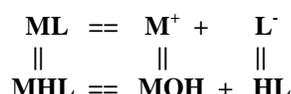


QUÍMICA ANALÍTICA II.**Sem. 2010-I****Documento de apoyo: Complejos-acidez (1).****Constante de complejación, pKd' a pH impuesto. Caso general ML'/M'.****Dr. Alejandro Baeza.*****Planteamiento del sistema en estudio***

La estabilidad de un complejo metálico cambia en función de las propiedades ácido-base del metal, del ligantes y del complejo formado:

Para el caso general HA/A⁻ :



El grado de desplazamiento del equilibrio de disociación ácida dependerá de los valores relativos de pKd, de pK_{aHL}, pK_{aMHL} y de la concentración *impuesta o amortiguada* de H⁺, del **pH impuesto** en solución.

El grado de formación del complejo puede calcularse en términos del parámetro adimensional pL, y del pH *impuesto* en solución: **pL = f(pH)**. En la literatura es posible encontrar muchos modelos en termodinámica de disoluciones para encontrar la función anterior. En general las aproximaciones más utilizadas son:

- a) Tratamiento formal general (*M. I. Kolthof*).

A partir de la combinación de las ecuaciones que caracterizan a la disolución balance de masa, balance de electroneutralidad, K_a, K_d y K_w, para generar una ecuación polinomial de grado *n* para la función pL = f(pH).

- b) Tratamiento aproximado (*G. Charlot*)

A partir de la suma de los **equilibrios simultáneos predominantes o representativos y de sus valores de Keq** de acidez y de complejación con base a zonas de predominio de especies se generan sendas ecuaciones lineales pL = f(pH).

- c) Tratamiento formal del *Modelo Condicional Generalizado*. (*A. Ringbom, A. Rojas*).

Se separan polinomialmente los aportes de los equilibrios químicos que modifican el equilibrio principal de acidez. Estos polinomios, α_{i(H)}, **coeficientes de complejación o especiación**, permiten generalizar los cambios de la Keq condicional a múltiples condiciones de amortiguamiento.

- d) Tratamiento aproximado del modelo condicional con base a *polinomios reducidos*.

El polinomio a base de coeficientes α_{i(H)} se comporta linealmente para diferentes dominios de la función. Estos dominios están determinados por las diferentes zonas de predominio de las especies. El polinomio pL = f(α_{i(H)}), se simplifica a relaciones lineales que coinciden con las rectas obtenidas por la suma de dos equilibrios simultáneos predominantes o representativos

- e) Tratamiento gráfico rápido.

Con base a los diagramas unidimensionales de zonas de predominio, DUZP, se encuentran las pendientes de las rectas pL/pH de los dos equilibrios simultáneos predominantes o representativos.

Zona II: $2 < \text{pH} < 8$ Equilibrios simultáneos predominantes, K global y constante condicional de acidez, $\text{pKd}' = f(\text{pH})$:



$$K_{\text{glob}} = \frac{[\text{M}^+][\text{HL}]}{[\text{ML}][\text{H}^+]}; \quad \text{pL} = \text{pK}_{\text{glob}} + \log \frac{[\text{M}^+]}{[\text{ML}][\text{H}^+]}$$

$$\text{Kd}' = K_{\text{glob}} [\text{H}^+]; \quad \text{pKd}' = \text{pK}_{\text{glob}} + \text{pH} = 7 + \text{pH}.$$

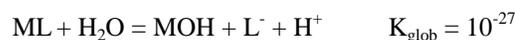
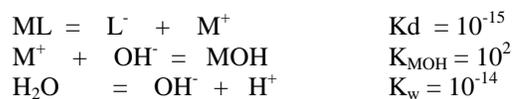
Zona III: $8 < \text{pH} < 12$ Equilibrios simultáneos predominantes, K global y constante condicional de acidez, $\text{pKd}' = f(\text{pH})$:



$$K_{\text{glob}} = \text{Kd} = \frac{[\text{M}^+][\text{L}^-]}{[\text{ML}]}; \quad \text{pL} = \text{pK}_d + \log \frac{[\text{M}^+]}{[\text{ML}]}$$

$$\text{Kd}' = \text{Kd}; \quad \text{pKd}' = \text{pKd} = 15.$$

Zona IV: $12 < \text{pH} < 14$ Equilibrios simultáneos predominantes, K global y constante condicional de acidez, $\text{pKd}' = f(\text{pH})$:



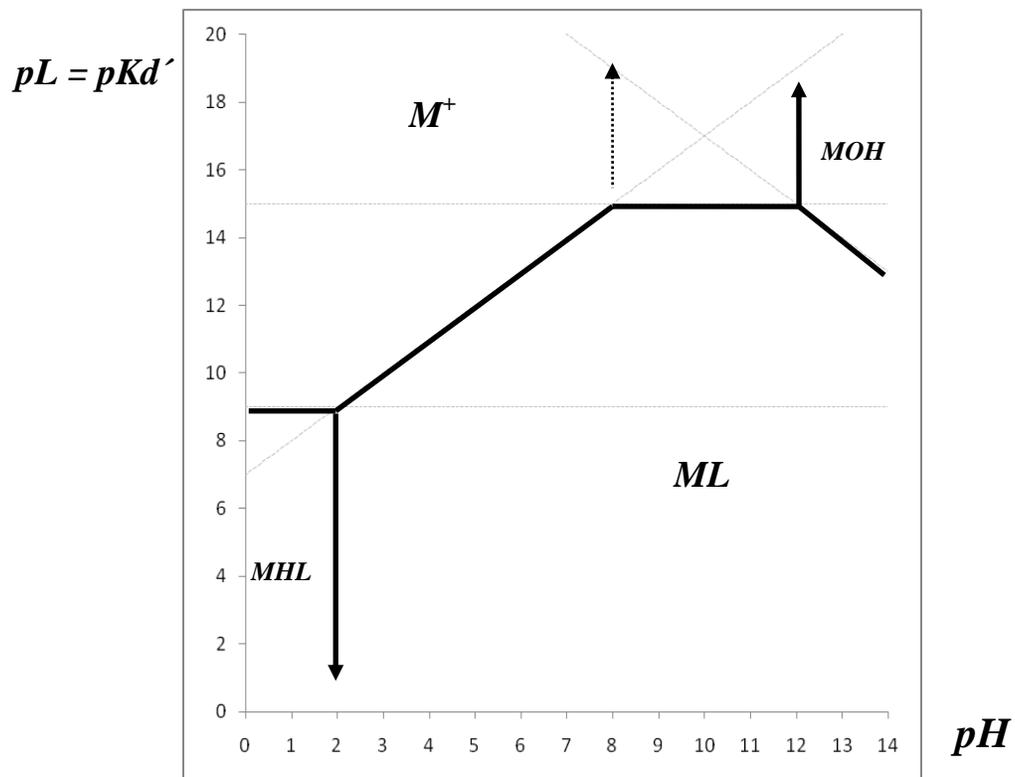
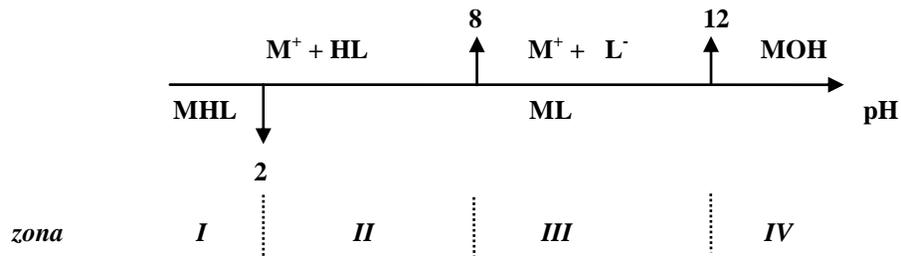
$$K_{\text{glob}} = \frac{[\text{MOH}][\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{ML}]}; \quad \text{pL} = \text{pK}_{\text{glob}} + \log \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{ML}]}$$

$$\text{Kd}' = \frac{K_{\text{glob}}}{[\text{H}^+]}; \quad \text{pKd}' = \text{pK}_{\text{glob}} - \text{pH} = 27 - \text{pH}.$$

En la siguiente tabla se resume el estudio anterior para $\text{pL} = \text{pKd}' = f(\text{pH})$:

zona	intervalo	equilibrios simultáneos representativos o predominantes	$pKd' = f(pH)$
I	$0 < pH < 2$	$MHL = M^+ + HL$	$pKd' = pK_{glob} = 9$
II	$2 < pH < 8$	$ML + H^+ = M^+ + HL$	$pKd' = pKd_{glob} + pH = 7 + pH.$
III	$8 < pH < 12$	$ML = M^+ + L^-$	$pKd' = pKd = 15.$
IV	$12 < pH < 14$	$ML + H_2O = MOH + L^- + H^+$	$pKd' = pKd_{glob} - pH = 27 - pH.$

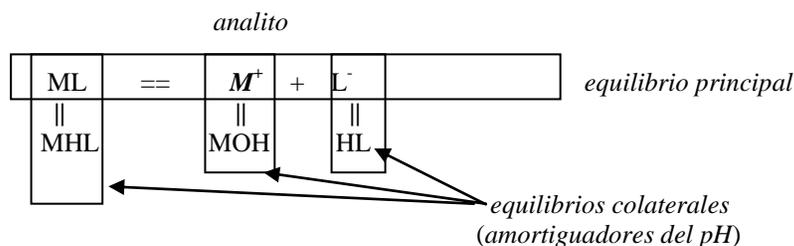
En la siguiente figura se muestra la gráfica obtenida. Se indica la zona de validez de las rectas obtenidas y las zonas de predominio de las especies a pH impuesto. Se acompaña con el DUZP combinado para mostrar con flechas la concordancia entre éste y la gráfica en el sentido de las zonas de predominio



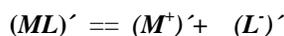
d) **Tratamiento con base a polinomios reducidos.**

Para encontrar la ecuación que relacione la variación del pKd del par ML/L⁻ a pH impuesto se propone el siguiente tratamiento por medio de los siguientes pasos:

1°) Definir “equilibrio principal” (*del analito*) y los colaterales (*de los amortiguadores*):



2°) Definir “equilibrio generalizado” a orden de generalización uno, $\tau = 1$:



nota 1: el equilibrio es de orden de generalización uno toda vez que solo se amortigua una partícula, el pH, para condicionar al equilibrio principal.

