

QUÍMICA ANALÍTICA I

Documento de apoyo (4c): *Reactividad Química. Equilibrio forzado.*

Diagramas logarítmicos de concentración, $\log [i] = f(\text{pH})$. Trazo rápido.

Dr. Alejandro Baeza. Semestre 2010-II.

Equilibrio ácido-base a pH impuesto:

La concentración molar efectiva del donador, el ácido, y el receptor, la base, depende del pH impuesto. Del balance de masa y de la expresión de la constante de disociación del donador, el K_a , puede calcularse la concentración del ácido y de la base para cualquier valor de pH impuesto:

$$C_o = [H_n A] + [A^{-n}]; \quad K_a = \frac{[A^{-n}][H^+]^n}{[H_n A]}$$

$$\Phi_A = \frac{[A^{-n}]}{C_o} = \left[1 + \frac{[10^{-npH}]}{10^{-pK_a}} \right]^{-1}$$

$$\Phi_{HA} = \frac{[H_n A]}{C_o} = \left[1 + \frac{10^{-pK_a}}{[10^{-npH}]} \right]^{-1}$$

por tanto:

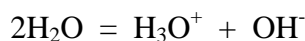
$$[A^{-n}] = \Phi_A C_o \quad \text{y} \quad [H_n A] = \Phi_{HA} C_o.$$

La $f(\text{pH})$ es exponencial por lo que es conveniente expresar su forma logarítmica:

$$\log[A^{-n}] = \log C_o + \log \Phi_A = \log C_o - \log \left[1 + \frac{[10^{-npH}]}{10^{-pK_a}} \right]$$

$$\log[H_n A] = \log C_o + \log \Phi_{HA} = \log C_o - \log \left[1 + \frac{10^{-pK_a}}{[10^{-npH}]} \right]$$

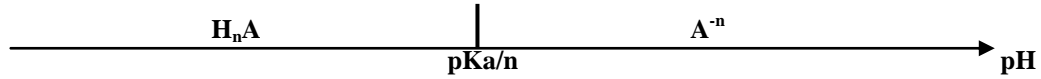
Adicionalmente el equilibrio del agua interacciona por medio de su equilibrio de dismutación no cuantitativa:



o abreviadamente $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ con $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$. Por lo tanto las funciones $\log[\text{H}^+] = f(\text{pH})$ y $\log[\text{OH}^-] = f(\text{pH})$ quedan de la siguiente manera:

$$\log[\text{H}^+] = -(\text{pH}) \quad \text{y} \quad \log[\text{OH}^-] = -14 + (\text{pH}).$$

Las ecuaciones anteriores para $H_n A$ y para A^{-n} se comportan linealmente en el intervalo de pH impuesto: $\text{pH} \ll pK_a/n \ll \text{pH}$. En dichos intervalos los coeficientes Φ toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente *Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio, DUZP*:



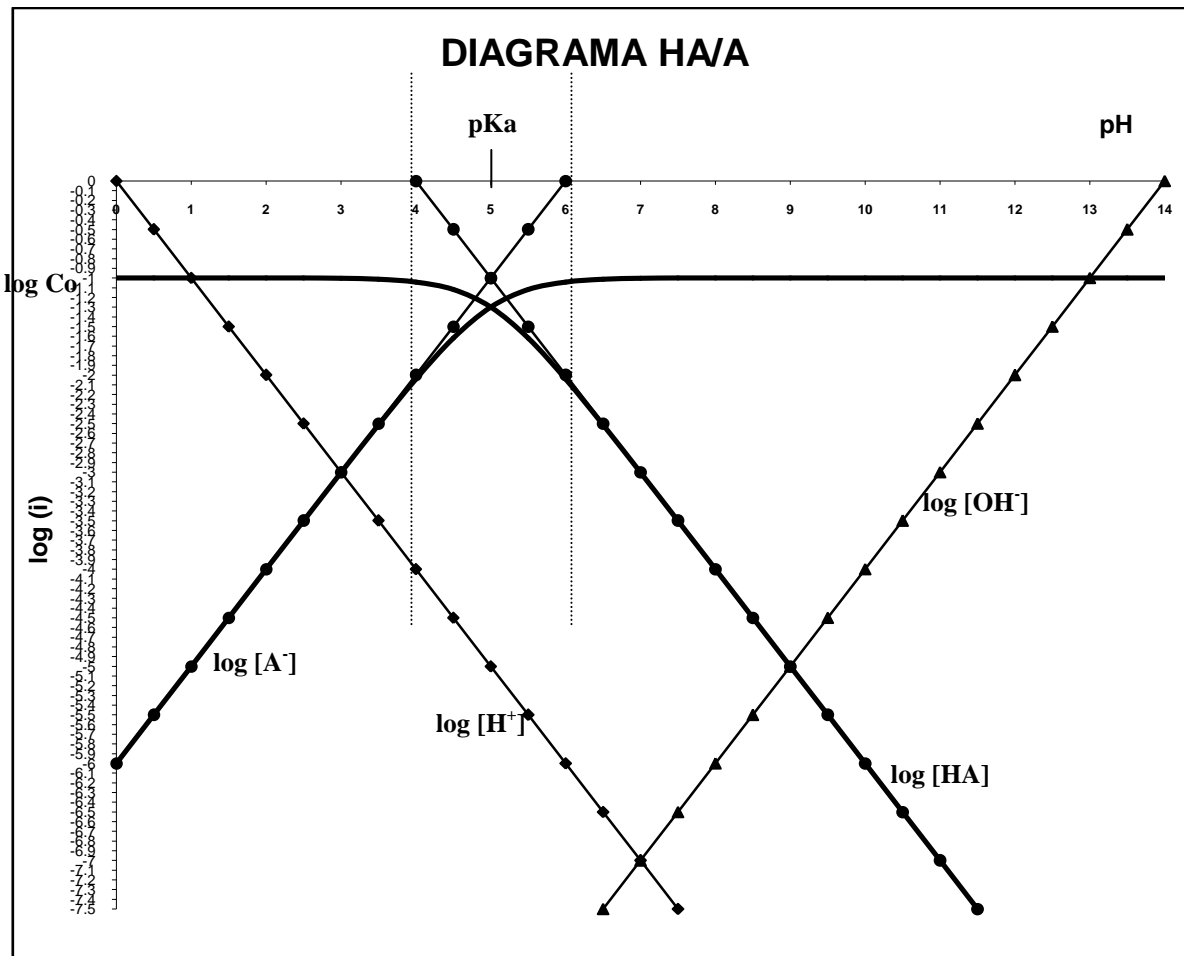
Ecuaciones generales polinomiales:

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

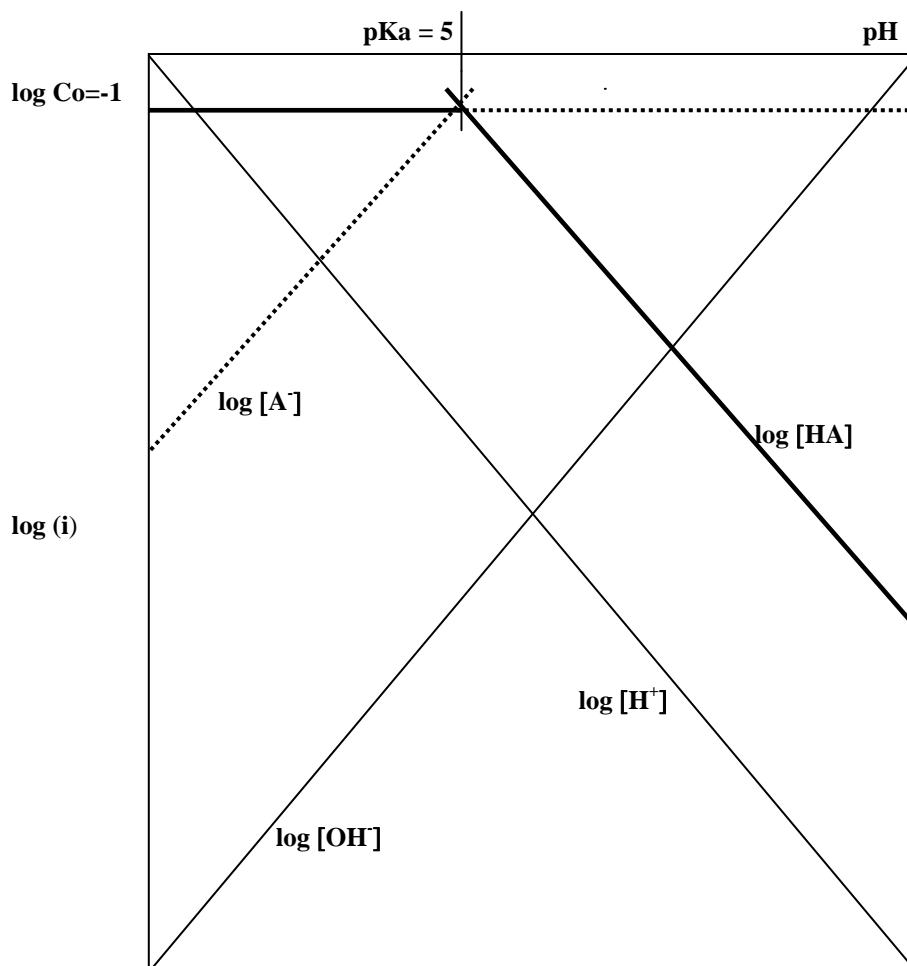
Ecuaciones lineales de los polinomios reducidos:

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

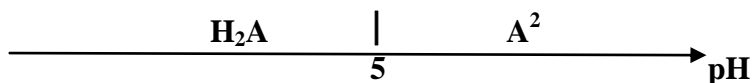
Abajo se presenta un diagrama hipotético para $n = 1$, $\text{pKa} = 5$ y $\text{Co} = 0.1 \text{ mol/L}$. En líneas continuas se muestra las gráficas con la función completa y en línea punteada las gráficas con los rectas en función de las zonas de predominio:



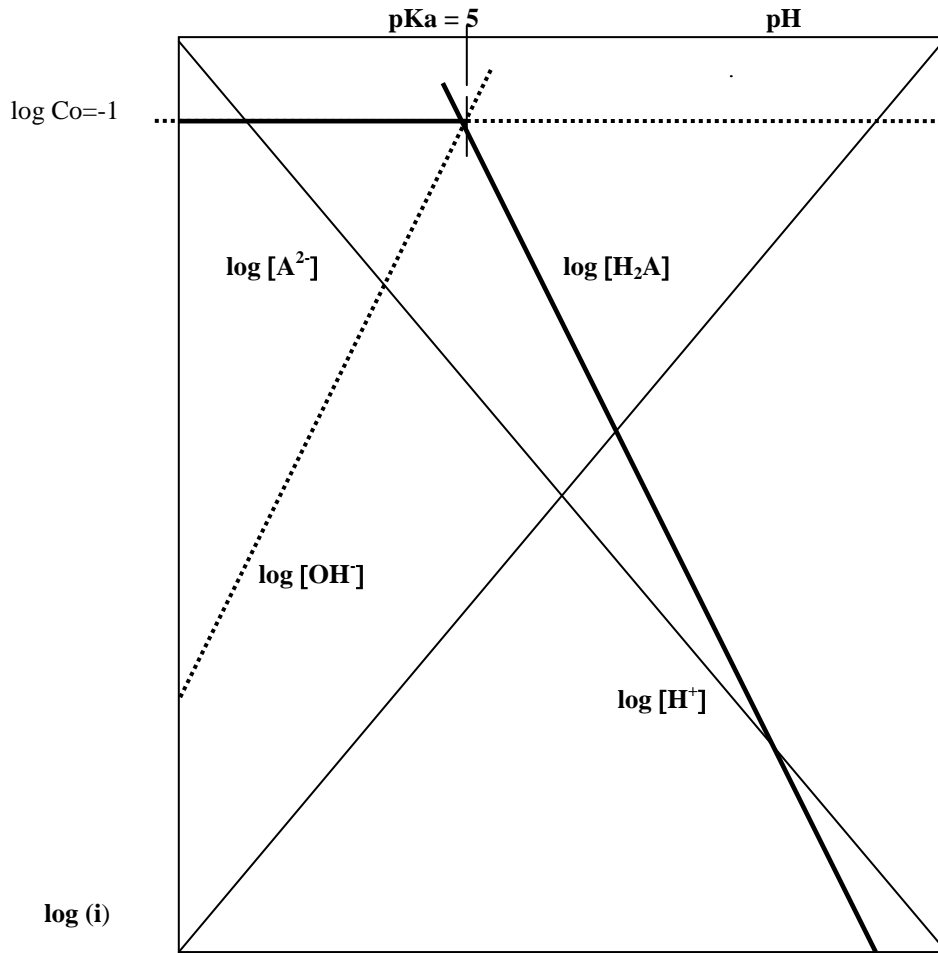
Se observa que las líneas rectas son válidas en un amplio intervalo del dominio en pH por lo que puede trazarse rápidamente el diagrama con trazos de líneas rectas de pendientes ± 1 y de coordenadas $(pK_d/n, \log C_0)$:



El 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 $pK_a = 10$ puede trazarse rápidamente a partir de su DUZP:



El trazo rápido del diagrama se elabora con sendas líneas rectas de pendientes ± 2 y de coordenadas $(pK_a/n, \log C_0)$:



Equilibrio reductor-oxidante a pe impuesto:

La concentración molar efectiva del donador, el reductor, y el receptor, el oxidante, depende del pe impuesto. Del balance de masa y de la expresión de la constante de disociación del donador, el K_r , puede calcularse la concentración del reductor y del oxidante para cualquier valor de pe impuesto:

$$C_o = [Red^{-n}] + [Ox]; \quad K_d = \frac{[Ox][e^-]^n}{[Red^{-n}]} = K_r$$

$$\Phi_{Red} = \frac{[Red^{-n}]}{C_o} = \left[1 + \frac{10^{-pK_r}}{[10^{-npe}]} \right]^{-1} \quad \text{y} \quad \Phi_{Ox} = \frac{[Ox]}{C_o} = \left[1 + \frac{[10^{-npe}]}{10^{-pK_r}} \right]^{-1};$$

por tanto:

$$[Red^{-n}] = \Phi_{Red} Co \quad y \quad [Ox] = \Phi_{Ox} Co.$$

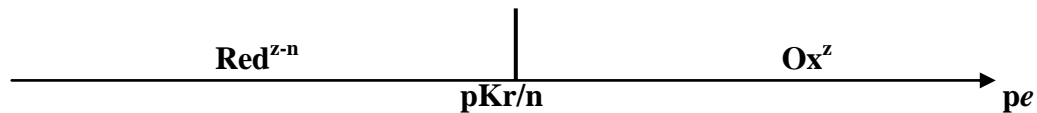
La f(pL) es exponencial por lo que es conveniente expresar su forma logarítmica:

$$\log[Red^{-n}] = \log Co + \log \Phi_{Red} = \log Co - \log \left[1 + \frac{10^{-pKr}}{[10^{-npe}]} \right]$$

$$\log[Ox] = \log Co + \log \Phi_{Ox} = \log Co - \log \left[1 + \frac{[10^{-npe}]}{10^{-pKr}} \right]$$

Adicionalmente la concentración de la partícula impuesta está dada por $\log [e^-] = - (pe)$.

Las ecuaciones anteriores para Ox y para Red⁻ⁿ se comportan linealmente en el intervalo de pe impuesto: $pe \ll pKr/n \ll pe$. En dichos intervalos los coeficientes Φ toman valores límite como se muestra en la siguiente tabla con apoyo del correspondiente diagrama unidimensional de zonas de predominio, DUZP:



Ecuaciones generales polinomiales:

$$\log [Red^{-n}] = \log Co - \log [1 + Kr/[e^-]^n] \quad \left| \quad \log [Ox] = \log Co - \log [1 + [e^-]^n/Kr]$$

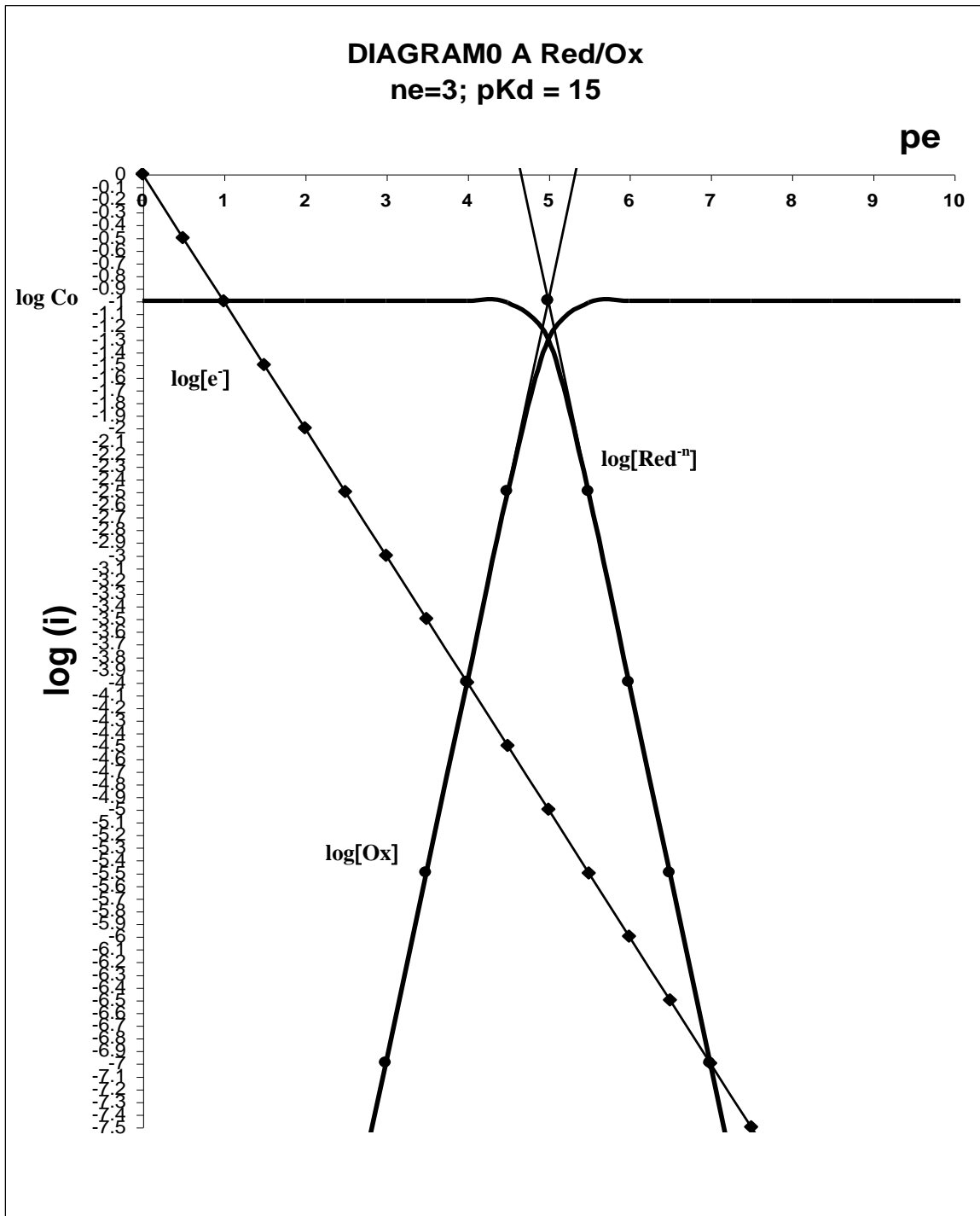
Ecuaciones lineales de los polinomios reducidos:

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

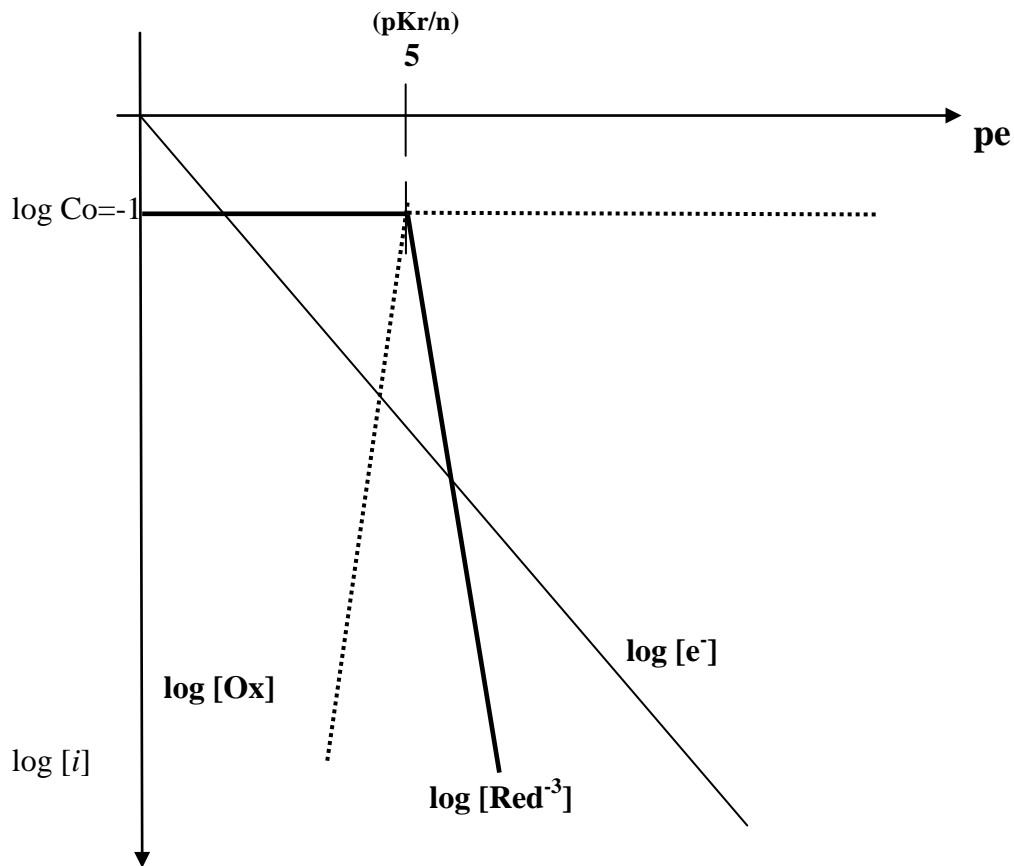
de la definición de $pe = \log [e^-]$ se obtiene que $\log [e^-] = -pe$.

Abajo se presenta un diagrama hipotético para $n = 3$, $pKr = 15$ y $Co = 0.1 \text{ mol/L}$.

