

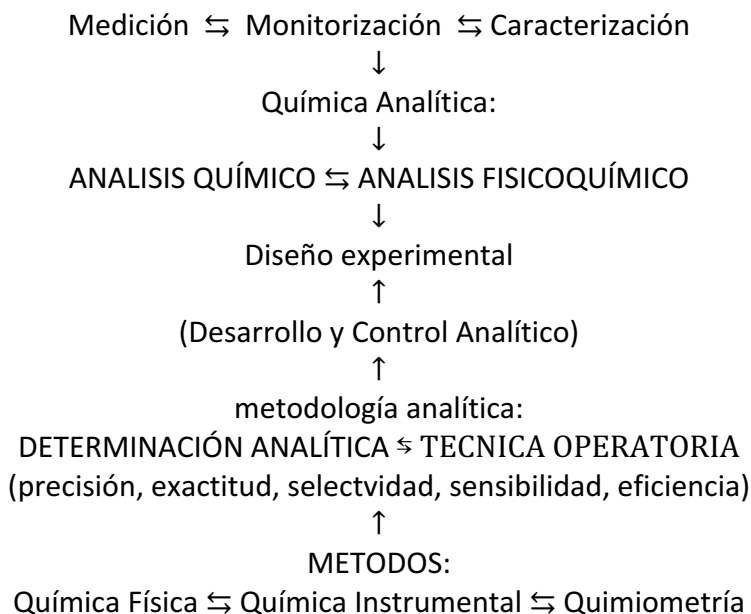
Variación de la K_{eq} condicionada a reacciones químicas acopladas amortiguantes en los métodos químicos de análisis en solución y en las interfases.

Antecedentes

En la profesión química es frecuente plantearse preguntas como: ¿cuánto colesterol hay en la sangre? ¿cómo aumentan los contaminantes del aire durante el día en cada zona de la ciudad?, ¿qué estructura tiene el nuevo medicamento extraído de una planta?, etc., son ejemplos de problemas químicos a resolver.

La Química Analítica se encarga de dar la respuesta a las preguntas anteriores por medio de diseñar experimentos basados en los principios de las áreas fundamentales de la química: La Química Física por medio de las leyes y modelos de la estructura de la materia, del equilibrio químico y la cinética química; los principios físicos de la química instrumental a nivel de aparatos, instrumentos y sistemas analizadores para captura de información analítica. La Quimiometría se encarga del procesamiento y significado de los datos obtenidos con modelos matemáticos numéricos y estadísticos:

Resolución de un problema químico:



La combinación razonada de estos métodos permite proponer metodologías analíticas específica que pueden agruparse en dos grandes grupos ya bien establecidos: Los Análisis Químicos y los Análisis Fiscoquímicos.

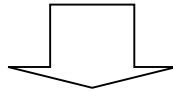
Los métodos fisicoquímicos de análisis se basan en la interacción energía-materia bajo un esquema de perturbación energética → sustancia → respuesta.

Los métodos químicos de análisis se basan en la reacción química como elemento de cuantificación, se hace reaccionar el analito, AL, con un reactivo cuantificante, Q, por medio de reacciones de intercambio de partículas, L: $AL_n + Q \rightleftharpoons QL_n + A^*$, donde la partícula intercambiada puede ser L = H+, e-, ... , X, Y, etc.

* se omiten las cargas de los reactivos y productos para simplificar el estudio.