3°) Definir especies generalizadas a orden uno:



nota 2: en la década de los 70's se nombraba a estas sumas como “balances de masa condicionales”. No confundir con único balance de masa, por ejemplo para M⁺:



4°) Definir sendos coeficientes de especiación, $\alpha_{i(H)}$, sustituyendo en la definición de especies generalizadas las concentraciones de los equilibrios colaterales en función de la especie i -ésima particular a amortiguar, en este caso [H⁺]:

para el complejo ML en función del pH:

$[ML]' = [ML] + [MHL]$, de la expresión de la constante de formación de MHL a partir de ML y H⁺, se despeja al complejo y se sustituye en $[ML]'$ para factorizar ML y definir $\alpha_{ML(H)}$:

$$K_{MHL}^H = \frac{[MHL]}{[H^+][ML]}; \quad [MHL] = K_{MHL}[H^+][ML]$$

$$[ML]' = [ML] + K_{MHL}[H^+][ML] = [ML](1 + K_{MHL}[H^+]) = [ML]\alpha_{ML(H)}$$

$$\frac{[ML]'}{[ML]} = (1 + K_{MHL}[H^+]) = \alpha_{ML(H)}$$

para el ligante L^- en función del pH:

$[L^-]' = [L^-] + [HL]$; de la expresión de la constante de formación de HL se despeja a éste y se sustituye en $[HL]'$ para factorizar $[L^-]$ y definir $\alpha_{L(H)}$:

$$K_{HL} = \frac{[HL]}{[L^-][H^+]}; \quad [HL] = K_{MA}[H^+][L^-]$$

$$[L^-]' = [L^-] + K_{MA}[H^+][L^-] = [L^-](1 + K_{HL}[H^+]) = [L^-]\alpha_{L(H)}$$

$$\frac{[L^-]'}{[L^-]} = (1 + K_{HL}[H^+]) = \alpha_{L(H)}$$

nota 3: En los a 50's se nombraban a estos coeficientes como "coeficientes de reacción parásita" y en los 70's como "coeficientes de complejación". El término coeficiente de especiación es más universal.

para el metal y su complejo hidróxido soluble en función del pH:

$[M^+]' = [M^+] + [MOH]$, de la expresión de la constante de formación de MOH se despeja a éste y se sustituye en $[M]'$ para factorizar $[M^+]$ y definir $\alpha_{M(OH)}$, finalmente se expresa $[OH^-]$ en función de $[H^+]$ por medio del $K_w = [H^+][OH^-]$:

$$K_{MOH}^{OH} = \frac{[MOH]}{[M^+][OH^-]}; \quad [MOH] = K_{MOH}[M^+][OH^-]$$

$$[M^+]' = [M^+] + K_{MOH}[M^+][OH^-] = [M^+](1 + K_{MOH}[OH^-]) = [M^+]\alpha_{M(OH)}$$

$$[M^+]' = [M^+](1 + K_{MOH}[OH^-]) = [M^+]\left(1 + K_{MOH}\frac{K_w}{[H^+]}\right) = [M^+]\alpha_{M(OH)'}.$$

$$\frac{[M^+]'}{[M^+]} = \left(1 + K_{MOH}\frac{K_w}{[H^+]}\right) = \alpha_{M(OH)'}$$

5°) Relacionar el K_d del par donador/receptor con $\alpha_{i(H)}$ en su expresión adimensional:

$$[Kd]' = [Kd]_{\alpha_{i(H)}}' \prod \alpha_{i(H)}$$

$$pKd' = pKd - \log \prod \alpha_{i(H)}$$

nota 4: el valor límite de K_d' para $\alpha_{i(H)}=1$, suele llamársele "constante no condicional y simplemente se expresa como K_d , (i.e. sin apóstrofe).

Para el equilibrio "no condicional": $ML \rightleftharpoons M^+ + L^-$, la expresión de K_d es:

$$K_d = \frac{[M^+][L^-]}{[ML]}, \text{ se sustituyen las expresiones de } [i] \text{ en función de } [i]' \text{ y de } \alpha_{i(H)}:$$

$$K_d = \left(\frac{[M^+]'}{[M^+]}\right) \left(\frac{[L^-]'}{[L^-]}\right) \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}}\right) = K_d' \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}}\right)$$

$$Kd' = Kd \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \right)^{-1}$$

$$pKd' = pKd + \log \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \right)$$

6°) Definición de **pKd condicional**, **pKd'**:

Se encuentra la ecuación del tipo Henderson-Hasselbalch condicional. $pL = pKd' + \log \frac{[M^+]}{[ML]}$

$$pL = pKd + \log \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \right) + \log \frac{[M^+]}{[ML]}$$

En condiciones estándar: $pL = pKd + \log \left(\frac{\alpha_{ML(H)}}{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}} \right) = pKd'$

La expresión numérica en función del pH se obtiene considerando los valores de Kf de MHL, ML y HL:

$$pL = 15 + \log \left(\frac{(1+K_{MHL} [H^+])}{(1+K_{MOH} \frac{K_w}{[H^+]}) (1+K_{HL} [H^+])} \right)$$

$$pL = pKd' = 15 + \log \left(\frac{(1+10^{2-pH})}{(1+10^{-12+pH})(1+10^{8-pH})} \right)$$

Significado de la Constante condicional de disociación del complejo, Kd':

En condiciones de amortiguamiento la concentración de $[H^+]$ es prácticamente constante y es incluida en el término constante de la K_{global} de los equilibrios predominantes simultáneos:

Por ejemplo a pH = 5:

a) *Equilibrios simultáneos* representativos o predominantes:



b) *Equilibrio global* representativo o predominante a pH = 5:



c) Constante de *equilibrio global de acidez* del par conjugado representativo:

$$K_{global} = \frac{[ML][M^+]}{[ML][H^+]} = KdK_{HL}$$

d) *Constante condicional de acidez* a pH = 5, **Kd'**:

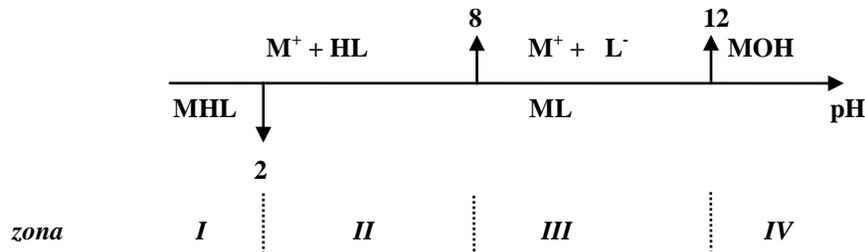
$$Kd' = K_{global} [H^+] = KdK_{HL} [H^+]$$

$$pKd = pKd - \log K_{HL} + pH = 15 - 8 + pH = 7 + pH = 12$$

Trazo del diagrama bidimensional de zonas de predominio, DZP, en condiciones estándar:

Se propone reducir el polinomio formal $pK_a' = f(\alpha_{i(H)})$ por medio de un análisis por zonas de predominio toda vez que los coeficientes alfa pueden reducirse de la forma polinomial a un solo término, matemáticamente mayor, dependiendo de las zonas de predominio determinados por sendos DUZP.

En un DUZP combinado se definen tres zonas de predominio de especies:



Análisis por zonas de predominio de especies para la reducción del polinomio formal:

Polinomio completo en condiciones estándar, $[ML] = [M^+] = 1 \text{ mol/L}$:

$$pL = pKd' = 15 + \log \left(\frac{(1 + 10^{2-pH})}{(1 + 10^{-12+pH})(1 + 10^{8-pH})} \right)$$

Dependiendo de la zona de predominio los polinomios α pueden aproximarse a uno solo de sus términos como se muestra abajo:

	M ⁺ + HL		8	M ⁺ + L ⁻	12	MOH
	MHL			ML		
	2					
zona:	I	II		III		IV
$\alpha_{ML(H)}$:	10^{2-pH}	1		1		1
$\alpha_{HL(H)}$:	10^{8-pH}	10^{8-pH}		1		1
$\alpha_{M(OH)}$:	1	1		1		10^{-12+pH}

Obtención de los polinomios reducidos (funciones lineales) por sendas zonas de predominio de especies:

polinomio formal:

$$pL = pKd' = 15 + \log\left(\frac{(1 + 10^{2-pH})}{(1 + 10^{-12+pH})(1 + 10^{8-pH})}\right)$$

Zona	intervalo de pH	equilibrio representativo o predominante	ecuación lineal
I	0 – 2	MHL = M ⁺ + HL	$pL = pKd' = 15 + \log\left(\frac{(10^{2-pH})}{(1)(10^{8-pH})}\right)$ pL = pKd' = 9
II	2 – 8	ML + H ⁺ = M ⁺ + HL	$pL = pKd' = 15 + \log\left(\frac{(1)}{(1)(10^{8-pH})}\right)$ pL = pKd' = 7 + pH
III	8 – 12	ML == M ⁺ + L ⁻	$pL = pKd' = 15 + \log\left(\frac{(1)}{(1)(1)}\right)$ pL = pKd' = 15
IV	8 – 12	ML + H ₂ O = MOH + L ⁻ + H ⁺	$pL = pKd' = 15 + \log\left(\frac{(1)}{(10^{-12+pH})(1)}\right)$ pL = pKd' = 27 - pH

Las ecuaciones lineales coinciden con las obtenidas con el tratamiento anterior basado en la suma de equilibrios simultáneos predominantes o representativos.

En la figura 1 siguiente se muestra la gráfica obtenida con una hoja de cálculo. En línea continua se muestra la gráfica obtenida con la función polinomial completa y en líneas punteadas sendas gráficas con los polinomios reducidos lineales. En la figura 2 se muestra el DZP en el cual se indican las zonas de predominio y sendas especies predominantes.

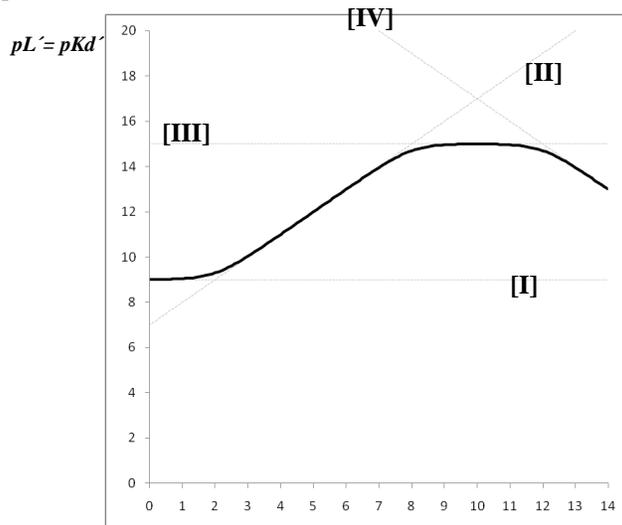


Fig. 1 Función polinomial $pL = pKd' = f(pH)$

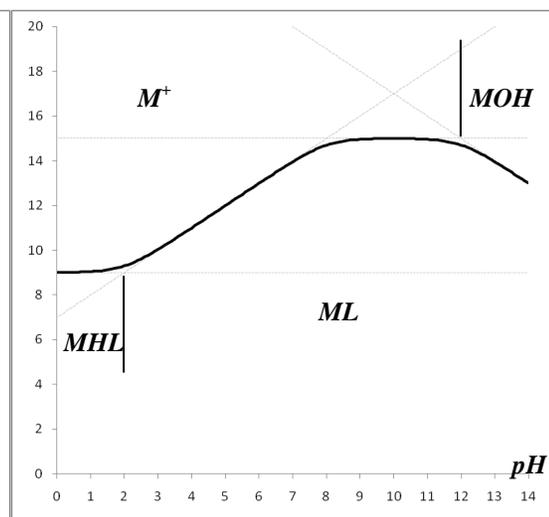
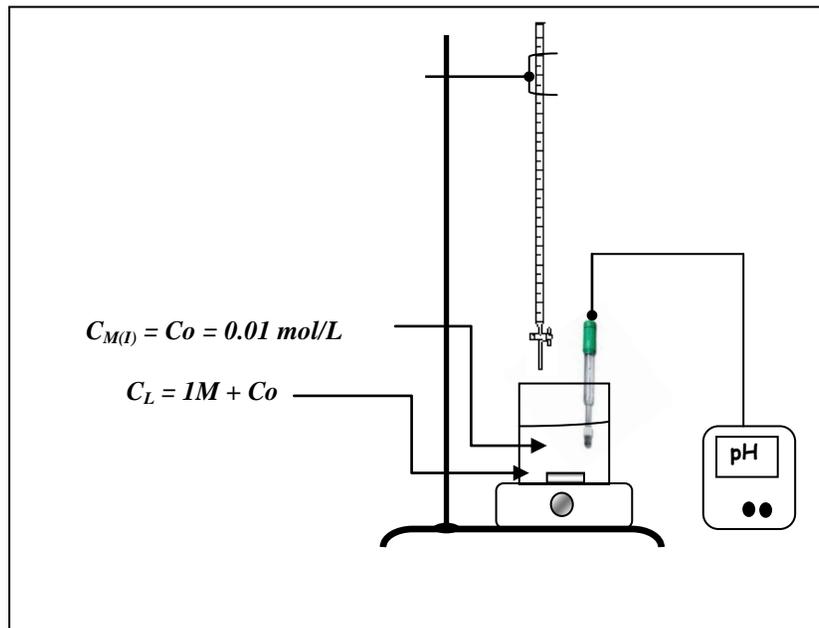


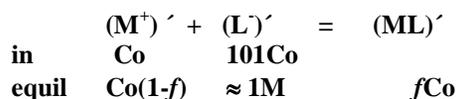
Fig. 2 Diagrama de zonas de predominio, DZP.

Elaboración del diagrama $\log (f/1-f) = f(\text{pH})$, **ratio plot**, para $f = \Phi_{ML}$ controlando el nivel de acidez del medio.

Para estudiar la formación del complejo de $M(I)$ con L^- por imposición del pH se propone la siguiente operación química: “se mezcla el metal a una concentración total C_o con NaL en exceso por ejemplo $C_L = (1 \text{ mol/L}) + C_o$, ambos en una mezcla conveniente de amortiguadores ácido-base y se cambia el pH por adición externa de ácidos y/o bases fuertes y se determina la cantidad de complejo formado:



En estas condiciones la tabla de variación de especies durante la operación química en función del parámetro adimensional de operación analítica, f , de C_o y C_L en exceso, queda de la siguiente manera:



La relación entre pKd' y la fracción formada de complejo a pH impuesto viene dada por las siguientes expresiones:

$$K_d' = \frac{[C_o(1-f)]C_L}{fC_o} = Kd \left(\frac{\alpha_{M(OH)} \cdot \alpha_{L(H)}}{\alpha_{ML(H)}} \right)$$

De la expresión anterior se re-arregla para obtener la función $\log (f/1-f) = f(\text{pH})$:

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = pKd - \log C_L - \log \left(\frac{\alpha_{M(OH)} \cdot \alpha_{L(H)}}{\alpha_{ML(H)}} \right)$$

Se observa que para $C_L = 1 \text{ mol/L}$, la expresión anterior es semejante a la función de pKd' en condiciones estándar:

$$pL' = pKd' = \log \left(\frac{f}{1-f} \right) = pKd - \log \left(\frac{\alpha_{M(OH)} \cdot \alpha_{L(H)}}{\alpha_{ML(H)}} \right)$$

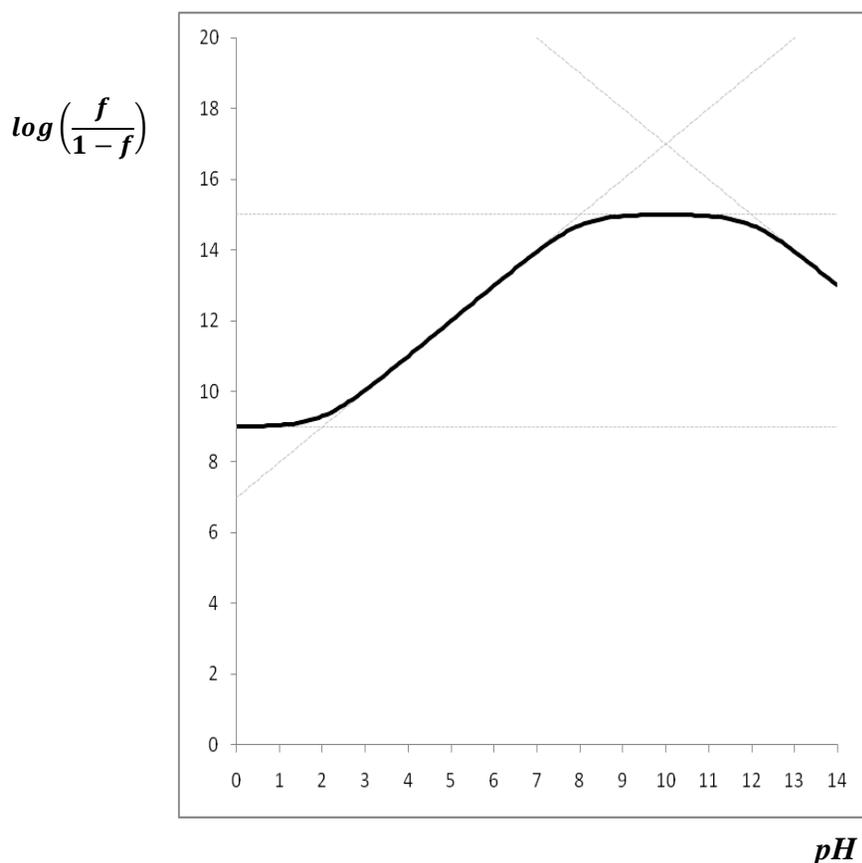


Fig. 3 Gráfica de $\log(f/1-f) = f(\text{pH})$:

$$pL' = pKd' = \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = pKd - \log\left(\frac{\alpha_{M(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{ML(H)}}\right)$$

$$\text{para la formación de ML : } f = \left[\frac{[ML]}{Co}\right]_{pL=0}$$

Bibliografía de apoyo

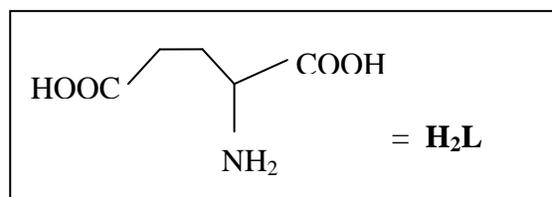
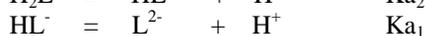
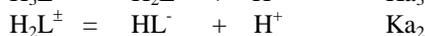
- 1) A. Ringbom
"Formación de Complejos en Química Analítica"
Ed. Alhambra. 1979.
- 2) G. Trejo, A. Rojas, T. Ramírez
"Diagramas de Zonas de Predominio aplicados al Análisis Químico"
Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.
1993.
- 3) A. Baeza
"Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas".
S. y G. Editores.
2006

QUÍMICA ANALÍTICA II.
Ejercicio de clase : Complejos-acidez (2).
Dr. Alejandro Baeza.

Sem. 2010-I

*Resolución breve***Planteamiento del sistema en estudio:**

El ácido glutámico, H_2L , es un di-ácido aminado muy importante en Química Analítica, Química Sintética y Bioquímica. Además forma complejos con el Ba(II). Las reacciones involucradas en la formación del sistema en estudio en condiciones de amortiguamiento múltiple son:

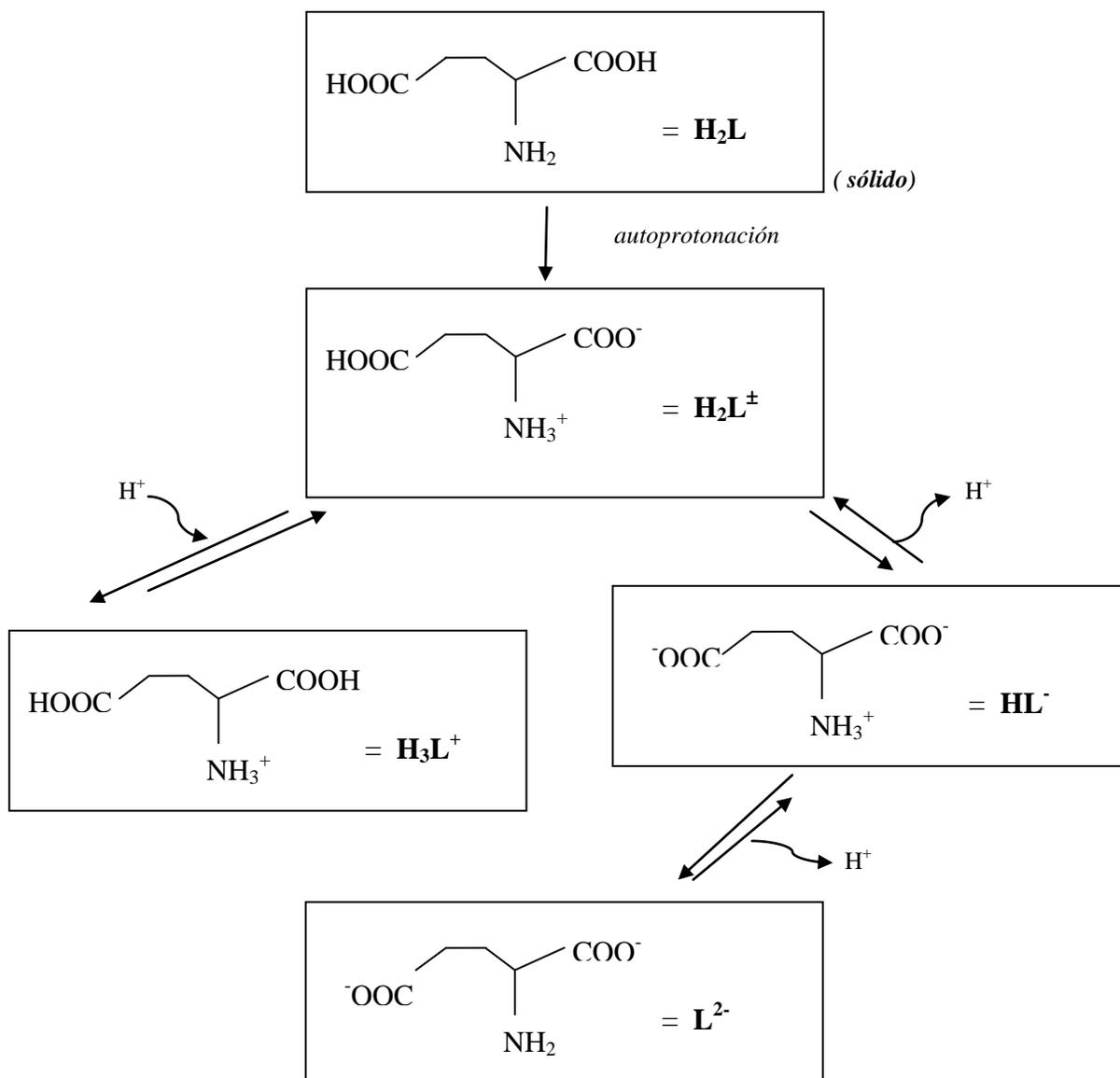
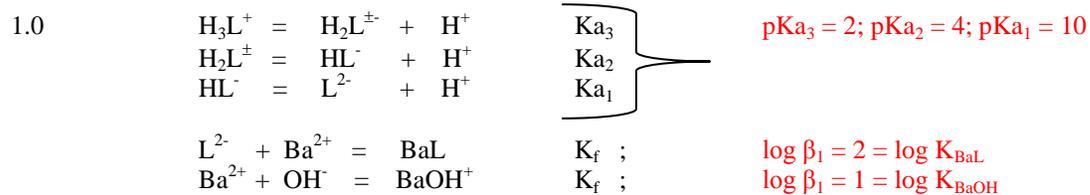
**Preguntas**

- 1.0 Consultar en la literatura (A. Ringbom, *Formación de Complejos en Química Analítica*, Alambra, 1979), sendos valores de $K_{a(j-i)}$ y K_f .
- 2.0 Escribir los **DUZP** para la especiación:
 - a) ácido-base del ácido glutámico en función del pH.
 - b) del Ba(II) en función del pL.
 - c) del complejo hidróxido soluble del Ba(II) en función del pH.
- 3.0 Escribir la ecuación formal de Kd' del equilibrio generalizado: $(BaL)' = (Ba^{2+})' + (L^{2-})'$, en función de la expresión completa de los coeficientes de especiación $\alpha_{L(H)}$, $\alpha_{Ba(OH)'}'$ y $\alpha_{BaL(H)}$, en función del nivel de acidez en términos del parámetro adimensional pH.
- 4.0 Elaborar el **DBZP** para el sistema $pL' = f(pH)$ por el método rápido en función de sendos DUZP o por polinomios reducidos. Indicar sobre el diagrama las especies representativas de las zonas de predominio.
- 5.0 Elaborar el diagrama $\log(f/1-f) = f(pH)$, *ratio plot*, para $f = \Phi_{BaL}$ controlando el nivel de acidez del medio. Determinar el valor de $pH_{1/2}$ para $pC_L = 0$.

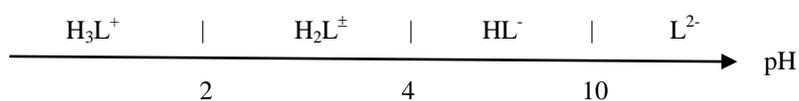
Bibliografía recomendada:

- A. Baeza
 “Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”
 Editorial S y G. 2006.
- G. Trejo, A. Rojas, Ma. T. Ramírez
 “Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico”
 Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa. 1993.

NOTA: La tarea debe ser entregada redactada y a tinta (incluyendo gráficos con pie de figura e integrados al texto) en hojas tamaño carta.

RESOLUCION BREVE (borrador):

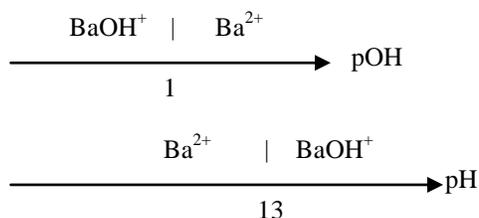
2.0 a) DUZP, pH:



b) DUZP, Ba, pL:

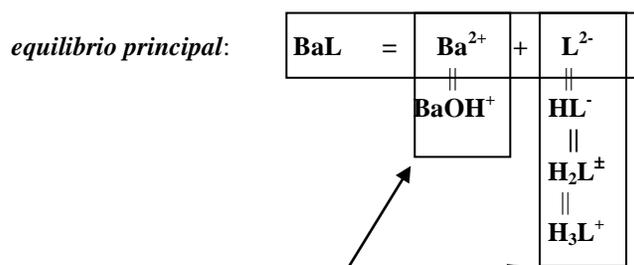


c) DUZP, Ba, pH:



3.0 Estudio de la función $\text{pL} = \text{pKd}' = f(\text{pH})$, *equilibrios generalizados*: Polinomio formal.

1°) Definir equilibrio principal (*analito*) y los colaterales (*amortiguadores*):



equilibrios colaterales:

- a) hidrólisis alcalina del agua por el catión bario (II)
- b) protonación del ligante glutamato dibásico.

2°) Definir equilibrio generalizado a orden uno, $\tau = 1$:



nota 1: el equilibrio es de orden de generalización uno toda vez que solo se amortigua una partícula, el pH, para condicionar al equilibrio principal.

3°) Definir especies generalizadas a orden uno:

$$[\text{BaL}]' = [\text{BaL}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}]' = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+]$$

$$[\text{L}^{2-}]' = [\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}^\pm] + [\text{H}_3\text{L}^+]$$

nota 2: en la década de los 70's se nombraba a estas sumas como "balances de masa condicionales". No confundir con sendos balances de masa :

$$\begin{aligned} C_{Ba} &= [Ba^{2+}]_T = [Ba^{2+}] + [BaOH^+] + [BaL] \\ C_L &= [L^{2-}]_T = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L^\pm] + [H_3L^+] + [BaL] \end{aligned}$$

4°) Definir coeficientes de especiación, $\alpha_{i(H)}$:

para el complejo en función del pH:

$$\frac{[BaL]'}{[BaL]} = 1 = \alpha_{BaL(H)}$$

para el Ba(II) en función del pH:

$$[Ba^{2+}]' = [Ba^{2+}] + [BaOH^+]; \quad \text{de la expresión de Kf del complejo } BaOH^+:$$

$$K_{BaOH}^{OH} = \frac{[BaOH^+]}{[Ba^{2+}][OH^-]}, \quad \text{se despeja } [BaOH^+] \text{ y se sustituye en } [Ba^{2+}]':$$

$$[BaOH^+] = K_{BaOH}^{OH} [Ba^{2+}][OH^-]$$

$$[Ba^{2+}]' = [Ba^{2+}] + K_{BaOH}^{OH} [Ba^{2+}][OH^-], \quad \text{al factorizar queda definida } \alpha_{Ba(OH)}:$$

$$[Ba^{2+}]' = [Ba^{2+}][1 + K_{BaOH}^{OH} [OH^-]]$$

$$\frac{[Ba^{2+}]'}{[Ba^{2+}]} = [1 + K_{BaOH}^{OH} [OH^-]] = \alpha_{Ba(OH)}$$

se sustituye $[OH^-]$ por $K_w/[H^+]$ de la constante de autoprotónación del H_2O , $K_w = 10^{-14}$:

$$\alpha_{Ba(OH)}' = \left[1 + \frac{K_{BaOH}^{OH} K_w}{[H^+]} \right] = \frac{[Ba^{2+}]'}{[Ba^{2+}]}$$

para el L(-II) en función del pH:

$$[L^{2-}]' = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L^\pm] + [H_3L^+]$$

todas las especies de la suma se ponen en función de L^{2-} por medio de las constantes acumulativas de protonación, β_{iH} :

$$[HL^-] = \beta_{1H} [L^{2-}][H^+]; \quad [H_2L^\pm] = \beta_{2H} [L^{2-}][H^+]^2; \quad [H_3L^+] = \beta_{3H} [L^{2-}][H^+]^3$$

$$[L^{2-}]' = [L^{2-}] + \beta_{1H} [L^{2-}][H^+] + \beta_{2H} [L^{2-}][H^+]^2 + \beta_{3H} [L^{2-}][H^+]^3$$

al factorizar $[L^{2-}]$ se obtiene la expresión del coeficiente de especiación alfa en función de la partícula amortiguada $[H^+]$:

$$[L^{2-}]' = [L^{2-}] [1 + \beta_{1H} [H^+] + \beta_{2H} [H^+]^2 + \beta_{3H} [H^+]^3]$$

$$\frac{[L^{2-}]'}{[L^{2-}]} = \alpha_{L(H)} = [1 + \beta_{1H} [H^+] + \beta_{2H} [H^+]^2 + \beta_{3H} [H^+]^3] = 1 + \sum_{i=1}^{n=3} \beta_{iH} [H^+]^i$$

nota 3: En los a 50's se nombraban a estos coeficientes como "coeficientes de reacción parásita" y en los 70's como "coeficientes de complejación". El término coeficiente de especiación es más universal.

5°) Relacionar Kd con $\alpha_{i(H)}$ en su expresión adimensional:

$$[Kd]' = [Kd]_{\alpha_{i(H)}}' \prod \alpha_{i(H)}$$

$$pKd' = pKd - \log \prod \alpha_{i(H)}$$

nota 4: el valor límite de Kd' para $\alpha_{i(H)}=1$, suele llamársele “constante no condicional y simplemente se expresa como Kd , (i.e. sin apóstrofe).

Para el equilibrio “no condicional”: $BaL = Ba^{2+} + L^{2-}$, la expresión de Kd es:

$$Kd = \frac{[Ba^{2+}][L^{2-}]}{[BaL]}, \text{ se sustituyen las expresiones de } [i] \text{ en función de } [i]' \text{ y de } \alpha_{i(H)}:$$

$$Kd = \left(\frac{[Ba^{2+}][L^{2-}]}{[BaL]'} \right) \left(\frac{\alpha_{BaL(H)}}{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}} \right) = Kd' \left(\frac{\alpha_{BaL(H)}}{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}} \right)$$

$$Kd' = Kd \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}} \right)$$

$$pKd' = pKd - \log \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}} \right)$$

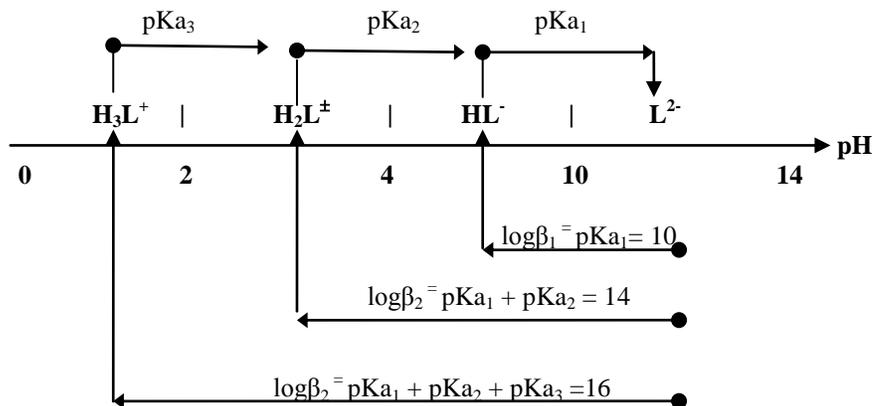
6°) Encontrar la ecuación de Henderson-Hasselbalch condicional:

$$pL' = pKd' + \log \frac{[Ba^{2+}]}{[BaL]'}$$

$$pL' = pKd - \log \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}} \right) + \log \frac{[Ba^{2+}]}{[BaL]'}$$

$$\text{en condiciones estándar: } pL' = pKd - \log \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}} \right).$$

La expresión numérica en función del pH se obtiene considerando los valores de β_i a partir de sendos valores de pK de disociación sucesiva para obtener los valores de β_i y darle valores a el $\alpha_{L(H)}$ y del $Ka = K_f K_w$ para $\alpha_{Ba(OH)'}:$



$$pL' = pKd - \log\left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}}\right) = 2 - \log\left(\frac{\left[1 + \frac{K_{BaOH}^{OH} K_w}{[H^+]}\right] [1 + \beta_{1H}[H^+] + \beta_{2H}[H^+]^2 + \beta_{3H}[H^+]^3]}{1}\right).$$

$$pL' = 2 - \log\left(\frac{(1+10^{-13+pH})(1+10^{10-pH} + 10^{14-2pH} + 10^{16-3pH})}{1}\right).$$

7°) Definición de ***pKd condicional, pKd'***:

Constante condicional de disociación del complejo, Kd':

En condiciones de amortiguamiento de la concentración de $[H^+]$, su concentración prácticamente constante es incluida en el término constante de la K_{global} de los equilibrios predominantes simultáneos:

$$Kd' = Kd \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)}\alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}}\right)$$

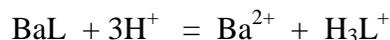
$$Kd' = Kd \left(\frac{\left[1 + \frac{K_{BaOH}^{OH} K_w}{[H^+]}\right] [1 + \beta_{1H}[H^+] + \beta_{2H}[H^+]^2 + \beta_{3H}[H^+]^3]}{1}\right)$$

Por ejemplo a $pH = 0$:

a) *Equilibrios simultáneos* representativos o predominantes:



b) *Equilibrio global* representativo o predominante a $pH = 0$:



c) Constante de ***equilibrio global de disociación del complejo, Kd'***, del *par conjugado representativo* a $pH = 0$:

$$K_{global} = \frac{[Ba^{2+}][H_3L^+]}{[BaL][H^+]^3} = \frac{Kd}{\beta_{3H}}$$

- d) **Constante condicional de disociación del complejo** a pH = 0, Kd' :

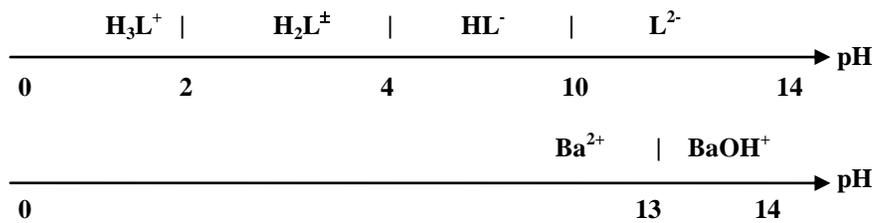
$$Kd' = K_{global} [H^+]^3 = \frac{K_d}{\beta_{3H}}$$

$$pKd' = pKd - \log \beta_{3H} + 3pH = -14 + 3pH$$

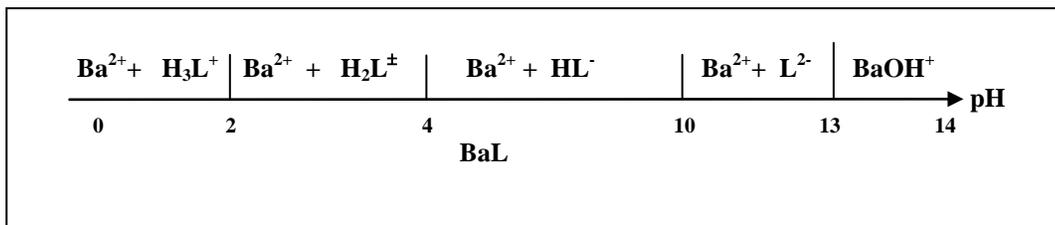
ecuación lineal que se puede obtener a partir de la reducción del polinomio formal de la expresión de pKa' .

- 4) Trazo del diagrama bidimensional de zonas de predominio, **DZP**, en condiciones estándar:

Se propone reducir el polinomio formal anterior por medio de un análisis por zonas de predominio toda vez que los coeficientes alfa pueden reducirse de la forma polinomial a un solo término, matemáticamente mayor, dependiendo de las zonas de predominio determinados por sendos DUZP:



La información anterior puede combinarse abreviadamente y obtener un **DUZP combinado**:



Análisis por zonas de predominio de especies para la reducción del polinomio formal:

Dependiendo de la zona de predominio los polinomios α pueden aproximarse a uno solo de sus términos como se muestra abajo:

polinomio completo en condiciones estándar $[Ba^{2+}]' = [BaY^{2-}]' = 1 \text{ mol/L}$:

$$pKd - \log \left(\frac{\alpha_{Ba(OH)} \alpha_{L(H)}}{\alpha_{BaL(H)}} \right) = pL' = 2 - \log \left(\frac{(1 + 10^{-13+pH})(1 + 10^{10-pH} + 10^{14-2pH} + 10^{16-3pH})}{1} \right)$$

Aproximaciones de los coeficientes α por zonas de predominio de especies:

	$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_3\text{L}^+$	$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^\pm$	$\text{Ba}^{2+} + \text{HL}^-$	$\text{Ba}^{2+} + \text{L}^{2-}$	BaOH^+	pH
	0	2	4	10	13	14
	BaL					
zona:	I	II	III	IV	V	
$\alpha_{\text{Ba(OH)}^+}$:	1	1	1	1	$10^{-13+\text{pH}}$	
$\alpha_{\text{BaL(H)}^\pm}$:	1	1	1	1	1	
$\alpha_{\text{L(H)}^\pm}$:	$10^{16-3\text{pH}}$	$10^{14-2\text{pH}}$	$10^{10-\text{pH}}$	1	1	

Obtención de los polinomios reducidos (funciones lineales) por sendas zonas de predominio de especies:

$$\text{polinomio formal: } pL' = 2 - \log \left(\frac{(1+10^{-13+\text{pH}})(1+10^{10-\text{pH}} + 10^{14-2\text{pH}} + 10^{16-3\text{pH}})}{1} \right)$$

Zona	intervalo de pH	equilibrio representativo o predominante	ecuación lineal
I	0 – 2	$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_3\text{L}^+ = \text{BaL} + 3\text{H}^+$	$pL' = 2 - \log \left(\frac{(1)(10^{16-3\text{pH}})}{1} \right)$ $pL' = -14 + 3\text{pH}$
II	2 – 4	$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^\pm = \text{BaL} + 2\text{H}^+$	$pL' = 2 - \log \left(\frac{(1)(10^{14-2\text{pH}})}{1} \right)$ $pL' = -12 + 2\text{pH}$
III	4 – 10	$\text{Ba}^{2+} + \text{HL}^- = \text{BaL} + \text{H}^+$	$pL' = 2 - \log \left(\frac{(1)(10^{10-\text{pH}})}{1} \right)$ $pL' = -8 + \text{pH}$
IV	10 – 13	$\text{Ba}^{2+} + \text{L}^{2-} = \text{BaL} + \text{H}^+$	$pL' = 2 - \log \left(\frac{(1)(1)}{1} \right)$ $pL' = 2.$
V	13 – 14	$\text{BaOH}^+ + \text{L}^{2-} + \text{H}^+ = \text{BaL} + \text{H}_2\text{O}$	$pL' = 2 - \log \left(\frac{(10^{-13+\text{pH}})(1)}{1} \right)$ $pL' = 15 - \text{pH}$

En la figura 1 siguiente se muestra la gráfica obtenida con una hoja de cálculo. En línea continua se muestra la gráfica obtenida con la función polinomial completa y en líneas punteadas se muestran gráficas con los polinomios reducidos lineales.

En la figura 2 se muestra el DZP en el cual se indican las zonas de predominio y se muestran especies predominantes.

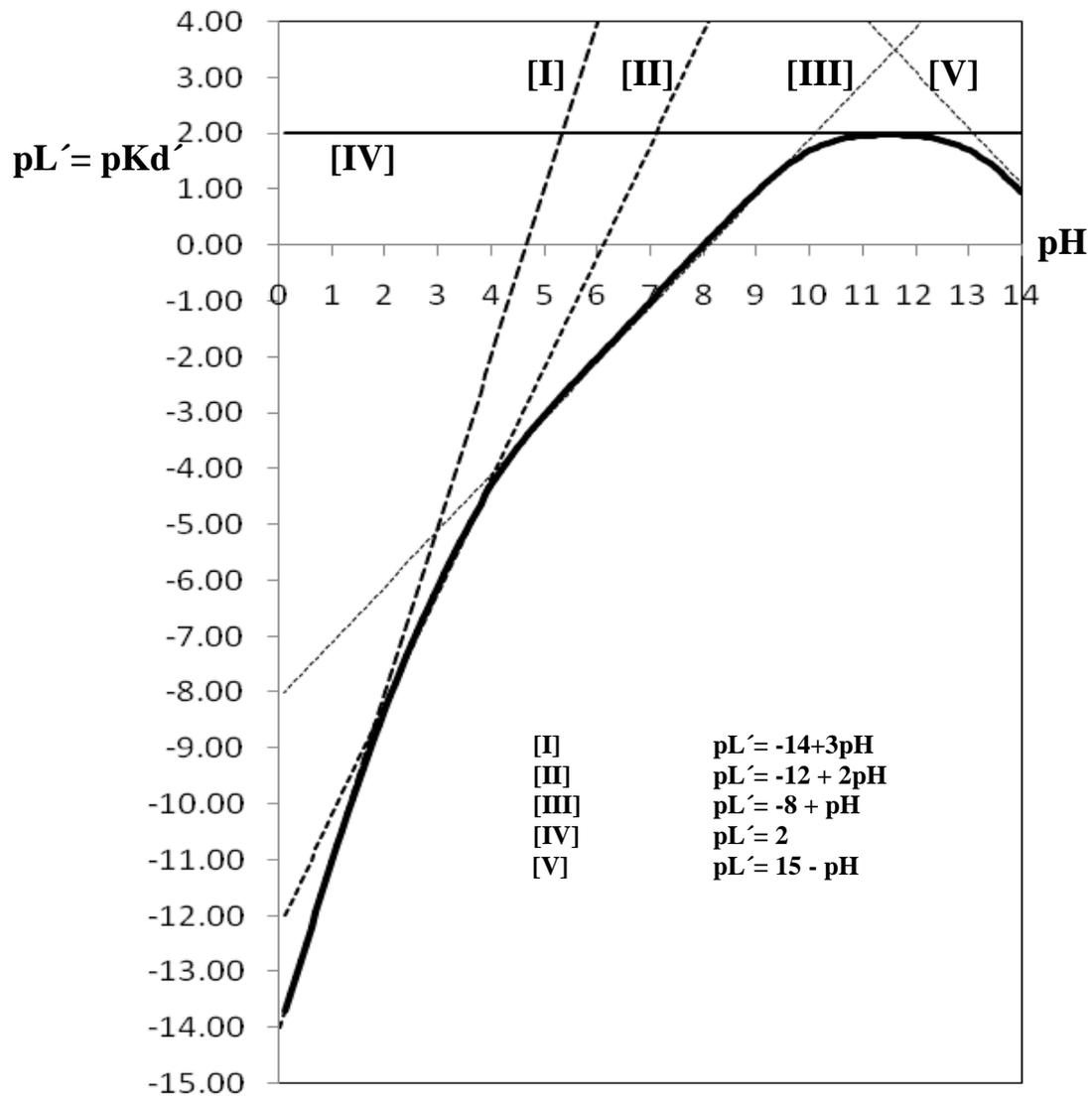


Figura 1. Gráfica obtenida con una hoja de cálculo. En línea continua se muestra la gráfica obtenida con la función polinomial completa:

$$pL' = 2 - \log \left(\frac{(1 + 10^{-13+pH})(1 + 10^{10-pH} + 10^{14-2pH} + 10^{16-3pH})}{1} \right)$$

y en líneas punteadas se muestran gráficas con los polinomios reducidos lineales indicados en la gráfica.

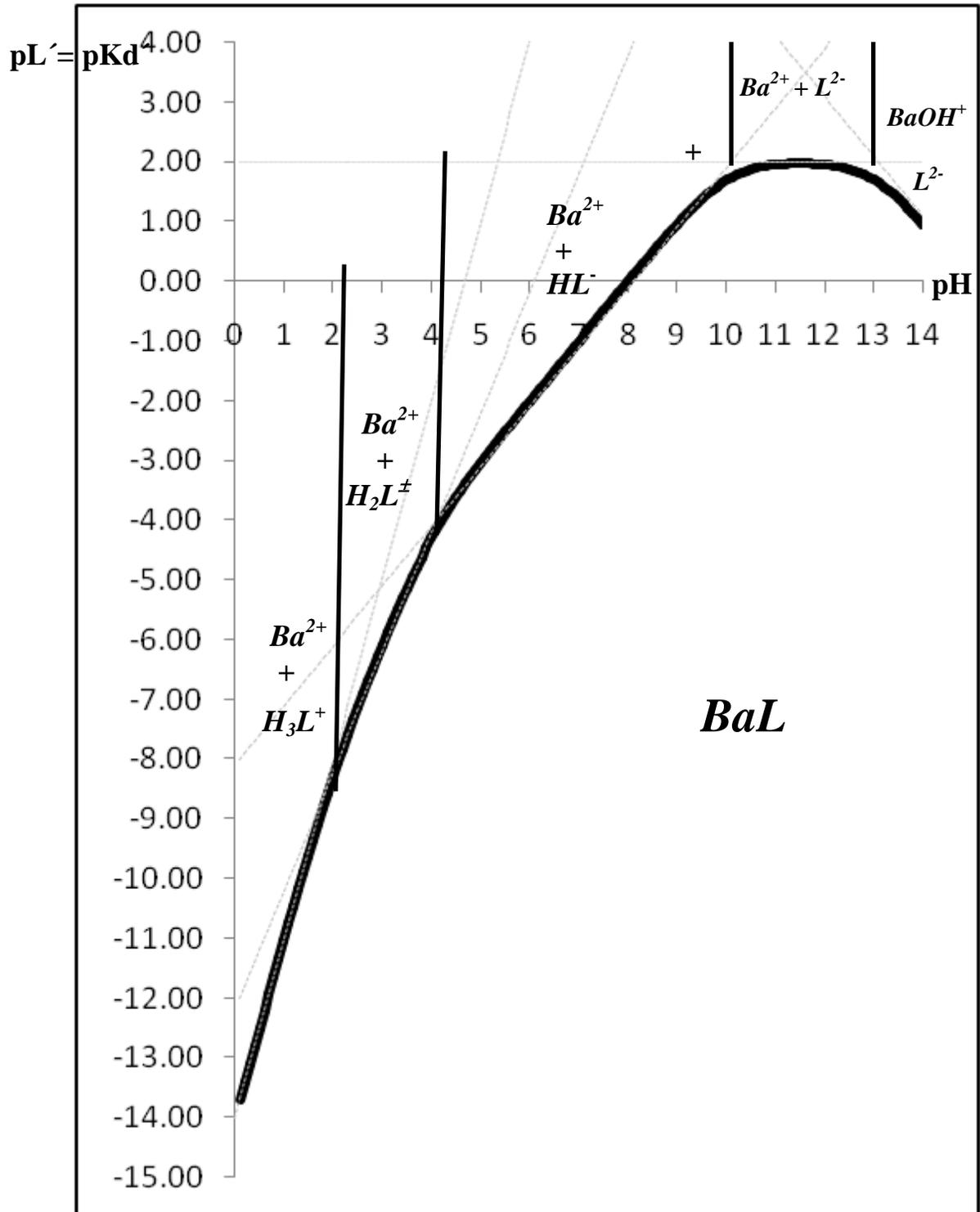
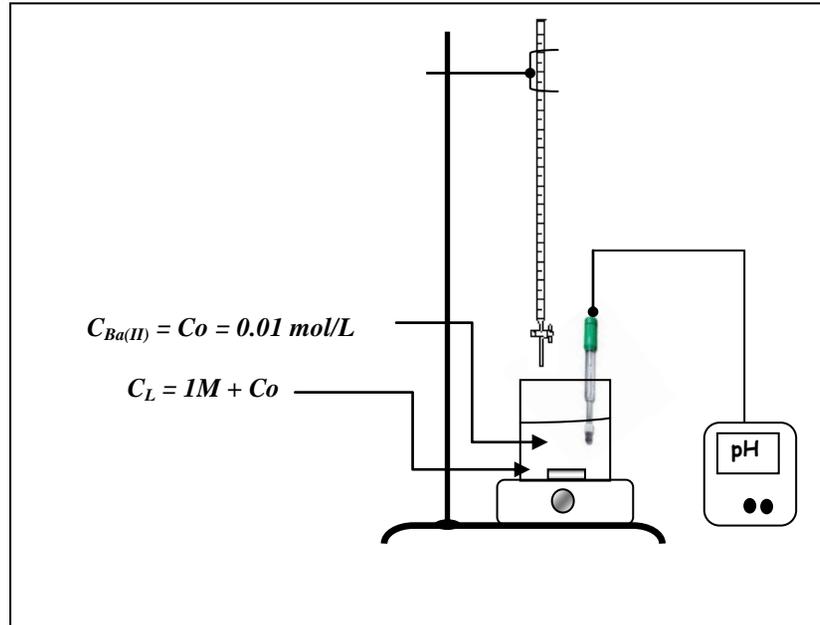