En líneas continuas se muestra las gráficas con la función completa y en línea punteada las gráficas con los rectas en función de las zonas de predominio:



Se observa que las líneas rectas son válidas en un amplio intervalo del dominio en pH por lo que puede trazarse rápidamente el diagrama con trazos de líneas rectas de pendientes ± 3 y de coordenadas $(pK_r/n, \log Co)$:



Equilibrio donador complejo-receptor a pL impuesto:

La concentración molar efectiva del donador de una partícula, diferente a H^+ o e^- , y del receptor conjugado, depende del pL impuesto. Del balance de masa y de la expresión de la constante de disociación del donador, el K_r , puede calcularse la concentración del reductor y del oxidante para cualquier valor de pe impuesto:

$$C_o = [ML_n] + [M^{n+}]; \quad K_c = \frac{[M^{n+}][L^-]^n}{[ML_n]}$$

$$\Phi_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{C_o} = \left[1 + \frac{10^{-pK_c}}{[10^{-npL}]} \right]^{-1} \quad \text{y} \quad \Phi_{Ox} = \frac{[M^{n+}]}{C_o} = \left[1 + \frac{[10^{-npL}]}{10^{-pK_c}} \right]^{-1};$$

por tanto:

$$[ML_n] = \Phi_{ML_n} C_o \quad \text{y} \quad [M^{n+}] = \Phi_M C_o.$$

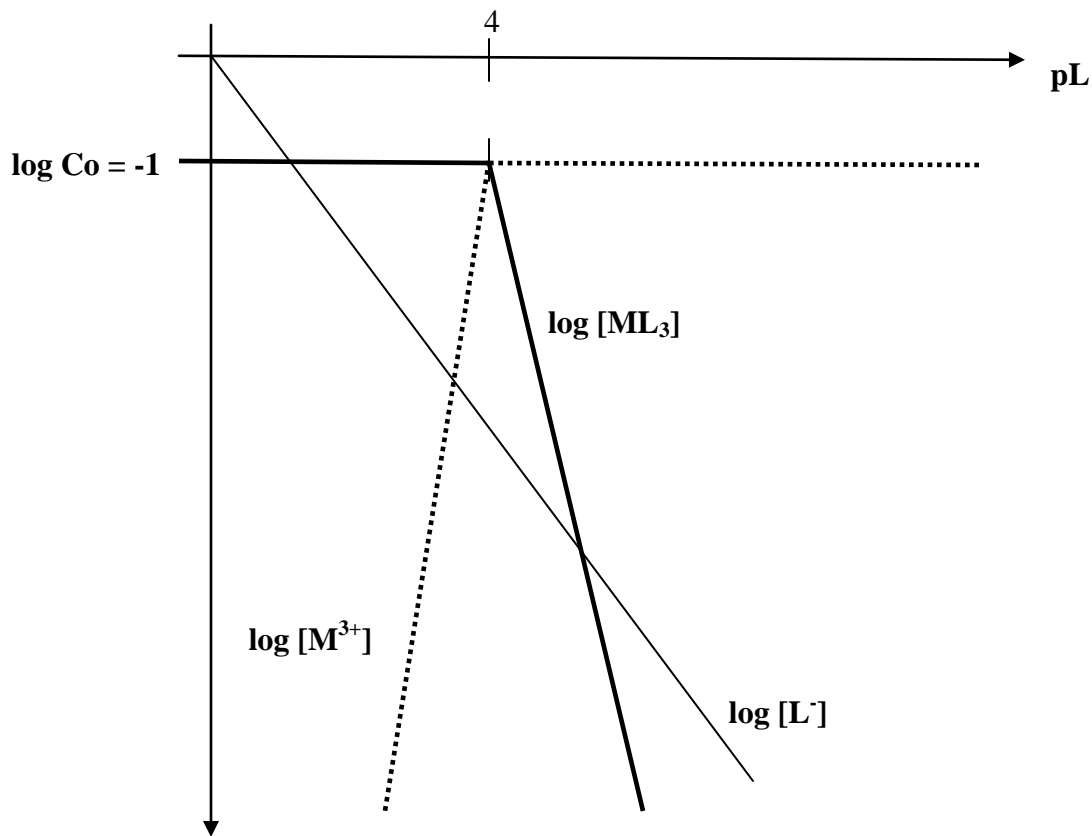
La $f(pL)$ es exponencial por lo que es conveniente expresar su forma logarítmica:

$$\log[ML_n] = \log C_o + \log \Phi_{ML_n} = \log C_o - \log \left[1 + \frac{10^{-pK_c}}{10^{-npL}} \right]$$

$$\log[M^{n+}] = \log C_o + \log \Phi_M = \log C_o - \log \left[1 + \frac{10^{-npL}}{10^{-pK_c}} \right]$$

Adicionalmente la concentración de la partícula impuesta está dada por $\log [L] = - (pL)$.

La siguiente figura muestra el diagrama logarítmico de trazo rápido, para el sistema global ML_3/M ($C_o = 0.1M$, $pK_c = 12$):



Bibliografía de apoyo:

- A) **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 M. Aguilar
Introducción a los Equilibrios Iónicos
Segunda Edición
Editorial Reverté.
1999.
- 14.0 Alejandro Baeza.
Química Analítica. Expresiones Gráficas de las Reacciones Químicas.
Editorial S. y G.
2006.
- B) 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.
-

EJERCICIOS PROPUESTOS:

- 1.0 Elaborar sendos diagramas logarítmicos para los pares donador/receptor abajo mostrados.

	<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>pKd</i>
ácido-base:	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	5.0
	HF/F ⁻	3.0
	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.0
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /CrO ₄ ²⁻	14.0
	H ₃ Pir/Pir ³⁻	6.0
	fen-OH/fenO ⁻	10.0
	H ₃ BO ₃ /B(OH) ₄ ⁻	9.0
	NaOH	<i>nivelada</i>
	HClO ₄	<i>nivelado</i>

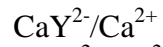
reductor-oxidante:

<i>par conjugado donador/receptor</i>	<i>E*(ENH)</i>	<i>pKd = $\frac{nE^\circ}{0.06V}$</i>
Fe(III)/Fe(II)	0.77v	13.0
Ce(IV)/Ce(III)	1.44	24.0
As(V)/As(III)	0.56	19.0
I ₃ ⁻ /I ⁻	0.54	18.0
S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	0.09	3.0
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1.51	126.0
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1.33	133.0
H ₂ C ₂ O ₄ /CO ₂ ↑	-0.49	-16.0
CH ₃ COOH/CH ₃ CH ₂ OH	0.04	3.0

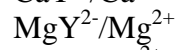
complejo-metal:

par conjugado donador/receptor

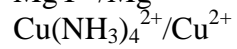
pKd



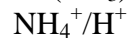
10.6



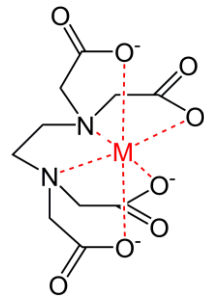
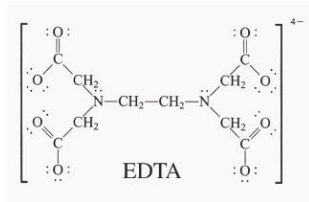
8.7



12.0



9.0



2.0 Seleccionar dos mezclas de receptor₁ y donador₂ cuya $q > 1$ para los tres grupos de reacciones y **con sendos diagramas logarítmicos calcular** en condiciones iniciales de equivalencia:

- la concentración de todas las especies al equilibrio
 - el pH, p_e o p_L de equilibrio.
 - la cuantitatividad, $q\%$.
-