Bajo el concepto anterior de reacción química, puede definirse la reacción química como: “reacciones de intercambio de partículas entre pares donador/receptor conjugados”:

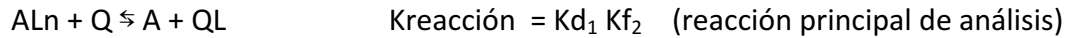
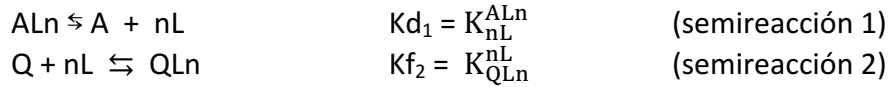
MODELO: PARES CONJUGADOS/PARTÍCULA INTERCAMBIADA:



| Reacción | donador | receptor | partícula |
|--------------------------------|-----------------|--------------|-----------|
| Acido-base (Bronsted-Lowry) | Acido: HnA | Base: An- | H+ |
| Redox | Reductor: Red-n | Oxidante: Ox | e- |
| Complejos Metálicos) | Complejo: MLn | Metal: M+n | L- |
| Complejos Metálicos) | Complejo: MLn | Ligante: L- | Mn+ |

El modelo de intercambio de partículas entre pares conjugados don/rec es inclusive generalizable a sistemas más complejos como los sistemas bioquímicos: complejos inmunes antígeno-anticuerpo, complejos enzima-sustrato, metalo-proteínas, complejo oxígeno-hemoglobina, magnesio-clorofila, DNA-proteína, hormona-receptor, etc.

El porcentaje cuantificado de analito por el reactivo cuantificante se conoce como cuantitatividad por ciento, q%, y depende de los valores relativos de las constantes de disociación y de formación de los pares conjugados:

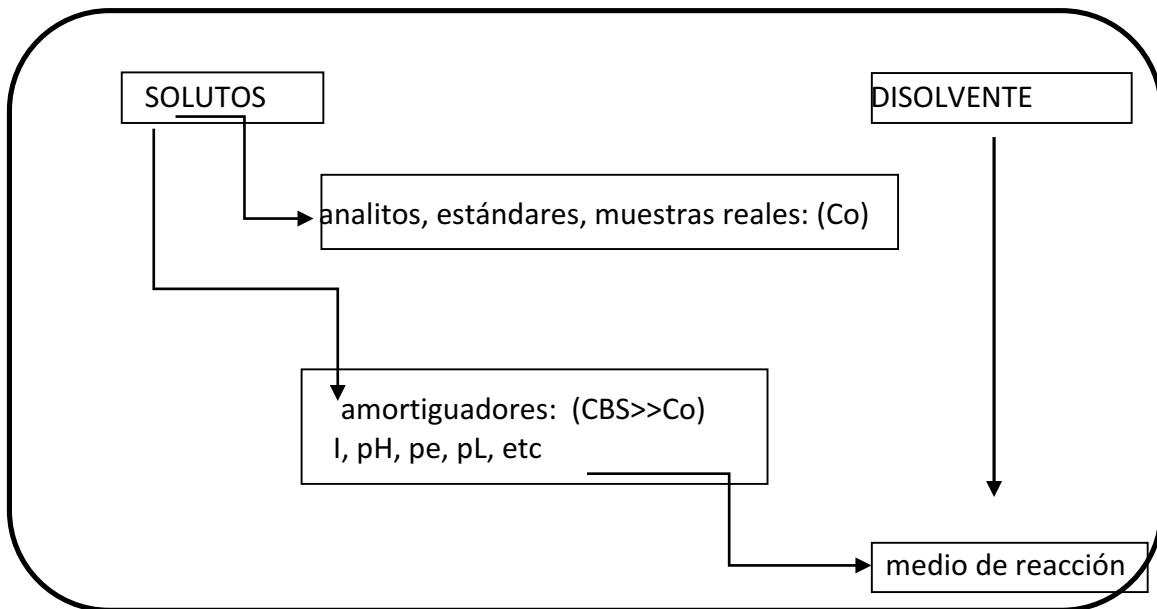


Los valores relativos de las constantes de las semireacciones determinan la magnitud de la K de la reacción principal y por tanto de la cuantitatividad:

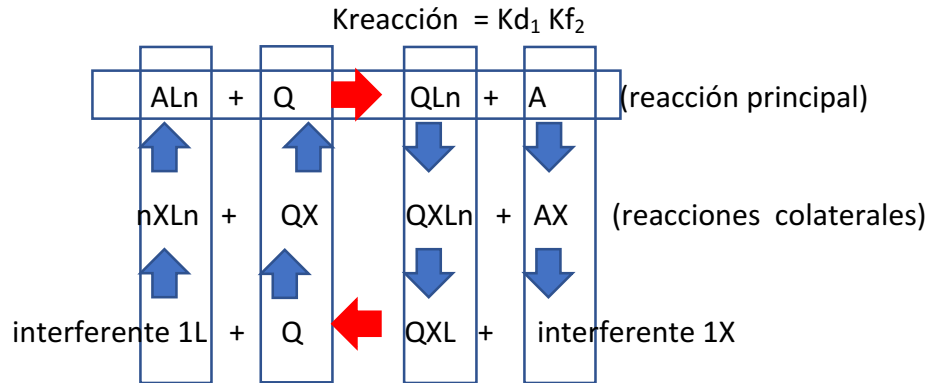
$$K_{\text{reac}} \uparrow, q\% \rightarrow 100; \quad K_{\text{reac}} \downarrow, q\% \rightarrow 0; \quad K_{\text{reac}} \rightarrow 1, q\% \rightarrow 50$$

Selectividad química.

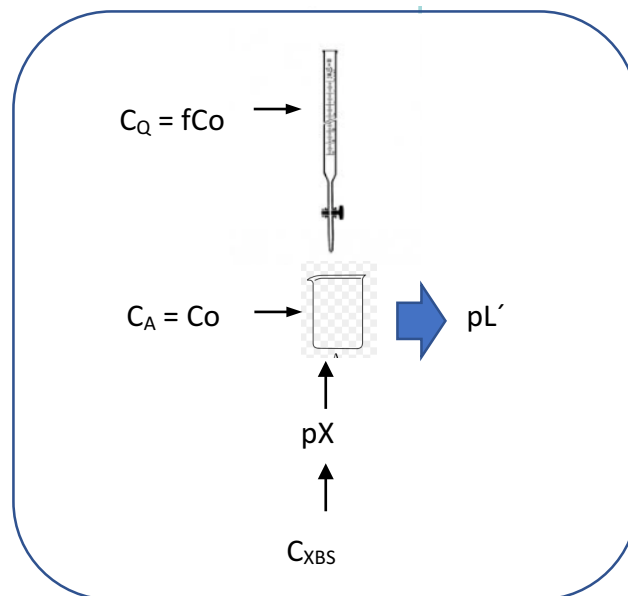
Ya desde finales del siglo XIX los análisis químicos se llevan a cabo con los reactivos disueltos o solubilizados en agua u otros disolventes. Los solutos que forman las disoluciones con fines analíticos están constituidos por las sustancias a analizar solas o en muestras que suelen contener sustancias que pueden reaccionar con el reactivo cuantificante, i.e. sustancias interferentes o parásitas. Son solutos también las sustancias puras para cuantificar. Para controlar la cuantitatividad de la reacción de análisis se adicionan solutos en alta concentración para amortiguar los niveles de reacción del medio: salinidad, acidez, redox, complejación, solubilidad, etc.



El medio amortiguado no solo asegura la mejor cuantitatividad de la reacción de análisis sino que puede diseñarse para inhibir la cuantitatividad de las reacciones del reactivo cuantificante con las sustancias interferentes asegurando también la selectividad química por medio de reacciones colaterales simultáneas amortiguantes:



La cuantitatividad de la reacción principal estará en función de las magnitudes relativas de las constantes de disociación de: los pares conjugados involucrados en la reacción principal; las reacciones colaterales; y si hubiere también de las reacciones interferentes. Se introduce X por medio de un par conjugado amortiguador del pX al medio de análisis para fijar la cuantitatividad de la reacción principal que puede monitorizarse por determinación del pL del medio de reacción a pX fijo. Operativamente:



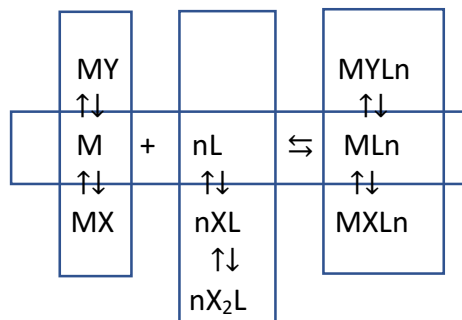
El pKd de disociación del analito $ALn \rightleftharpoons A + nL$ está condicionada al pX impuesto en el medio de reacción. Se define así una constante condicional de disociación en función de una concentración amortiguada en solución: pKd' .

Constante condicional generalizada

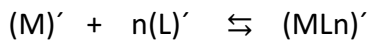
Muchos métodos de análisis químicos por su complejidad requieren más de un amortiguador diferente para controlar la reacción principal. Es posible generalizar, en cinco pasos, el estudio de la función $pL' = f(pX, pY, \dots, pN)$ para un grado de generalización, τ , dependiendo del número de partículas a amortiguar por medio de cinco pasos generales.

Se ejemplifica para caso hipotético y $\tau = 2$ ya que se imponen en solución el pX y el pY :

- 1) Identificar la reacción principal y las colaterales:



- 2) Definir equilibrio generalizado:



- 3) Definir especies generalizadas como la suma de concentraciones molares efectivas de los reactivos y productos de la reacción principal comprometidos colateralmente con las especies amortiguantes:

$$[M]' = [M] + [MX] + [MY]$$

$$[L]' = [L] + [XL] + [X_2L]$$

$$[MLn]' = [MLn] + [MXLn] + [MYLn]$$

- 4) Definir coeficientes de especiación, $\alpha_{i(X,Y)}$, como una relación polinomial de la i -ésima especie en función de pX y pY . Para ello se utilizan las constantes de formación acumulativas de las especies formadas colateralmente:

$$K_{MY}^Y ; K_{MX}^X ; K_{XL}^X ; K_{X_2L}^{2X} ; K_{MXLn}^X ; K_{MYLn}^Y$$

de las constantes de formación anteriores se explicita la concentración de las especies formadas y se sustituye en las expresiones $[i]'$:

$$[M]' = [M] + [MX] + [MY]$$

$$[M]' = [M] + [M]K_{MX}^X [X][M] + K_{MY}^Y [Y] = [M] \left[1 + K_{MX}^X [X] + K_{MY}^Y [Y] \right] = [M] \alpha_{M(X,Y)}$$

nota:

$$\alpha_{M(X,Y)} = \left[1 + K_{MX}^X [X] + K_{MY}^Y [Y] \right] = \left[1 + K_{MX}^X [X] + K_{MY}^Y [Y] \right] + 1 - 1 = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(Y)} - 1$$

$$[L]' = [L] + [XL] + [X_2L]$$

$$[L]' = [L] + [L] K_{XL}^X [X] + [L] K_{X_2L}^{X_2} [X]^2 = [L] \left[1 + K_{XL}^X [X] + K_{X_2L}^{X_2} [X]^2 \right] = [L] \alpha_{L(X)}$$

$$[ML_n]' = [ML_n] + [MXL_n] + [MYL_n]$$

$$[ML_n]' = [ML_n] + [ML_n] K_{MXL_n}^X [X] + [ML_n] K_{MYL_n}^Y [Y] = [ML_n] \left[1 + K_{MXL_n}^X [X] + K_{MYL_n}^Y [Y] \right] = [ML_n] \alpha_{ML_n(X,Y)}$$