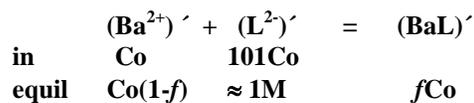
Figura 2. Diagrama bidimensional de zonas de predominio, *DZP*, en el cual se indican las zonas de predominio y sendas especies predominantes para el sistema generalizado $(BaL)' = (Ba^{2+})' + (L^{2-})'$ en función del pH.

- 5.0 Elaboración del diagrama $\log (f/1-f) = f(\text{pH})$, *ratio plot*, para $f = \Phi_{\text{BaL}}$ controlando el nivel de acidez del medio. Determinación del valor de $\text{pH}_{1/2}$ para $\text{pC}_L = 0$.

Para estudiar la formación del complejo de bario (II) con glutamato por imposición del pH se propone la siguiente operación química: “se mezcla el bario a una concentración total C_o con ácido glutámico en exceso por ejemplo $C_L = (1 \text{ mol/L}) + C_o$, ambos en una mezcla conveniente de amortiguadores ácido-base y se cambia el pH por adición externa de ácidos y/o bases fuertes y se determina la cantidad de complejo formado:



En estas condiciones la tabla de variación de especies durante la operación química en función del parámetro adimensional de operación analítica, f , de C_o y C_L en exceso, queda de la siguiente manera:



La relación entre pKd' y la fracción formada de complejo a pH impuesto viene dada por las siguientes expresiones:

$$K_d' = \frac{[C_o(1-f)]C_L}{fC_o} = Kd \left(\frac{\alpha_{\text{Ba(OH)}}\alpha_{\text{L(H)}}}{\alpha_{\text{BaL(H)}}} \right)$$

De la expresión anterior se re-arregla para obtener la función $\log (f/1-f) = f(\text{pH})$:

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \text{pKd} - \log C_L - \log \left(\frac{\alpha_{\text{Ba(OH)}}\alpha_{\text{L(H)}}}{\alpha_{\text{BaL(H)}}} \right)$$

Se observa que para $C_L = 1 \text{ mol/L}$, la expresión anterior es semejante a la función de pKd' en condiciones estándar:

$$\text{pL}' = \text{pKd}' = \log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \text{pKd} - \log \left(\frac{\alpha_{\text{Ba(OH)}}\alpha_{\text{L(H)}}}{\alpha_{\text{BaL(H)}}} \right)$$

El valor del $\text{pH}_{1/2}$, *i.e.* el valor de pH a imponer para complejar el 50% del Ba por el glutamato en exceso, 1 mol/L, puede calcularse algebraicamente por resolución del polinomio:

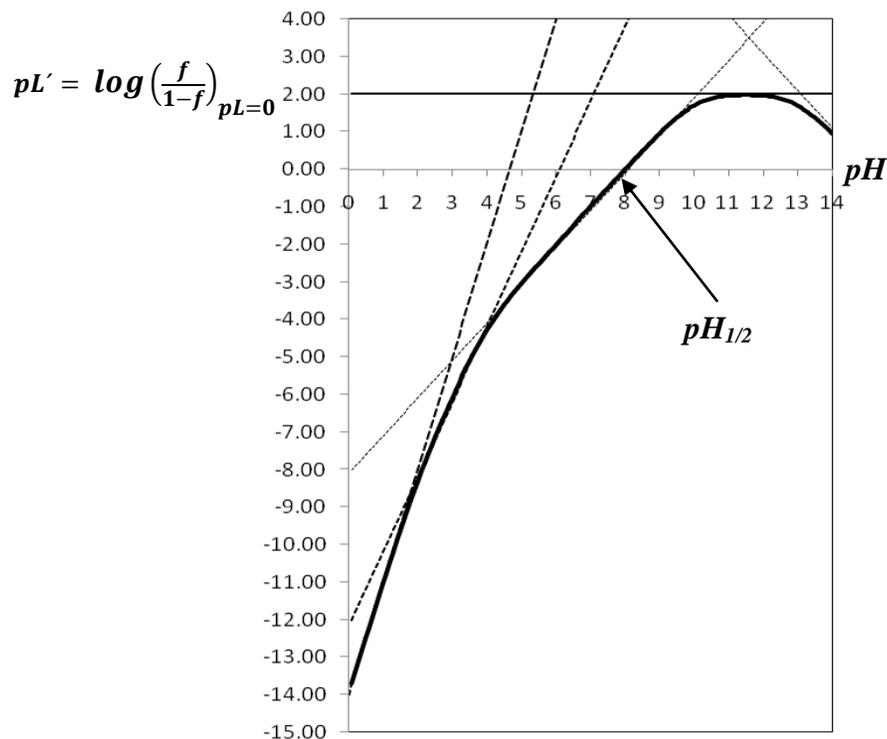
$$pL' = \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0 = 2 - \log\left(\frac{(1 + 10^{-13+pH})(1 + 10^{10-pH} + 10^{14-2pH} + 10^{16-3pH})}{1}\right)$$

ya que cuando $\log(f/1-f) = 0$, el valor de $f = 0.5$.

De la figura 1, se observa que $pL' = 0$ en la zona III, $4 < \text{pH} < 10$, que corresponde a la expresión aproximada siguiente:

$pL' = \log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 2 - \log\left(\frac{(1)(10^{10-pH})}{1}\right)$, $pL' = -8 + \text{pH}$, por lo que el cálculo del $\text{pH}_{1/2}$ puede efectuarse con el polinomio reducido lineal:

$0 = -8 + \text{pH}_{1/2}$, por tanto $\text{pH}_{1/2} = 8$, como puede corroborarse en la figura siguiente.



QUÍMICA ANALÍTICA II

2010-I

Tarea: Complejos-acidez. Diagramas DZP. Mezcla de Ni(II) y Cu (II) .

Dr. Alejandro Baeza

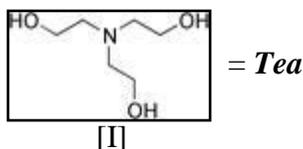
Planteamiento del sistema en estudio

Se reporta la siguiente información en la literatura ⁽¹⁾ para el Ni(II) y Cu(II) en presencia del ligante *trietanolamina* [I]:

	$\log \beta_1$	$\log K_{MOH}^{OH}$	$\log K_{M(OH)_2L}^{OH}$	$\log K_{M(OH)_3L}^{OH}$
Cu^{2+}	4.4	8.3	6.7	2.7
Ni^{2+}	2.7	5.3	1.6	1.3

$pK_a (HTea+/Tea) = 7.8$

Se pretende separar una mezcla de $C_{Cu} = C_o$ y $C_{Ni} = 10C_o$ para $C_o = 0.001$ mol/L.



(1) A. Ringbom. "Formación de Complejos en Química Analítica", Alhambra, 1979.

Preguntas

- 1.0 Elaborar sendos *DUZP* en función del pH para:
 - a) el ligante Tea.
 - b) los complejos hidróxido mixtos, $\Sigma M(OH)_i L$ para $0 < i < 3$ para ambos cationes
- 2.0 Elaborar el *DUZP* en función del pTea para ambos cationes.
- 3.0 Encontrar las expresiones numéricas polinomiales $pTea = f(\alpha_{i(H)})$ para ambos cationes.
- 4.0 Elaborar los diagramas de zonas de predominio, *DZP*, $pTea = f(pH)$ de ambos cationes juntos.
- 6.0 Calcular el $pH_{1/2}$ para ambos cationes a $pTea = 0$.
- 7.0 Determinar el pH de máxima resolución por complejación de la mezcla y calcular el porcentaje correspondiente del catión libre y del catión complejo a $pTea = 0$.

NOTA: La tarea debe ser entregada a tinta incluyendo gráficos y cálculos, en hojas numeradas, redactadas incluyendo gráficos y cálculos dentro del texto.

