punto de equivalencia, *a.p.e.*, en los puntos de equivalencia *p.e.* y después de sendos puntos de equivalencia, *d.p.e.*:

Primera reacción operativa:

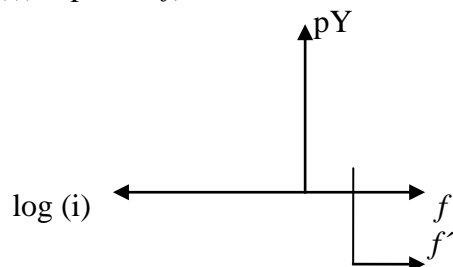


Segunda reacción operativa:



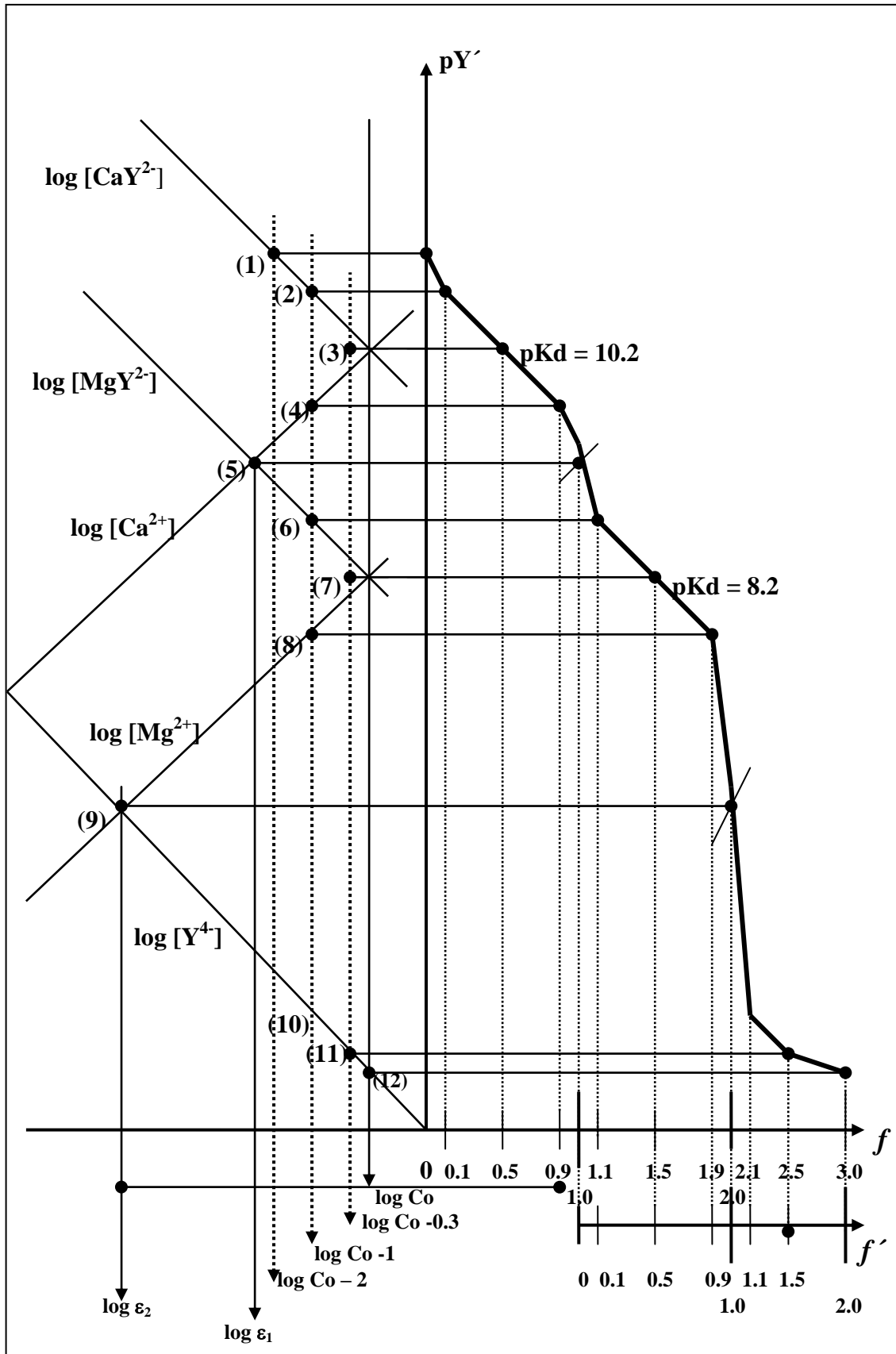
para $f' = f - 1$

- d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log(i)) = pY = f(f)$:



- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
- j) Se asocian los puntos de p_e de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{2^{\circ}p.e.}$.

En la figura siguiente se muestra el diagrama acoplado completo para un valor de $C_o = 0.1$ mol/L así como senda explicación asociada a cada punto de la curva de monitoreo acoplada al diagrama logarítmico.



(1) Para $f = 0.01 \approx 0$:

Antes de adicionar EDTA, Y^{4-} , la concentración de Y^{4-} es cero por lo que no es posible calcular el $pY = -\log[Y^{4-}]$. Sin embargo el pY se define para una pequeña adición cercana al valor inicial. Por ejemplo para $f = 0.01$, es decir cuando se ha adicionado un 1% con respecto a la concentración inicial de Ca^{2+} se forma un 1% del complejo:

$$\begin{aligned} [CaY^{2-}] &= fCo = 0.01Co \\ [CaY^{2-}] &= Co/100 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log Co - \log 100 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log Co - 2 \end{aligned}$$

El valor de pY de $f = 0.01$ corresponde aproximadamente al inicio de la curva de monitoreo, se encuentra en la coordenada de $\log Co - 2$ sobre la recta de $\log [CaY^{2-}]$:

(2) $f = 0.1$: 10% del proceso. Se ha adicionado 10% de EDTA con respecto a Co. Se forma un 10% de complejo:

$$\begin{aligned} [CaY^{2-}] &= fCo = 0.1Co \\ [CaY^{2-}] &= Co/10 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log Co - \log 10 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log Co - 1 \end{aligned}$$

El valor de pY de $f = 0.1$ se encuentra en la coordenada de $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [CaY^{2-}]$.

(3) $f = 0.5$: 50% del proceso. Se ha adicionado 50% de EDTA con respecto a Co. Se forma un 50% de complejo:

$$\begin{aligned} [CaY^{2-}] &= fCo = 0.5Co \\ [Ca^{2+}] &= Co(1-f) = Co(1-0.5) = 0.5Co = Co/2 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log Co - \log 2 \\ \log [CaY^{2-}] &= \log [Ca^{2+}] = \log Co - 0.3 \end{aligned}$$

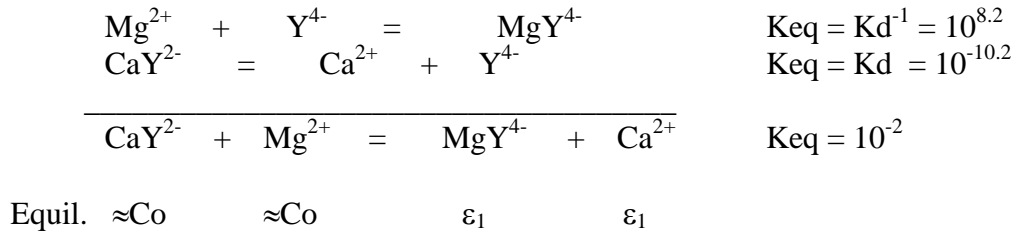
El valor de pY de $f = 0.5$ se encuentra en la coordenada de $\log Co - 0.3$ en la intersección de las rectas de $\log [CaY^{2-}]$ y $\log [Ca^{2+}]$.

(4) $f = 0.9$: 90% del proceso. Se ha adicionado 90% de EDTA con respecto a Co. Se forma un 90% de complejo y queda un 10% de Ca^{2+} libre:

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}] &= Co(1-f) = Co(1-0.9) = 0.1Co = Co/10 \\ \log [Ca^{2+}] &= \log Co - 1 \end{aligned}$$

El valor de pY de $f = 0.9$ se encuentra en la coordenada de $\log Co - 1$ sobre la recta de $\log [Ca^{2+}]$.

(5) $f = 1$; $f' = 0$: 100% del proceso. Primer punto de equivalencia. Se ha adicionado un equivalente a Co de EDTA, se ha producido Co de CaY^{2-} . El equilibrio químico que establece el nivel complejante de la solución se da entre el receptor débil Mg^{2+} y el donador débil CaY^{2-} de acuerdo a la reacción poco cuantitativa:



$$\log [\text{MgY}^{4-}] = \log [\text{Ca}^{2+}] = \log \varepsilon_1$$

El valor de pY para el primer punto de equivalencia se encuentra en la intersección de las rectas de $\log [\text{MgY}^{4-}]$ y $\log [\text{Ca}^{2+}]$.

(6) $f = 1.1$; $f' = 0.1$: 110% del proceso global: Ocurre un 10% de la segunda reacción operativa: Se ha producido un 10% de MgY^{2-} :

$$\begin{aligned} [\text{MgY}^{2-}] &= f' \text{Co} = 0.1 \text{Co} = \text{Co}/10 \\ \log [\text{MgY}^{2-}] &= \log \text{Co} - 1 \end{aligned}$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{MgY}^{2-}]$.

(7) $f = 1.5$; $f' = 0.5$: 150% del proceso global: Ocurre un 50% de la segunda reacción operativa: Se ha producido un 50% de MgY^{2-} :

$$\begin{aligned} [\text{MgY}^{2-}] &= f' \text{Co} = 0.5 \text{Co} = \text{Co}/2 \\ [\text{Mg}^{2+}] &= \text{Co}(1-f') = \text{Co}(1-0.5) = 0.5 \text{Co} = \text{Co}/2 \\ \log [\text{MgY}^{2-}] &= \log [\text{Mg}^{2+}] = \log \text{Co} - 0.3 \end{aligned}$$

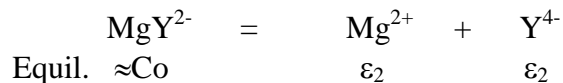
El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ donde se intersectan las rectas de $\log [\text{MgY}^{2-}]$ y $\log [\text{Mg}^{2+}]$.

(8) $f = 1.9$; $f' = 0.9$: 190% del proceso global: Ocurre un 90% de la segunda reacción operativa. Queda un 10% de Mg^{2+} sin complejar:

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= \text{Co}(1-f') = \text{Co}(1-0.9) = 0.1 \text{Co} = \text{Co}/10 \\ \log [\text{Mg}^{2+}] &= \log \text{Co} - 1 \end{aligned}$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ donde sobre la recta de $\log [\text{Mg}^{2+}]$.

(9) $f = 2$; $f' = 1$: 200% del proceso global, 100% de la segunda reacción operativa: segundo punto de equivalencia. El equilibrio químico que impone las condiciones es la reacción de disociación del complejo mas fuerte:



$$\log [\text{Mg}^{2+}] = \log [\text{Y}^{4-}] = \log \varepsilon_2$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ donde se intersectan las rectas de $\log [\text{Mg}^{2+}]$ y $\log [\text{Y}^{4-}]$.

10) $f = 2.1$; $f' = 1.1$: 210% del proceso global, 110% de la segunda reacción operativa. Hay un exceso del 10% de EDTA:

$$[\text{Y}^{4-}] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(1.1 - 1) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{Y}^{4-}] = \log \text{Co} - 1$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Y}^{4-}]$.

11) $f = 2.5$; $f' = 1.5$: 250% del proceso global, 150% de la segunda reacción operativa. Hay un exceso del 50% de EDTA:

$$[\text{Y}^{4-}] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(1.5 - 1) = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{Y}^{4-}] = \log \text{Co} - 0.3$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{Y}^{4-}]$.

12) $f = 3$; $f' = 2$: 200% del proceso global, 100% de la segunda reacción operativa. Hay un exceso del 100% de EDTA:

$$[\text{Y}^{4-}] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(2 - 1) = \text{Co}$$

$$\log [\text{Y}^{4-}] = \log \text{Co}$$

El pY esta dado por la coordenada $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{Y}^{4-}]$.

De esta manera se justifica el trazo de la curva de monitoreo de pY acoplada al diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas.

10/ Titulación de HA. Estrategias de cálculo algebraico y gráfico.

Planteamiento del sistema en estudio

Para el caso simple HA/A⁻ :



Curvas de titulación volumétrica en medio acuoso simple.

A modo de ejemplo se muestran las curvas de titulación teóricas de una alícuota V_0 de una disolución de un ácido de formalidad $F_{\text{HA}} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ por adiciones de NaOH de formalidad $F_{\text{NaOH}} = C_{\text{OH}} = C_0$.

a) Cálculo formal a partir del balance de electroneutralidad (Método de Kolthoff):

El balance de electroneutralidad es el siguiente:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

En esta estrategia de cálculo cada término del balance se expresa en función de las variables experimentales $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ y v_{agregado} . Para evitar la resolución del polinomio resultante $\text{pH} = f(v)$, es conveniente utilizar la función en la forma $v = f(\text{pH})$:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Sustituyendo en función de C_0 , V_0 , v , C_{OH} , K_w y K_a :

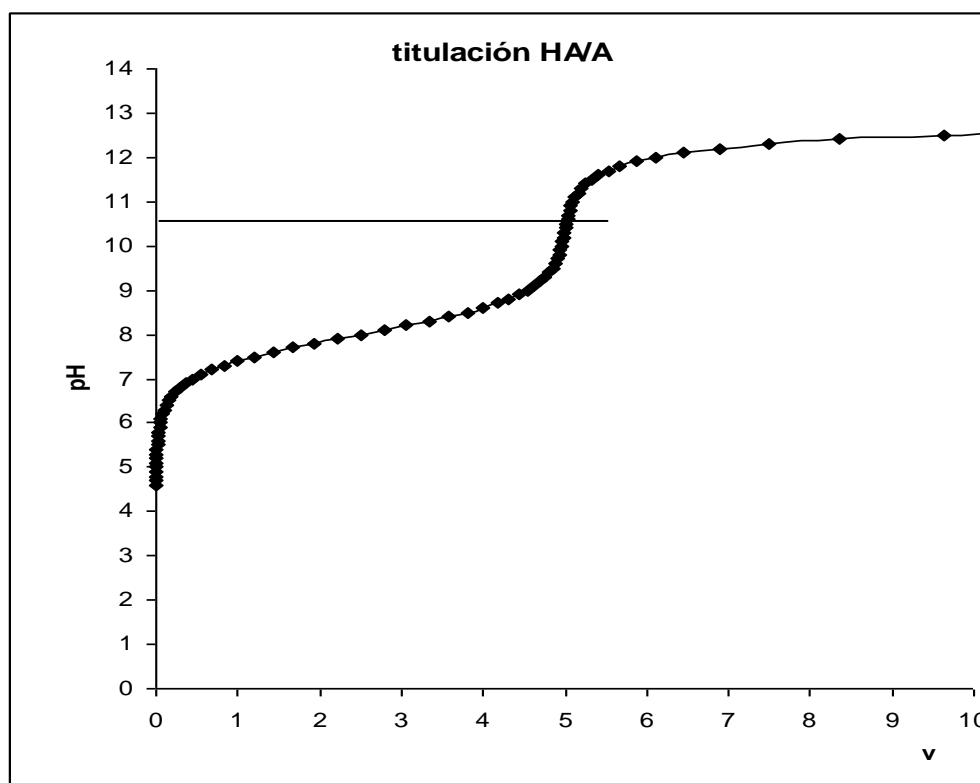
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]; \quad \Phi_A = [1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}]$$

$$\frac{vC_{OH}}{V_0 + v} + [H^+] = \left[\frac{K_W}{[H^+]} \right] + \frac{\Phi_A C_0 V_0}{V_0 + v}$$

$$v = \frac{-V_0[H^+] + \left[\frac{K_W}{[H^+]} \right] V_0 + \Phi_A C_0 V_0}{C_{OH} + [H^+] - \left[\frac{K_W}{[H^+]} \right]}$$

$$v = \frac{V_0 \left[\left(10^{pH-14} - 10^{-pH} \right) + \left[1 + 10^{pK_a-pH} \right]^{-1} C_0 \right]}{C_{OH} + 10^{-pH} - 10^{-14+pH}}$$

La siguiente gráfica muestra la curva de titulación teórica obtenida en una hoja de cálculo para un ácido débil de $pK_a = 8.0$, $C_{OH} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.



b) Cálculo con base a polinomios reducidos y zonas de predominio de especies (método de Charlot):

Para este método de cálculo es conveniente fragmentar el proceso de titulación en cuatro etapas expresadas en una tabla de variación de especies en función de la concentración analítica del analito $F_{HA} = C_o$ y de la fracción de reactivo titulante agregado con respecto a C_o (i.e. del parámetro adimensional de operación analítica de titulación, f):

$$f = \frac{n_{agregado}}{n_o} = \left(\frac{C_{OH}}{C_o V_o} \right) v$$

Reacción operativa de titulación y tabla de variación de especies:

	HA	=====	A ⁻ + H ⁺	K _a
	H ⁺ + OH ⁻	=====	H ₂ O	(K _w) ⁻¹
	HA + OH ⁻	=====	A ⁻ + H ₂ O	K _{reac} = K _a /K _w =
10 ⁶	In	C _o		
	Agr.	fC _o		
a.p.eq.				
0 < f < 1	C _o (1-f)	ε ₁	fC _o	
p.e.q				
f = 1	ε ₂	ε ₂	C _o	
d.p.eq.				
f > 1	ε ₃	C _o (f-1)	C _o	

Calculo del pH = f(f) por etapas:

Para $f = 0$, se tiene una disolución de un ácido no-nivelado que esta disociado débilmente ya que $\log (K_a/C_o) \ll -2$. Del balance de electroneutralidad, de masa y de K_a , se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

$$[H^+] = (K_a) \left[\frac{C_o - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] \approx \frac{K_a C_o}{[H^+]}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_o$$

$$pH = \frac{1}{2} (8) - \frac{1}{2} \log (10^{-1}) = 4.5$$

Para $0 < f < 1$, se tiene una disolución de un par conjugado ácido-base. Del balance de electroneutralidad, de masa y de K_a , se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

$$[H^+] = (K_a) \left[\frac{Co(1-f) - [H^+] + [OH^-]}{fCo + [H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] \approx \frac{KaCo(1-f)}{fCo}$$

$$pH = pKa + \log \frac{f}{1-f}$$

$$pH = (8) + \log \frac{f}{1-f}$$

Para $f = 1$, se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente. Del balance de electroneutralidad, de masa y de K_a , se llega a una ecuación general que se simplifica a un polinomio reducido de primer grado:

$$[H^+] = (K_a) \left[\frac{[OH^-] - [H^+]}{Co + [H^+] - [OH^-]} \right]$$

$$[H^+] \approx \frac{KaK_w}{[H^+]Co}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log Co$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(8) + \frac{1}{2}\log(10^{-1}) = 10.5$$

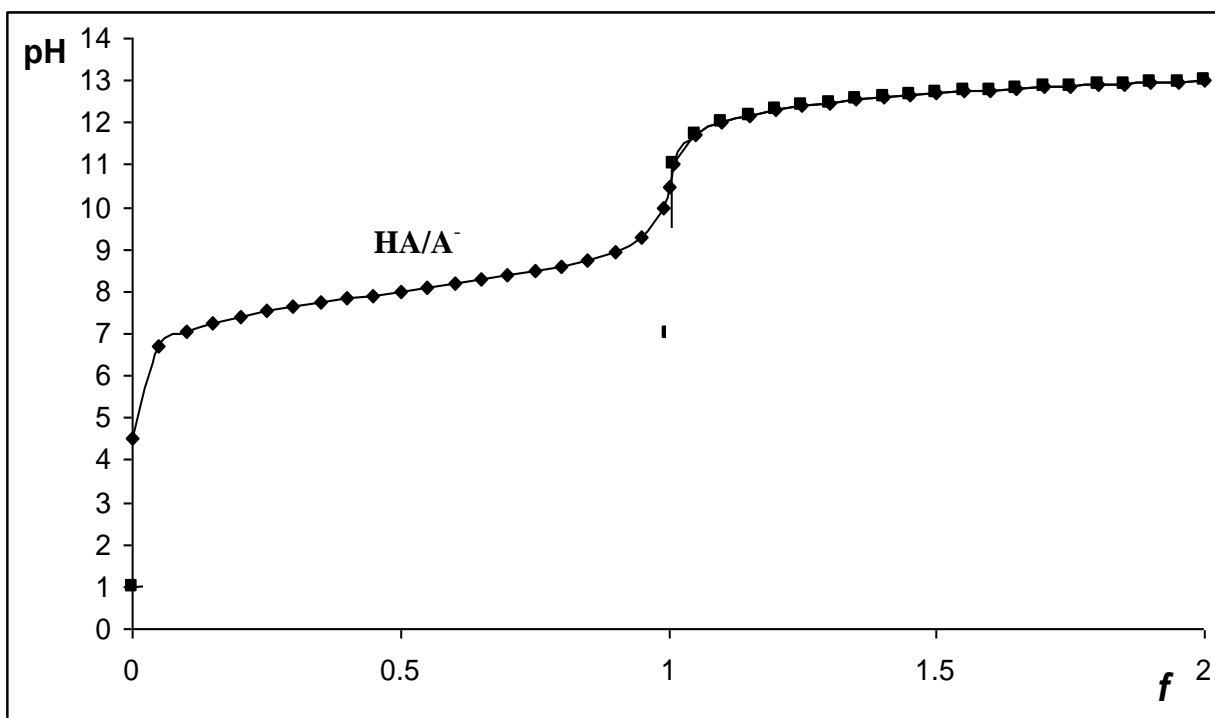
Para $f > 1$, se tiene una disolución de una base no-nivelada que se hidroliza débilmente, en presencia de NaOH (base nivelada) la cual predomina en la imposición el pH:

$$K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]Co(f-1)$$

$$pH = (14) + \log[Co(f-1)]$$

La figura siguiente muestra las curvas de titulación teóricas para el ácido HA :

$$C_0 = 0.1 \text{ mol/L}, \quad pK_{a_{HA/A^-}} = 8.0;$$

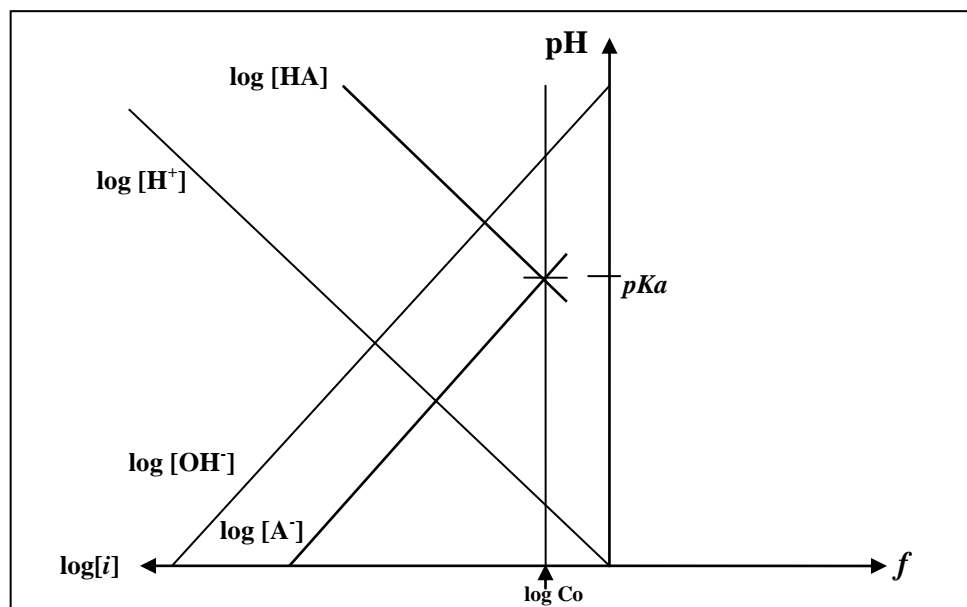


c) *Cálculo con base a los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas*

Se traza el diagrama acoplado para las especies⁽⁸⁾:

$$\log [H^+] = f(pH); \log [OH^-] = f(pH); \log [A^-] = f(pH); \log [HA] = f(pH).$$

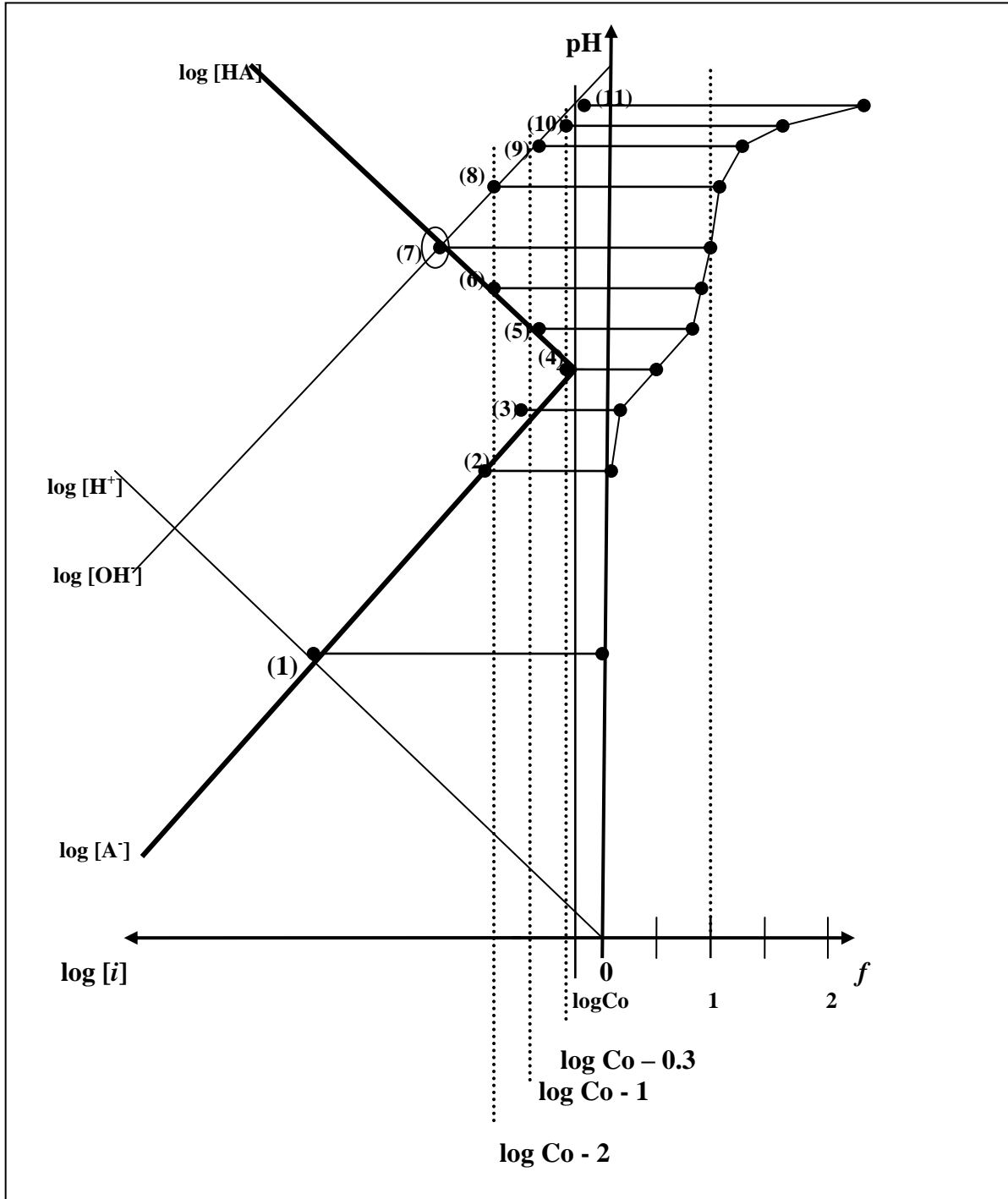
Las rectas que definen sendas funciones se muestran abajo:



En el diagrama siguiente se indican las coordenadas más usadas para predecir rápidamente la curva de titulación teórica en ausencia de precipitante:

La condición de equilibrio en cada punto está dada por las siguientes coordenadas:

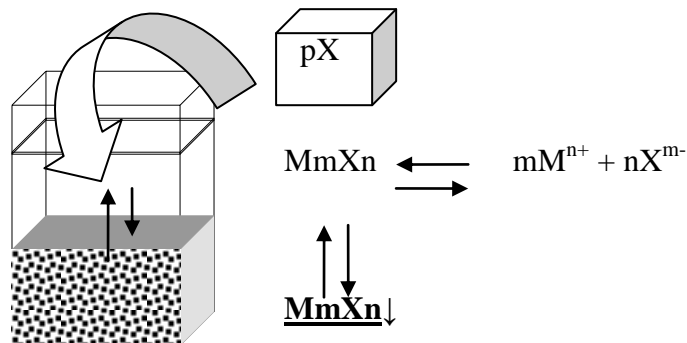
- (1) $f = 0$; $\log [A^-] = \log [H^+] = \log (\alpha Co)$
- (2) $f = 0.01$; $\log [A^-] = \log (fCo) = \log Co - 2$
- (3) $f = 0.1$; $\log [A^-] = \log Co - 1$
- (4) $f = 0.5$; $\log [A^-] = \log Co - 0.3$
- (5) $f = 0.9$; $\log [HA] = \log [Co(1-f)] = \log Co - 1$
- (6) $f = 0.99$; $\log [HA] = \log Co - 2$
- (7) $f = 1.0$; $\log [HA] = \log [OH^-] = \log (\beta Co)$
- (8) $f = 1.01$; $\log [OH^-] = \log [Co(f-1)] = \log Co - 2$
- (9) $f = 1.1$; $\log [OH^-] = \log Co - 1$
- (10) $f = 1.5$; $\log [OH^-] = \log Co - 0.3$
- (11) $f = 2.0$; $\log [OH^-] = \log Co$



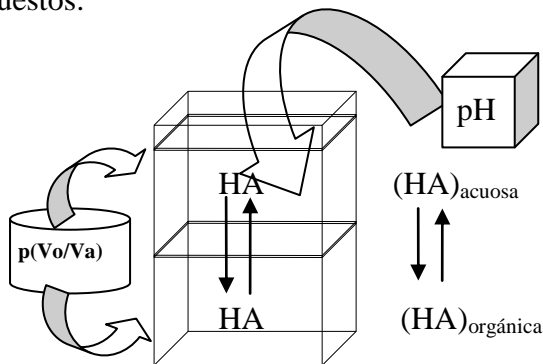
11/ Diagramas para equilibrios químicos en las interfases en condiciones de amortiguamiento simple.

Los equilibrios químicos que se establecen en las interfases pueden estudiarse de manera análoga a los equilibrios químicos en medio homogéneo por medio de la representación gráfica del logaritmo de la concentración molar efectiva de las especies químicas que se distribuyen entre las fases. En este capítulo se estudia la variación logarítmica de las especies químicas en los siguientes casos:

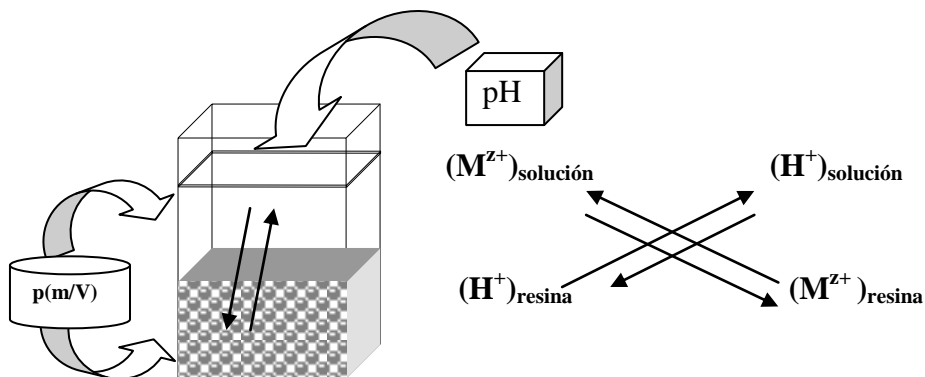
- a) Equilibrios químicos entre fase condensada-solución. Reacciones de precipitación y solubilidad por imposición de ión común:



- b) Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles entre sí a pH y $p(V_o/V_a)$ impuestos.

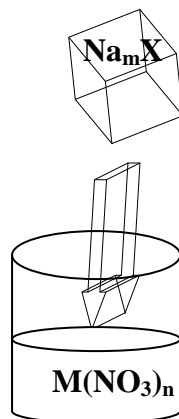


- c) Equilibrios de intercambio iónico con ión común y $p(m/V)$ impuestos.



11a/ Equilibrios químicos entre fase condensada y solución.

Se opera adicionando un reactivo precipitante de acuerdo a la figura siguiente:



Al mezclar el reactivo *precipitante* se forma una cantidad soluble de MmXn que puede disociarse iónicamente una vez formado. Si se adiciona más precipitante y se alcanza la concentración de saturación de MmXn , aparecerá la fase condensada insoluble. Una vez alcanzado este último estado de equilibrio se definen dos procesos bien diferenciados: el equilibrio de *solubilidad molecular o intrínseca* y el *equilibrio de solubilidad iónica*:

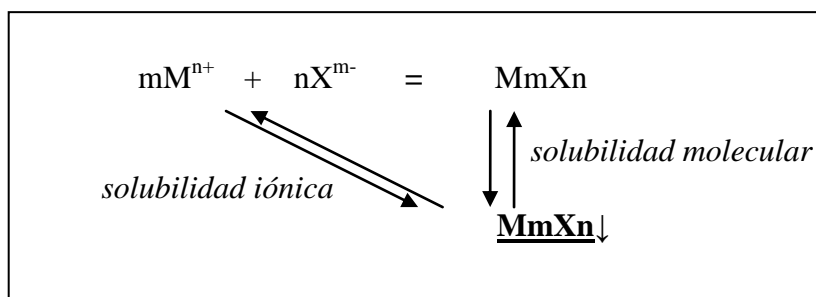


Diagrama logarítmico de solubilidad.

1) Solución subsaturada.

Antes de que se adicione suficiente cantidad de precipitante, X^{m-} , para saturar la disolución, $p\text{X} > p\text{X}_l$, la cantidad de M^{n+} corresponde a su concentración inicial total, su expresión logarítmica es inmediata:

$$[\text{M}^{n+}] = C_0$$

$$\log [\text{M}^{n+}] = \log C_0$$

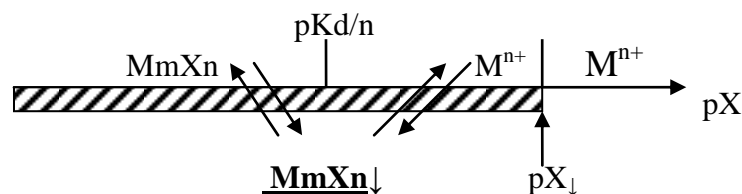
que corresponde a una línea recta de pendiente cero y ordenada al origen $\log C_0$.

2) Solución sobresaturada:

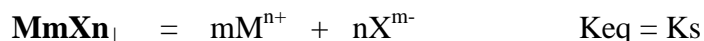
Una vez alcanzada la saturación, $pX < pX_{\downarrow}$, la cantidad disuelta de M^{n+} , esta dada tanto por el equilibrio de solubilidad iónica como por el equilibrio de solubilidad molecular:

$$S = [M^{n+}] + m[MmXn]$$

El equilibrio entre la fase condensada y la solución puede representarse con el siguiente *Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE*:



Para valores $pKd/n < pX \leq pX_{\downarrow}$, se acumula fase condensada. Predomina el equilibrio de solubilidad iónica:



La cantidad disuelta de M^{n+} dependerá del pX impuesto en la fase líquida:

$$Ks = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = S^m [X^{m-}]^n$$

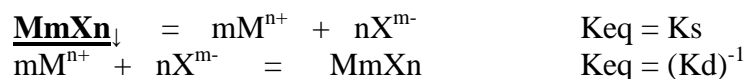
$$S^m = \frac{Ks}{[X^{m-}]^n}$$

$$m \log S = \log Ks - n \log [X^{m-}]$$

$$\log S = -\frac{1}{m} pKs + \frac{n}{m} pX$$

La variación logarítmica de la solubilidad esta representada por una línea recta de ordenada al origen $-(1/m)pKs$ y de pendiente (n/m) .

Para valores de pX muy bajos gran cantidad de M^{n+} inicial ha precipitado, se favorecida la formación de fase condensada, $\underline{MmXn}_{\downarrow}$, así como la formación de la especie neutra soluble $MmXn$. El logaritmo de la solubilidad esta dado por el equilibrio solubilidad molecular:



Este equilibrio de solubilidad molecular o intrínseca nos indica que la cantidad de especie disuelta en forma molecular es *constante*:

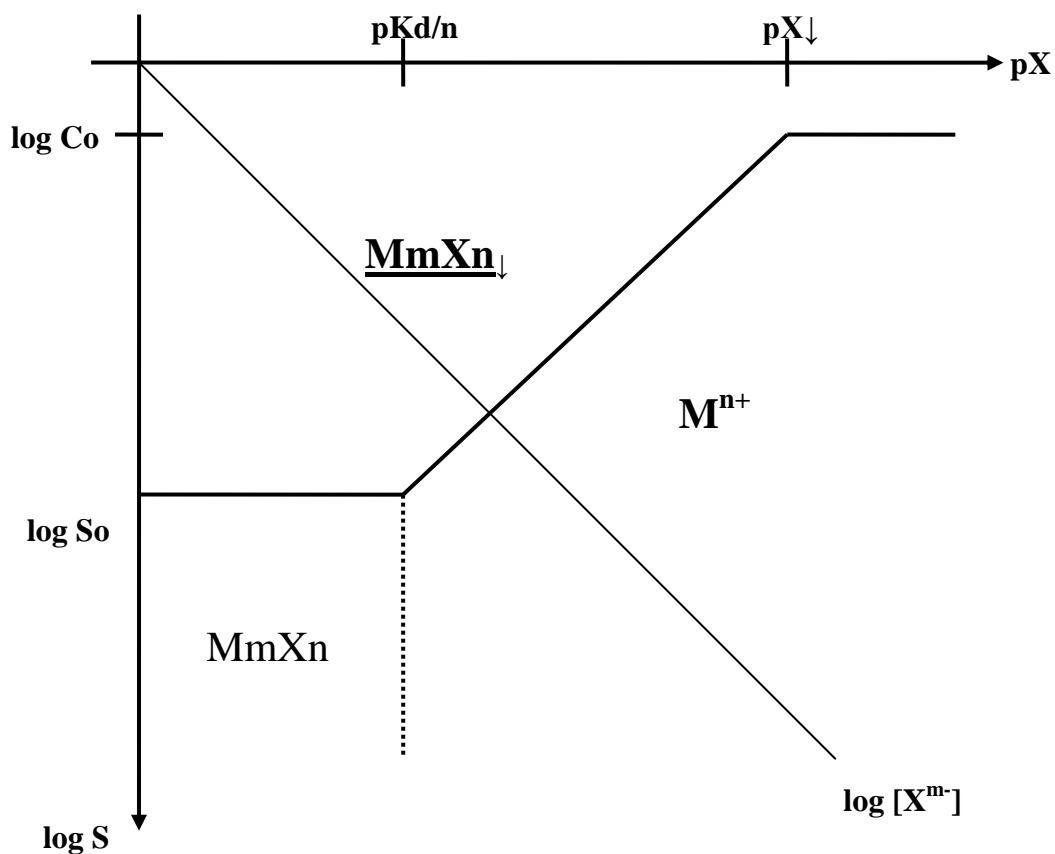
$$\left(\frac{Ks}{Kd}\right) = \frac{[MmXn]}{1} = [MmXn] = S_0$$

$$\log [MmXn] = \log S_0$$

es decir una línea recta de pendiente cero y de ordenada al origen $\log S_0$.

La concentración molar efectiva de X^{m-} varía de acuerdo a $\log [X^{m-}] = -pX$, es decir una línea recta de ordenada al origen igual a cero y de pendiente (-1).

El diagrama logarítmico de solubilidad para este caso general queda de la siguiente manera:



Es posible definir una función continua para valores de $pX \leq pX \downarrow$:

$$\begin{aligned}
 S &= [M^{n+}] + m[MmXn] \\
 [M^{n+}] &= \frac{[MmXn]Kd}{[X^{m-}]^n} \\
 S &= \left[\frac{[MmXn]Kd}{[X^{m-}]^n} \right]^{1/m} + m[MmXn] \\
 S &= \left[\frac{S_0 Kd}{[X^{m-}]^n} \right]^{1/m} + mS_0 \\
 \log S &= \log \left[\left[\frac{S_0 Kd}{[X^{m-}]^n} \right]^{1/m} + mS_0 \right]
 \end{aligned}$$

Para las disoluciones acuosas diluidas en general $m = 1$. Para estos casos:

$$\begin{aligned}
 S &= [M^{n+}] + [MXn] \\
 [M^{n+}] &= \frac{[MXn]Kd}{[X^-]^n} \\
 S &= \left[\frac{[MXn]Kd}{[X^-]^n} \right] + [MXn] \\
 S &= S_0 \left[1 + \frac{Kd}{[X^-]^n} \right] \\
 \log S &= \log S_0 + \log \left[1 + \frac{Kd}{[X^-]^n} \right] = \log S_0 + \log \alpha_{MXn(X)}
 \end{aligned}$$

donde $\alpha_{MXn(X)}$ representa el coeficiente de especiación de la especie molecular con respecto a X^- . Además se cumplen las condiciones límite siguientes:

$$\begin{array}{ll}
 \lim_{\alpha \rightarrow 1} S = S_0 & \lim_{pX \rightarrow \infty} S = Co
 \end{array}$$

Ejemplo 1: Adición de carbonato de sodio a nitrato de calcio 0.01 mol/L.

El carbonato de calcio es un precipitado muy poco soluble en agua y no se reportan complejos solubles moleculares o iónicos. El equilibrio de solubilidad es el siguiente:



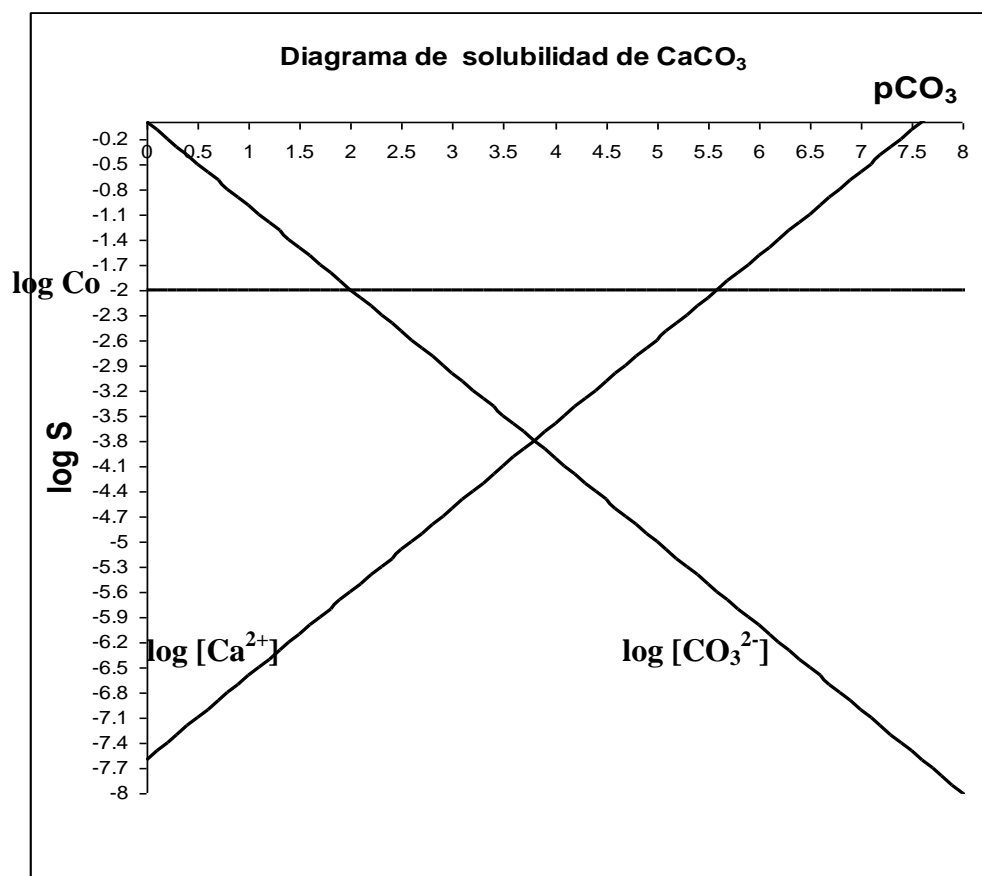
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7.6}$$

Las tres rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

- 1) **$\log C_o = -2$**
- 2) **$K_s = S [\text{CO}_3^{2-}]$**
 $\log S = -pK_s + p\text{CO}_3$
- 3) **$\log [\text{CO}_3^{2-}] = -p\text{CO}_3$**

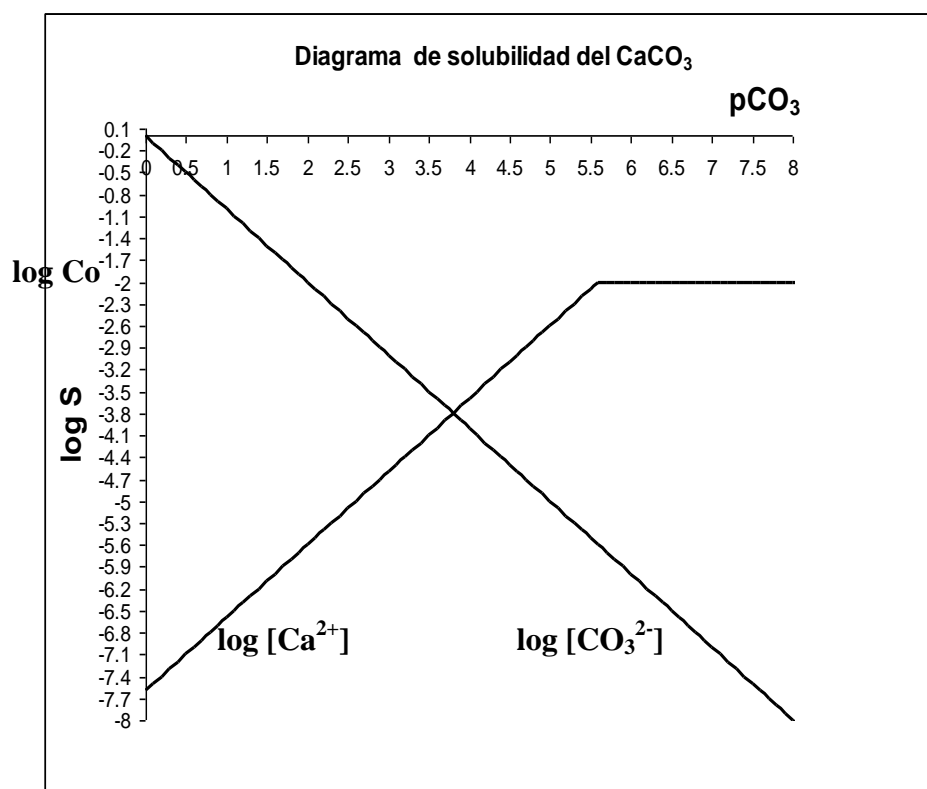
La función completa de solubilidad para este precipitado coincide con la recta de solubilidad iónica.

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con una hoja de calculo electrónica:



El diagrama muestra que el valor de $p\text{CO}_3$ de precipitación es 5.6 . Por debajo de este valor la recta $\log C_o$ ya no es válida y por arriba de él la recta de solubilidad tampoco.

El diagrama presentado arriba es suficiente para efectuar cálculos útiles en operaciones analíticas (por ejemplo las separaciones al equilibrio) sin embargo puede presentarse el diagrama solo con las rectas finales predominantes:



Ejemplo 2: Adición de arseniato de sodio a nitrato de bario 0.01 mol/L.

El arseniato de bario es un precipitado muy poco soluble en agua y no se reportan complejos solubles moleculares o iónicos. El equilibrio de solubilidad es el siguiente:



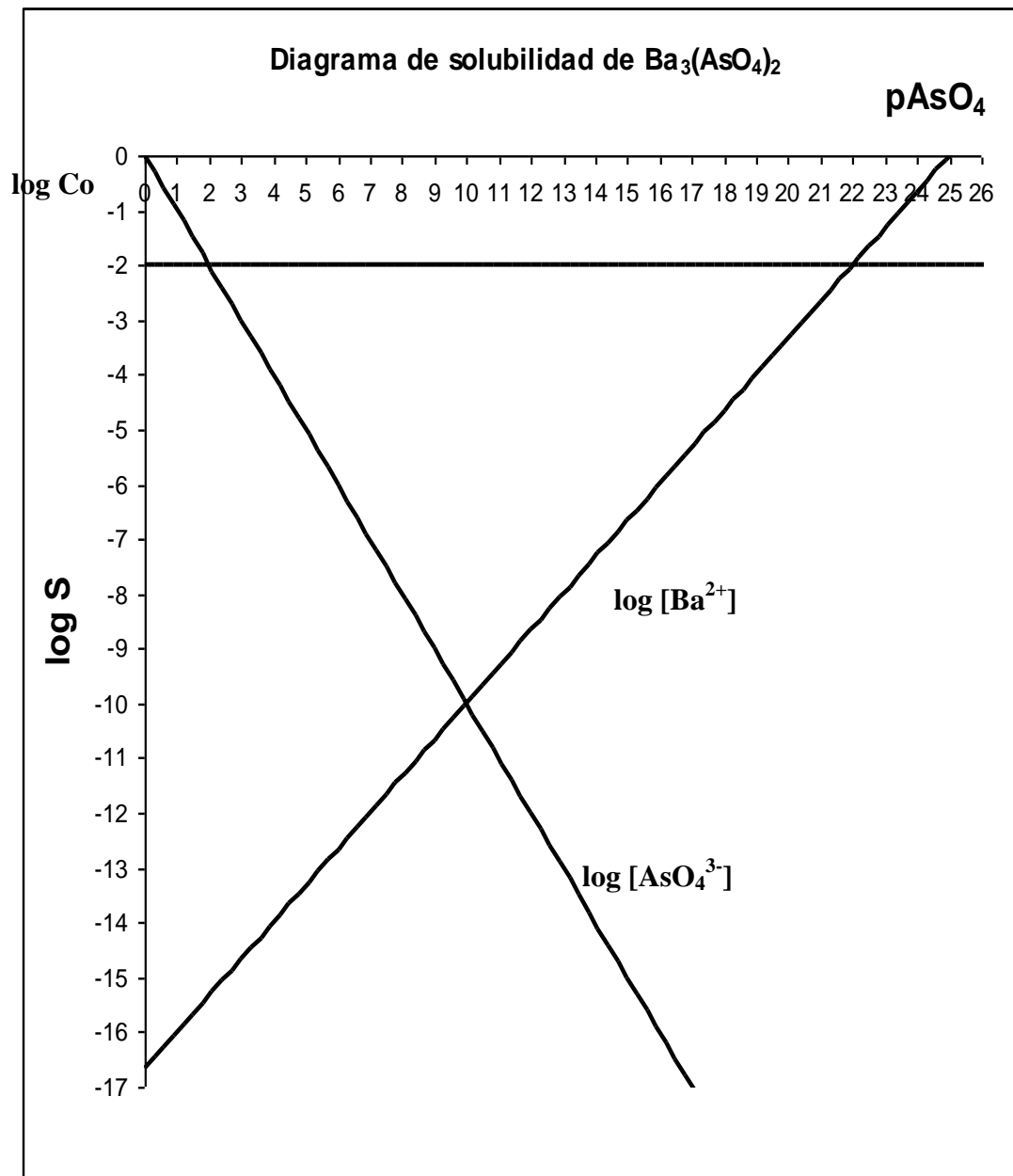
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = 10^{-50}$$

Las tres rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

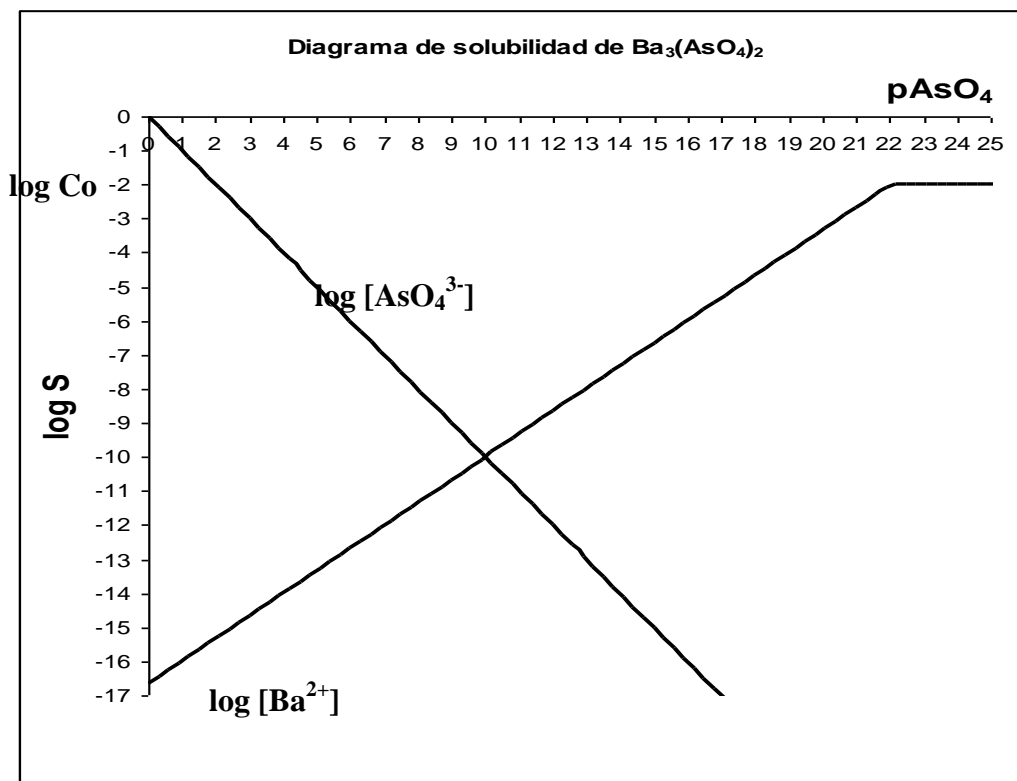
- 1) $\log C_o = -2$
- 2) $K_s = S^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2$
 $\log S = -(1/3)pK_s + (2/3)p\text{AsO}_4$
- 3) $\log [\text{AsO}_4^{3-}] = -p\text{AsO}_4$

La función completa de solubilidad para este precipitado coincide con la recta de solubilidad iónica.

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con una hoja de cálculo electrónica:



El diagrama anterior es suficiente para efectuar cálculos útiles en operaciones analíticas (por ejemplo las separaciones al equilibrio) sin embargo puede presentarse el diagrama solo con las rectas finales predominantes:

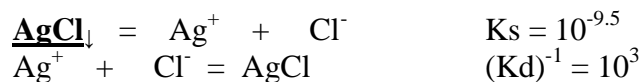


Ejemplo 3: Adición de cloruro de sodio a nitrato de plata 0.01 mol/L.

Se encuentra la siguiente información para los compuestos de la plata con el cloruro en *soluciones diluidas*:



Por tanto la solubilidad intrínseca es igual a:





Las rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

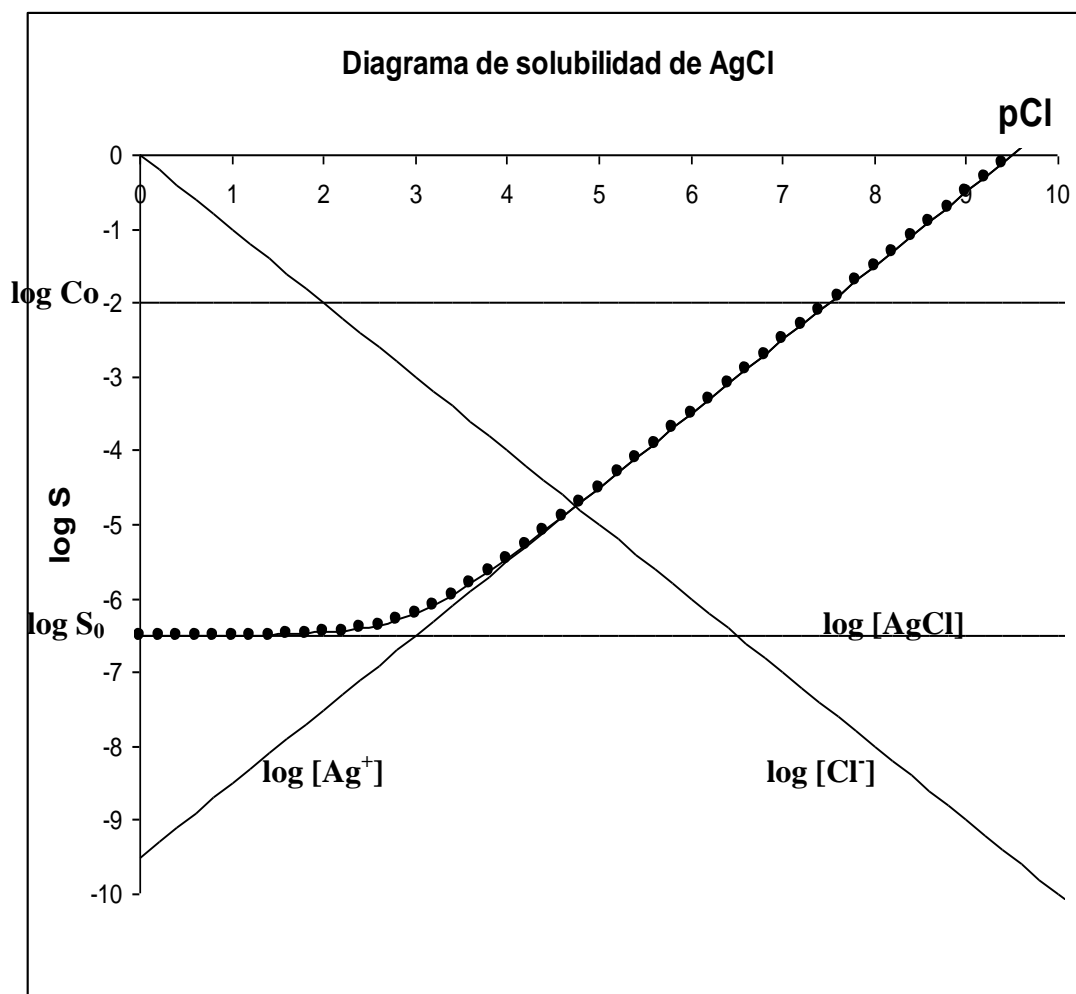
- 1) $\log C_0 = -2$
- 2) $K_s = S [\text{Cl}^-]$
 $\log S = -9.5 + p\text{Cl}$
- 3) $\log S_0 = -6.5$
- 4) $\log [\text{Cl}^-] = -p\text{Cl}$

La función completa de solubilidad para este precipitado queda de la siguiente manera:

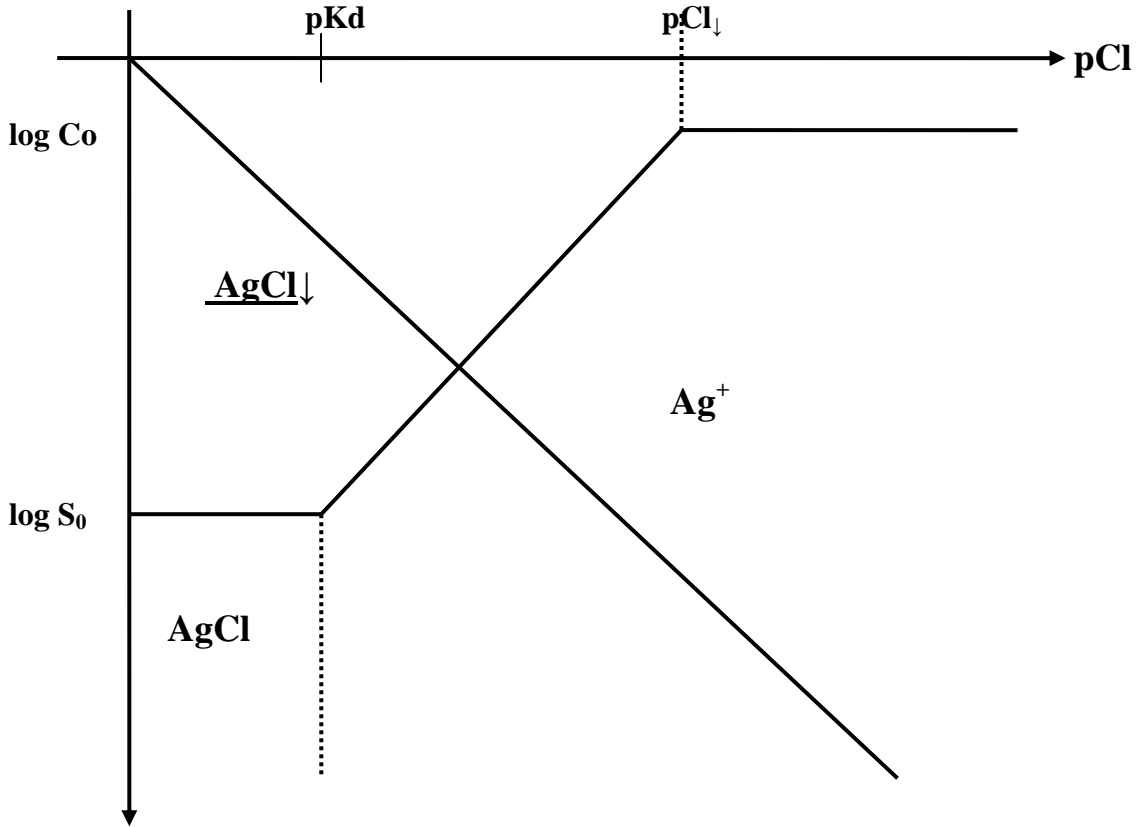
$$\log S = \log S_0 + \log \alpha_{\text{AgCl}(\text{Cl}^-)} = \log S_0 + \log \left[1 + \frac{K_d}{[\text{Cl}^-]} \right]$$

$$\log S = -6.5 + \log [1 + 10^{p\text{Cl}-3}]$$

La figura siguiente muestra el diagrama logarítmico de solubilidad obtenido en una hoja de cálculo electrónica con ecuaciones de las rectas del trazo rápido (—) y con la función completa (.....):



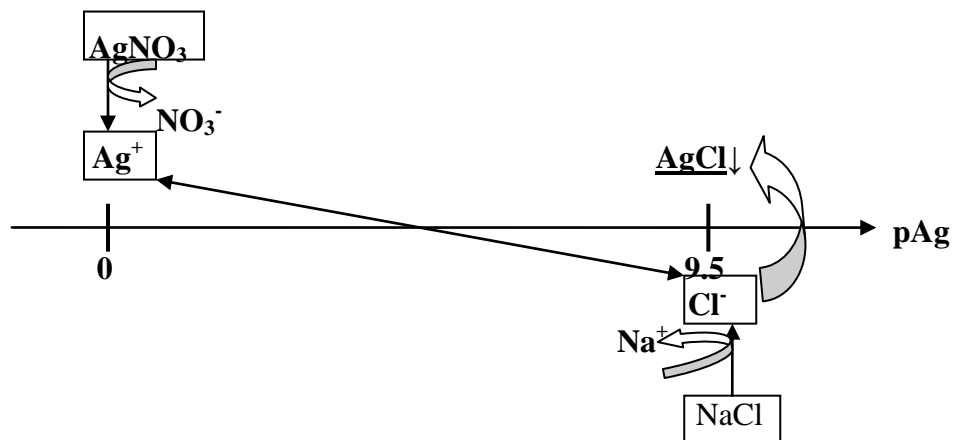
La siguiente figura representa el diagrama logarítmico de solubilidad que indica las rectas y especies predominantes en todo el dominio de pCl impuesto:



Ejemplo 4: Curva de monitoreo pAg durante la adición de nitrato de plata a un volumen V_o de $NaCl$ de concentración $C_o = 0.01M$.

- b) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de pAg :

Al adicionar nitrato de plata a una disolución de $NaCl$ se forma el precipitado de $AgCl_{\downarrow}$.



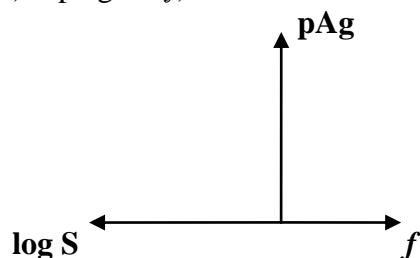
- b) Cálculo de las K_{eq} de la reacción operativa aplicando el valor del K_s :



- c) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de n_0 y f para el inicio, antes del punto de equivalencia, *a.p.e.*, en el punto de equivalencia *p.e.* y después del punto de equivalencia, *d.p.e.*:

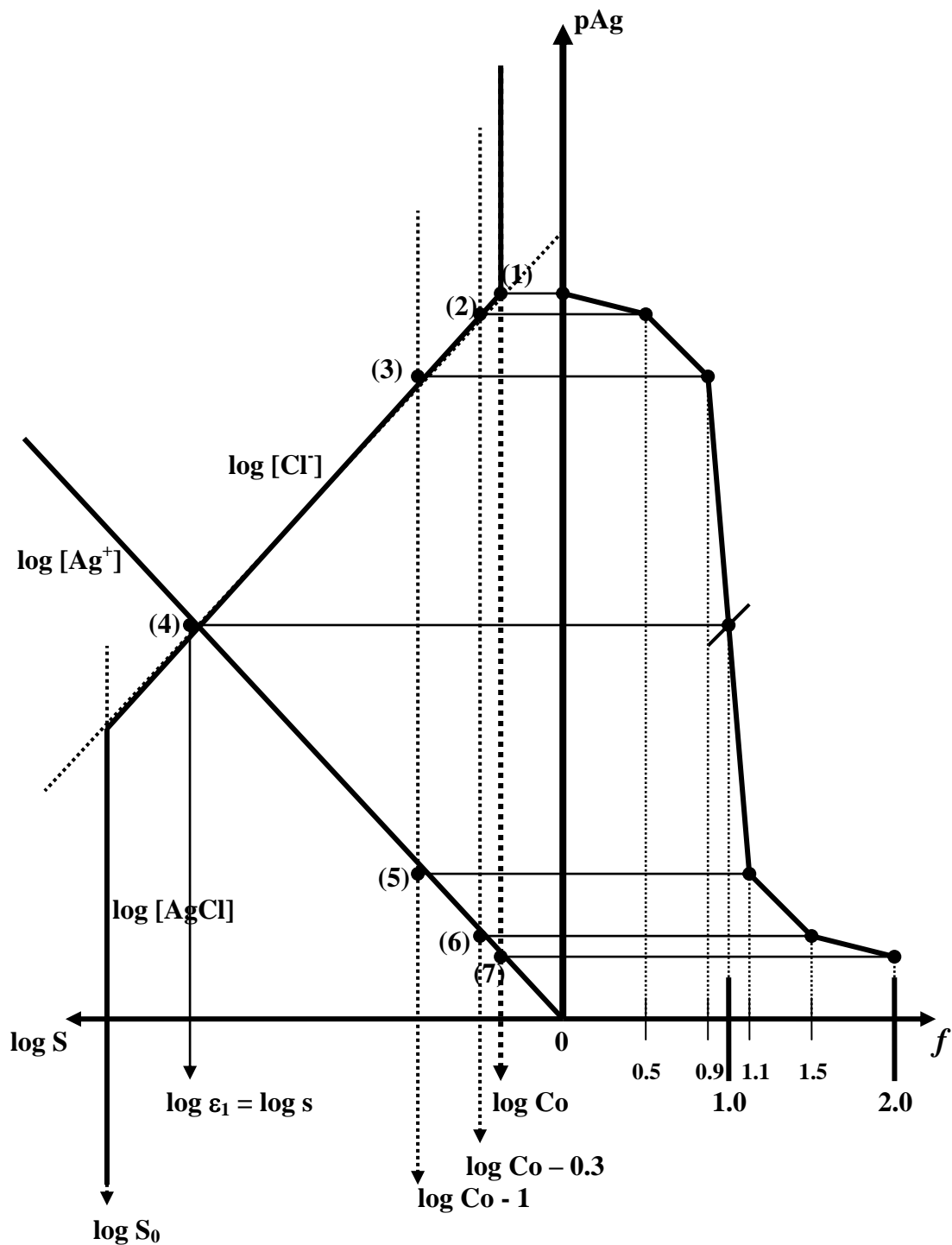
	Cl^-	+	Ag^+	=	$\underline{\text{AgCl}}\downarrow$
Inicio	$\text{CoV}_0 = n_0$				
Agreg.			$f n_0$		
a.p.e.	$n_0(1-f)$		εV_0		$f n_0$
p.e.	$\varepsilon_1 V_0$		$\varepsilon_1 V_0$		n_0
d.p.e.	$\varepsilon_2 V_0$		$n_0(f-1)$		n_0

- d) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común:
 $f(\log S) = pAg = f(f)$:



- e) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
 d) Se asocian los puntos de pAg de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < f_{p.e.}$.

En la figura siguiente se muestra el diagrama acoplado completo para un valor de $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$ así como senda explicación asociada a cada punto de la curva de monitoreo acoplada al diagrama logarítmico.



(1) $f \approx 0$. Si se adiciona AgNO_3 de formalidad $F_0 = 0.01 \text{ mol/L}$ a un volumen $V_0 = 10 \text{ mL}$ de NaCl también a $F_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, el mínimo volumen que es necesario agregar para que inicie la precipitación (la reacción operativa) puede calcularse en el momento en que se cumple la igualdad del K_s :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \left[\frac{F_0(v_{agr})}{V_0 + v_{agr}} \right] \left[\frac{F_0 V_0}{V_0 + v_{agr}} \right] \approx \left[\frac{F_0(v_{agr})}{V_0} \right] \left[\frac{F_0 V_0}{V_0} \right] = F_0^2 \left(\frac{v_{agr}}{V_0} \right)$$

$$v_{agr} = 3.16 \times 10^{-8} \text{ L} = 0.0316 \text{ } \mu\text{L}$$

Por tanto $V_0 + v_{agr} \approx V_0$, ya que $v_{agr} \ll V_0$, $v_{agr} \approx 0$, entonces: $f \approx 0$.

El pAg para $f = 0$ viene dado por la intersección de la recta de $\log C_0$ con la recta de $\log [\text{Cl}^-]$, es decir cuando se cumple que $K_s = C_0[\text{Ag}^+]_i$.

(2) $f = 0.5$: 50% del proceso. Ha precipitado la mitad del Cl^- :

$$[\text{Cl}^-] = (n_0/V_0)(1-f) = C_0(1-0.5) = 0.5C_0 = C_0/2$$

$$\log [\text{Cl}^-] = \log C_0 - 0.3$$

El pAg viene dado por la coordenada $\log C_0 - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{Cl}^-]$.

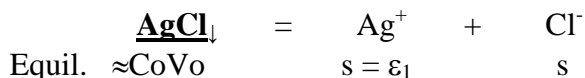
(3) $f = 0.9$: 90% del proceso. Queda sin precipitar un 10% de los cloruros iniciales:

$$[\text{Cl}^-] = (n_0/V_0)(1-f) = C_0(1-0.9) = 0.1C_0 = C_0/10$$

$$\log [\text{Cl}^-] = \log C_0 - 1$$

El pAg viene dado por la coordenada $\log C_0 - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Cl}^-]$.

(4) $f = 1.0$: 100% del proceso. Punto de equivalencia. El equilibrio químico que determina el pAg corresponde a la solubilidad del $\text{AgCl} \downarrow$ en presencia de NaNO_3 (sal químicamente inerte) 0.01 mol/L :



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log [\text{Cl}^-] = \log s$$

El pAg viene dado por la intersección de las rectas $\log [\text{Ag}^+]$ y $\log [\text{Cl}^-]$.

(5) $f = 1.1$: 110% del proceso. Queda en solución un exceso del 10% de Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \text{Co}(f-1) = \text{Co}(1.1-1) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log \text{Co} - 1$$

El pAg esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 1$ sobre la recta de $\log [\text{Ag}^+]$.

(6) $f = 1.5$: 150% del proceso. Queda en solución un exceso del 50% de Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \text{Co}(f-1) = \text{Co}(1.5-1) = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log \text{Co} - 0.3$$

El pAg esta dado por la coordenada $\log \text{Co} - 0.3$ sobre la recta de $\log [\text{Ag}^+]$.

(7) $f = 2$: 200% del proceso. Queda en solución un exceso del 100% de Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \text{Co}(f-1) = \text{Co}(2-1) = \text{Co}$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log \text{Co}$$

El pAg esta dado por la coordenada $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{Ag}^+]$.

11b/ Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles entre sí.

Una especie molecular puede disolverse de manera diferenciada en agua y en un disolvente orgánico poco miscible con ésta. Al estar en contacto dichas fases líquidas se establece un equilibrio de *distribución líquido-líquido* de acuerdo a la Ley de Distribución de Nernst:

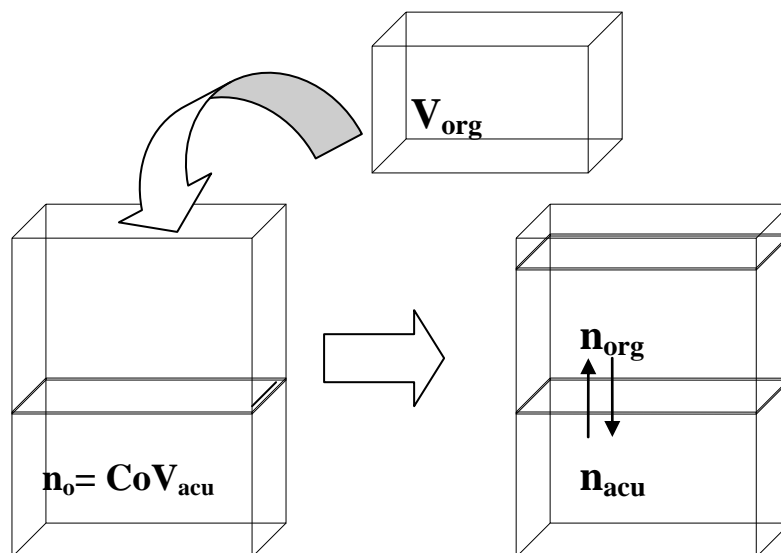
$$(i)_{acuosa} = (i)_{orgánica}$$

$$K_D = \frac{[i]_{org}}{[i]_{acu}}$$

donde K_D representa la *constante aparente de distribución de Nernst*. Esta distribución puede realizarse operando en etapas **al equilibrio** o **en continuo**. Esta última forma de operar involucra parámetros dinámicos y se aplica en operaciones analíticas fuera del equilibrio.

De manera análoga a lo que ocurre en los equilibrios químicos en medio homogéneo es posible representar la variación logarítmica de las *cantidades molares efectivas* de la i -ésima especie que se distribuye, a partir del balance de masa *con respecto a* V_{acuoso} y de la K_D .

Se opera adicionando un volumen de fase orgánica, $V_{orgánico}$, a una disolución acuosa de concentración inicial total igual a C_0 , se agita y se deja alcanzar el equilibrio.



$$\begin{array}{ccc}
 & (\mathbf{A})_{acu} & = & (\mathbf{A})_{org} \\
 \text{Inc..} & \text{CoVac} & & \\
 \text{Equil.} & n_{acu} & & n_{org}
 \end{array}$$

$$n_o = n_{acu} + n_{org}$$

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}}$$

$$K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}} = \frac{[A]_{org} V_{org}}{[A]_{acu} V_{acu}} = \frac{n_{org}}{n_{acu}}$$

Para la especie en fase orgánica:

$$n_{acu} = \frac{n_{org}}{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}}$$

$$n_o = \frac{n_{org}}{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} + n_{org}$$

$$n_o = n_{org} \left[1 + \frac{1}{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} \right]$$

$$n_{org} = \frac{n_o}{\left[1 + \frac{1}{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} \right]}$$

$$\log n_{org} = \log n_o - \log \left[1 + \frac{1}{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} \right] = \log n_o - \log \left[1 + 10^{+pK_D + p(V_o/V_a)} \right]$$

$$\log n_{org} = \log n_o - \log \alpha_{A_{org}(p(V_o/V_a))}^o$$

donde $\alpha_{A_{org}(p(V_o/V_a))}^o$ es el coeficiente de *especiación heterogéneo* de A en fase orgánica con respecto a *la partícula* $p(V_o/V_a)$.

Para la especie en fase acuosa:

$$n_{org} = n_{acu} K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}$$

$$n_o = n_{acu} + n_{acu} K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}$$

$$n_o = n_{acu} \left[1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}} \right]$$

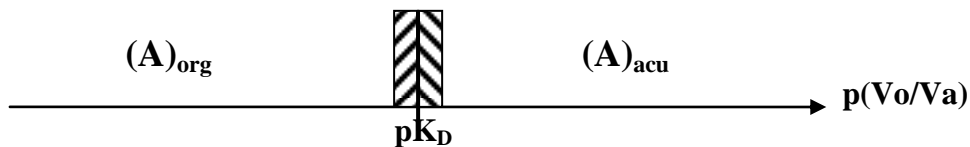
$$n_{acu} = \frac{n_o}{\left[1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}} \right]}$$

$$\log n_{acu} = \log n_o - \log \left[1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}} \right] = \log n_o - \log \left[1 + 10^{-pK_D - p(V_o/V_a)} \right]$$

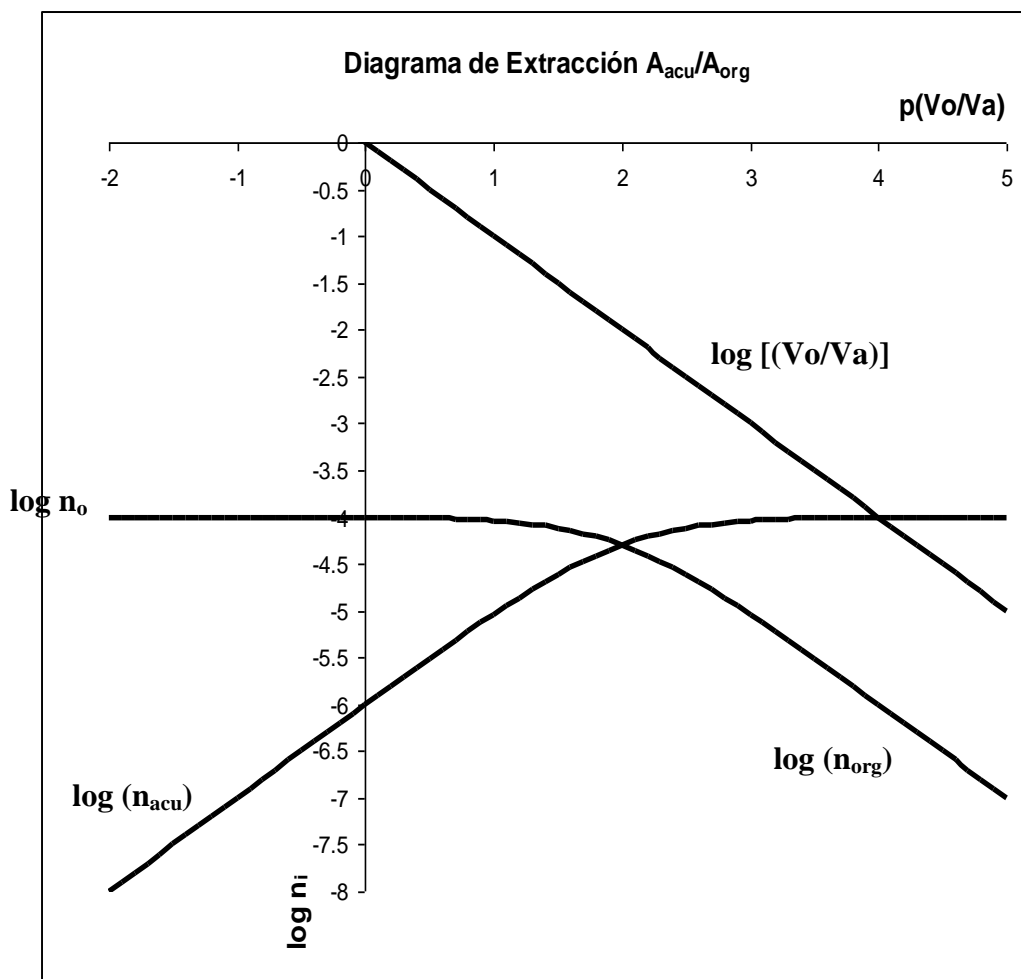
$$\log n_{acu} = \log n_o - \log \alpha_{Aacu(p(V_o/V_a))}^o$$

donde $\alpha_{Aacu(p(V_o/V_a))}^o$ es el coeficiente de *especiación heterogéneo* de A en fase acuosa con respecto a la *partícula* $p(V_o/V_a)$.

En efecto la relación de volúmenes determina el grado y sentido del desplazamiento del equilibrio químico de distribución líquido-líquido como se sintetiza en el siguiente **Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE**:



La figura siguiente muestra el diagrama logarítmico de distribución para el sistema: $C_o = 0.01$ mol/L, $V_{acu} = 100$ mL y $K_D = 100$ ($pK_D = -2$), efectuado en una hoja de calculo electrónica:



Observaciones:

En el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica f son más útiles (Ver capítulo 1):

$$f = \frac{n_{extraido}}{n_o}$$

Diagrama $\log (f/1-f)$:

La tabla de variación de especies en función de Co y f para el equilibrio de distribución presentado arriba queda de la siguiente manera:

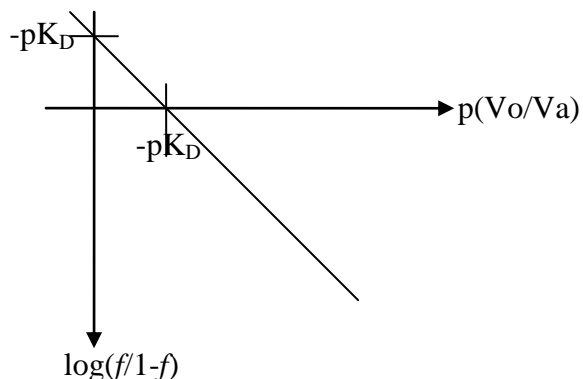
	$(A)_{acu}$	=	$(A)_{org}$
Inc..	$CoVac$		
Equil.	$CoVac(1-f)$		$fCoVac$

Por tanto:

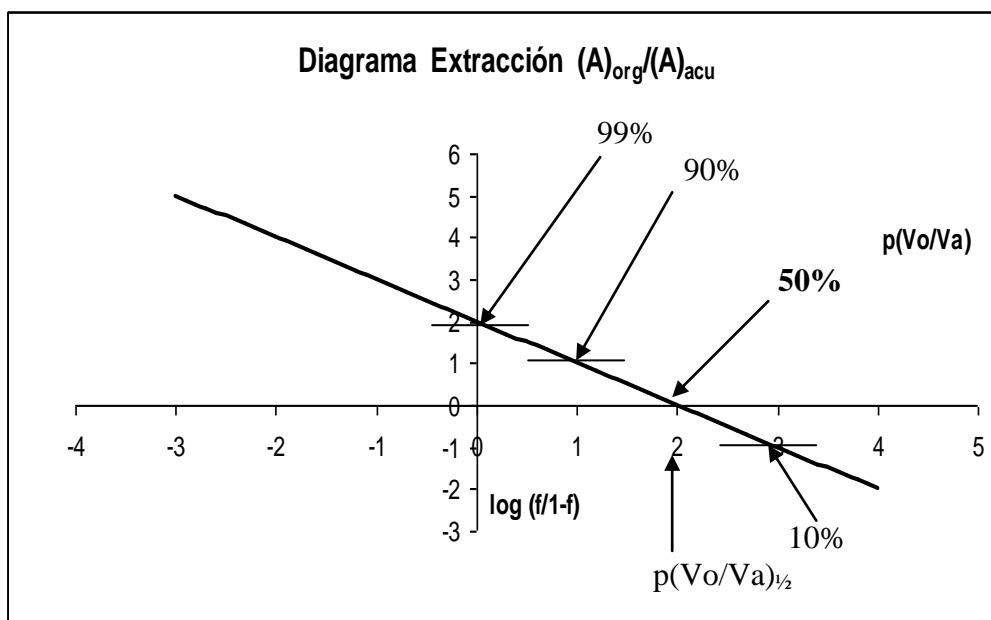
$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}} = \frac{fCo \frac{V_{acu}}{V_{org}}}{Co(1-f) \frac{V_{acu}}{V_{acu}}} = \left(\frac{f}{1-f} \right) \left(\frac{V_{acu}}{V_{org}} \right)$$

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_D + \log \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) = -pK_D - p(V_o/V_a)$$

La función logarítmica anterior corresponde a una línea recta de pendiente (-1) y ordenada al origen $-pK_D = 2$:



La figura siguiente muestra la gráfica obtenida en una hoja de cálculo electrónica para el caso particular tratado arriba: $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$, $V_{acu} = 100 \text{ mL}$ y un valor de $K_D = 100$ ($pK_D = -2$).

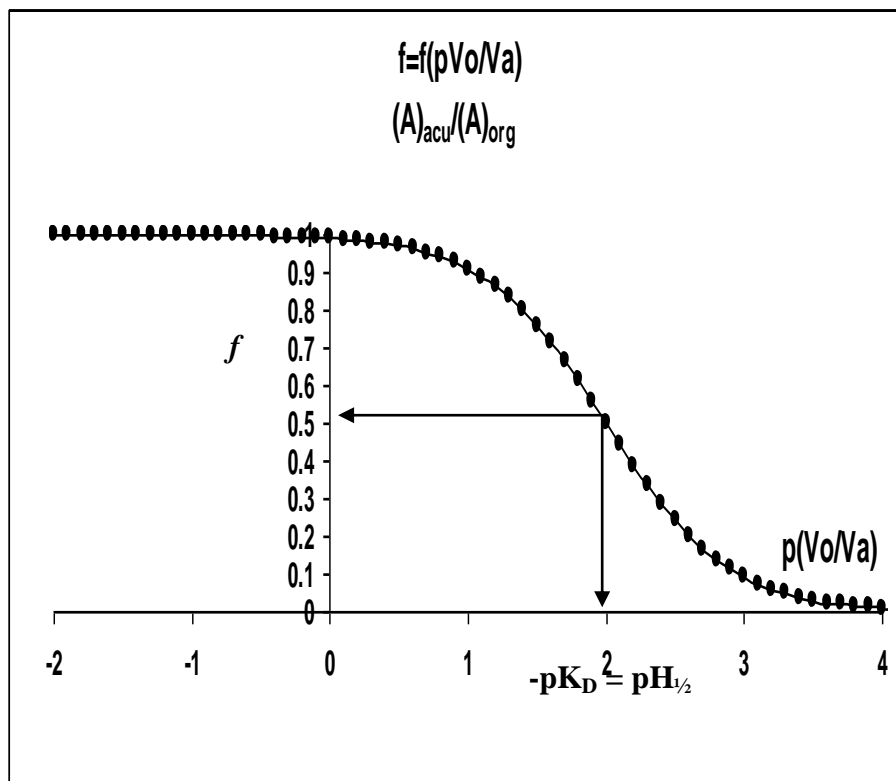


Como ya se demostró anteriormente (capítulo 1), para cualquier K_D y $p(V_o/V_a)$:

$\log (f/1-f)$	f	% extraído
-4	0.0001	0.01
-3	0.001	0.1
-2	0.01	1
-1	0.1	10
0	0.5	50%
1	0.9	90
2	0.99	99
3	0.999	99.9
4	0.9999	99.99

En todo momento puede verificarse la generalización anterior por medio de la gráfica de $f = f(p(V_o/V_a))$ en una hoja de cálculo electrónica como se muestra en la figura siguiente para la ecuación de abajo y $K_D = 100$:

$$f = \frac{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}}{1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} = \frac{10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}{1 + 10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}$$

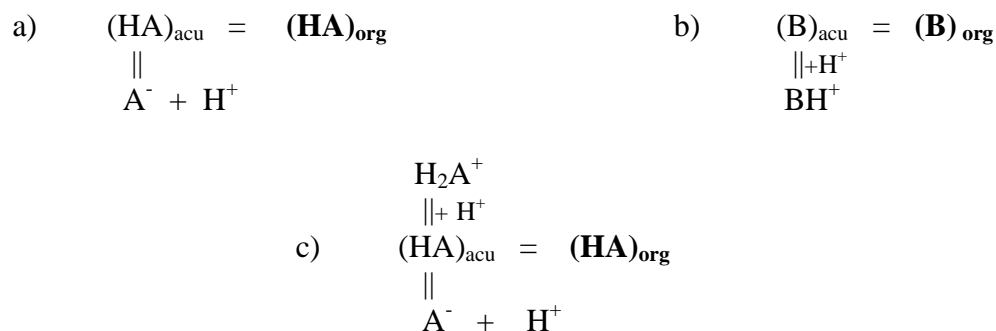


Observaciones:

En la práctica experimental el cambio de $p(V_o/V_a)$ esta restringido a una relación de volúmenes de 1:10, es decir en el intervalo $-1 < p(V_o/V_a) < 1$.

Toda vez que la variación de la relación de volúmenes esta muy restringida experimentalmente, se aprovechan las propiedades químicas de las especies que se distribuyen. Tal es el caso de las operaciones analíticas de extracción de moléculas neutras con control del nivel de acidez en la fase acuosa.

A continuación se presentan los diagramas logarítmicos de concentración para tres casos generales de ácidos y bases con respecto a sendos equilibrios de distribución líquido-líquido:



De manera análoga a lo que ocurre en los equilibrios de solubilidad en los tres casos arriba descritos también se establecen sendos equilibrios de *distribución iónica* y *distribución molecular* en función del nivel de acidez impuesto en la fase acuosa. En todos los casos se considera la extracción muy cuantitativa con respecto a la disociación del ácido o la hidrólisis de la base extraídos.

Diagramas logarítmicos:**a) Distribución líquido-líquido de un ácido del tipo HA.****Distribución molecular:**

$$\begin{array}{l}
 \text{Inc..} \quad (\text{HA})_{\text{acu}} = (\text{HA})_{\text{org}} \\
 \text{Equil.} \quad \text{CoVa} \qquad \qquad \qquad f\text{CoVa} \\
 \text{Equil.} \quad \text{CoVa}(1-f)
 \end{array}$$

$$\log \frac{f}{1-f} = \log K_D + \log \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) = -pK_D - p \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right)$$

La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [HA]_{acu}$:

$$Co = [HA]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right)$$

$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{ac}}$$

$$[HA]_{org} = K_D [HA]_{ac}$$

$$Co = [HA]_{ac} \left[1 + K_D \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) \right]$$

$$\log [HA]_{ac} = \log Co - \log \left[1 + K_D \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) \right]$$

Para $\log [HA]_{org}$:

$$Co = [HA]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right)$$

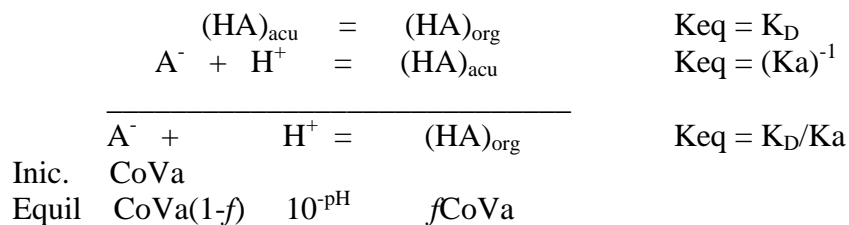
$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{ac}}$$

$$[HA]_{acu} = \frac{[HA]_{org}}{K_D}$$

$$Co = [HA]_{org} \left[\frac{1}{K_D} + \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) \right]$$

$$\log [HA]_{org} = \log Co - \log \left[\frac{1}{K_D} + \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) \right]$$

Distribución iónica:



$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = p \left(\frac{Ka}{K_D} \right) - p \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) - pH$$

La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [A^-]_{acu}$

$$Co = [A^-]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

$$\frac{K_a}{K_D} = \frac{[A^-]_{acu} [H^+]}{[HA]_{org}}$$

$$[HA]_{org} = \frac{[A^-]_{acu} [H^+]}{\left(\frac{K_a}{K_D} \right)}$$

$$Co = [A^-]_{acu} \left[1 + \frac{[H^+]}{\left(\frac{K_a}{K_D} \right)} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]$$

$$\log [A^-]_{acu} = \log Co - \log \left[1 + \frac{[H^+]}{\left(\frac{K_a}{K_D} \right)} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right] = \log Co - \log \alpha_{A(H,Vo/Va)}^o$$

Para $\log [HA]_{org}$:

$$Co = [A^-]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

$$\frac{K_A}{K_D} = \frac{[A^-]_{acu} [H^+]}{[HA]_{org}}$$

$$[A^-]_{acu} = \frac{[HA]_{org} \left(\frac{K_a}{K_D} \right)}{[H^+]}$$

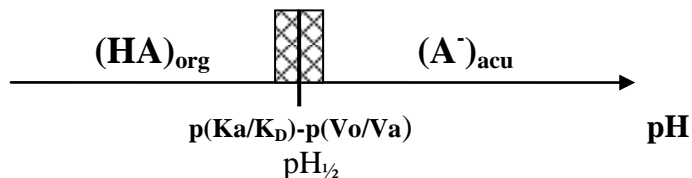
$$Co = [HA]_{org} \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) + \left(\frac{K_a}{K_D} \right) \frac{1}{[H^+]} \right]$$

$$\log [HA]_{org} = \log Co - \log \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) + \left(\frac{K_a}{K_D} \right) \frac{1}{[H^+]} \right] = \log Co - \log \alpha_{HA_{org}(H,Vo/Va)}^o$$

donde $\log \alpha^o$ representan sendos **coeficientes de especiación heterogéneos** con respecto a las partículas H^+ y Vo/Va .

Trazo rápido del diagrama por análisis de zonas de predominio

Con base al siguiente *Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE* se deducen las funciones lineales por zonas de predominio:



- 1) Para $pH \ll p(Ka/K_D)-p(Va/Vo)$, predomina la distribución molecular:

$$Co = [HA]_{acu} + [HA]_{org}(Vo/Va) \approx [HA]_{org}(Vo/Va)$$

Para $\log [HA]_{org}$:

$$[HA]_{org} = Co(Va/Vo)$$

$$\log [HA]_{org} = \log Co + p(Vo/Va)$$

es decir una línea recta de ordenada al origen igual a $\log Co + p(Vo/Va)$ y pendiente igual a cero, $m = 0$, con respecto al pH.

Para $\log [A^-]$:

$$\frac{K_a}{K_D} = \frac{[A^-]_{acu}[H^+]}{Co\left(\frac{Va}{Vo}\right)}$$

$$[A^-]_{acu} = \frac{\left(\frac{K_a}{K_D}\right)Co\left(\frac{Va}{Vo}\right)}{[H^+]}$$

$$\log[A^-]_{acu} = \log Co + p\left(\frac{Vo}{Va}\right) - p\left(\frac{Ka}{K_D}\right) + pH$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co + p(Vo/Va)-p(Ka/K_D)$ y pendiente $m = +1$.

- 2) Para $pH \gg p(Ka/K_D)-p(Va/Vo)$, predomina la distribución iónica:

$$Co = [A^-]_{acu} + [HA]_{org}(Vo/Va) \approx [A^-]_{acu}$$

Para $\log [HA]_{org}$:

$$\frac{K_a}{K_D} = \frac{Co[H^+]}{[HA]_{org}}$$

$$[HA]_{org} = \frac{Co[H^+]}{\left(\frac{K_a}{K_D}\right)}$$

$$\log [HA]_{org} = \log Co + p\left(\frac{K_a}{K_D}\right) - pH$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co + p(K_a/K_D)$ y pendiente $m = -1$.

Para $\log [A^-]_{acu}$:

$$Co = [A^-]$$

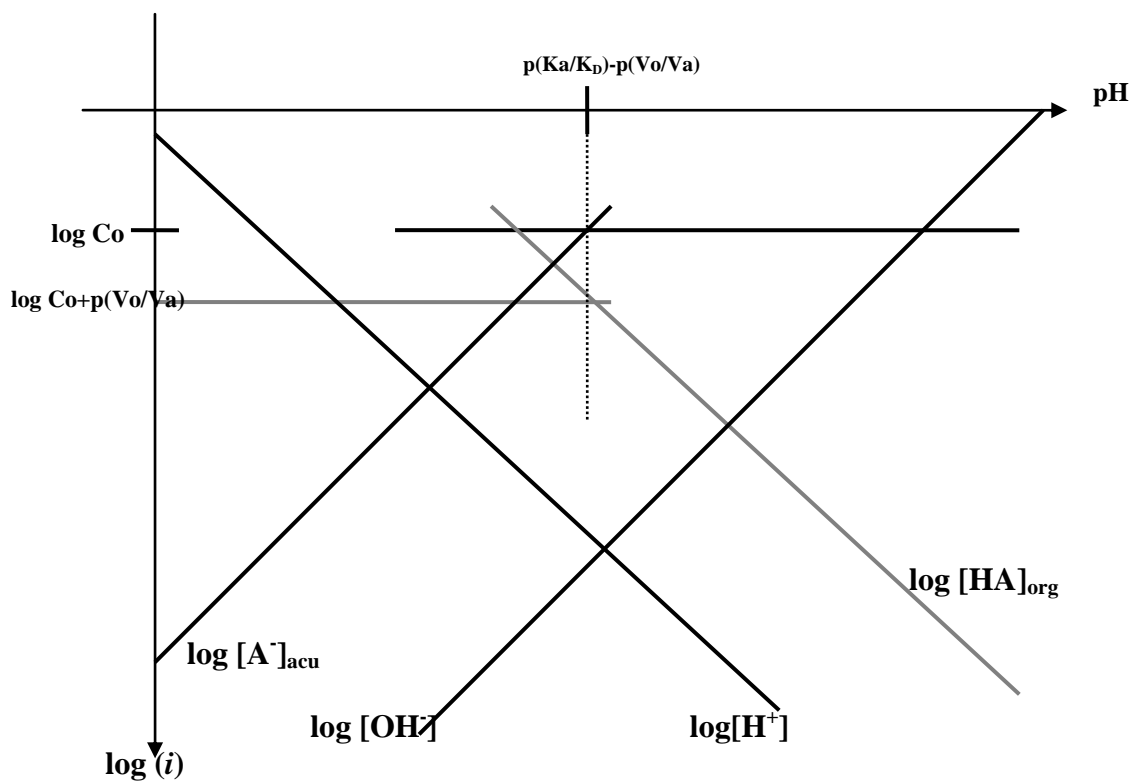
$$\log [A^-] = \log Co$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co$ y pendiente $m = 0$.

La siguiente tabla resume las rectas obtenidas para sendas zonas de predominio:

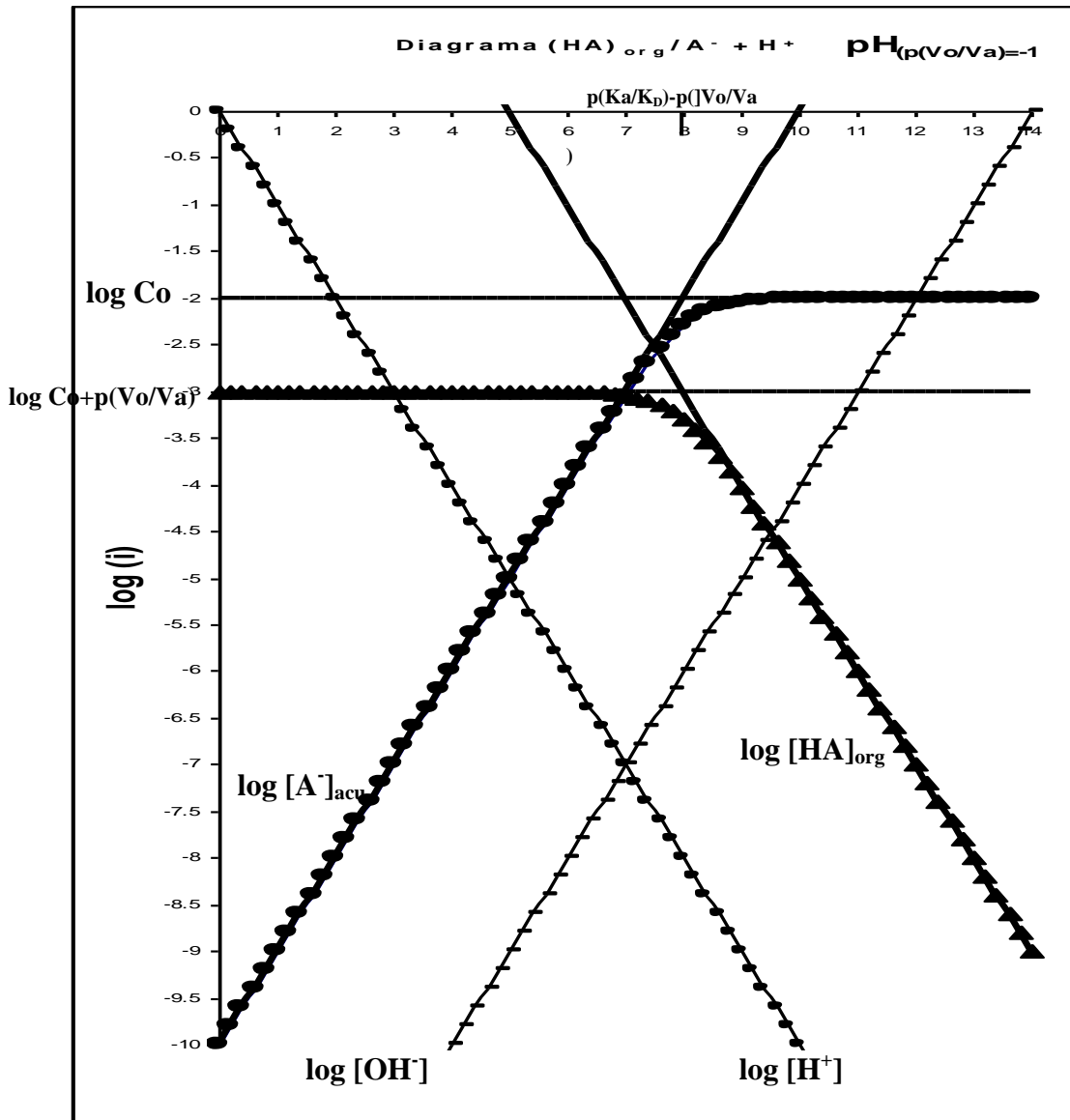
	$pH \ll p(K_a/K_D) - p(V_o/V_a)$	$pH \gg p(K_a/K_D) - p(V_a/V_a)$
$\log [HA]_{org}$	$\log Co + p(V_o/V_a)$	$\log Co + p(K_a/K_D) - pH$
$\log [A^-]_{acu}$	$\log Co + p(V_o/V_a) - p(K_a/K_D) + pH$	$\log Co$

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera:



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de distribución liquido-liquido para HA obtenido con una hoja de calculo electrónica con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales por zonas de predominio y para las siguientes condiciones:

$$C_o = 0.01 \text{ mol/L}; pK_a = 5; pK_D = -2; p(V_o/V_a) = -1$$



El diagrama presenta un eje de simetría en:

$$pH = p\left(\frac{K_a}{K_D}\right) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) = pH_{1/2}$$

Para $\text{pH} = \text{pH}_{1/2}$ se cumple que:

$$\log [A^-]_{\text{acu}} = \log (C_0/2) = \log C_0 - 0.3.$$

$$\log [HA]_{\text{org}} = \log [C_0 + p(V_0/V_a)] - 0.3$$

En las siguientes figuras se muestra la evolución de dicho eje de simetría para tres casos de $p(V_0/V_a)$:

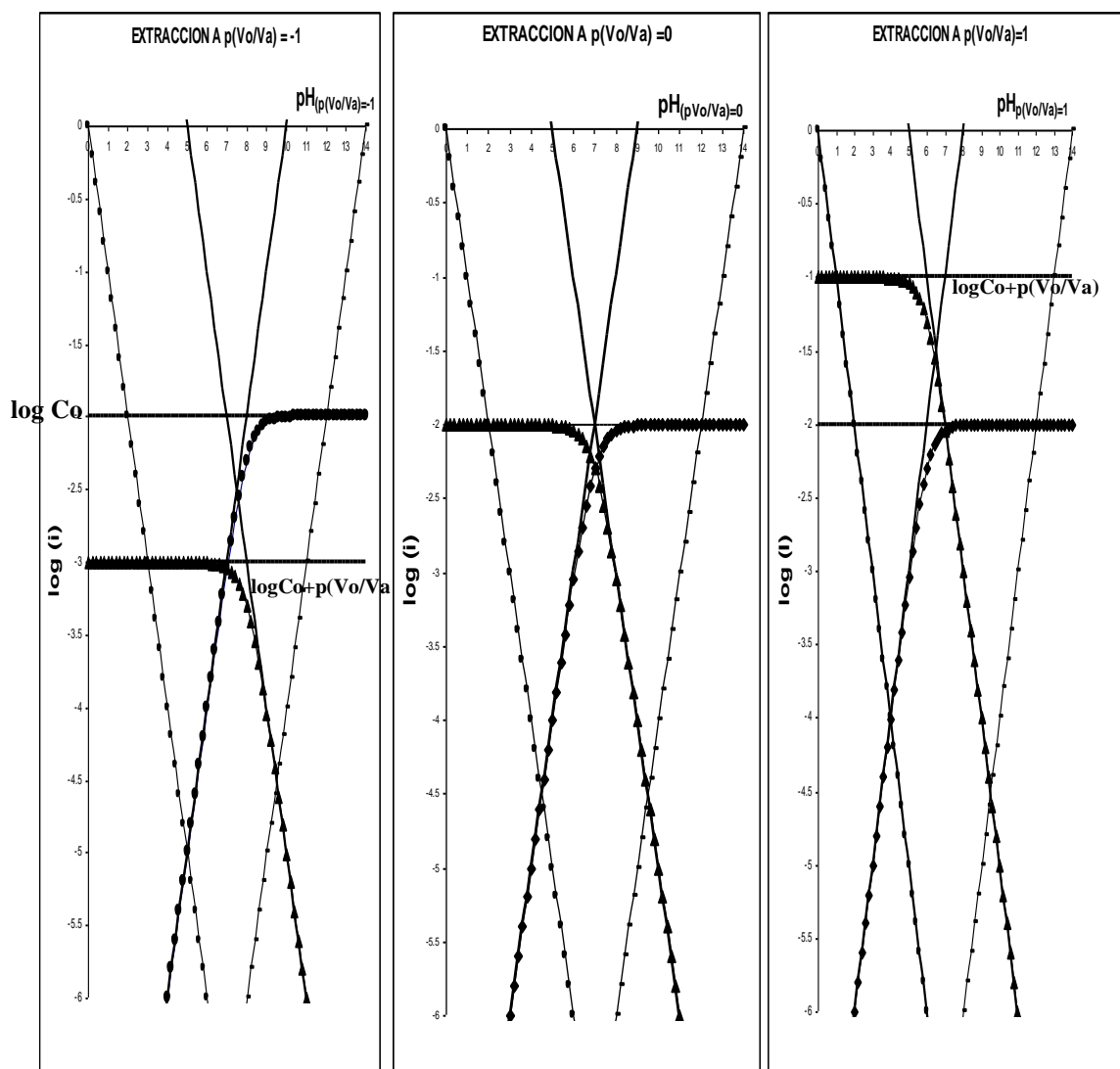


Diagrama log (f/1-f):

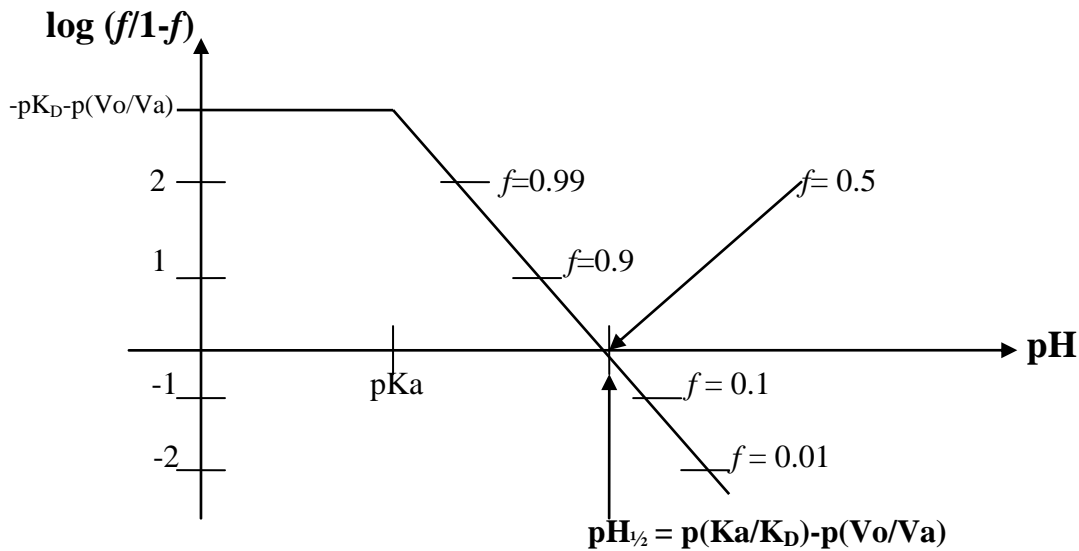
También en estos casos de extracción a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, son más útiles los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica *f*, (Ver capítulo 1):

$$f = \frac{n_{\text{extraído}}}{n_o}$$

Para la extracción de HA:

$$\text{pH} < \text{pKa} \quad \log \frac{f}{1-f} = \log K_D + \log \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) = -pK_D - p \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right)$$

$$\text{pH} > \text{pKa} \quad \log \left(\frac{f}{1-f} \right) = p \left(\frac{K_a}{K_D} \right) - p \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) - \text{pH}$$



Observaciones

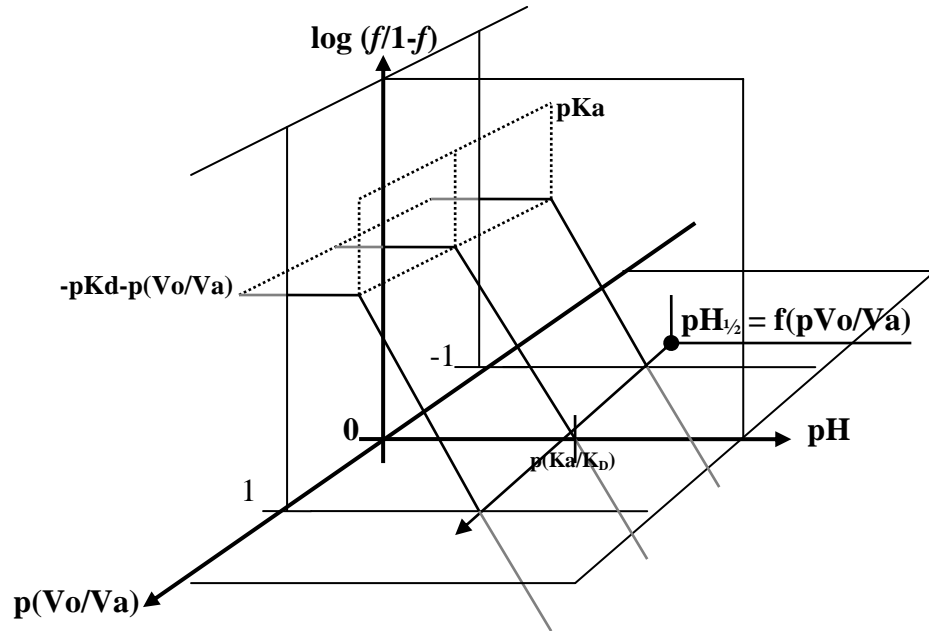
El diagrama de log (f/1-f) permite afirmar que la distribución molecular impone el máximo porcentaje de extracción:

$$\lim_{\text{pH} \rightarrow -\infty} f = f_{\text{max}}$$

para:

$$f_{\text{max}} = \frac{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}}{1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} = \frac{10^{-pK_D - p(Vo/Va)}}{1 + 10^{-pK_D - p(Vo/Va)}}$$

De esta manera se demuestra que el máximo porcentaje extraíble depende de las partículas pH y $p(V_0/V_a)$:



b) Distribución líquido-líquido de una base del tipo B.

Distribución molecular:

$$\begin{array}{l} \text{Inc.} \quad \text{CoVa} \\ \text{Equil.} \quad \text{CoVa}(1-f) \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} \text{(B)}_{\text{org}} \\ f\text{CoVa} \end{array}$$

$$\log \frac{f}{1-f} = \log K_D + \log \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) = -pK_D - p \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right)$$

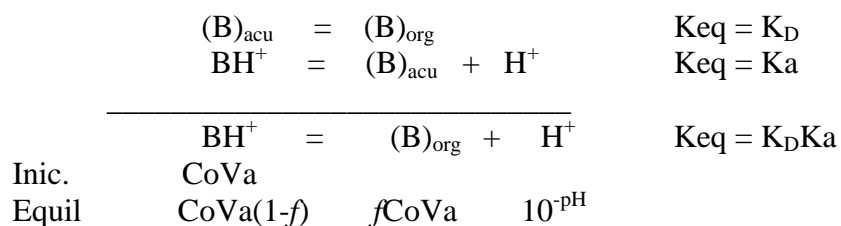
La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [B]_{\text{acu}}$:

$$\begin{aligned} Co &= [B]_{\text{acu}} + [B]_{\text{org}} \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \\ K_D &= \frac{[B]_{\text{org}}}{[B]_{\text{ac}}} \\ [B]_{\text{org}} &= K_D [B]_{\text{ac}} \\ Co &= [B]_{\text{ac}} \left[1 + K_D \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \right] \\ \log [B]_{\text{ac}} &= \log Co - \log \left[1 + K_D \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \right] \end{aligned}$$

Para $\log [B]_{\text{org}}$:

$$\begin{aligned} Co &= [B]_{\text{acu}} + [B]_{\text{org}} \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \\ K_D &= \frac{[B]_{\text{org}}}{[B]_{\text{ac}}} \\ [B]_{\text{acu}} &= \frac{[B]_{\text{org}}}{K_D} \\ Co &= [B]_{\text{org}} \left[\frac{1}{K_D} + \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \right] \\ \log [B]_{\text{org}} &= \log Co - \log \left[\frac{1}{K_D} + \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}} \right) \right] \end{aligned}$$

Distribución iónica:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p(K_D K_a) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) + pH$$

La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [BH^+]_{acu}$

$$\begin{aligned}
 Co &= [BH^+]_{acu} + [B]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) \\
 KaK_D &= \frac{[B]_{org} [H^+]}{[BH^+]_{acu}} \\
 [B]_{org} &= \frac{KaK_D [BH^+]_{acu}}{[H^+]} \\
 Co &= [BH^+]_{acu} \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right)\right] \\
 \log[BH^+]_{acu} &= \log Co - \log \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right)\right] = \log Co - \log \alpha_{HB(H,Vo/Va)}^o
 \end{aligned}$$

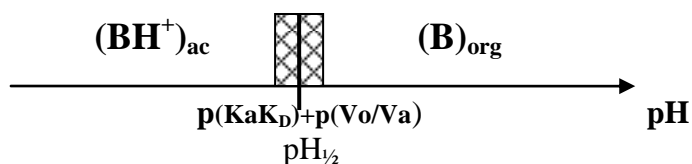
Para $\log [B]_{org}$:

$$\begin{aligned}
 Co &= [HB^+]_{acu} + [B]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) \\
 KaK_D &= \frac{[B]_{org} [H^+]}{[HB^+]_{acu}} \\
 [HB^+]_{acu} &= \frac{[B]_{org} [H^+]}{KaK_D} \\
 Co &= [B]_{org} \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) + \frac{[H^+]}{KaK_D}\right] \\
 \log[B]_{org} &= \log Co - \log \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) + \frac{[H^+]}{KaK_D}\right] = \log Co - \log \alpha_{B_{org}(H,Vo/Va)}^o
 \end{aligned}$$

donde $\log \alpha^o$ representan sendos *coeficientes de especiación heterogéneos* con respecto a las partículas H^+ y Vo/Va .

Trazo rápido del diagrama por análisis de zonas de predominio

Con base al siguiente *Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE* se deducen las funciones lineales por zonas de predominio:



- 1) Para $pH \gg p(KaK_D) - p(Va/Vo)$, predomina la distribución molecular:

$$Co = [HB^+]_{acu} + [B]_{org}(Vo/Va) \approx [B]_{org}(Vo/Va)$$

Para $\log [B]_{org}$:

$$[B]_{org} = Co(Va/Vo)$$

$$\log [B]_{org} = \log Co + p(Vo/Va)$$

es decir una línea recta de ordenada al origen igual a $\log Co + p(Vo/Va)$ y pendiente igual a cero, $m = 0$, con respecto al pH.

Para $\log [BH^+]$:

$$KaK_D = \frac{Co \left(\frac{Va}{Vo} \right) [H^+]}{[BH^+]_{acu}}$$

$$[BH^+]_{acu} = \frac{Co \left(\frac{Va}{Vo} \right) [H^+]}{KaK_D}$$

$$\log [BH^+]_{acu} = \log Co + p \left(\frac{Vo}{Va} \right) + p(KaK_D) - pH$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co + p(Vo/Va) + p(Ka/K_D)$ y pendiente $m = -1$.

- 2) Para $pH \ll p(Ka/K_D) - p(Va/Vo)$, predomina la distribución iónica:

$$Co = [HB^+]_{acu} + [B]_{org}(Vo/Va) \approx [HB^+]_{acu}$$

Para $\log [B]_{org}$:

$$KaK_D = \frac{[B]_{org}[H^+]}{Co}$$

$$[B]_{org} = \frac{KaK_D Co}{[H^+]}$$

$$\log [B]_{org} = \log Co - p(KaK_D) + pH$$

Para $\log [HB^+]_{acu}$:

$$Co = [HB^+]_{acu}$$

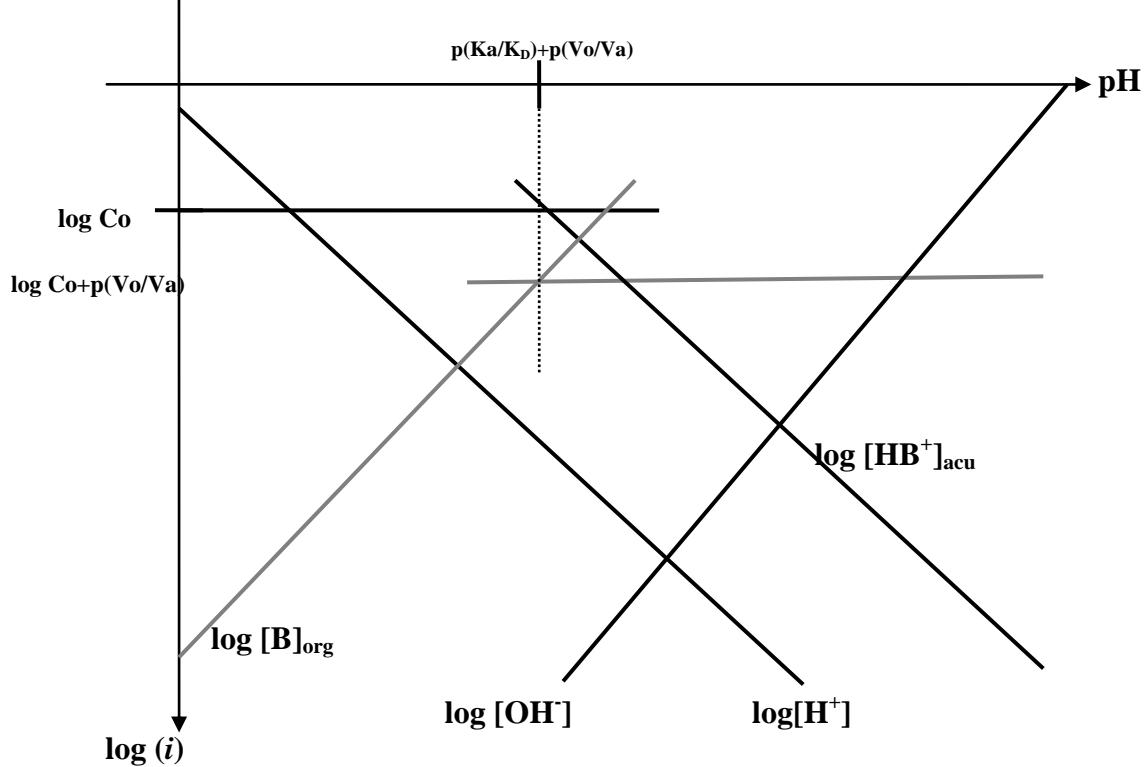
$$\log [HB^+]_{acu} = \log Co$$

es decir una línea recta de ordenada al origen $\log Co$ y pendiente $m = 0$.

La siguiente tabla resume las rectas obtenidas para sendas zonas de predominio:

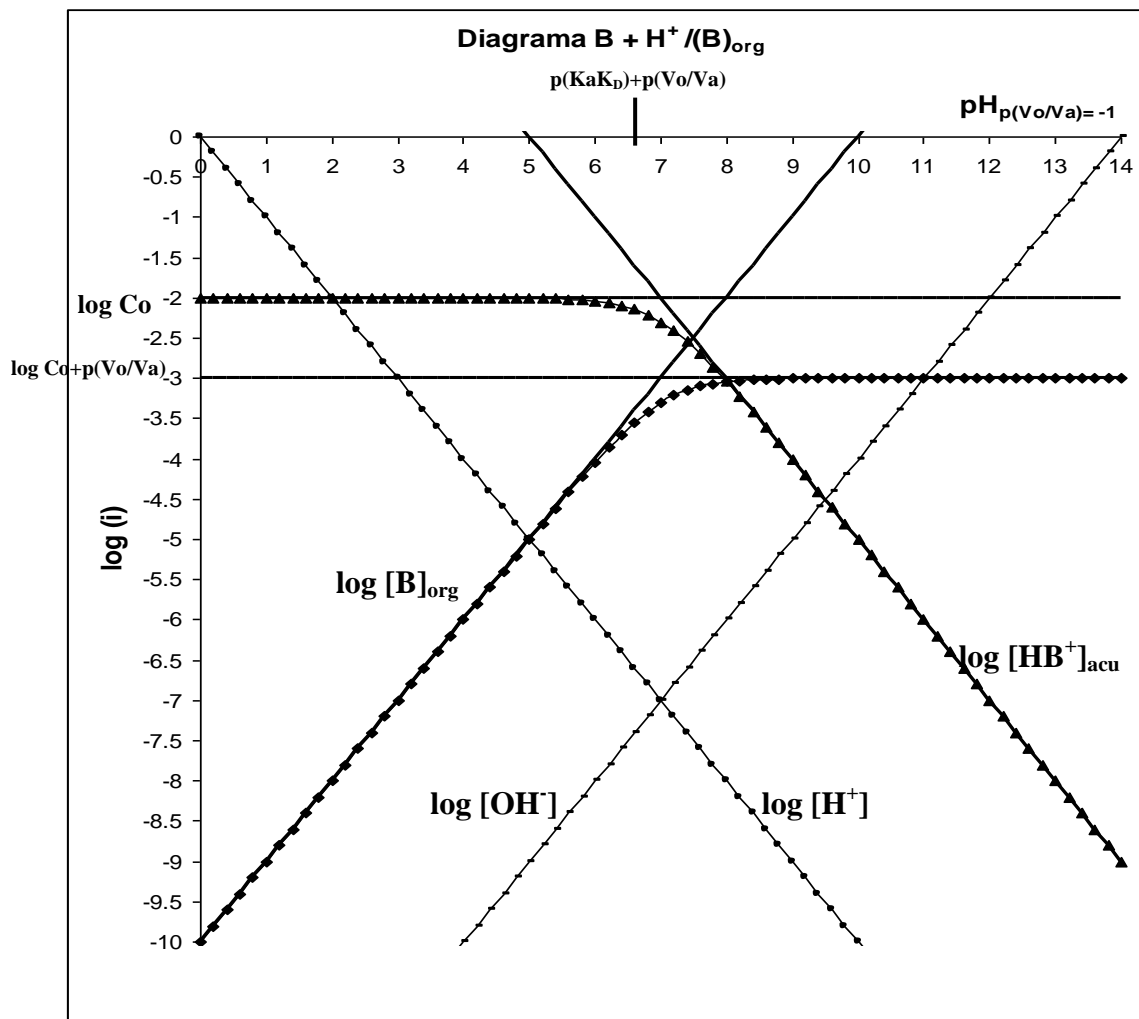
	$pH \ll p(KaK_D) + p(Vo/Va)$	$pH \gg p(KaK_D) + p(Va/Va)$
$\log [B]_{org}$	$\log Co - p(KaK_D) + pH$	$\log Co + p(Vo/Va)$
$\log [HB^+]_{acu}$	$\log Co$	$\log Co + p(Vo/Va) + p(KaK_D) - pH$

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de distribución liquido-liquido para HA obtenido con una hoja de cálculo electrónica con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales por zonas de predominio y para las siguientes condiciones:

$$C_o = 0.01 \text{ mol/L}; pK_a = 10; pK_D = -2; p(V_o/V_a) = -1$$



El diagrama presenta un eje de simetría en:

$$pH = p\left(\frac{K_a}{K_D}\right) + p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) = pH_{1/2}$$

Para $pH = pH_{1/2}$ se cumple que:

$$\log [B]_{org} = \log (C_o/2) = \log C_o - 0.3.$$

$$\log [HB^+]_{acu} = \log [C_o + p(V_o/V_a)] - 0.3$$

Diagrama log (f/1-f):

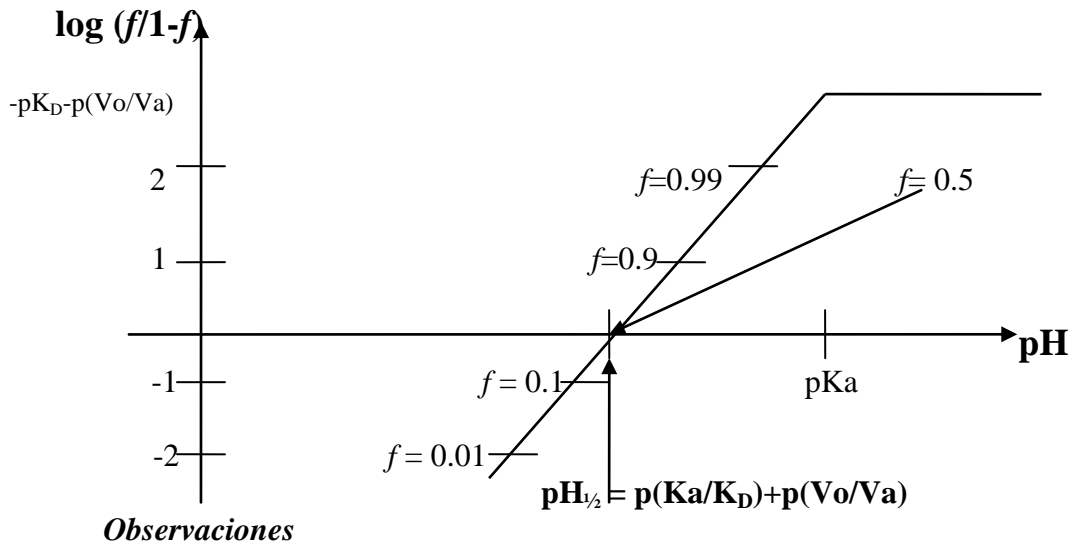
También en estos casos de extracción a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica *f* son más útiles (Ver capítulo 1):

$$f = \frac{n_{\text{extraído}}}{n_o}$$

Para la extracción de B:

$$\text{pH} < \text{pKa} \quad \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p(K_D K_a) - p\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) + \text{pH}$$

$$\text{pH} > \text{pKa} \quad \log\frac{f}{1-f} = \log K_D + \log\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) = -pK_D - p\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right)$$



El diagrama de log (*f*/1-*f*) permite afirmar que la distribución molecular impone el máximo porcentaje de extracción:

$$\lim_{\text{pH} \rightarrow \infty} f = f_{\text{max}}$$

para:

$$f_{\text{max}} = \frac{K_D \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}}{1 + K_D \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}} = \frac{10^{-pK_D - p(Vo/Va)}}{1 + 10^{-pK_D - p(Vo/Va)}}$$

Una vez más se demuestra que el máximo porcentaje extraíble depende de las partículas pH y $p(V_o/V_a)$.

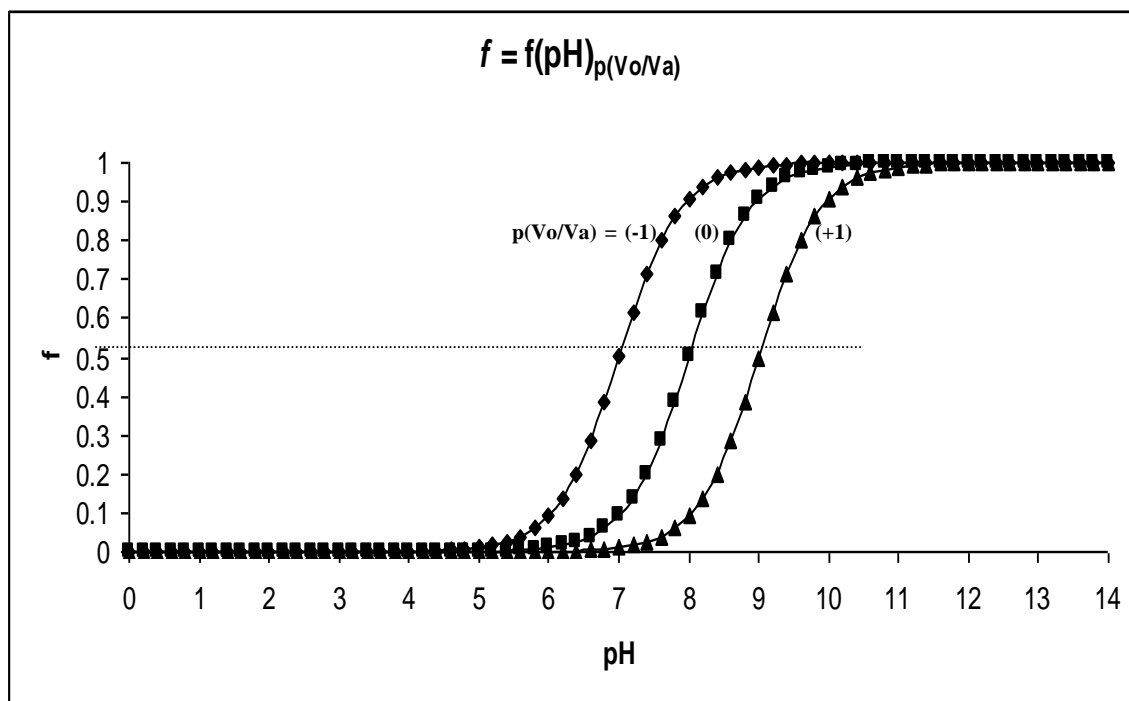
$$\log[BH^+]_{acu} = \log C_o - \log \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]$$

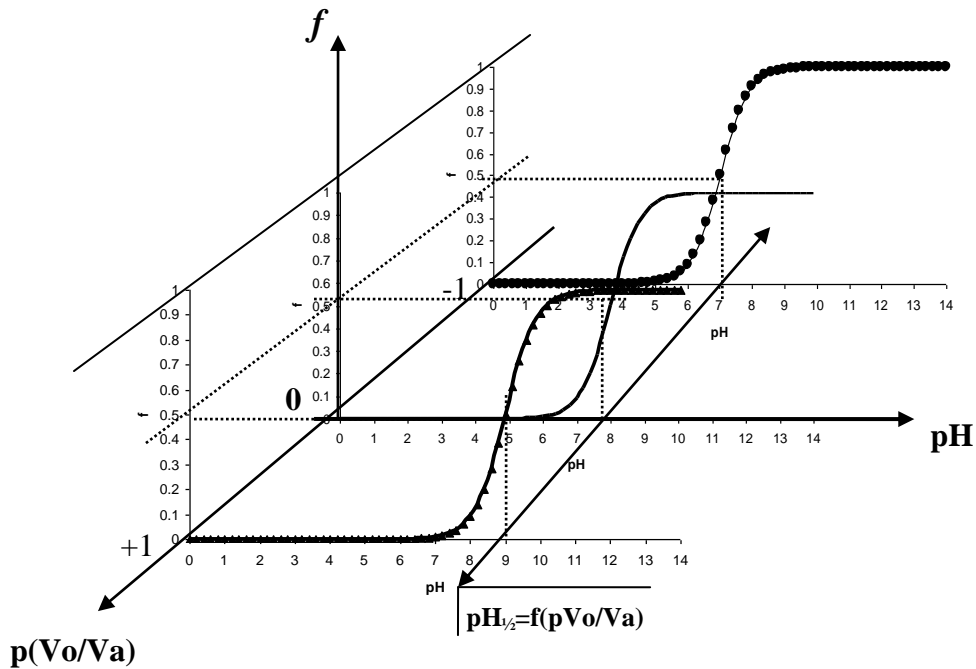
$$\log[BH^+]_{acu} - \log C_o = \log \left(\frac{[BH^+]_{acu}}{C_o} \right) = \log(1 - f) = \log \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]$$

$$1 - f = \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]^{-1}$$

$$f = 1 - \left[1 + \frac{KaK_D}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]^{-1}$$

Las siguientes figuras muestran la evolución de la fracción extraída en función del nivel de acidez de la fase acuosa $f = f(pH)_{p(V_o/V_a)}$ para tres valores de $p(V_o/V_a)$ impuesto:





c) **Distribución líquido-líquido de un anfólito del tipo HA:****Distribución molecular:**

$$\begin{array}{l} \text{Inc.} \quad (\text{HA})_{\text{acu}} = (\text{HA})_{\text{org}} \\ \text{CoVa} \\ \text{Equil.} \quad \text{CoVa}(1-f) \quad f\text{CoVa} \end{array}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D + \log\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) = -pK_D - p\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right)$$

La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [\text{HA}]_{\text{acu}}$:

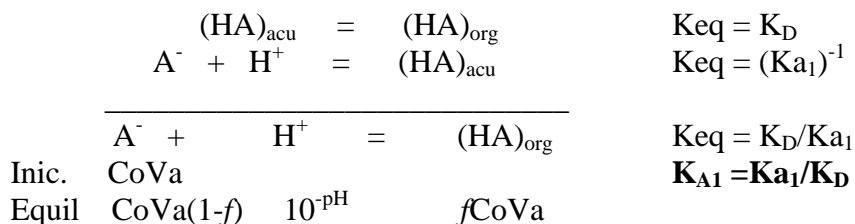
$$\log[\text{HA}]_{\text{acu}} = \log Co - \log\left[1 + K_D\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right)\right]$$

Para $\log [\text{HA}]_{\text{org}}$:

$$\log[\text{HA}]_{\text{org}} = \log Co - \log\left[\frac{1}{K_D} + \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right)\right]$$

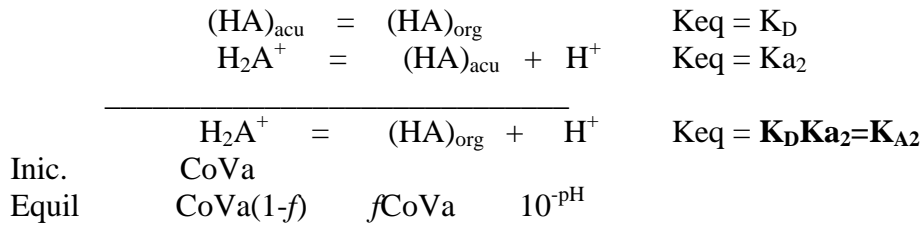
Distribuciones iónicas:

Para valores de $\text{pH} > \text{pKa}_1$:



$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = p\left(\frac{\text{Ka}_1}{K_D}\right) - p\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) - \text{pH}$$

Para valores de $\text{pH} < \text{pKa}_2$



$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p(K_D K_{A2}) - p\left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) + \text{pH}$$

La concentración molar efectiva de las especies se deduce a partir del balance de masa heterogéneo y del valor de K_D :

Para $\log [A^-]_{\text{acu}}$:

$$Co = [A^-]_{\text{acu}} + [H_2A^+] + [HA]_{\text{org}} \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right)$$

$$\frac{K_{A1}}{K_D} = \frac{[A^-]_{\text{acu}} [H^+]}{[HA]_{\text{org}}} = K_{A1}$$

$$[HA]_{\text{org}} = \frac{[A^-]_{\text{acu}} [H^+]}{\left(\frac{K_{A1}}{K_D}\right)}$$

$$[H_2A^+] = \frac{[A^-]_{\text{acu}} [H^+]^2}{K_{A1} K_{A2}}$$

$$Co = [A^-]_{\text{acu}} \left[1 + \frac{[H^+]^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{[H^+]}{\left(\frac{K_{A1}}{K_D}\right)} \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) \right]$$

$$\log [A^{2-}]_{\text{acu}} = \log Co - \log \left[1 + \frac{[H^+]^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{[H^+]}{\left(\frac{K_{A1}}{K_D}\right)} \left(\frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{acu}}}\right) \right] = \log Co - \log \alpha_{A(H, V_o/V_a)}^o$$

Para $\log [HA]_{org}$:

$$Co = [A^-]_{acu} + [H_2A^+]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

$$\frac{Ka_1}{K_D} = \frac{[A^-]_{acu} [H^+]}{[HA]_{org}}$$

$$[A^-]_{acu} = \frac{[HA]_{org} \left(\frac{Ka_1}{K_D} \right)}{[H^+]}$$

$$[H_2A^+]_{acu} = \frac{[HA]_{org} [H^+]}{K_D Ka_2}$$

$$Co = [HA]_{org} \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) + \left(\frac{Ka_1}{K_D} \right) \frac{1}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_D Ka_2} \right]$$

$$\log [HA]_{org} = \log Co - \log \left[\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) + \left(\frac{Ka_1}{K_D} \right) \frac{1}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_D Ka_2} \right] = \log Co - \log \alpha_{HA,org}^o(H, Vo/Va)$$

Para $\log [H_2A^+]_{acu}$:

$$Co = [A^-]_{acu} + [H_2A^+]_{acu} + [HA]_{org} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right)$$

$$[HA]_{org} = \frac{K_D Ka_2 [H_2A^+]_{acu}}{[H^+]}$$

$$[A^-]_{acu} = \frac{K_{A1} K_{A2} [H_2A^+]_{acu}}{[H^+]^2}$$

$$Co = [H_2A^+]_{acu} \left[1 + \frac{K_{A1} K_{A2}}{[H^+]^2} + \frac{K_D Ka_2}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]$$

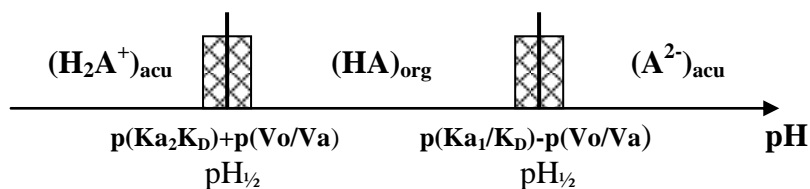
$$\log [H_2A^+]_{acu} = \log Co - \log \left[1 + \frac{K_{A1} K_{A2}}{[H^+]^2} + \frac{K_D Ka_2}{[H^+]} \left(\frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \right]$$

$$\log [H_2A^+]_{acu} = \log Co - \log \alpha_{H_2A}^o(H, Vo/Va)$$

donde $\log \alpha^o$ representan sendos *coeficientes de especiación heterogéneos* con respecto a las partículas H^+ y Vo/Va .

Trazo rápido del diagrama por análisis de zonas de predominio

Con base al siguiente *Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE*, se deducen las funciones lineales por zonas de predominio:



1) **$\text{pH} < \text{p}(\text{K}_{\text{a}2}\text{K}_{\text{D}}) + \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a})$:**

$$\text{C}_0 = [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}]_{\text{org}}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a}) \approx [\text{H}_2\text{A}^+]$$

$$\log [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{acu}} = \log \text{C}_0$$

$$\log [\text{HA}]_{\text{org}} = \log \text{C}_0 - (\text{pK}_{\text{a}2}\text{pK}_{\text{D}}) + \text{pH}$$

$$\log [\text{A}^-]_{\text{acu}} = \log \text{C}_0 - \text{p}(\text{pK}_{\text{A}1} + \text{pK}_{\text{A}2}) + 2\text{pH}$$

2) **$\text{p}(\text{K}_{\text{a}2}\text{K}_{\text{D}}) + \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a}) < \text{pH} < \text{p}(\text{K}_{\text{a}1}/\text{K}_{\text{D}}) - \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a})$:**

$$\text{C}_0 = [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}]_{\text{org}}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a}) \approx [\text{HA}]_{\text{org}}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a})$$

$$\log [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{acu}} = \log \text{C}_0 + (\text{pK}_{\text{a}2}\text{pK}_{\text{D}}) - \text{pH}$$

$$\log [\text{HA}]_{\text{org}} = \log \text{C}_0 + \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a})$$

$$\log [\text{A}^-]_{\text{acu}} = \log \text{C}_0 - \text{p}(\text{pK}_{\text{a}1}/\text{pK}_{\text{D}}) + \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a}) + \text{pH}$$

3) **$\text{pH} > \text{p}(\text{K}_{\text{a}1}/\text{K}_{\text{D}}) - \text{p}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a})$:**

$$\text{C}_0 = [\text{A}^-] + [\text{H}_2\text{A}^+] + [\text{HA}]_{\text{org}}(\text{V}_0/\text{V}_\text{a}) \approx [\text{A}^-]$$

$$\log [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{acu}} = \log \text{C}_0 + (\text{pK}_{\text{A}1} + \text{pK}_{\text{A}2}) - 2\text{pH}$$

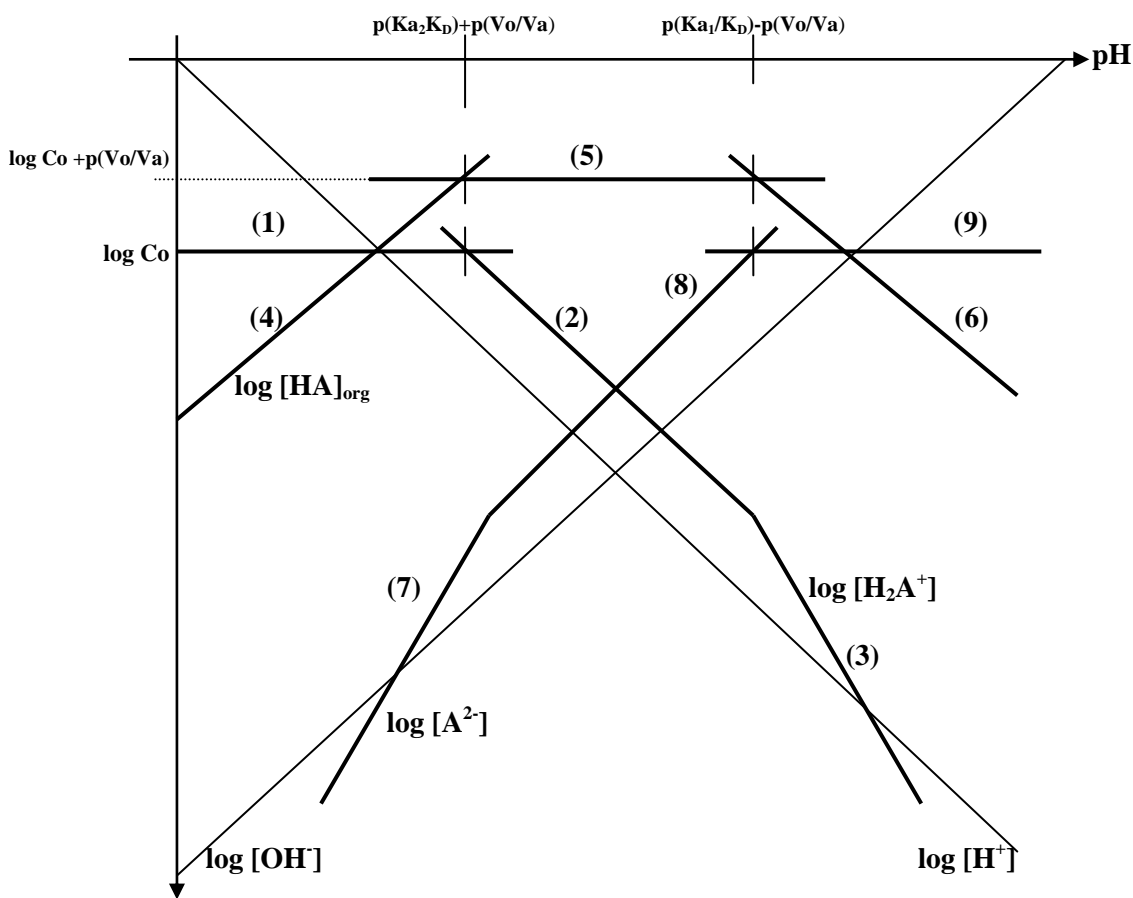
$$\log [\text{HA}]_{\text{org}} = \log \text{C}_0 + \text{p}(\text{pK}_{\text{a}1}/\text{pK}_{\text{D}}) - \text{pH}$$

$$\log [\text{A}^-] = \log \text{C}_0$$

La siguiente tabla resume las rectas obtenidas para sendas zonas de predominio:

	$pH < p(K_{a2}K_D) + p(V_o/V_a)$	$p(K_{a2}K_D) + p(V_o/V_a) < pH < p(K_{a1}/K_D) - p(V_o/V_a)$	$pH > p(K_{a1}/K_D) - p(V_o/V_a)$
$\log [H_2A^+]_{acu}$	(1) $\log Co$	(2) $\log Co + (pK_{a2}pK_D) + p(V_o/V_a) - pH$	(3) $\log Co + (pK_{a1} + pK_{A2}) - 2pH$
$\log [HA]_{org}$	(4) $\log Co - (pK_{a2}pK_D) + pH$	(5) $\log Co + p(V_o/V_a)$	(6) $\log Co + p(pK_{a1}/pK_D) - pH$
$\log [A^-]_{acu}$	(7) $\log Co - p(pK_{a1} + pK_{A2}) + 2pH$	(8) $\log Co - p(pK_{a1}/pK_D) + p(V_o/V_a) + pH$	(9) $\log Co$

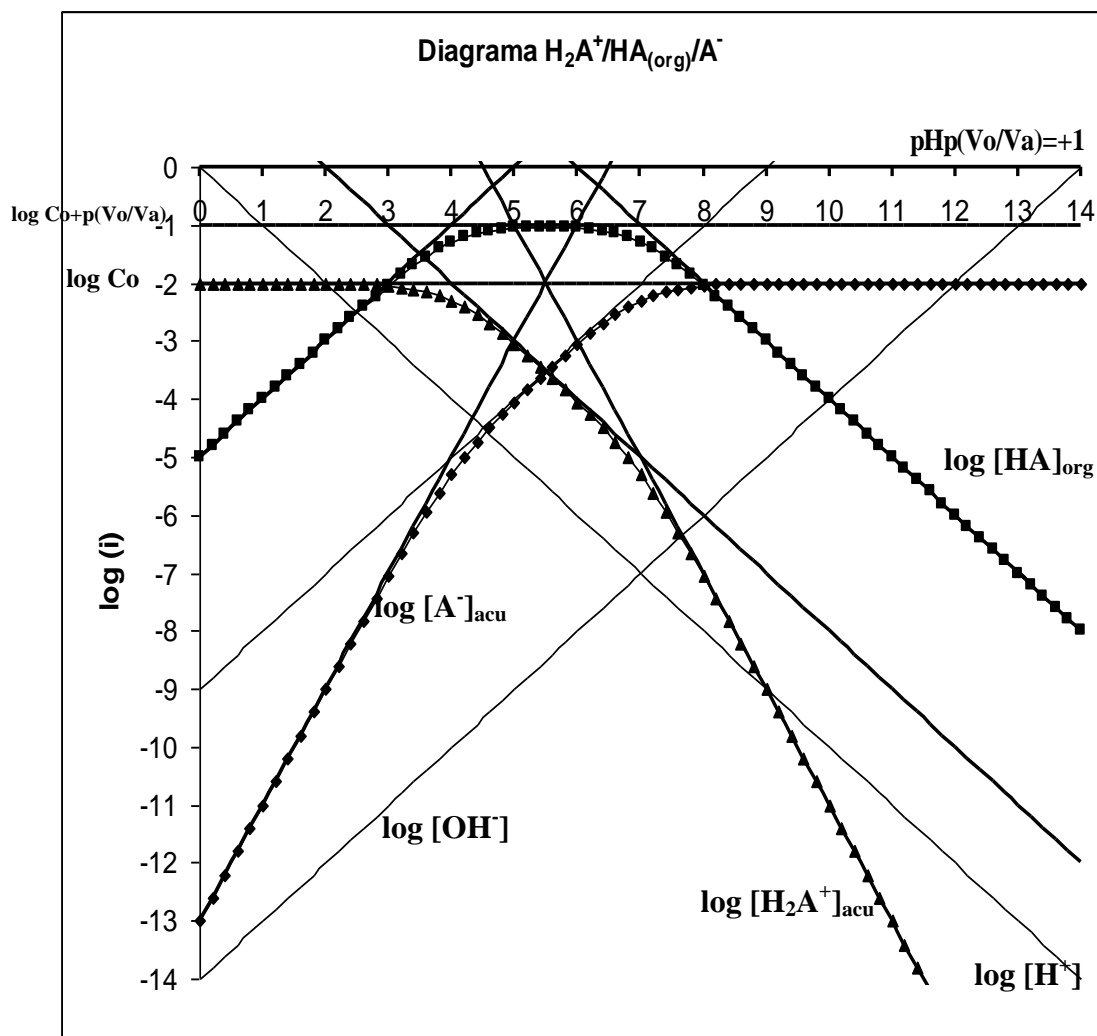
El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de distribución líquido-líquido para HA obtenido con una hoja de cálculo electrónica con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales por zonas de predominio y para las siguientes condiciones:

$$Co = 0.01 \text{ mol/L}; pK_{a2} = 5; pK_{a1} = 10; pK_D = -2; p(V_o/V_a) = +1$$

$$pK_{A2} = 3; pK_{A1} = 8$$



El diagrama presenta dos ejes de simetría en:

$$pH = p\left(\frac{Ka_1}{K_D}\right) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) = pH_{1/2}$$

$$pH = p(K_D Ka_2) + p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) = pH_{1/2}$$

Para $pH = pH_{1/2}$ se cumple que:

$$\log [H_2A^+]_{acu} = \log (Co/2) = \log Co - 0.3.$$

$$\log [A^-]_{acu} = \log (Co/2) = \log Co - 0.3.$$

$$\log [HA]_{org} = \log [Co + p(Vo/Va)] - 0.3.$$

Diagrama log (f/1-f):

También en estos casos de extracción a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, son más útiles los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica *f*, (Ver capítulo 1):

$$f = \frac{n_{extraido}}{n_o}$$

Para $pH < p(K_{A2}K_D) + p(V_o/V_a)$:

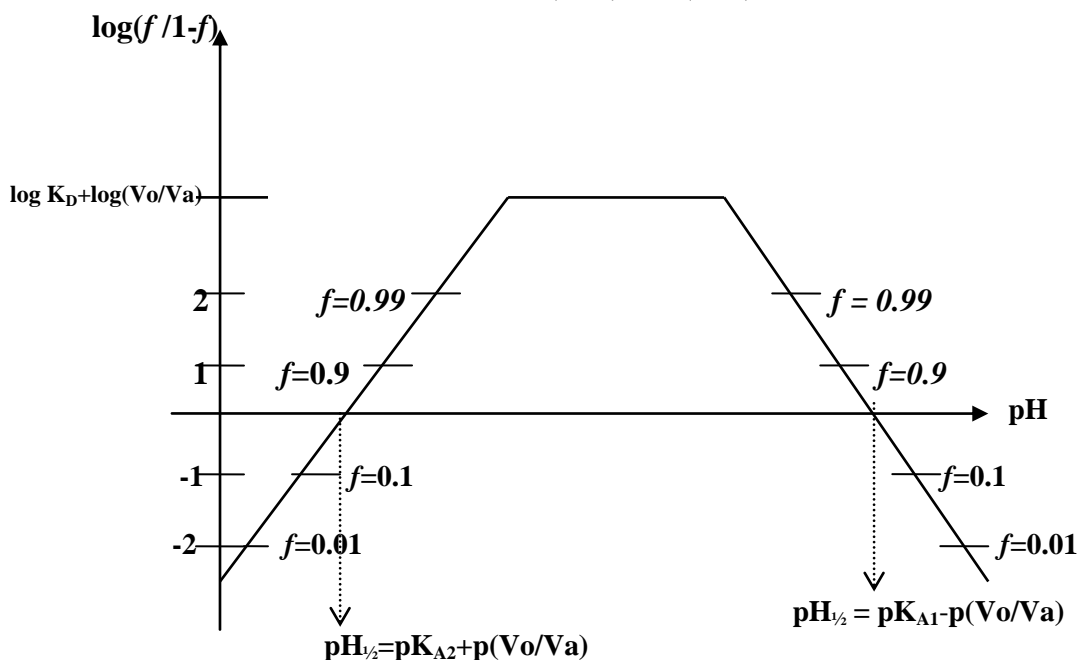
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p(K_D K_{A2}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) + pH$$

Para $p(K_{A2}K_D) + p(V_o/V_a) < pH < p(K_{A1}/K_D) - p(V_o/V_a)$:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D + \log\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) = -pK_D - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right)$$

Para $pH > p(K_{A1}/K_D) - p(V_o/V_a)$:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = p\left(\frac{K_{A1}}{K_D}\right) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{acu}}\right) - pH$$



Observaciones

El diagrama de $\log (f/1-f)$ permite afirmar que la distribución molecular impone el máximo porcentaje de extracción:

$$\lim f = f_{\max}$$

$$pH \rightarrow \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

para:

$$f_{\max} = \frac{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}}{1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} = \frac{10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}{1 + 10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}$$

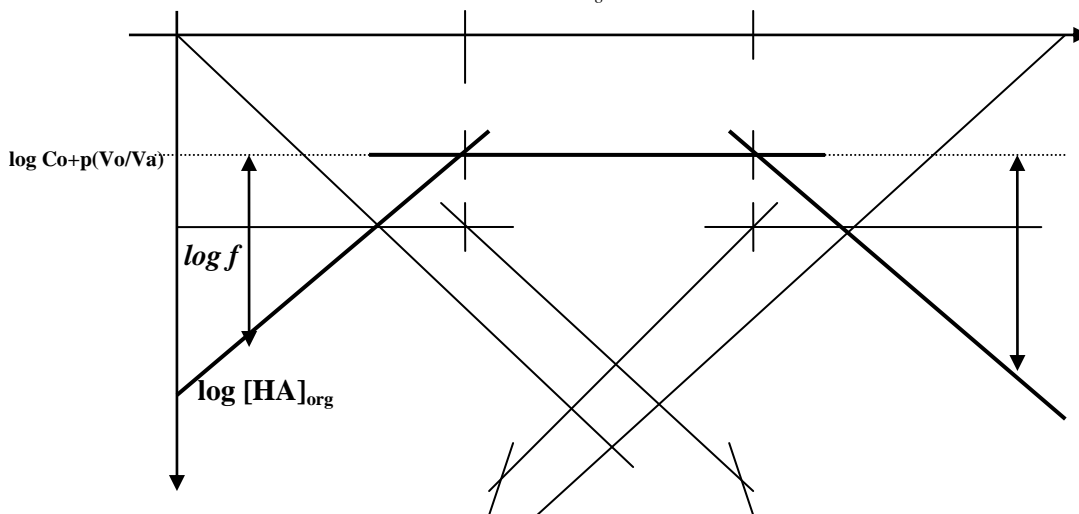
Del diagrama logarítmico se puede demostrar que la distancia entre $\log Co + p(V_o/V_a)$ y $\log [HA]_{org}$ corresponde al $\log f$:

$$\log f = \log [HA]_{org} - \left(\log Co + p \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) \right)$$

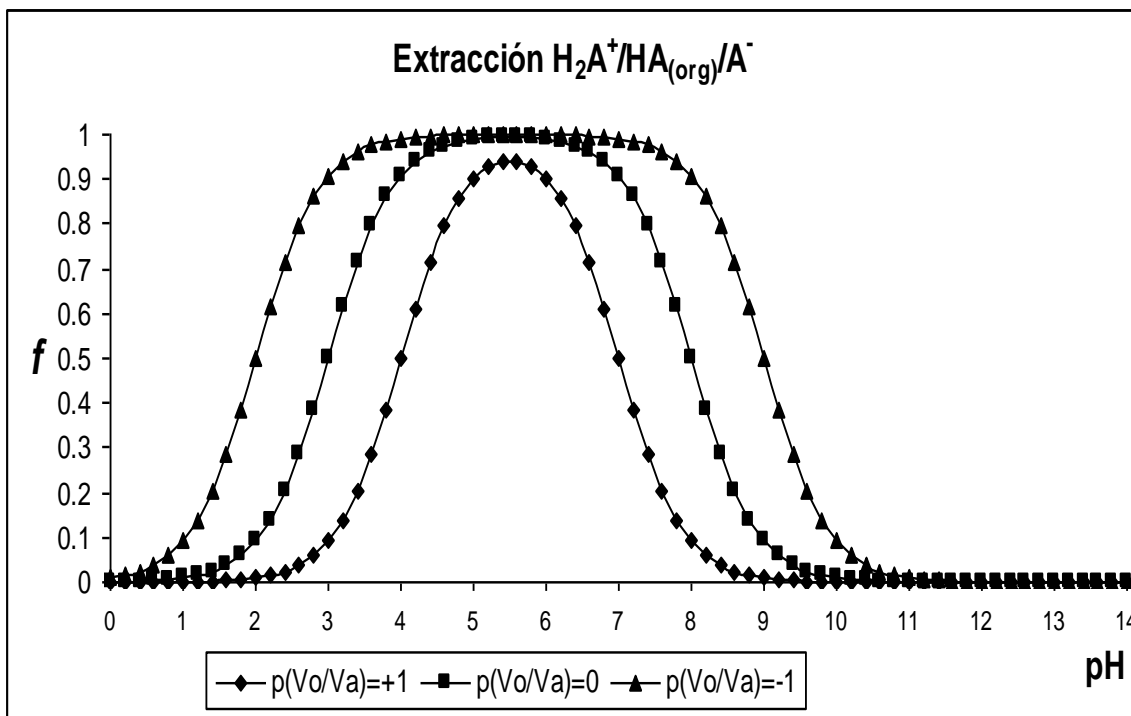
$$\log f = \log [HA]_{org} - \left(\log \left(\frac{CoV_{acu}}{V_{org}} \right) \right)$$

$$\log f = \log \left(\frac{[HA]_{org}}{\frac{CoV_{acu}}{V_{org}}} \right)$$

$$f = \frac{[HA]_{org}}{\frac{CoV_{acu}}{V_{org}}} = \frac{n_{org}}{n_o}$$

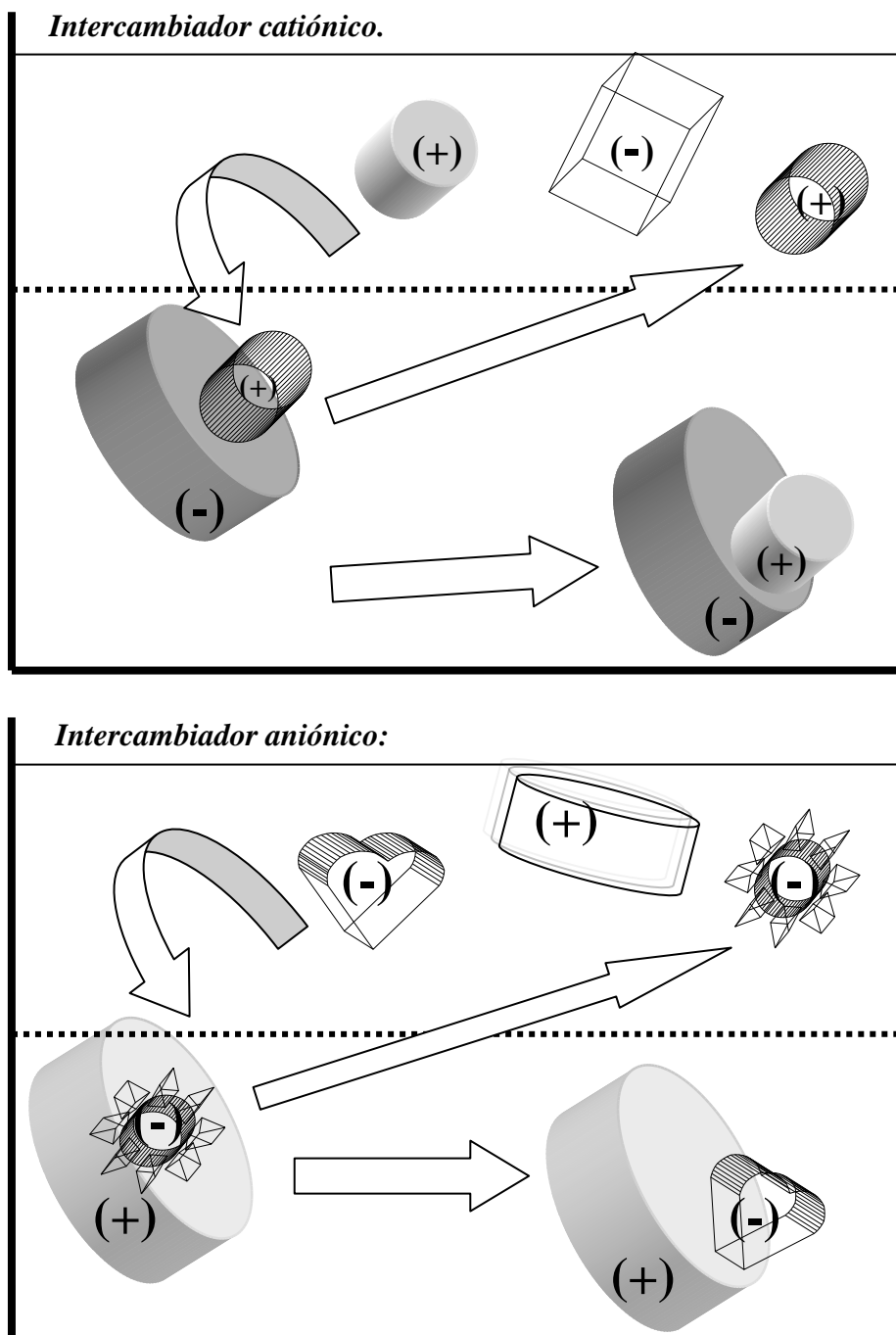


La siguiente figura muestra la gráfica $f = f(\text{pH})_{p(\text{Vo/Va})}$ obtenida con una hoja de cálculo electrónica al efectuar la diferencia de las funciones $\log [\text{HA}]_{\text{org}}$ y $\log C_{\text{o+p(Vo/Va)}}$ para la extracción del anfolito HA estudiado operando a tres valores de $p(\text{Vo/Va})$:



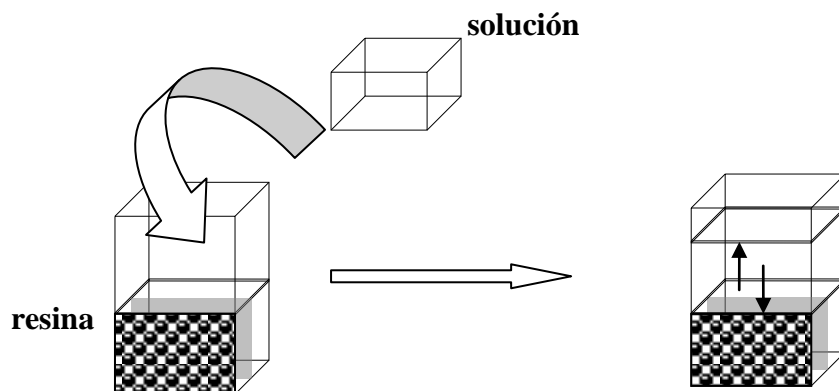
11c/ Equilibrios de intercambio iónico con ión común y p(m/V) impuestos.

Los intercambiadores de iones son materiales condensados prácticamente inmiscibles con el agua. Básicamente son *resinas sintéticas* de polianiones o policationes cuyo contraión está débilmente unido y es intercambiable por iones del medio:

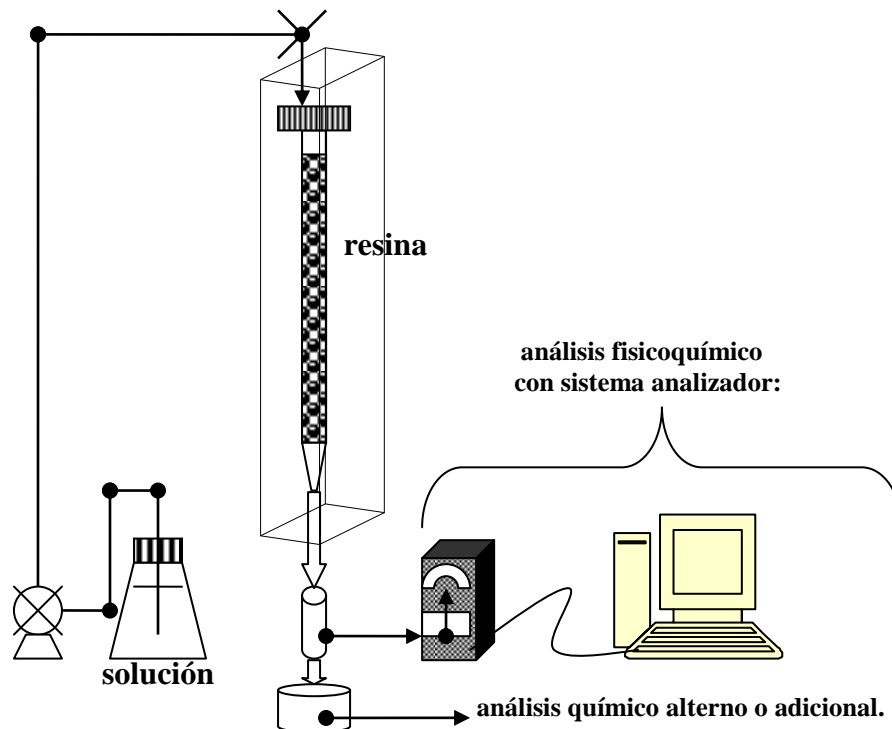


Al igual que los equilibrios de distribución líquido-líquido el intercambio iónico puede operarse en etapas al equilibrio o en continuo:

Distribución resina-solución en “batch” al equilibrio:



Distribución en continuo (fuera del equilibrio):



Esta última forma de operar involucra parámetros dinámicos y se aplica en el estudio y diseño de operaciones analíticas fuera del equilibrio en continuo. A flujos lentos puede alcanzarse un estado final de intercambio equivalente al alcanzado al equilibrio.

De manera análoga a lo que ocurre en los equilibrios químicos en medio homogéneo es posible representar la variación logarítmica de las *cantidades molares efectivas* de la *i*-ésima especie que se distribuye, a partir del balance de masa *con respecto a* V_{acuoso} , la masa de resina y de la K_I de intercambio iónico, K_I , *si se opera adicionando un volumen de solución, V_o , a una masa suficiente de resina, m , de capacidad de intercambio conocida, C_I , y se mezcla hasta alcanzar el equilibrio químico de intercambio.*

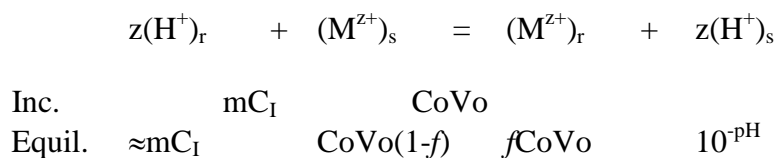
En general se opera con un exceso de resina y controlando la concentración de un ión común en la fase acuosa:

$$mC_I \gg CoV_o$$

$$(n_{\text{intercambiable}})_{\text{resina}} \gg n_o$$

Intercambio iónico con resinas catiónicas fuertes del tipo RSO_3H , $(H^+)_{\text{res}}$:

El equilibrio químico que se establece esta representado por la reacción de intercambio iónico siguiente:



donde f representa el parámetro adimensional de operación analítica de intercambio:

$$f = \frac{n_{\text{intercamb.}}}{n_o}$$

por tanto:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_I + z \log C_I - p(m/V_o) + zpH$$

$$pH_{1/2} = \frac{1}{z}(pK_I + p(m/V_o)) - \log C_I$$

El logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie intercambiada puede deducirse del balance de masa, de la relación (m/V_o) y de la expresión de K_I :

Para $\log [M^{z+}]_s$:

$$\begin{aligned}
 Co &= [M^{z+}]_+ + [M^{z+}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right) \\
 K_I &= \frac{[M^{z+}]_r [H^+]_s^z}{[H^+]_r^z [M^{z+}]_s} \\
 [M^{z+}]_r &= \frac{K_I [H^+]_r^z [M^{z+}]_s}{[H^+]_s^z} \\
 [M^{z+}]_r &= K_I C_I^z 10^{+z pH} [M^{z+}]_s \\
 Co &= [M^{z+}]_s \left[1 + K_I C_I^z 10^{+z pH} \left(\frac{m}{Vo} \right) \right] \\
 \log [M^{z+}]_s &= \log Co - \log \left[1 + K_I C_I^z 10^{+z pH} \left(\frac{m}{Vo} \right) \right] \\
 \log [M^{z+}]_s &= \log Co - \log \alpha_{M(m/V,H)}^o
 \end{aligned}$$

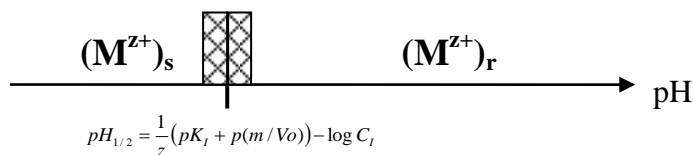
Para $\log [M^{z+}]_r$:

$$\begin{aligned}
 Co &= [M^{z+}]_+ + [M^{z+}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right) \\
 K_I &= \frac{[M^{z+}]_r [H^+]_s^z}{[H^+]_r^z [M^{z+}]_s} \\
 [M^{z+}]_s &= \frac{[M^{z+}]_r [H^+]_s^z}{K_I [H^+]_r^z} \\
 [M^{z+}]_s &= \frac{10^{-z pH} [M^{z+}]_r}{C_I^z K_I} \\
 Co &= [M^{z+}]_r \left[\left(\frac{m}{Vo} \right) + \frac{10^{-z pH}}{C_I^z K_I} \right] \\
 \log [M^{z+}]_r &= \log Co - \log \left[\left(\frac{m}{Vo} \right) + \frac{10^{-z pH}}{C_I^z K_I} \right] \\
 \log [M^{z+}]_r &= \log Co - \log \alpha_{M,(m/V,H)}^o
 \end{aligned}$$

donde $\alpha_{M(m/V,H)}^o$ representan sendos *coeficientes de especiación heterogéneo* de M con respecto a las partículas (m/Vo) y H^+ .

Trazo rápido del diagrama por análisis de zonas de predominio.

Con base al siguiente *diagrama unidimensional de predominio de estado, DUPE* se deducen las funciones lineales por zonas de predominio:



1) $pH \gg pH_{1/2}$:

$$Co = [M^{z+}]_s + [M^{z+}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right) \approx [M^{z+}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right)$$

$$\log [M^{z+}]_r = \log Co + p \left(\frac{m}{Vo} \right)$$

$$K_l = \frac{Co \left(\frac{Vo}{m} \right) [H^+]_s^z}{[H^+]_r^z [M^{z+}]_s}$$

$$K_l = \frac{Co \left(\frac{Vo}{m} \right) 10^{-z pH}}{C_l^z [M^{z+}]_s}$$

$$[M^{z+}]_s = \frac{Co \left(\frac{Vo}{m} \right) 10^{-z pH}}{C_l^z K_l}$$

$$\log [M^{z+}]_s = \log Co + p \left(\frac{m}{Vo} \right) - z \log C_l + pK_l - z pH$$

2) $pH \ll pH_{1/2}$:

$$Co = [M^{z+}]_s + [M^{z+}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right) \approx [M^{z+}]_s$$

$$\log [M^{z+}]_s = \log Co$$

$$K_l = \frac{[M^{z+}]_r [H^+]_s^z}{[H^+]_r^z Co}$$

$$K_l = \frac{[M^{z+}]_r 10^{-z pH}}{C_l^z Co}$$

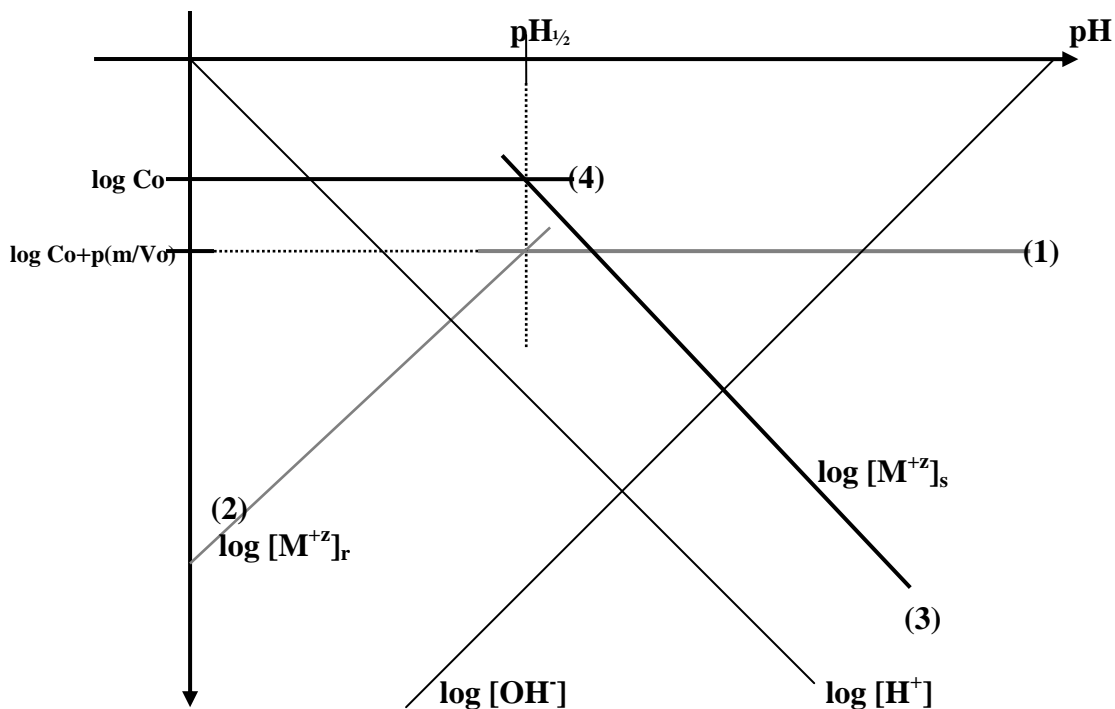
$$[M^{z+}]_r = K_l C_l^z Co 10^{z pH}$$

$$\log [M^{z+}]_r = \log Co + z \log C_l - pK_l + z pH$$

La siguiente tabla resume las rectas obtenidas para sendas zonas de predominio:

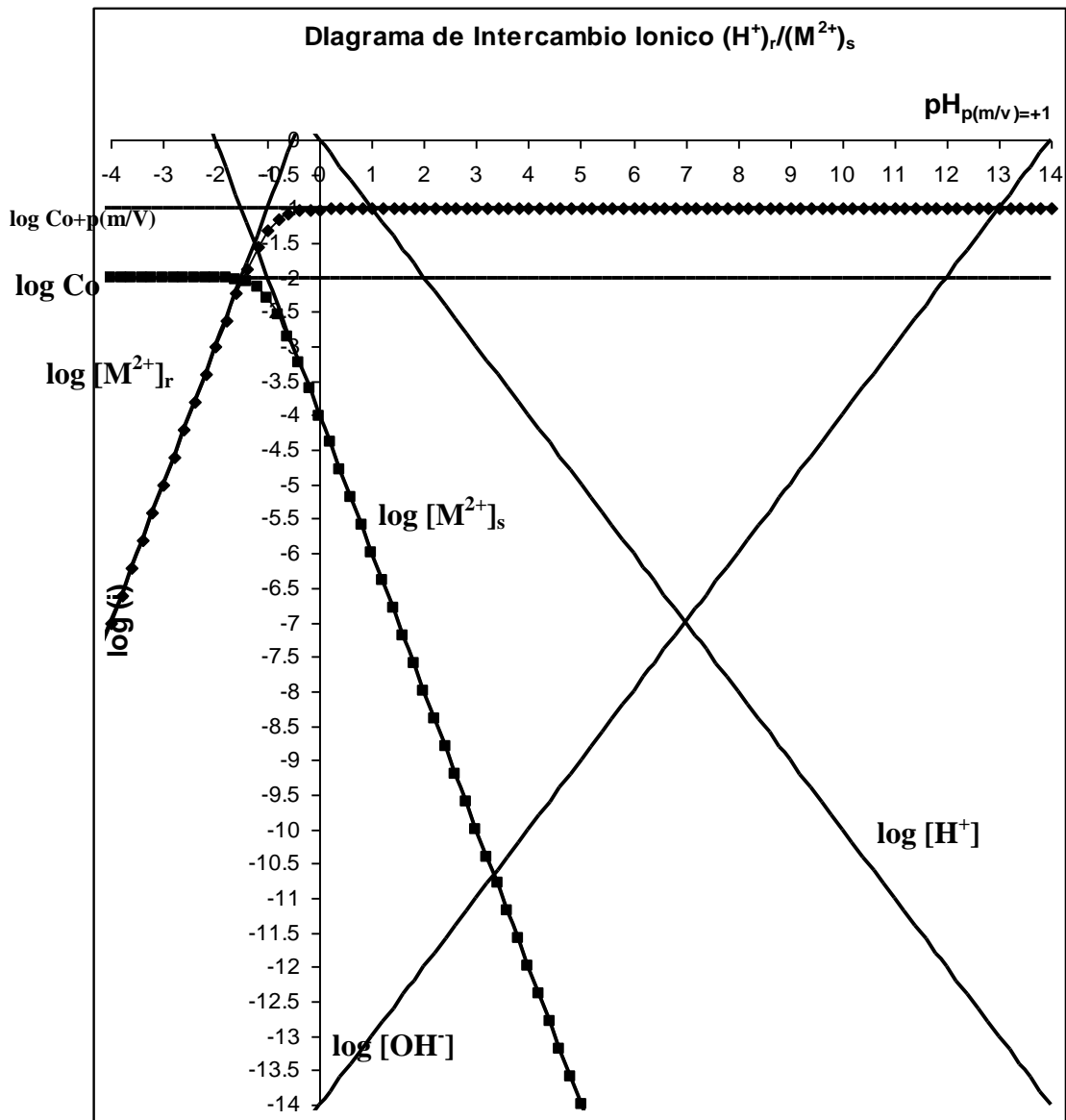
	$\text{pH} > (1/z)(\text{p}(K_1) + \text{p}(m/Va)) - \log C_1$	$\text{pH} < (1/z)(\text{p}(K_1) + \text{p}(m/Va)) - \log C_1$
$\log [M^{z+}]_r$	(1) $\log C_0 + \text{p}(m/V_0)$	(2) $\log C_0 + z \log C_1 - \text{p}K_1 + z\text{pH}$
$\log [M^{z+}]_s$	(3) $\log C_0 + \text{p}(m/V_0) - z \log C_1 + \text{p}K_1 - z\text{pH}$	(4) $\log C_0$

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de intercambio solución-resina para M^{z+} obtenido con una hoja de cálculo electrónica con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales por zonas de predominio y para las siguientes condiciones:

$$z = 2; C_0 = 0.01 \text{ mol/L}; K_1 = 10; \text{p}(m/Va) = +1; C_1 = 5 \text{ mol/Kg}$$



El diagrama presenta un eje de simetría en:

$$pH_{1/2} = \frac{1}{z}(pK_I + p(m/Vo)) - \log C_I = -1$$

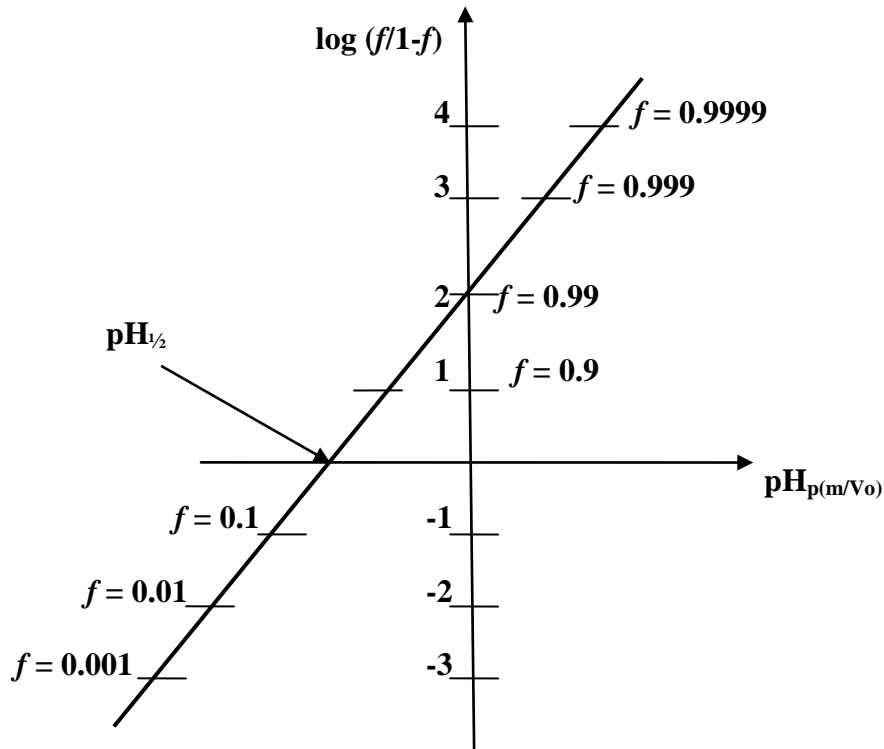
Para $pH = pH_{1/2}$ se cumple que:

$$\begin{aligned} \log [M^{2+}]_s &= \log (Co/2) = \log Co - 0.3 \\ \log [M^{2+}]_r &= \log [Co+p(m/Vo)] - 0.3 \end{aligned}$$

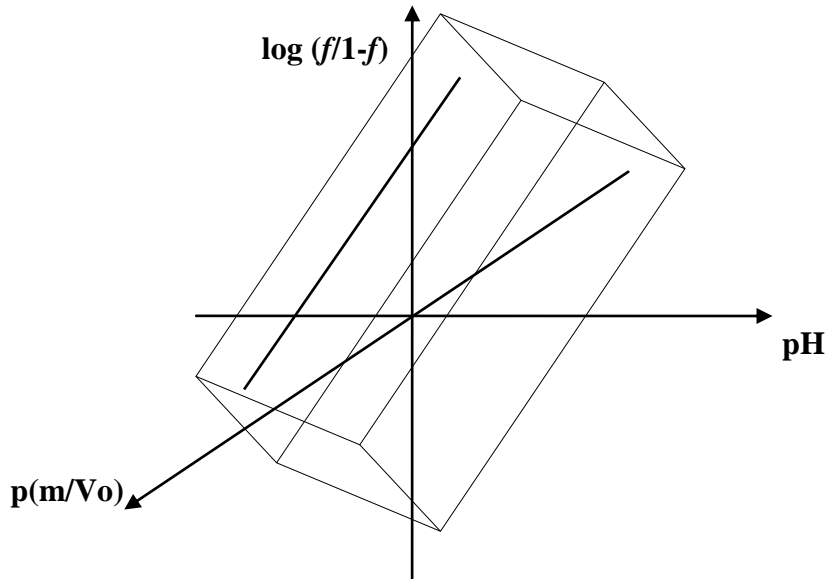
Diagrama log (f/1-f):

También en estos casos de adsorción iónica a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, son más útiles los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica f , (Ver capítulo 1). Para el ejemplo arriba mostrado:

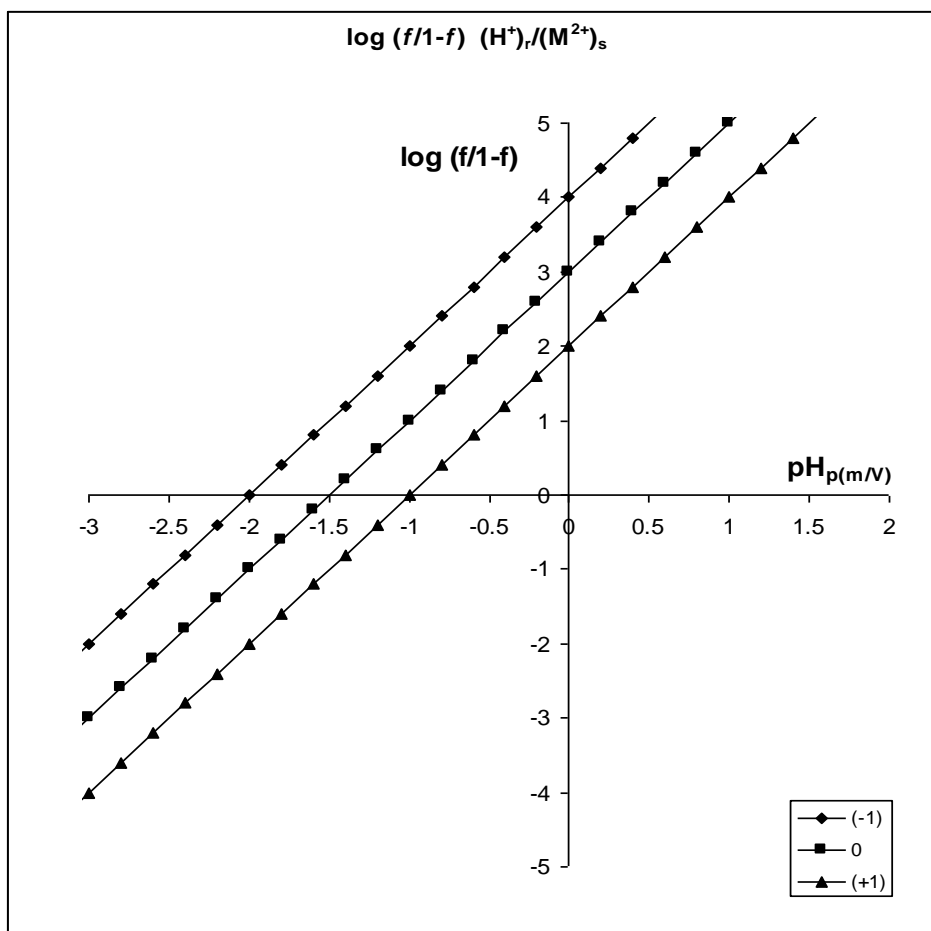
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_i + z \log C_i - p(m/V_o) + zpH = 2 + 2pH$$



Al igual que los equilibrios químicos de distribución líquido-líquido, la fracción adsorbida iónicamente depende del pH y de la relación de fases adimensional $p(m/V_o)$:

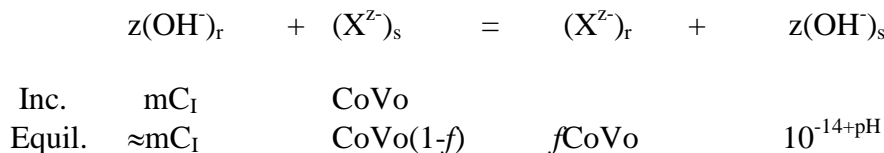


La siguiente figura muestra la gráfica $\log (f/1-f) = f(\text{pH})_{\text{p(m/Vo)}}$ obtenida con una hoja de cálculo electrónica para la adsorción iónica del catión M^{2+} estudiado operando a tres valores de p(m/Vo) :



Intercambio iónico con resinas aniónicas fuertes del tipo RNH_3OH , $(OH)_{res}$:

El equilibrio químico que se establece está representado por la reacción de intercambio iónico siguiente:



por tanto:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_I + z \log C_I - p(m/Vo) + zpK_w - zpH$$

$$pH_{1/2} = \frac{1}{z}(-pK_I - p(m/Vo)) + pK_w + \log C_I$$

El logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie intercambiada puede deducirse del balance de masa, de la relación (m/Vo) y de la expresión de K_I .

Para $\log [X^{z-}]_s$:

$$Co = [X^{z-}]_r + [X^{z-}]_s \left(\frac{m}{Vo}\right)$$

$$K_I = \frac{[X^{z-}]_r [OH^-]_s^z}{[OH^-]_r^z [X^{z-}]_s}$$

$$[X^{z-}]_r = \frac{K_I [OH^-]_r^z [X^{z-}]_s}{[OH^-]_s^z}$$

$$[X^{z-}]_r = K_I C_I^z 10^{z(pK_w - pH)} [X^{z-}]_s$$

$$Co = [X^{z-}]_s \left[1 + K_I C_I^z 10^{z(pK_w - pH)} \left(\frac{m}{Vo}\right) \right]$$

$$\log [X^{z-}]_s = \log Co - \log \left[1 + K_I C_I^z 10^{z(pK_w - pH)} \left(\frac{m}{Vo}\right) \right]$$

$$\log [X^{z-}]_s = \log Co - \log \alpha_{X(m/V,H)}^o$$

Para $\log[M^{+z}]_r$:

$$Co = [X^{z-}] + [X^{z-}]_r \left(\frac{m}{Vo} \right)$$

$$K_I = \frac{[X^{z-}]_r [OH^-]_s^z}{[OH^-]_r^z [X^{z-}]_s}$$

$$[X^{z-}]_s = \frac{[X^{z-}]_r [OH^-]_s^z}{K_I [OH^-]_r^z}$$

$$[X^{z-}]_s = \frac{10^{z(-pK_w + pH)} [X^{z-}]_r}{C_I^z K_I}$$

$$Co = [X^{z-}]_r \left[\left(\frac{m}{Vo} \right) + \frac{10^{z(-pK_w + pH)}}{C_I^z K_I} \right]$$

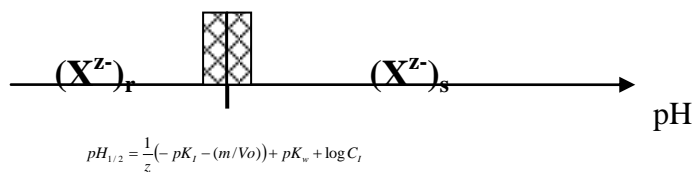
$$\log [X^{z-}]_r = \log Co - \log \left[\left(\frac{m}{Vo} \right) + \frac{10^{z(-pK_w + pH)}}{C_I^z K_I} \right]$$

$$\log [X^{z-}]_r = \log Co - \log \alpha_{X_r(m/V,H)}^o$$

donde $\alpha_{X(m/V,H)}^o$ representan sendos *coeficientes de especiación heterogéneo* de M con respecto a las partículas (m/Vo) y OH⁻ (con respecto a H⁺).

Trazo rápido del diagrama por análisis de zonas de predominio.

Con base al siguiente *diagrama unidimensional de predominio de estado, DUPE* se deducen las funciones lineales por zonas de predominio:



1) $\text{pH} \ll \text{pH}_{1/2}$:

$$C_o = [X^{z-}] + [X^{z-}]_r \left(\frac{m}{V_o} \right) \approx [X^{z-}]_r \left(\frac{m}{V_o} \right)$$

$$\log [X^{z-}]_r = \log C_o + p \left(\frac{m}{V_o} \right)$$

$$K_I = \frac{[X^{z-}]_r [OH^-]_s^z}{[OH^-]_r^z [X^{z-}]_s}$$

$$K_I = \frac{C_o \left(\frac{V_o}{m} \right) 10^{z(-pK_w + pH)}}{C_I^z [X^{z-}]_s}$$

$$[X^{z-}]_s = \frac{C_o \left(\frac{V_o}{m} \right) 10^{z(-pK_w + pH)}}{C_I^z K_I}$$

$$\log [X^{z-}]_s = \log C_o + p \left(\frac{m}{V_o} \right) - z \log C_I + pK_I - zpK_w + zpH$$

2) $\text{pH} \gg \text{pH}_{1/2}$:

$$C_o = [X^{z-}] + [X^{z-}]_r \left(\frac{m}{V_o} \right) \approx [X^{z-}]_s$$

$$\log [X^{z-}]_s = \log C_o$$

$$K_I = \frac{[X^{z-}]_r [OH^-]_s^z}{[OH^-]_r^z C_o}$$

$$K_I = \frac{[X^{z-}]_r 10^{z(-pK_w + pH)}}{C_I^z C_o}$$

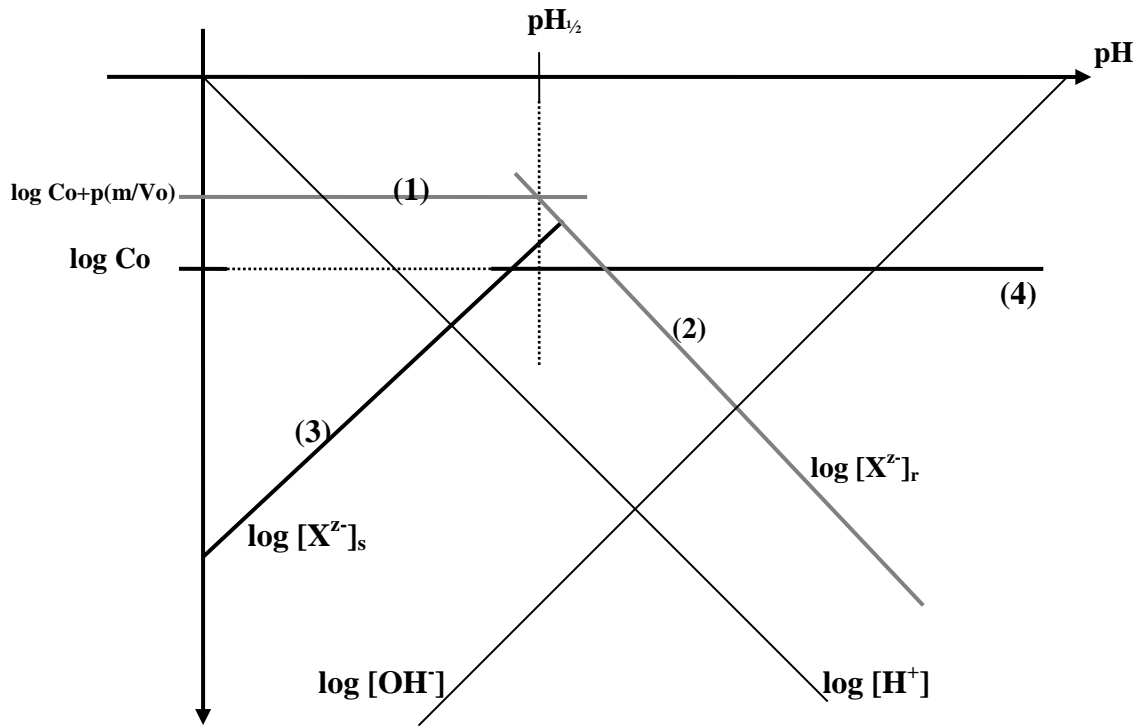
$$[X^{z-}]_r = K_I C_I^z C_o 10^{z(pK_w - pH)}$$

$$\log [X^{z-}]_r = \log C_o + z \log C_I - pK_I + zpK_w - zpH$$

La siguiente tabla resume las rectas obtenidas para sendas zonas de predominio:

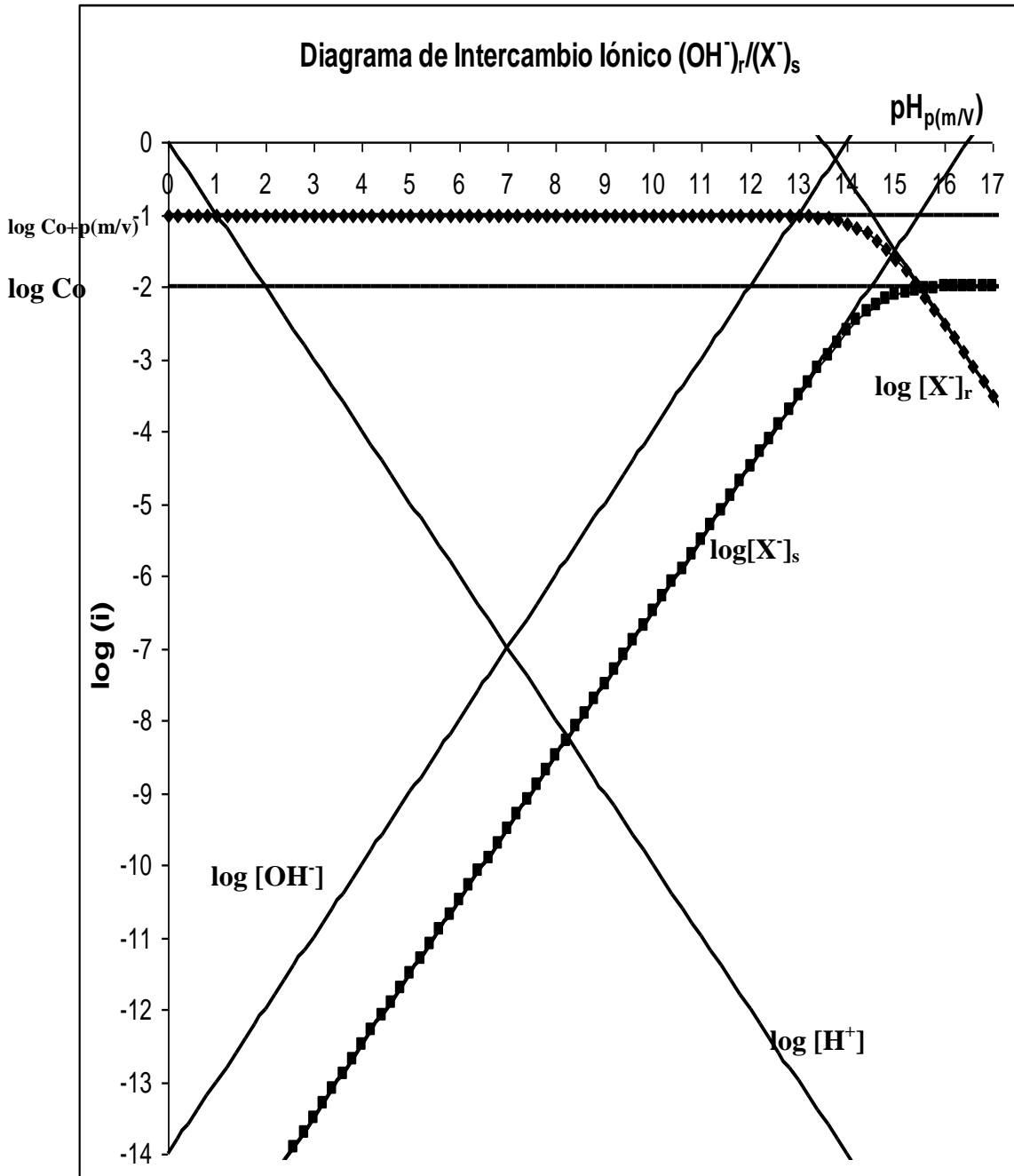
	$\text{pH} < (1/z)(p(K_I + p(m/V_o)) - pK_w - \log C_I)$	$\text{pH} > (1/z)(p(K_I + p(m/V_o)) - pK_w - \log C_I)$
$\log [X^{z-}]_r$	(1) $\log C_o + p(m/V_o)$	(2) $\log C_o + z \log C_I - pK_I + zpK_w - zpH$
$\log [X^{z-}]_s$	(3) $\log C_o + p(m/V_o) - z \log C_I + pK_I - zpK_w + zpH$	(4) $\log C_o$

El diagrama logarítmico aproximado queda de la siguiente manera



La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de intercambio iónico para X^{z-} obtenido con una hoja de cálculo electrónica con las ecuaciones completas y sus aproximaciones lineales por zonas de predominio y para las siguientes condiciones:

$$z = 1; Co = 0.01 \text{ mol/L}; K_1 = 3; p(m/Va) = +1; C_I = 10 \text{ mol/Kg}$$



El diagrama presenta un eje de simetría en:

$$pH_{1/2} = \frac{1}{z}(-pK_l - p(m/V_o)) + pK_w + \log C_l = 14.5$$

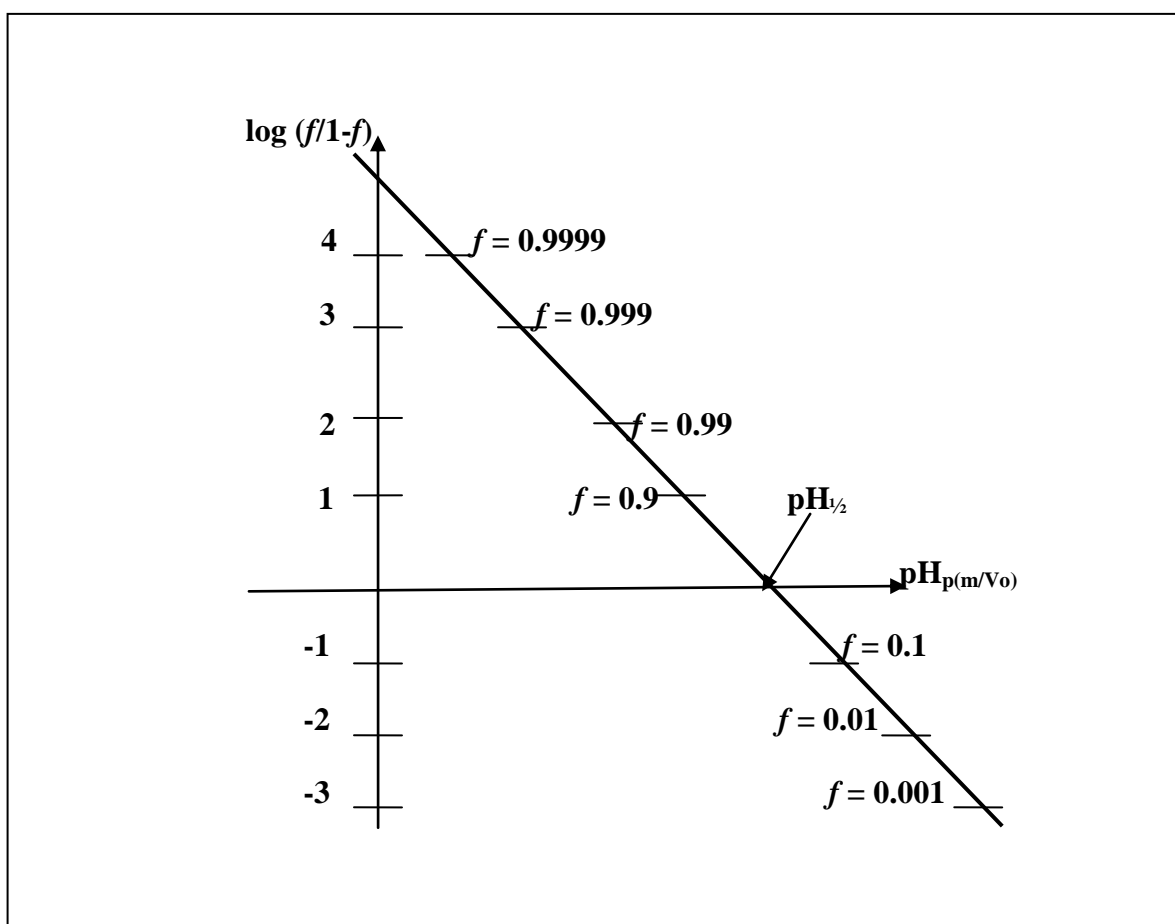
Para $pH = pH_{1/2}$ se cumple que:

$$\begin{aligned} \log [X^-]_s &= \log (Co/2) = \log Co - 0.3 \\ \log [X^-]_r &= \log [Co_{+p(m/V_o)}] - 0.3 \end{aligned}$$

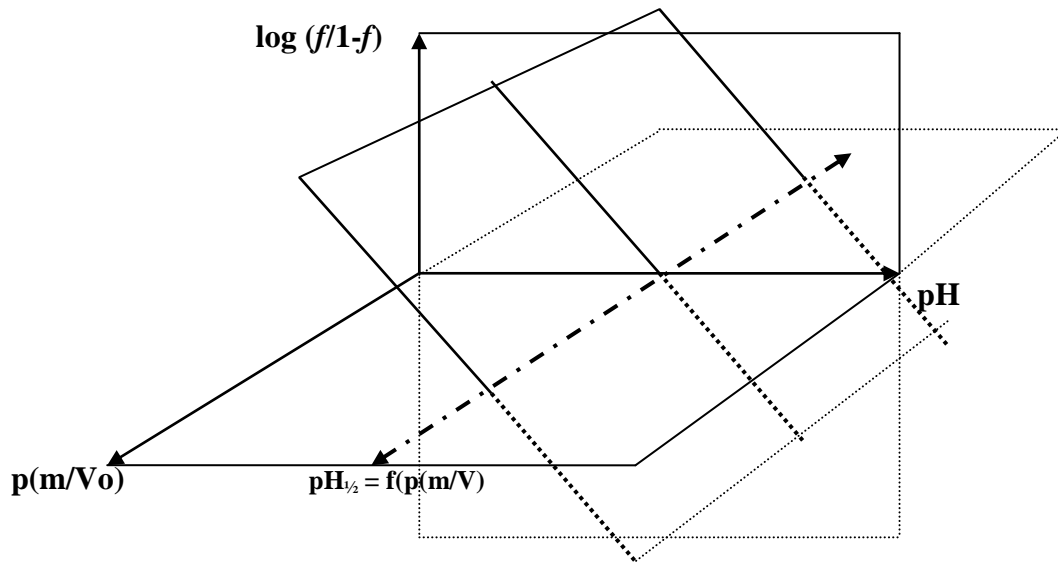
Diagrama log (f/1-f):

También en estos casos de adsorción iónica a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, son más útiles los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica f , (Ver capítulo 1.). Para el ejemplo arriba mostrado:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_I + z \log C_I - p(m/V_0) + zpK_w - zpH = 14.5 - pH$$



Al igual que los equilibrios químicos de distribución líquido-líquido, la fracción adsorbida iónicamente depende del pH y de la relación de fases adimensional $p(m/V_0)$:



12/ Bibliografía.

A) Libros de consulta de valores de constantes de equilibrio:

- 1.0 Yuri Y. Lurie
Handbook of Analytical Chemistry
MIR Publishers, Moscow,
1975.
- 2.0 A. Ringbom
Formación de Complejos en Química Analítica.
Alhambra.
1979.
- 3.0 Irwin H. Segel
Cálculos en Bioquímica.
2da. Edición, Editorial Acribia,
1982.
- 4.0 S. Kotrly and L. Sucha
Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry
Ellis Horwood. John Wiley & Sons.
1985.

B) Libros de texto clásicos que incluyen diagramas logarítmicos y de abundancia relativa de especies.

- 1.0 L. G. Sillén
Graphic Presentation of Equilibrium Data
Treatise on Analytical Chemistry
Part I, Vol. I., Chap.8, I. M. Kolthoff and P. J. Elving Editors
Interscience, New York
1959.
- 2.0 J.N. Butler
Solubility and pH Calculations
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
1964.

- 3.0 I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and Stanley Bruckenstein
Quantitative Chemical Analysis
Fourth Edition
The Macmillan Company, Collier-Macmillan Limited
1969.
- 4.0 Allen J. Bard
Equilibrio Químico
Harper & Row Publishers Inc.
1970.
- 5.0 W. B. Güenther
Chemical Equilibrium
Plenum
1975.
- 6.0 O. Budevsky
Graphical Methods for Construction of Titration Curves
Analytical Chemistry: Essays in Memory of Anders Ringbom, E. Wanninen Ed.
Pergamon, Oxford
1977.
- 7.0 W. Stumm and J. J. Morgan
Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters
John Wiley & Sons
1981.
- 8.0 E. Hogfeldt
Graphic Presentation of Equilibrium Data
Treatise on Analytical Chemistry
Part I, Vol. II., Chap.15, I. M. Kolthoff and P. J. Elving Editors.
Interscience, New York.
1984.
- 9.0 S. Vicente Perez
Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos
Editorial Alhambra.
1985.
- 10.0 Rebeca Mariana Sandoval Márquez
Química Analítica. Curvas Potenciométricas de Titulación Ácido-Base
Universidad Nacional Autónoma de México. Editorial Porrúa, S.A.
1988.

- 11.0 F. Burriel, S. Arribas, F. Lucena y J. Hernández
Química Analítica Cualitativa
Décimotercera Edición.
Editorial Paraninfo
1989.
- 12.0 M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy et D. Bauer
Chimie des Solutions
Technique et Documentation, Lavoisier.
1990.
- 13.0 Trejo C., A. Rojas, M. T. Rarmírez S.
Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.
1993.
- 14.0 M. Aguilar
Introducción a los Equilibrios Iónicos
Segunda Edición
Editorial Reverté.
1999.
- C) Artículos selectos sobre diagramas logarítmicos.**
- 1.0 Freiser H., Q. Fernando
Teaching Ionic Equilibrium. Use of log-chart transparencies
J. Chem. Educ. **42**(1965)35-38.
- 2.0 Tabbutt F. D.
Titration Curves from Logarithmic Concentrations Diagrams
J. Chem. Educ. **43**(1966)245-249.
- 3.0 Yingst A.
Evaluation of Titration Analysis with Logarithmic Concentration Diagrams
J. Chem. Educ. **44**(1967)601-603.
- 4.0 Levie R. de
Ratio Diagrams. A simple graphical Representation of Complicated Equilibria
J. Chem. Educ. **47**(1970)187-192.
- 5.0 Johansson A.
Logarithmic Diagrams and Gran-Curves as an Aid in Potentiometric Titrations
in Complexometry
Talanta **20**(1973)89-102.

- 6.0 Wannine, E.
Logarithmic Diagrams in Acid-Base Titrations and Estimation of Titration Errors
Talanta **20**(1980)29-32.
- 7.0 Johansson S.
Logarithmic Diagrams as an Aid in Complexometric Titrations where 1:2 or 2:1 as
Well as 1:1 Metal-Ligand Complexes are Regarded as Principal Species
Talanta **28**(1981)241-249.
- 8.0 Macca C., Giorgio G.
Symmetry Properties of Potentiometric Titration Curves
J. Chem. Educ. **60**(1983)1026-1030.
- 9.0 Vale J., Fernández-Pereira C., Alcalde M.
General Treatment of Aqueous Ionic Equilibria Using Predominance Diagrams
J. Chem. Educ. **70**(1993)790-795.
-
-