

QUIMICA ANALITICA I

Equilibrio químico en disolución acuosa.
Documento de apoyo
Dr. Alejandro Baeza

El modelo básico, escalas de reactividad y diagramas unidimensionales de zonas de predominio.

En Química Analítica los métodos químicos de análisis se fundamentan en las reacciones químicas como el elemento fundamental de medición, caracterización y monitoreo. Las reacciones químicas realizadas con fines analíticos pueden llevarse a cabo en medio gaseoso, en medio líquido y en medio sólido. El manejo experimental de las reacciones en estado gaseoso es muy impreciso por lo que los métodos gasométricos como tales han caído en desuso salvo como algún método particular de muestreo en análisis ambiental. El manejo de las muestras gaseosas, sólidas o líquidas es mucho más preciso si se ponen en solución por disolución o por solubilización en algún disolvente líquido como por ejemplo el agua.

NOTA disolver simplemente es mezclar, solubilizar implica transformaciones químicas o físicas para aumentar o disminuir la cantidad disuelta

En efecto el estudio de las reacciones químicas en disolución acuosa se ha consolidado desde finales del siglo XIX y conforma junto con la Teoría de la Estructura Atómica una de las teorías más sólidas en Química: La Teoría de la Química en Disolución.

Dentro de dicha teoría se han propuesto muchos modelos que permiten generalizar, predecir y controlar la reactividad química en disolución. Hasta hoy prácticamente todos los métodos de análisis químicos y fisicoquímicos se realizan exitosamente en disolución acuosa o no acuosa (disolventes orgánicos, inorgánicos, etc.). Las reacciones en estado sólido con fines analíticos son motivo de estudios muy recientes y cada vez más aumentan los métodos de análisis en este medio. Los principales avances en estado sólido se encuentran sobre todo en aplicaciones sintéticas.

La Teoría de la Química en Disolución se fundamenta en la termodinámica de disoluciones (Ley de acción de masas del equilibrio químico y Ley de Hess). Dentro de esta teoría se han propuesto muchos modelos para el estudio de las reacciones en disolución. Los aportes más acabados han sido propuestos por I. M: Kolthoff (1936) y colaboradores así como el modelo básico sistematizado propuesto por Gastón Charlot (1969). A. Ringbom (1963) realizó aportes sistemáticos que complementaron al modelo de Charlot.

Recientemente se han propuesto nuevos modelos como el de las perturbaciones aditivas extendido Pérez Arévalo (1988 y 1997) y el modelo de equilibrios generalizados de Rojas y colaboradores (1995).

Actualmente Rojas y colaboradores desarrollan un nuevo modelo llamado *Operads Químicos* con base a teorías de grupos que permiten generalizar aún más no solo las reacciones químicas sino procesos químicos completos (Rojas 2004).

El modelo de Charlot consiste en estudiar los equilibrios químicos como procesos de intercambio de una o varias partículas entre *pares donador-receptor* conjugados y su carácter general es muy adecuado para un primer estudio de las reacciones en solución con aplicaciones analíticas.

Bajo este esquema un gran número de reacciones puede estudiarse bajo el mismo tratamiento de cálculo. Los ejemplos básicos y algunos ejemplos extendidos se muestran en la siguiente tabla:

Reacción	<i>donador</i>	<i>receptor</i>	<i>partícula</i>
<i>Acido-base (Bronsted-Lowry)</i>	Acido: H_nA	Base: A^{n-}	H^+
<i>Redox</i>	Reductor: Red^n	Oxidante: Ox	e^-
<i>Complejos Metálicos⁽¹⁾</i>	Complejo: ML_n	Metal: M^{+n}	L^-
<i>Complejos Metálicos⁽²⁾</i>	Complejo: ML_n	Ligante: L^-	M^{n+}
<i>Complejo Enzima-sustrato⁽³⁾</i>	ES	S	E
<i>Complejo inmune⁽³⁾</i>	Antígeno-Anticuerpo	Antígeno	Anticuerpo
<i>Hemoglobina-O₂⁽³⁾</i>	Oxihemoglobina	oxígeno	hemoglobina
<i>Etc., etc.</i>			

(1) L puede ser de naturaleza inorgánica, orgánica, bioquímica, etc.

(2) M puede ser la partícula intercambiada si comparte dos ligantes diferentes

(3) Al igual que el caso (2) la partícula puede definirse indistintamente.

En todos los casos anteriores es posible aplicar un mismo sistema de predicción de reactividad y algoritmos de cálculo iguales. En general es posible encontrar tres tipos de métodos de cálculo de concentraciones molares efectivas al equilibrio sistematizados:

- a) algebraicos basados en análisis polinomiales (Kolthoff, Ringbom, Arévalo, Rojas)
- b) algebraicos basados en polinomios reducidos (Charlot)
- c) gráficos (diagramas logarítmicos de concentración) (Sillén, Kolthoff, 1959),(Vicente Pérez , 1979)

Todos ellos se basan fundamentalmente en las ecuaciones de la constante de equilibrio, de los balances de masa y de electroneutralidad.

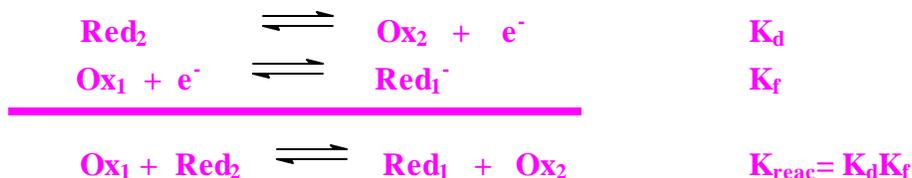
Escalas de reactividad

Bajo el modelo de intercambio de partículas es posible entender las reacciones químicas como “*reacciones de intercambio de partícula solvatada entre pares conjugados*”. En efecto para reacciones que intercambian una sola partícula:

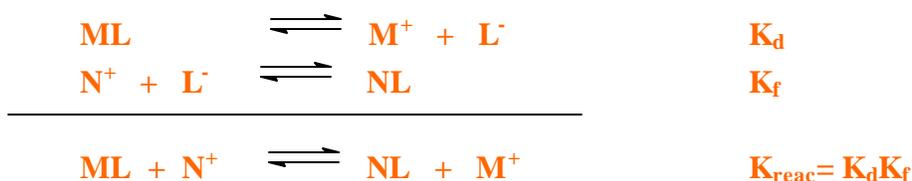
Reacciones ácido-base:



Reacciones redox:



Reacciones de complejos metálicos:



Etc.

Las expresiones de K_d se refieren a las *constantes de disociación* de los *donadores* (*i.d.* los ácidos, los reductores y los complejos). En cambio las expresiones de K_f se refieren a las *constantes de formación* de sendos donadores.

El valor de K_{reac} de la reacción global depende de los valores de K_d y K_f de cada par conjugado, es decir, de su *fuerza relativa*. Para concentraciones equivalentes iniciales pueden ocurrir tres casos de porcentaje de reacción o *cuantitatividad*, $q\%$:

- la reacción esta más desplazada hacia la derecha: $K_{\text{reac}} \gg K_d K_f \gg 1$
- la reacción está más desplazada hacia la izquierda: $K_{\text{reac}} \ll K_d K_f \ll 1$
- la reacción ocurre cerca del $q\% = 50\%$. $K_{\text{reac}} = K_d K_f = 1$

Con base al análisis anterior es posible proponer una forma rápida de predecir el sentido de la reacción al mezclar el donador de un par y el reductor de otro par se lleva a cabo por medio de las *escalas de fuerza relativa*:

En general : $ML_i \rightleftharpoons M + nL$
 donde $L = H^+, e^-, X^-, \text{etc.}$ y $M = \text{receptor metálico o de algún otro tipo}$)

La expresión de la constante de disociación respectiva es :

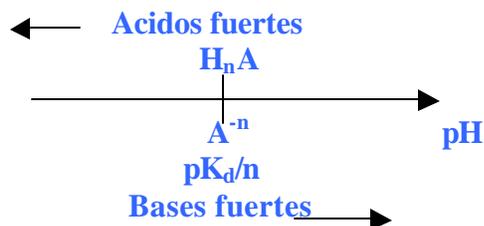
$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Para comparar la fuerza relativa de los pares es necesario hacerlo en las mismas condiciones operatorias (*estado estándar*): 25°C , 1 atm , $C_i = 1 \text{ mol/L}$. entonces:

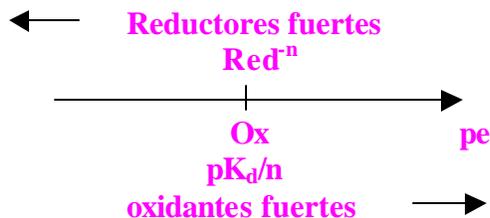
$[ML_i] = [M] = 1 \text{ mol/L}$ y $K_d = [L]^n$, por lo tanto $n\text{pL} = \text{pK}_d$ y $\text{pL} = \text{pK}_d/n$

Con éste último valor de referencia, $\text{pL} = \text{pK}_d/n$, es posible colocar en sendas escalas de "p" de partícula a los correspondientes pares donador/receptor en su respectiva lugar de fuerza relativa:

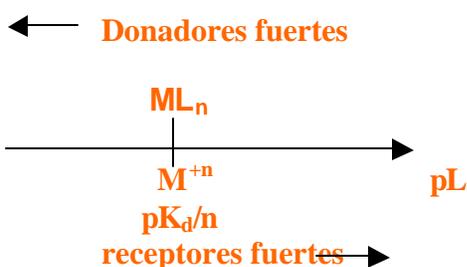
Para ácido/base:



Para reductores/oxidantes:



En general para $L^{-1} H^+$ ó e^-



Estas escalas son muy útiles para predecir la *cuantitatividad*, $q\%$, de las reacciones así como el orden de reactividad cuando se mezclan donadores y receptores .

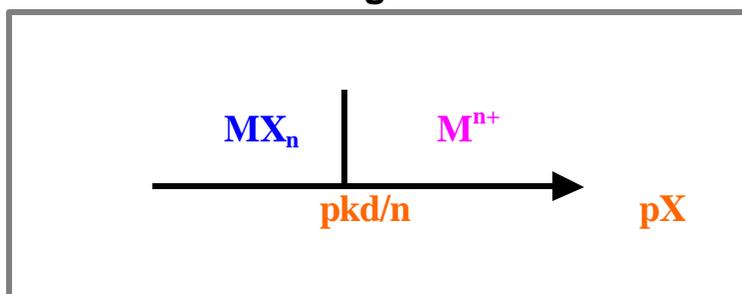
Diagramas unidimensionales de zonas de predominio

Una forma complementaria para representar el equilibrio químico consiste en indicar las zonas de mayor abundancia del donador y del receptor.

Como ya se mencionó arriba en condiciones estándar cuando $pL = pK_d/n$ entonces:

$$[ML_i] = [M] = 1 \text{ mol/L} \quad \text{y} \quad K_d = [L]^n, \text{ por lo tanto} \quad npL = pK_d \text{ y} \\ pL = pK_d/n$$

por debajo de este valor predomina el donador y por arriba el receptor. El diagrama unidimensional de zonas de predominio se representa entonces de la siguiente manera:



Donde: $X = H^+, e^-, L'$ etc.

Estos diagramas son muy útiles en el estudio de las reacciones químicas combinadas de manera simultánea en el estudio de los equilibrios químicos en condiciones de amortiguamiento múltiple para el trazo de **los Diagramas de Zonas de Predominio, DZP**, y de los **Diagramas de Predominio de Estado, DPE**.

Referencias

- J. F: Pérez Arévalo. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1988.
- J. F. Pérez Arévalo. Tesis de Maestría. Facultad de Estudios Superiores. Cuautitlán. UNAM. 1997.
- G. Charlot. *Cours de chimie analytique générale*. Masson. París. 1969.
- M. Kolthoff, E.B. Sandell. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Mcmillan Co. 1936.
- Ringbom. *Complexation in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Inc. 1963.
- A. Rojas Hernández. Tesis de Doctorado. UAM-I. 1995.
- L. G. Sillen , I. M. Kolthoff, P. J. Elving. *Treatise on Analytical Chemistry*. Interscience N:Y: 1959.
- S. Vicente Pérez. *Química de las Disoluciones. Diagramas y Cálculos Gráficos*. Alambra. 1979.
- G. Trejo, A. Rojas, T. Ramírez. *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa. 1993. ISBN: 970-620-260-9
- A. Rojas Hernández y col. Memorias del XVIII Congreso Nacional de Química Analítica y XI. Simposio Estudiantil. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca. 2004