QUÍMICA ANALÍTICA II **2010-I**
Examen: Complejos-acidez. Diagramas DZP. Complejos amoniacales de la plata.
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

La Ag(I) forma dos complejos con el amoníaco el cual es protonable reversiblemente:

Ag(NH ₃) _n	n	log β _n	pK _a _{NH₄/NH₃} = 9.2
	1	3.32	
	2	7.24	
AgOH	1	2.30	

Preguntas

- 1.0 Trazar el diagrama pNH₃' = f(pH) auxiliándose de los DUZP correspondientes.
 - 2.0 Calcular el pH_{1/2} si C_{Ag} = 0.01 mol/L y C_{NH₃} = 0.1 mol/L
-

Resolución breve:

Los DUZP en función del pH son:



De entrada como está involucrado un anfólito, *mono-amin-plata*, se calculan sendos valores de pK_{d1} y pK_{d2} para verificar la estabilidad del anfólito respectivo:

$$Ag^+ + NH_3 = AgNH_3^+$$

$$\beta_1 = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 10^{3.4}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 10^{7.4}$$

$$\log \beta_1 = 3.4 = pKd_1$$

$$\log \beta_2 = 7.4 = pKd_1 + pKd_2 = 3.4 + 4.0$$

$$AgNH_3^+ = Ag^+ + NH_3$$

$$Kd_1 = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[AgNH_3^+]} = 10^{-3.4}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ = AgNH_3^+ + NH_3$$

$$Kd_2 = \frac{[AgNH_3^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-4}$$

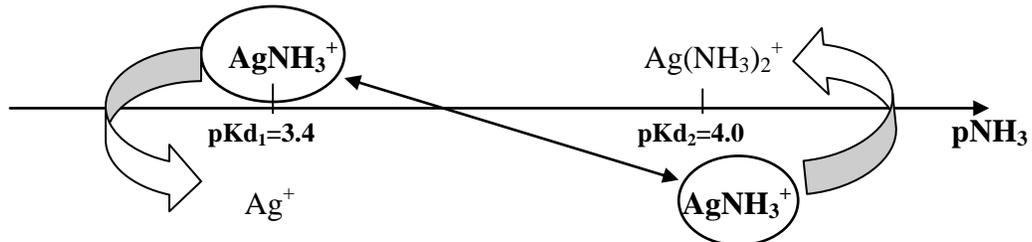
$$Co = [Ag(NH_3)_2^+] + [AgNH_3^+] + [Ag^+]$$

Con los valores encontrados el DUZP queda:

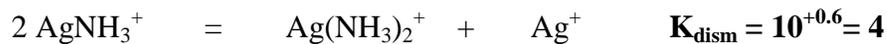
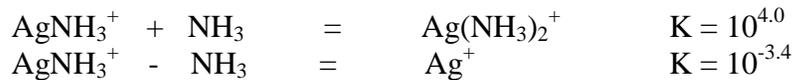


Demostración (opcional) (A. Baeza "Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas" Editorial S y G. 2006)

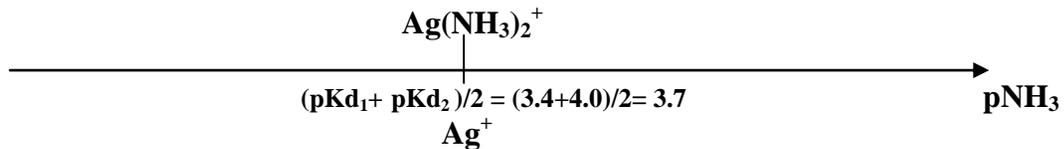
Se observa de los valores de pKd que el anfolito AgNH_3^+ es inestable ya que aparece tanto como donador relativamente fuerte como receptor relativamente fuerte en zonas extremas del diagrama. En efecto en una *escala de reactividad* se muestra más claramente este hecho:



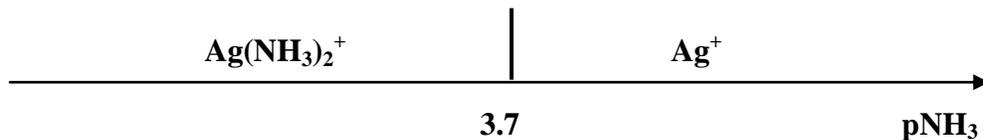
El AgNH_3^+ cuando está presente en disolución, ya sea porque se adiciona externamente o porque se genera *in situ*, reacciona entre sí para producir $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y Ag^+ estables: La constante de dismutación o *autorreacción* es mayor a 1:



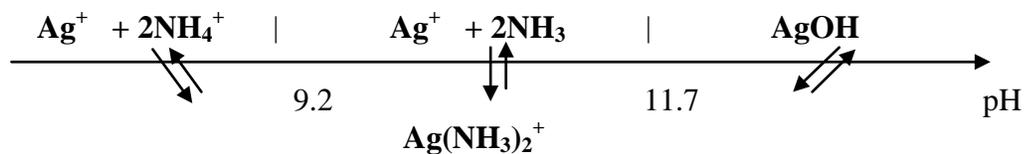
de esta manera el par estable predominante es el par global $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^+$:



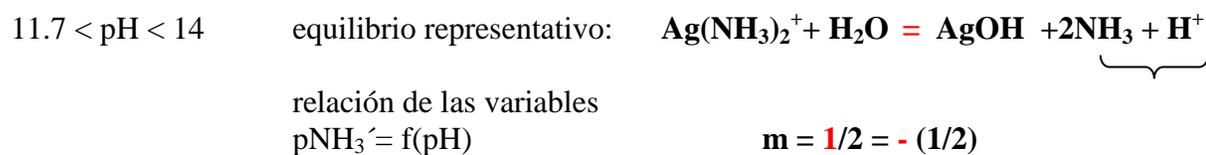
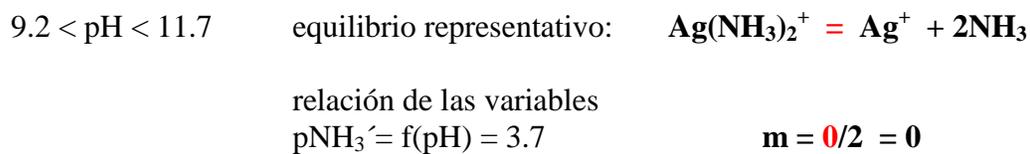
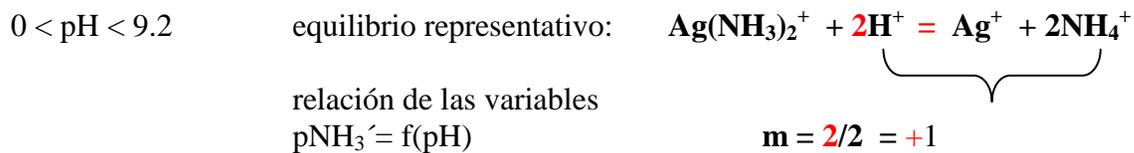
Por lo tanto el DUZP definitivo de los complejos de plata queda:



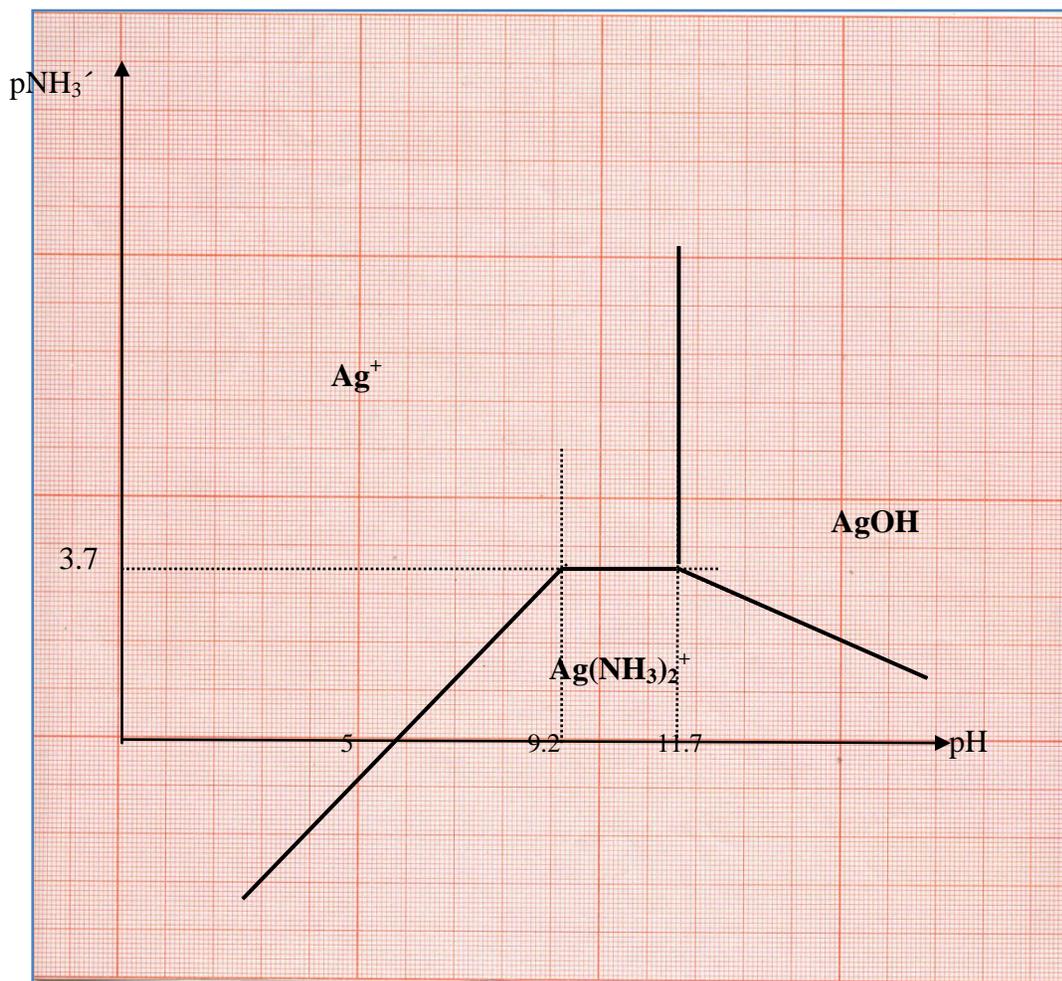
El DUZP combinado correspondiente en función del pH es:



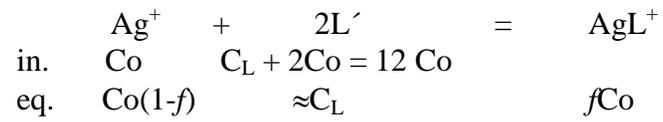
Por tanto el diagrama puede trazarse rápidamente con 3 rectas:



Por lo tanto:



Calculo del $pH_{1/2}$ para $C_{Co} = C_{Ag} = 0.01 \text{ mol/L}$, $pNH_3 = 1 = pL$:



$$\frac{(1-f)C_L^2}{f} = K_{f_{glob}}' = K_{f_{glob}}(\alpha_{Ag}\alpha_L^2)$$

$$\left(\frac{0.5}{0.5}\right)(0.1) = 10^{7.24}\alpha_L^2$$

$$\alpha_L^2 = 10^{8.24}; \quad \alpha_L = 10^{4.24} = 1 + 10^{9.2-pH_{1/2}}$$

$$pH_{1/2} = 4.96$$