- 5) Relacionar el nivel de reactividad de la reacción principal con el nivel de bi-amortiguamiento en solución: $pL' = f(pX, pY)$ por medio de los coeficientes $\alpha_{M(X,Y)}$, $\alpha_{L(X)}$ y $\alpha_{ML_n(X)}$:

sin amortiguamiento: $ML_n \rightleftharpoons M + nL \quad K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$

con amortiguamiento: $(ML_n)' \rightleftharpoons (M)' + n(L)' \quad K_d' = \frac{[M]'[L]'^n}{[ML_n]'}$

ya que: $[M]' = [M] \alpha_{M(X,Y)}$; $[L]' = [L] \alpha_{L(X)}$; $[ML_n]' = [ML_n] \alpha_{ML_n(X,Y)}$,

entonces:

$$K_d' = \frac{[M]'[L]'^n}{[ML_n]'} = \frac{([M] \alpha_{M(X,Y)}) ([L] \alpha_{L(X)})^n}{([ML_n] \alpha_{ML_n(X,Y)})} = \frac{[M][L]^n (\alpha_{M(X,Y)}) (\alpha_{L(X)})^n}{[ML_n] (\alpha_{ML_n(X,Y)})} = K_d \frac{(\alpha_{M(X,Y)}) (\alpha_{L(X)})^n}{(\alpha_{ML_n(X,Y)})}$$

de manera adimensional:

$$npL' = pKd' + \log \frac{[M]'}{[ML_n]'} = pKd + \log \frac{\alpha_{ML_n(X,Y)}}{(\alpha_{M(X,Y)}) (\alpha_{L(X)})^n} + \log \frac{[M]'}{[ML_n]'}$$

En condiciones estándar, $C_M = C_{ML_n} = 1 \text{ mol/L}$:

$$pL' = \frac{pKd'}{n} = \frac{pKd}{n} + \left(\frac{1}{n} \right) \log \frac{\alpha_{ML_n(X,Y)}}{(\alpha_{M(X,Y)}) (\alpha_{L(X)})^n}$$

$$pL' = \frac{(pK_{nL}^{MLn})'}{n} = \frac{pK_{nL}^{MLn}}{n} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{\alpha_{ML_n(X,Y)}}{(\alpha_{M(X,Y)})(\alpha_{L(X)}^n)}$$

En particular para los casos donador \rightleftharpoons receptor + partícula más comunes:

Reacciones ácido-base:

$$pH = \frac{(pKa)'}{n} = \frac{pKa}{n} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{\alpha_{H_nA(X)}}{(\alpha_{A(X)})} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{[A^{n-}]'}{[H_nA]'}$$

Reacciones complejo-metal:

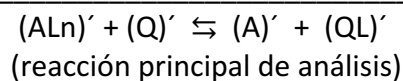
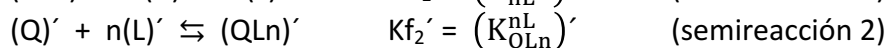
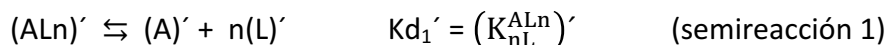
$$pL = \frac{(pKc)'}{n} = \frac{pKc}{n} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{\alpha_{ML_n(X)}}{(\alpha_{M(X)})(\alpha_{L(X)}^n)} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{[M^{z+}]'}{[ML_n^{z-n}]'}$$

Reacciones redox:

$$pe = \frac{(pKr)'}{n} = \frac{pKr}{n} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{\alpha_{Red(L)}}{(\alpha_{Ox(L)})} + \left(\frac{1}{n}\right) \log \frac{[Ox]'}{[Red^{-n}]'}$$

Constante de reacción condicional:

En una reacción de análisis en condiciones amortiguadas la cuantitatividad y selectividad de la reacción entre el analito AL y el reactivo cuantificante Q, dependerá de sus respectivos valores de constantes condicionales de disociación y formación:



$$K'_{\text{reacción}} = K'd_1 K'f_2$$

Por ejemplo en un medio de reacción a pX , pY , pZ impuestos $\tau = 3$, la reactividad puede predecirse con una escala de reactividad tri-condicional:

