



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA EL
ESTUDIO DE SISTEMAS QUÍMICOS EN EQUILIBRIO BAJO
CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO:
TEORÍA Y ALGORITMOS DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE
PREDOMINIO.**

TESIS QUE PRESENTA

ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

JUNIO DE 1995

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

SECRETARIA ACADEMICA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340

AGRADECIMIENTOS

Durante muchos años he visto la posibilidad de graduarme de un programa de doctorado de alta calidad como un logro muy lejano. Ahora que estoy a punto de conseguirlo, me parece casi imposible.

Antes que nada quiero agradecerle a Dios por la capacidad intelectual que me otorgó. Espero que este trabajo cumpla con la función que debe realizar en esta dimensión del espacio-tiempo.

Por otra parte, deseo agradecer a mi esposa Rebeca y a mis hijas Dania y Suemi por su paciencia durante todos estos años. No sólo quiero agradecerles su apoyo, sino también quiero dedicarles este trabajo de tesis.

Asimismo doy las gracias a mi familia más cercana (mi madre, mi padre y mi hermano) por estar siempre con nosotros.

Con todos mis amigos estoy siempre en deuda, por sus atenciones y preocupación constantes, pero en este caso deseo agradecer particularmente a Tere, Nacho y Jorge por su entusiasmo e impulso al ayudarme a divulgar mis ideas. Además, deseo agradecer al Dr. Ignacio González el haber aceptado dirigir este trabajo de tesis.

A los siete sinodales que conformaron el jurado de este trabajo de tesis les agradezco su dedicación en la revisión del trabajo preliminar. Gracias a ellos la calidad académica del mismo se ha visto enriquecida. También les pido disculpas por las omisiones que haya cometido para con sus observaciones durante la corrección del manuscrito, y declaro que cualquier error involuntario que en él se encuentre sea solamente adjudicado a mi persona.

Dicho jurado estuvo constituido por:

Dra. Melania Jiménez Reyes (ININ)	Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)
Dra. Laura Galicia Luis (UAM-I)	Dra. Gretchen Lapidus Lavine (UAM-I)
Dr. Mario Ávila Rodríguez (U. de Gto.)	Dr. Ricardo Navarro Mendoza (U. de Gto.)
Dr. Raúl Ortega Borges (CIDETEQ)	

Por último, quiero manifestar mi agradecimiento a la UAM-Iztapalapa, por permitir e impulsar la superación académica de su planta docente y por haberme rescatado académicamente; y al CONACyT, por el apoyo brindado a través del proyecto D0269-A9201.

*Alberto Rojas Hernández
UAM-Iztapalapa
Junio de 1995*

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	<i>i</i>
ÍNDICE	<i>v</i>
INTRODUCCIÓN	<i>xv</i>
DESARROLLO DEL TEMA	1
RESUMEN	1
ABSTRACT	1
CAPÍTULO 1	3
1. ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO 2	9
2. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS DEL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS	11
2.1. Consideraciones generales	11
2.2. Representaciones gráficas	12
2.3. Primeros desarrollos del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i>	12
2.3.1. Sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX.....	13
2.3.2. Generalización del método	15
PRIMERA PARTE. EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES QUE SE ENCUENTRAN EN UNA FASE LÍQUIDA, CONSIDERANDO ESPECIES MIXTAS Y POLINUCLEARES.	17
CAPÍTULO 3	21
3. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS DE ORDEN τ Y SUS CONSTANTES MULTICONDITIONALES. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.	23
3.1. Especies y equilibrios generalizados a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X).	23
3.1.1. Generalización trivial de especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de tres componentes (M-Y-X).	23
3.1.2. Especies generalizadas a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X) y equilibrios generalizados a segundo orden con sus constantes bicondicionales.	25
3.1.3. Representaciones gráficas de las especies de un sistema de cuatro componentes (M-L-Y-X) bajo condiciones de doble amortiguamiento (en pY' y pX).	27
3.2. Especies y equilibrios generalizados de orden τ para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).	27
3.2.1. Especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).....	27
3.2.2. Representaciones gráficas de las especies de un sistema de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-W-...-Y-X) bajo condiciones de amortiguamiento múltiple (en $pZ^{(\tau-1)}$, $pW^{(\tau-2)}$, ... pL' y pX)....	29
3.3. Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales construidos por medio del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i>	29
3.3.1. Ejemplo 1: Sistema Hg(II)-EDTA-NH ₃ -H ₂ O a pH y pNH ₃ ' impuestos.	29

3.3.1.1.	Definición de las especies generalizadas $Hg^{''}$, $Y^{''}$ y $HgY^{''}$, y sus coeficientes de complejación.....	30
3.3.1.2.	Diferentes DZP para el sistema $Hg(II)$ -EDTA- NH_3 - H_2O	31
3.3.2.	Ejemplo 2: Sistema $Eu(III)$ -Nta-Cit- H_2O a pH y $pCit'$ impuestos.....	34
3.3.2.1.	Definición de las especies generalizadas $Eu^{''}$, $Nta^{''}$ y $Eu(Nta)_i^{''}$; y sus coeficientes de complejación.....	35
3.3.2.2.	Diferentes DZP para el sistema $Eu(III)$ -Nta-Cit- H_2O	36
3.4.	Comentarios adicionales acerca de la generalización del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i> a sistemas de varios componentes.....	41
CAPÍTULO 4	43
4. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA SISTEMAS CON ESPECIES POLINUCLEARES.	45
4.1.	Definición de especies polinucleares generalizadas y equilibrios generalizados de polinucleación.....	46
4.1.1.	Sistemas de un componente (M) que presentan fenómenos de polinucleación.....	46
4.1.1.1.	Tratamiento tipo Charlot para el estudio de los fenómenos de polinucleación.....	47
4.1.1.2.	Tratamiento por equilibrios de polinucleación directa.....	48
4.1.1.3.	Tratamiento de la polinucleación usando C_{Mtotal}	50
4.1.1.4.	Comparación de los tres tratamientos y ecuaciones de transformación entre las tres diferentes escalas.....	52
4.1.2.	Sistemas de dos componentes (M-X) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en pX	55
4.1.3.	Sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-X-...-Z) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en los $(\tau+1)$ parámetros: pL^τ , $pX^{(\tau-1)}$, ..., pZ	57
4.2.	Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales construidos por medio del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i> que involucran especies polinucleares.....	58
4.2.1.	Ejemplo 1: Sistema $Be(II)$ - H_2O a pH impuesto.....	59
4.2.1.1.	Definición de las especies generalizadas $Be_i^{''}(II)$ y sus coeficientes de complejación.....	59
4.2.1.2.	Representaciones gráficas del sistema $Be(II)$ - H_2O	60
4.2.2.	Ejemplo 2: Sistema $Be(II)$ -Pdta- H_2O a $pPdta'$ y pH impuestos.....	62
4.2.2.1.	Definición de las especies generalizadas $Be_i^{''}(II)$ y sus coeficientes de complejación.....	62
4.2.2.2.	Representaciones gráficas.....	64
4.3.	Algunas observaciones adicionales.....	66
SEGUNDA PARTE. EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS CONSIDERANDO VARIAS FASES PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES, INCLUYENDO ESPECIES MIXTAS Y POLINUCLEARES.	69

CAPÍTULO 5	73
5. EQUILIBRIO DE FASES CONDENSADAS CON UNA SOLUCIÓN MULTICOMPONENTE UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS.	75
5.1. Consideración de complejos mixtos.	75
5.1.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.	75
5.1.2. Sistemas del tipo M-HZ-H, en donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	76
5.1.2.1. Sistemas a pH amortiguado.	77
5.1.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H en donde HZ es un solvente anfiprótico.	79
5.1.3.1. Sistemas amortiguados en pH, a T, P e I constantes.	80
5.1.3.2. Sistemas amortiguados en L' y H, a T, P e I constantes.	81
5.1.3.3. Representaciones gráficas de M'', parametrizadas por pL' y pH.	82
5.1.4. Sistemas de ($\tau+2$) componentes, del tipo M-L-...-X-HZ-H, con amortiguamiento en ($\tau+1$) de esos componentes L ^{τ} , ..., X', H, a T, P e I constantes.	86
5.2. Ejemplos de aplicación considerando complejos mixtos.	87
5.2.1. Sistema Zn(II)-H ₂ O.	88
5.2.1.1. Definición de las especies generalizadas Zn' y Zn(s)' y el equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca.	88
5.2.1.2. Representaciones gráficas.	88
5.2.2. Sistema Zn(II)-H ₂ Ox-H ₂ O.	89
5.2.2.1. Definición de las especies generalizadas Zn'' y Zn(s)''.	90
5.2.2.2. Representaciones gráficas en el plano pOx'/pH.	90
5.2.2.3. Representación gráfica en el espacio pZn''/pOx'/pH.	91
5.2.3. Sistema Ca(II)-H ₂ Ox-H ₂ SO ₄ -H ₂ O.	94
5.2.3.1. Definición de las especies generalizadas Ca''' y Ca(s)'''.	94
5.2.3.2. Representaciones gráficas.	95
5.2.4. Comentarios adicionales.	99
5.3. Consideración de especies polinucleares.	100
5.3.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.	100
5.3.2. Sistemas del tipo M-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	102
5.3.2.1. Coexistencia de la solución con una fase condensada a T, P e I constantes.	102
5.3.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	105
5.3.3.1. Coexistencia de la solución con fases condensadas a T, P e I constantes.	105

5.3.4.	Sistemas de ($\tau+3$) componentes del tipo M-L-...-X-HZ-H con amortiguamiento en L^T, \dots, X', H ; donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	109
5.4.	Ejemplos para el caso de especies polinucleares.	111
5.4.1.	Sistema Be(II)-H ₂ O.	111
5.4.2.	Sistema Be(II)-Pdta-H ₂ O.	113
5.4.3.	Sistema Ca(II)-H ₃ PO ₄ -H ₂ O.	115
5.4.4.	Sistema Mg(II)-H ₃ PO ₄ -NH ₃ -H ₂ O.	120
5.5.	Algunos comentarios y observaciones.	126
CAPÍTULO 6		129
6.	EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.	131
6.1.	Reparto simple para sistemas del tipo L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ.	131
6.1.1.	Coeficiente de reparto condicional de L'	131
6.1.2.	DZP de L' en el espacio $p\gamma/pH$	132
6.2.	Reparto simple para sistemas del tipo M-L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ, y L representa un extractante.	133
6.2.1.	Coeficiente de reparto bicondicional de M'' . Redefinición de las condiciones de doble amortiguamiento en sistemas que presentan reparto entre fases.	133
6.2.2.	DZP de las especies M'' en las fases 1 y 2 en el espacio pL'/pH y DZP de la especie generalizada global $*M''$ en el espacio $p\gamma/p*L'/pH$	137
6.2.2.1.	DZP de M'' y en los espacios pL'/pH y $p\gamma/pH$ a $p*L'$ constante.	137
6.2.2.2.	DZP de $*M''$ en el espacio $p\gamma/pH$ a $p*L'$ constante	139
6.3.	Reparto simple para sistemas del tipo M-L-Y-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ. L es un extractante y Y es un enmascarante o amortiguador.	140
6.4.	Ejemplos	140
6.4.1.	Ejemplo 1: Sistema Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	140
6.4.1.1.	Especies generalizadas a primer orden y equilibrio generalizado de reparto para OX'	141
6.4.1.2.	Representaciones gráficas.	142
6.4.2.	Ejemplo 2: Sistema Ag(I)-Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	145
6.4.2.1.	Especies generalizadas a segundo orden y equilibrio generalizado de reparto para Ag''	145
6.4.2.2.	DZP para el sistema Ag(I)-HOX-H ₂ O-CHCl ₃	148
6.4.2.3.	Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de $*Ag''$ y de sus posibles aplicaciones.	154
6.4.3.	Ejemplo 3: Sistema Cd(II)-Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	156
6.4.3.1.	Especies generalizadas a segundo orden y equilibrio generalizado de reparto para Cd''	156
6.4.3.2.	DZP para el sistema Cd(II)-HOX-H ₂ O-CHCl ₃	158

6.4.3.3.	Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de $*Cd^{II}$ y de sus posibles aplicaciones.	161
6.5.	Comentarios adicionales.	162
CAPÍTULO 7	165
7. EQUILIBRIOS REDOX UTILIZANDO EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS.	167
7.1.	Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo $M-e^{-}-L-...-Y-HZ-H$, en el solvente anfiprótico HZ bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^{\tau}/.../Y^{\tau}/H$	168
7.1.1.	Sistemas que sólo presentan especies mononucleares de M.	169
7.1.1.1.	Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$	169
7.1.1.2.	Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$	169
7.1.1.3.	Representaciones gráficas.	170
7.1.2.	Sistemas que presentan especies polinucleares de M.	171
7.1.2.1.	Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$	171
7.1.2.2.	Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$	171
7.1.2.3.	Definición aproximada de las especies generalizadas totalizadas por cada estado de oxidación, de los equilibrios generalizados totalizados redox y representaciones gráficas para estos sistemas.	172
7.2.	Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo $M-e^{-}-L-...-Y-HZ-H$, en el solvente anfiprótico HZ bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^{\tau}/.../Y^{\tau}/H$, y con la posible aparición de fases condensadas.	174
7.2.1.	Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$	175
7.2.1.1.	Definición trivial de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$	175
7.2.1.2.	Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$ cuando M presenta diferentes estados de oxidación.	176
7.2.2.	Definición de equilibrios generalizados globalizados redox de orden $(\tau+1)$ y de sus potenciales $(\tau+1)$ -condicionales.	176
7.2.3.	Representaciones gráficas.	180
7.3.	Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo $M-e^{-}-L-...-Y-HZ-H-Org$. HZ es un solvente anfiprótico bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^{\tau}/.../Y^{\tau}/H$ y Org es un solvente poco disociante. M se reparte entre ambos disolventes y, eventualmente, también L^{τ}	180
7.4.	Ejemplos.	181
7.4.1.	Ejemplo 1: Sistema $Am-e^{-}-H_2SO_4-H_2O$	181
7.4.1.1.	Definición de especies generalizadas $*Am^{J}$ para este sistema.	182
7.4.1.2.	Representaciones gráficas para $*Am^{III}$	184
7.4.1.3.	DEP para $*Am^{IV}$, $*Am^{V}$ y $*Am^{VI}$	187

7.4.1.4.	DTP para $*Am^{IV}$ en el sistema a $-\log C*Am^{IV} = 6.0$ y $pSO_4 = 0.523$	189
7.4.1.5.	Posibles aplicaciones novedosas del DTP para $*Am^{IV}$ en el sistema a $-\log C*Am^{IV} = 6.0$ y $pSO_4 = 0.523$	191
7.4.2.	Ejemplo 2: Sistema $Eu-e^- - H_3Nta - H_3Cit - H_2O$	193
7.4.2.1.	Definición de especies generalizadas $*Eu^{IV}(J)$ para este sistema.....	193
7.4.2.2.	Representaciones gráficas para $*Eu^{IV}(II)$	196
7.4.2.3.	Representaciones gráficas para $*Eu^{IV}(III)$	197
7.4.2.4.	DTP para las especies del europeo.....	200
7.5.	Comentarios adicionales.....	201
APÉNDICES		203
APÉNDICE 1		207
A1. EL MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN		209
A1.1.	Diagramas de distribución y predominio de especies en un sistema polidonador de la partícula L.....	209
A1.2.	Universo de equilibrios utilizado por Charlot para sistemas del tipo $ML_n/.../ML/M/L$ y herramientas utilizadas.....	210
A1.2.1.	Equilibrios de dismutación y estabilidad intrínseca de anfoteros.....	212
A1.2.1.1.	Sistemas bidonadores de partícula ($ML_2/ML/M/L$).....	212
A1.2.1.2.	Sistemas tridonadores de partícula ($ML_3/ML_2/ML/M/L$).....	214
A1.2.1.3.	Sistemas polidonadores de partícula ($ML_n/.../ML/M/L$).....	216
A1.2.2.	Escala de predicción de reacciones de Charlot.....	217
A1.2.2.1.	Convenio de escala de predicción de reacciones.....	217
A1.2.3.	Criterios de estabilidad o fuerza para sistemas del tipo $ML_n/.../ML/M/L$	229
A1.2.4.	Reacciones químicas y el concepto de cuantitatividad.....	230
APÉNDICE 2		233
A2. CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS MONONUCLEARES DE TRES COMPONENTES (M-L-X)		235
A2.1.	Ejemplos de construcción de diagramas de zonas de predominio utilizando coeficientes de complejación.....	235
A2.1.1.	Ejemplo 1: Sistema $Mn(II)$ -oxalatos- H_2O a pH impuesto.....	235
A2.1.1.1.	Definición de las especies generalizadas Mn' y Ox' y sus coeficientes de complejación.....	235
A2.1.1.2.	Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.....	237
A2.1.1.3.	Construcción del DZP en el espacio pOx'/pH utilizando el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot.....	238
A2.1.2.	Ejemplo 2: Sistema $Zn(II)$ -amoníaco- H_2O a pH impuesto.....	247
A2.1.2.1.	Definición de las especies generalizadas Zn' y NH_3' y sus coeficientes de complejación.....	247
A2.1.2.2.	Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.....	248
A2.1.2.3.	Construcción del DZP en el espacio pNH_3'/pH utilizando un método de selección de trayectorias.....	249

A2.1.2.4. Algunas observaciones adicionales sobre el método de selección de trayectorias para la construcción del DZP de las especies de Zn(II) en el espacio $p\text{NH}_3'/\text{pH}$.	255
A2.2. Discusión general de los métodos de construcción de los DZP utilizados en el presente trabajo para sistemas ternarios.	258
A2.2.1. El orden esperado estadísticamente para las constantes de los equilibrios de formación sucesivos no se cumple pero los anfolitos generalizados tienen definiciones triviales.	259
A2.2.2. Los anfolitos generalizados presentan definiciones no triviales por la presencia de especies mixtas o ternarias.	260
A2.2.3. Algoritmo de aplicación del método de selección de trayectorias para la construcción de DZP en sistemas ternarios.	261
A2.2.4. La selección de los datos utilizados para construir los DZP debe ser muy cuidadosa.	265
A2.3. Definición aproximada de especies y equilibrios generalizados utilizando especies predominantes y equilibrios representativos.	267
A2.3.1. Definición aproximada de especies generalizadas por medio del conjunto de las especies predominantes.	267
A2.3.2. Definición aproximada de equilibrios generalizados por medio del conjunto de equilibrios representativos.	269
A2.3.3. Algunos comentarios adicionales.	273
A2.4. Significado físico de los coeficientes de complejación y diferentes representaciones matemáticas equivalentes de los mismos y de las constantes condicionales.	274
A2.4.1. Significado físico de los coeficientes de complejación y de las especies generalizadas.	274
A2.4.2. Diferentes representaciones matemáticas para los coeficientes de complejación y las constantes condicionales.	276
APÉNDICE 3	279
A3. SATURACIÓN DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE A PARTIR DE FASES GASEOSAS.	281
A3.1. Estudio gráfico del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O en equilibrio, considerando las especies de la solución, las fases condensadas y la fase gaseosa.	281
A3.1.1. Especies y equilibrios generalizados del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O. (Sin considerar la presencia de CO ₂ gaseoso.)	281
A3.1.2. Representaciones gráficas.	283
A3.1.3. Representaciones gráficas del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O considerando la presencia de CO ₂ gaseoso.	285
A3.1.4. Ley de Henry generalizada.	285
A3.1.5. Comentarios y observaciones.	287
APÉNDICE 4	289
A4. GENERALIDADES DE EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES.	291
A4.1. Equilibrios fundamentales de reparto entre fases.	291
A4.1.1. Reparto simple o ley de distribución de Nernst.	291
A4.1.2. Intercambio simple.	292
A4.1.3. Reparto tipo donador/receptor/partícula.	293
A4.1.4. Reparto tipo polinucleación o polimerización.	293
A4.2. Reparto simple en una etapa.	294

A4.2.1. Sistemas de un componente.....	294
A4.2.2. Diagrama de zonas de predominio.....	296
APÉNDICE 5.....	297
A5. GENERALIDADES SOBRE LOS EQUILIBRIOS ELECTROQUÍMICOS O	
 REDOX.....	299
A5.1. Ley de Nernst.....	299
A5.1.1. Estados de oxidación.....	300
A5.1.2. Convenios de potenciales de electrodo.....	301
A5.1.2.1. Signos de los potenciales de electrodo y definición	
de ΔG para los procesos fisicoquímicos asociados a	
las celdas electroquímicas en el Convenio Europeo.	302
A5.1.2.2. Ley de Hess para equilibrios electroquímicos.....	303
A5.2. El método de Charlot para equilibrios redox.....	305
CONCLUSIONES.....	307
CONCLUSIONES GENERALES.....	309
Especies y equilibrios generalizados y sus parámetros multicondicionales	
asociados.....	309
Representaciones gráficas.....	311
Principales aportaciones.....	313
Temas de investigación que se desprenden de este trabajo.....	314
BIBLIOGRAFÍA.....	317

INTRODUCCIÓN

Durante cerca de 12 años he estudiado el comportamiento fisicoquímico de sistemas que involucran soluciones líquidas; con la finalidad de investigar algunos sistemas en particular con diferentes aplicaciones potenciales, y también con el objeto de enseñar esta disciplina en los niveles académicos de las licenciaturas del área de la Química y de sus posgrados correspondientes.

La química de los sistemas multicomponentes y multirreaccionantes no es simple y los métodos que se utilizan para su estudio pueden perder énfasis en la interpretación del comportamiento fisicoquímico del sistema, por los laboriosos cálculos algebraicos y los métodos matemáticos que en la actualidad se aplican para su enseñanza y comprensión.

Este trabajo de tesis es la presentación de algunos de los avances y logros del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para el estudio termodinámico de sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos bajo condiciones de amortiguamiento químico múltiple. Este método pretende mantener el énfasis en la interpretación del comportamiento fisicoquímico de estos sistemas, sin descuidar la complejidad matemática requerida para su estudio.

La obra está escrita en tres partes que son:

- Antecedentes, que abarca los capítulos 1 y 2 y que trata de justificar el desarrollo del trabajo.
- Primera Parte, que abarca los capítulos 3 y 4 y que desarrolla el método para sistemas que se presentan en una sola fase (generalmente líquida).
- Segunda Parte, que abarca los capítulos 5 a 7 y que desarrolla el método para sistemas que presentan varias fases.

También se incluyen cinco apéndices; un apartado de Conclusiones, en donde se trata de resumir las principales aportaciones del trabajo y de presentar las líneas de investigación que se desprenden de él; y una lista de 88 referencias consultadas.

A continuación se describen brevemente los contenidos fundamentales de la obra.

El capítulo 1 presenta una breve revisión acerca de los diferentes métodos para el estudio termodinámico de sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos y enmarca el contexto en el que aparece el presente trabajo de tesis.

El capítulo 2 informa acerca de los primeros desarrollos del Método de Especies y Equilibrios Generalizados, en cuanto a la construcción de *diagramas de zonas de predominio (DZP)* para sistemas de tres componentes (del tipo M-L-X). Se recomienda ampliamente la lectura de los apéndices 1 y 2 (en seguida de la lectura de este capítulo 2) a los lectores que no tienen información previa sobre el método de Charlot (para el estudio de la química de soluciones que involucran sistemas binarios, del tipo M-L) o que no conocen este tipo de representaciones gráficas.

El capítulo 3 desarrolla el estudio para el equilibrio químico existente en una solución líquida (generalmente acuosa) que presenta especies mononucleares mixtas o ternarias, considerando sistemas de cuatro o más componentes.

El capítulo 4 desarrolla el estudio para el equilibrio químico existente en una solución líquida (generalmente acuosa) que presenta especies polinucleares.

El capítulo 5 desarrolla el estudio para el equilibrio químico existente entre una solución líquida (generalmente acuosa) y una o varias fases condensadas.

El capítulo 6 desarrolla el estudio para el equilibrio químico existente entre una solución líquida (generalmente acuosa) y otro solvente inmiscible con ella.

El capítulo 7 desarrolla el estudio para los equilibrios redox.

El apéndice 1 es un recordatorio de los aspectos más relevantes del método de Charlot, sobre todo en lo referente a la relación entre constantes de equilibrio de dismutación y estabilidad intrínseca de anfóteros, y el convenio y aplicación de la escala de predicción de reacciones. Se recomienda su lectura para aquéllos que no conocen el método de Charlot.

El apéndice 2 desarrolla paso a paso la construcción de los DZP presentados en el capítulo 2 y aporta información acerca de características particulares del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

El apéndice 3 muestra que es posible extender el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para considerar fases gaseosas en equilibrio con las soluciones, para un caso particular.

El apéndice 4 da algunos elementos de nomenclatura acerca de los procesos de reparto entre fases y presenta las ecuaciones básicas del equilibrio de reparto simple (o ley de distribución de Nernst), para sistemas de un solo componente.

El apéndice 5 revisa los conceptos básicos de los equilibrios redox y los puntos más importantes del Convenio Europeo para los potenciales de electrodo.

Espero que este trabajo represente una pequeña aportación al conocimiento fundamental y a las aplicaciones prácticas de la química de las soluciones.

Alberto Rojas Hernández
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
"Casa Abierta al Tiempo"
Junio de 1995

DESARROLLO DEL TEMA

RESUMEN

En este trabajo de tesis se describen los conceptos teóricos primordiales y algunos algoritmos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, para el estudio de la química de soluciones.

Se hace un énfasis especial en el algoritmo que permite construir representaciones gráficas de sistemas que contienen especies químicas, con estructuras tan complicadas como complejos mixtos o ternarios y especies polinucleares, que pueden estar disueltas o como fases puras en equilibrio con la solución. Se estudia también la construcción de este tipo de representaciones gráficas para sistemas que presentan equilibrios de reparto entre fases y fenómenos de transferencia de electrones.

Las representaciones así construidas pueden ser descritas exclusivamente con el uso de parámetros químicos de la solución. En diferentes partes del texto se comentan algunas de sus aplicaciones en diversas áreas relacionadas con especiación química en soluciones acuosas; tales como bioquímica, ciencias de la contaminación, geoquímica, hidrometalurgia y química inorgánica.

ABSTRACT

This PhD Thesis deals with the notions and algorithms of the *Generalized Species and Equilibria Method* for the study of Solution Equilibria.

The work presents several algorithms to construct graphic representations of systems containing species with chemical structures so complicated as mixed or ternary and polynuclear complexes that can be solved or as a pure phase in equilibrium with solution. Also it is studied the construction of this kind of graphic representations for systems with phase distribution and redox phenomena.

The method describes the only use of chemical parameters of the solution to construct these representations. The thesis discusses the possibility of application of the method in several areas concerning chemical speciation in solution (e.g., Biochemistry, Pollution Sciences, Geochemistry, Hydrometallurgy and Inorganic Chemistry).

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES.

El estudio de procesos que involucran especies en solución (por ejemplo, en análisis químico, especiación química, geoquímica, bioquímica e hidrometalurgia) requiere de un conocimiento preciso de la estabilidad de las diferentes especies químicas existentes en cada una de las fases presentes en el sistema a considerar, así como la coexistencia de estas diferentes fases. El estudio del equilibrio termodinámico de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes (a pesar de sus limitaciones) sigue siendo en la actualidad un modelo útil para determinar la estabilidad y el comportamiento químico general de las diferentes especies presentes en el mismo. La ley de acción de masas provee las bases necesarias para calcular la composición de equilibrio de un sistema dado (Perrin, 1967).

Cuando el número de las especies y/o de las reacciones químicas es grande, casi siempre es necesario utilizar métodos iterativos para determinar la composición de equilibrio termodinámico del sistema. Esto se debe a que la resolución de los sistemas de ecuaciones no lineales -de balance de materia y carga eléctrica, y leyes de acción de masas- no siempre puede ser obtenida analíticamente. Perrin (1965) e Ingri (1967) propusieron un programa computacional para calcular la composición de equilibrio de un sistema con un número limitado de componentes en solución acuosa; basándose en este programa, otros muchos han sido propuestos, los cuales utilizan diferentes algoritmos para resolver las ecuaciones simultáneas no lineales involucradas en estos sistemas (Perrin, 1965; Ingri, 1967; Zelegnik, 1968; Crear, 1968; Ting-Po, 1972; Dunsmore, 1974; Sabatini, 1974; Wolery, 1975; Legget, 1975; Leung, 1988).

Por otra parte, se han mejorado los algoritmos para la minimización de la energía libre del sistema (Karpov, 1972; Eriksson, 1979; Gautam, 1979; Smith, 1987). Se ha demostrado que los algoritmos utilizados para el cálculo computacional del equilibrio termodinámico de un sistema son prácticamente equivalentes (Smith, 1980). Asimismo, previamente se han discutido algunos otros métodos para determinar el equilibrio químico en sistemas multicomponentes, con el auxilio de las computadoras (Van Zeggren, 1970; Legget, 1977; Nancollas, 1979). El estudio del equilibrio químico de un sistema multicomponente involucra una cantidad de cálculos de tal magnitud que el problema químico a resolver es frecuentemente olvidado, centrando toda la atención en el problema matemático.

Con el fin de establecer de manera rápida las condiciones de equilibrio del sistema, así como de predecir las reacciones que ocurren en él, se ha propuesto la aplicación de métodos gráficos que incluyen diagramas de distribución y logarítmicos, así como diagramas de zonas de predominio (Sillén, 1959; Ringbom, 1959); entre ellos, es

necesario mencionar el método de Kotrlý (1985), así como el programa SOLGASWATER (Eriksson, 1979).

Además, los diagramas de Pourbaix (1966) son diagramas de zonas de predominio, ampliamente utilizados para describir y discutir procesos hidrometalúrgicos y de corrosión en sistemas redox. Se han descrito también varios algoritmos y programas de computadora capaces de generar diagramas de Pourbaix (Linkson, 1979a y 1979b; Brook, 1971; Froning, 1976; Barry, 1980; Silverman, 1985; Angus, 1985). También se ha descrito el concepto de diagrama de estabilidad, a partir de los diagramas de Pourbaix, para predecir reacciones en hidrometalurgia y geoquímica (Garrels, 1965; Osseo-Asare, 1979; Pourbaix, 1982).

Sin embargo, muchas de las reacciones que ocurren en procesos como los mencionados anteriormente no involucran un cambio en el estado de oxidación de los elementos involucrados, ni tampoco se llevan a cabo bajo la imposición de un potencial eléctrico, como lo supondrían los diagramas de Pourbaix. Esto implica una limitación de estos diagramas para describir, de manera más directa, algunos sistemas de interés. Por ejemplo, es poco real describir un diagrama $-\log[\text{Pt}] = f(\text{pH})$ a un potencial impuesto de electrodo si se desea analizar sólo la solubilidad o los procesos de extracción líquido-líquido de las especies del Pt(IV) en un medio acuoso que contiene amoníaco y iones cloruro (Osseo-Asare, 1989).

Por lo anterior, es importante establecer diagramas de zonas de predominio que dependen de las especies químicas susceptibles de reaccionar en el sistema, prescindiendo de involucrar el potencial de electrodo -si así lo requiere el estudio. De este modo se puede describir, en forma más directa, el sistema de interés.

A pesar de los desarrollos y logros arriba descritos en el conocimiento de la termodinámica de las soluciones y de su descripción cuantitativa, y del desarrollo de gran cantidad de métodos gráficos para acercar los cálculos realizados al conocimiento intuitivo de la química básica y general; la descripción física del sistema sigue siendo bastante empírica o "matematizada".

Esto se debe a que la mayoría de los textos utilizados en el nivel licenciatura de química dejan la impresión de que los sistemas químicos siempre pueden describirse a través de una sola reacción o proceso fisicoquímico, en tanto que los desarrollos generales abordan el problema en toda su complejidad (muchas veces incluso cuando existen restricciones sobre el sistema, tales como amortiguamientos químicos y número de fases coexistentes).

Una posible solución a esta discontinuidad aparente en el tratamiento de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes es el estudio de los mismos bajo diferentes restricciones químicas que, forzosamente, debe simplificar su comportamiento e interpretación. Además, estos sistemas se utilizan profusamente en el laboratorio y en la

industria como una forma de control de las condiciones de equilibrio de los procesos; lo que hace que la aplicación de este estudio no sea despreciable o demasiado académica.

De los muchos métodos que podrían aplicarse con esta idea, el de Charlot (1967) (para sistemas de dos componentes) resulta de interés particular. Esto se debe a que dicho método presenta la forma en que sistemas con varios equilibrios químicos simultáneos pueden estudiarse mediante simplificaciones tales que su descripción puede darse por uno sólo de ellos. También es posible incorporar al método de Charlot casos más complicados, en donde la descripción termodinámica de los sistemas debe hacerse con dos o más equilibrios, pero en donde el número utilizado es menor al del conjunto de equilibrios independientes (Pérez Arévalo, 1988 y 1995).

Por otra parte, Ringbom (1963) ha mostrado que es posible estudiar sistemas de más de dos componentes mediante la generalización de leyes de acción de masas que incorporan la presencia de componentes amortiguados (como restricciones químicas al sistema), manteniendo por lo tanto ecuaciones análogas a la de sistemas de dos componentes.

En este trabajo se describe el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, como una propuesta para el estudio de sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos que presentan restricciones químicas, tales como amortiguamientos de especies químicas, aparición de fases condensadas y gaseosas y reparto entre disolventes. Cabe señalar que es una combinación y generalización del método de Charlot y del concepto de constante condicional de Ringbom.

Durante el desarrollo del mismo se pretende demostrar que, más que un ejercicio de nomenclatura y reescritura de ecuaciones, constituye un esfuerzo de sistematización a través del desarrollo de nuevos conceptos para viejas ideas. También intenta relacionar métodos gráficos y explicaciones que parecen totalmente particulares, para mostrar las conexiones existentes entre diversos algoritmos que se encuentran en la literatura; todo esto con el fin de aportar mejores interpretaciones para el comportamiento termodinámico de los sistemas químicos.

Así, se describe una serie de representaciones gráficas que relacionan las diferentes especies químicas de un sistema, con estructuras tan complicadas como complejos mixtos o ternarios y especies polinucleares, que pueden estar disueltas o como fases puras en equilibrio con la solución, en varias fases líquidas o que inclusive pueden intercambiar electrones. Los diagramas así construidos pueden ser descritos exclusivamente con el uso de parámetros químicos de la solución. En el presente trabajo también se discuten algunas de las aplicaciones potenciales de las representaciones gráficas del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Esto coincide totalmente con la idea de que una imagen vale más que mil palabras (o cálculos) para avanzar en la comprensión del comportamiento fisicoquímico de los sistemas.

CAPÍTULO 2

TABLA DE CONTENIDO

2. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS DEL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS	11
2.1. Consideraciones generales	11
2.2. Representaciones gráficas	12
2.3. Primeros desarrollos del Método de Especies y Equilibrios Generalizados	12
2.3.1. Sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX.....	13
2.3.2. Generalización del método	15

2. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS DEL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS.

2.1. Consideraciones generales.

La teoría relativa a la construcción de los métodos gráficos que se muestran en este trabajo proviene de una combinación de los métodos de Charlot (1967) y de Ringbom (1963) para el estudio de las soluciones. Cabe señalar que esta combinación no sólo permite construir representaciones gráficas, sino también modelar las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema (por minimización de energía libre o por ecuaciones simultáneas a partir de constantes de equilibrio).

Para el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* se toman: del método de Charlot, además de los algoritmos de construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP), las escalas de predicción de reacciones y el universo de equilibrios (a saber, equilibrios de disociación –o formación– y de dismutación –o desproporcionación); del método de Ringbom se toma la definición principal de las especies y los equilibrios generalizados, y la de los coeficientes de complejación y de las constantes condicionales.

Para poder usar ambos conjuntos de herramientas, se extiende la definición de especies generalizadas a más de tres especies del sistema, en forma simultánea, considerando varios equilibrios generalizados a la vez. (Ringbom sólo utiliza tres especies generalizadas y un equilibrio generalizado.) De esta forma, los coeficientes de complejación y las constantes de equilibrio multicondicionales utilizadas, en este nuevo esquema, sólo dependen de componentes amortiguados que no aparecen explícitamente en los equilibrios generalizados utilizados. Esto es lo que permite seguir manejando los algoritmos de minimización de energía libre existentes (bajo las restricciones químicas que definen los amortiguamientos) para modelar el equilibrio termodinámico del sistema, al sustituir las constantes de equilibrio termodinámicas por las constantes multicondicionales de los equilibrios generalizados.

Es necesario recordar que una constante de equilibrio termodinámica puede expresarse en función de las actividades de las especies que participan en un equilibrio químico dado; estas constantes dependen entonces de la presión (P) y de la temperatura (T) a la que se encuentra el sistema y del estado de referencia elegido para cada sustancia. Sin embargo, también es posible expresar las constantes de equilibrio en función de las concentraciones molares de las especies; en este caso debe imponerse en el sistema el valor de la fuerza iónica (I), ya que estas constantes involucran los coeficientes de actividad de las especies (los cuales generalmente dependen del entorno o ambiente iónico, cuyas interacciones electrostáticas comúnmente se contabilizan en la *fuerza iónica I*). Para la construcción de

diagramas de zonas de predominio es muy conveniente trabajar con constantes de equilibrio expresadas en términos de concentraciones, para que las zonas de predominio que marca el diagrama puedan interpretarse como zonas de predominio de concentración.

Dada la amplitud y poca difusión del método de Charlot en América, en el apéndice 1 se presentan algunos de los aspectos más relevantes del mismo.

2.2. Representaciones gráficas.

En este trabajo se discute la construcción de representaciones gráficas de sistemas en los que ocurren diferentes procesos, mediante un algoritmo de representaciones gráficas sucesivas en sistemas bajo condiciones de amortiguamiento químico múltiple.

Aunque existen diferentes métodos para construir representaciones gráficas de sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos (entre los que se pueden citar el de Kotrlý (1985) y el de Eriksson (1979) para los diagramas que no involucran diferentes estados de oxidación; y muchos otros –ver introducción– para los diagramas tipo Pourbaix), en este trabajo se discuten ampliamente los algoritmos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para alcanzar esta finalidad. Esto constituye la parte central de esta tesis.

2.3. Primeros desarrollos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

En diversas aplicaciones y métodos químicos y en diferentes sistemas que se desarrollan en la naturaleza, es frecuente la presencia o el uso de amortiguadores (químicos) para tener condiciones de control óptimas en el desarrollo de diversos procesos fisicoquímicos. Estos amortiguadores (que también son llamados tampones, reguladores o *buffers*) imponen diferentes restricciones sobre el sistema, las cuales traen como consecuencia que los procesos fisicoquímicos alcancen condiciones de equilibrio diferentes a las que llegan en ausencia de dichas restricciones. Cada uno de los métodos existentes para el cálculo y/o la representación gráfica de las condiciones de equilibrio del sistema incorpora en forma diferente la consideración de las restricciones de amortiguamiento.

Schwarzenbach (1957) y Ringbom (1963) fueron pioneros al sugerir intuitivamente que estas restricciones de amortiguamiento pueden ser consideradas definiendo especies "primadas", como una suma adecuada de un subconjunto de especies químicas presentes en el sistema, aunque no describen en detalle cómo es que pueden definirse en general y en forma exhaustiva estas especies "primadas". Esto posiblemente se debe al hecho que ambos se interesaron en estas definiciones para aplicarlas a la simulación e interpretación de algunos procesos de interés en el análisis químico. También sugirieron que estas especies "primadas" podían combinarse a través de una ley de acción de masas en un

equilibrio principal, el cual incluye implícitamente las "reacciones parásitas o interferentes" que sobre él actúan, a través de la definición de una *constante efectiva o condicional*. Esto es posible porque demostraron que en muchos de los casos en que se hace una imposición de amortiguamientos químicos, estas constantes condicionales dependen sólo de las condiciones impuestas.

Posteriormente, Rojas y González (1986) consideran que estas ideas intuitivas pueden precisarse y combinarse con el método de Charlot (1967) para el estudio de los equilibrios en solución.

Esto se logra a través de la definición de *especies generalizadas* (análogas a las especies "primadas" de Schwarzenbach y Ringbom) y de los *equilibrios generalizados* (análogos al equilibrio principal de Ringbom) que las relacionan mediante sus *constantes condicionales* (sólo dependientes de las condiciones impuestas por el amortiguamiento químico del sistema). Entonces, la forma matemática de las ecuaciones obtenidas es exactamente igual a la del universo de especies y equilibrios químicos que utiliza Charlot con el fin de simular e interpretar los sistemas de dos componentes.

Para comprender los desarrollos generales que se encuentran en esta obra, en este capítulo se presenta como antecedente la definición y aplicación de las especies y equilibrios generalizados, para sistemas polidonadores de tres componentes, con amortiguamiento en uno de ellos.

2.3.1. Sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX.

Sea un sistema que puede describirse por medio de los componentes M-L-X de manera tal que por medio de combinaciones químicas pueden formarse especies químicas del tipo LX_i y ML_jX_k ; donde $i \in \{0, 1, \dots, l\}$, $j \in \{0, 1, \dots, n_k\}$ y $k \in \{0, 1, \dots, n\}$. l , y n representan el número de coordinación máximo que pueden tener L y M con sus respectivos ligantes. También hay que señalar que generalmente $n_k + k = n$, aunque esta restricción no es necesaria para el desarrollo que sigue a continuación.

Si se supone que el sistema se amortigua en X (de manera que su valor de pX no varíe más de 0.1) y de acuerdo a Rojas y González (1986), pueden definirse entonces las *especies generalizadas* L' , M' , ML' , ..., ML_n' de tal manera que:

$$[L'] = [L] + [LX] + \dots + [LX_l] = [L] \left(1 + K_{LX}^X [X] + \dots + K_{LX_l}^X [X]^l \right) = [L] \alpha_{L(X)}$$

y

$$[ML_j'] = [ML_j] + [ML_jX] + \dots + [ML_jX_{n_j}] = [ML_j] \left(1 + K_{ML_jX}^X [X] + \dots + K_{ML_jX_{n_j}}^X [X]^{n_j} \right) = [ML_j] \alpha_{ML_j(X)}$$

donde $j \in \{0, 1, \dots, n\}$

[2.1]

en donde $\alpha_{L(X)}$ y $\alpha_{ML_j(X)}$ son los *coeficientes de complejación* de L y de ML_j dependientes de X, respectivamente.

Cabe señalar que en la ecuación 2.1 se está utilizando la notación de Ringbom para las constantes de los equilibrios globales de formación (apéndice 1). Los coeficientes de complejación definidos también en la ecuación 2.1 fueron propuestos también por Schwarzenbach (1957) y utilizados exhaustivamente por Ringbom (1963). También debe señalarse que la prima que aparece en las especies generalizadas recuerda que se mantiene implícita la escritura del componente amortiguado (en este caso X).

A diferencia de Ringbom, Rojas y González (1986) proponen que las especies generalizadas definidas en la ecuación 2.1 dan lugar no a un único equilibrio principal, sino a los *equilibrios generalizados de formación y dismutación* presentados en las ecuaciones 2.2 y 2.3:

$$ML_i' + (j-i)L' \rightleftharpoons ML_j' \quad \text{con} \quad K_{ML_j'}^{(j-i)L'} = \frac{[ML_j']}{[ML_i'] [L']^{(j-i)}} \quad [2.2]$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, n\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}$

$$(k-i)ML_j' \rightleftharpoons (j-i)ML_k' + (k-j)ML_i' \quad \text{con} \quad K_{(j-i)ML_k', (k-j)ML_i'}^{(k-i)ML_j'} = \frac{[ML_k']^{(j-i)} [ML_i']^{(k-j)}}{[ML_j']^{(k-i)}}$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}; k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}$

[2.3]

Introduciendo en las ecuaciones 2.2 y 2.3 las definiciones de los coeficientes de complejación dadas en el conjunto de ecuaciones 2.1, se puede demostrar que:

$$K_{ML_j'}^{(j-i)L'} = \frac{[ML_j']}{[ML_i'][L']^{(j-i)}} = K_{ML_j}^{(j-i)L} \frac{\alpha_{ML_i}(X)}{\alpha_{ML_i}(X)[\alpha_{L(X)}]^{(j-i)}}$$

y

$$K_{(j-i)ML_k', (k-j)ML_i'}^{(k-i)ML_j'} = \frac{[ML_k']^{(j-i)}[ML_i']^{(k-j)}}{[ML_j']^{(k-i)}} = K_{(j-i)ML_k, (k-j)ML_i}^{(k-i)ML_j} \frac{[\alpha_{ML_k}(X)]^{(j-i)}[\alpha_{ML_i}(X)]^{(k-j)}}{[\alpha_{ML_j}(X)]^{(k-i)}} \quad [2.4]$$

Puede verse fácilmente que el conjunto de ecuaciones 2.4 tiene la misma forma matemática que las constantes de equilibrio de formación y dismutación de los sistemas polidonadores de partícula de dos componentes (apéndice 1), cuando el valor de pX es constante; ya que las constantes condicionales de los equilibrios generalizados (ecuaciones 2.2 y 2.3) son entonces constantes (si también se imponen los valores de la temperatura (T), la presión (P) y la fuerza iónica (I) del sistema).

Esto demuestra que los algoritmos de Charlot para el estudio de la química de soluciones en los sistemas de dos componentes, también es aplicable a los sistemas de tres componentes (M-L-X) bajo condiciones de amortiguamiento en pX .

En particular, como en el método de Charlot (1967), la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados (ML_j' ; $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}$) está dada por los valores de las constantes condicionales de dismutación definidas en el conjunto de ecuaciones 2.3.

También los diagramas de zonas de predominio (DZP) pueden ser obtenidos mediante el algoritmo propuesto por Charlot, a través de las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch y el análisis de la estabilidad intrínseca de los anfolitos (apéndice 1).

Algunos DZP bidimensionales pL'/pX que pueden ser obtenidos con esta metodología se muestran en la figura 2.1.

La definición de las especies generalizadas y de los equilibrios generalizados así como los cálculos correspondientes para su construcción se muestran en el apéndice 2. También en ese apéndice se hacen algunos comentarios adicionales sobre el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para el caso de sistemas de tres componentes M-L-X.

2.3.2. Generalización del método.

En la sección anterior se han mostrado los primeros desarrollos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* aplicados a la construcción de DZP bidimensionales.

Sin embargo, la aplicación del método a la simulación e interpretación del comportamiento químico de sistemas reales en esa fase preliminar es muy limitada. Esto se debe a que es muy poco frecuente encontrar sistemas tan simples en la realidad.

Por ejemplo, los amortiguadores de pH requieren la presencia de al menos un cuarto componente, cuya función es —precisamente— la de lograr que el pH quede impuesto (lo que implica necesariamente el amortiguamiento químico de ese componente).

Por otra parte, aunque el método de Charlot (1967) casi no toma en cuenta la posibilidad de aparición de especies polinucleares (del tipo $M_iL_jX_k$, con $i > 1$), y aunque Ringbom (1963) prefiere explicar la aplicación de su método en concentraciones del componente M menores a las del muro mononuclear; la consideración de dichas especies es muy importante en muchos sistemas de interés práctico.

Además, el equilibrio de las soluciones líquidas con fases condensadas y gaseosas, así como el caso de sistemas que presentan reparto entre disolventes e intercambio de electrones es de suma importancia para diferentes aplicaciones prácticas.

Así, el objetivo de esta tesis es presentar la generalización del método para los casos señalados anteriormente. Todos estos aspectos son tratados en dos partes. La primera de ellas describe la generalización del método a sistemas de cuatro o más componentes con la consideración de especies polinucleares; la segunda parte toma en cuenta los equilibrios de la solución con otras fases presentes en el sistema.

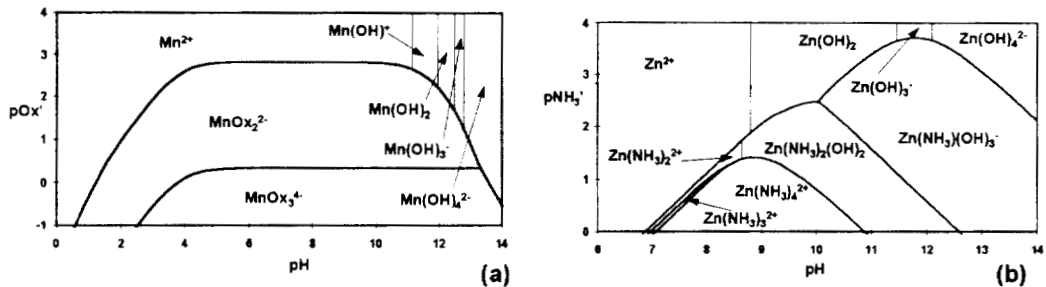


Figura 2.1. Algunos DZP obtenidos por el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. a) DZP de las especies acuosas de Mn(II) con oxalatos (Ox) en el espacio pOx'/pH . b) DZP de las especies acuosas de Zn(II) con amoníaco en el espacio pNH_3'/pH . Datos tomados de Perrin (1979), Kotrlý (1985) y Sillén (1971).

PRIMERA PARTE

**EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS
GENERALIZADOS EN SISTEMAS
MULTICOMPONENTES QUE SE
ENCUENTRAN EN UNA FASE LÍQUIDA,
CONSIDERANDO ESPECIES MIXTAS Y
POLINUCLEARES.**

En la primera parte de esta obra se considera la aplicación del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* a sistemas en equilibrio que se encuentran en una sola fase (líquida).

El estudio se divide en dos casos:

- El equilibrio existente en una solución líquida (generalmente acuosa) que presenta especies mononucleares mixtas o ternarias.
- El equilibrio existente en una solución líquida (generalmente acuosa) que presenta especies polinucleares.

En todos los casos se consideran sistemas multicomponentes y multirreaccionantes.

CAPÍTULO 3

TABLA DE CONTENIDO

3.	ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS DE ORDEN τ Y SUS CONSTANTES MULTICONDITIONALES. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.	23
3.1.	Especies y equilibrios generalizados a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X).	23
3.1.1.	Generalización trivial de especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de tres componentes (M-Y-X).	23
3.1.2.	Especies generalizadas a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X) y equilibrios generalizados a segundo orden con sus constantes bicondicionales.	25
3.1.3.	Representaciones gráficas de las especies de un sistema de cuatro componentes (M-L-Y-X) bajo condiciones de doble amortiguamiento (en pY' y pX).	27
3.2.	Especies y equilibrios generalizados de orden τ para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).	27
3.2.1.	Especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).	27
3.2.2.	Representaciones gráficas de las especies de un sistema de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-W-...-Y-X) bajo condiciones de amortiguamiento múltiple (en $pZ^{(\tau-1)}$, $pW^{(\tau-2)}$, ... pL' y pX).	29
3.3.	Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales contruidos por medio del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i>	29
3.3.1.	Ejemplo 1: Sistema Hg(II)-EDTA-NH ₃ -H ₂ O a pH y pNH_3' impuestos.	29
3.3.1.1.	Definición de las especies generalizadas Hg''' , Y''' y HgY''' , y sus coeficientes de complejación.	30
3.3.1.2.	Diferentes DZP para el sistema Hg(II)-EDTA-NH ₃ -H ₂ O.	31
3.3.2.	Ejemplo 2: Sistema Eu(III)-Nta-Cit-H ₂ O a pH y $pCit'$ impuestos... 34	34
3.3.2.1.	Definición de las especies generalizadas Eu''' , Nta''' y $Eu(Nta)i'''$; y sus coeficientes de complejación.	35
3.3.2.2.	Diferentes DZP para el sistema Eu(III)-Nta-Cit-H ₂ O.	36
3.4.	Comentarios adicionales acerca de la generalización del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i> a sistemas de varios componentes.	41

3. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS DE ORDEN τ Y SUS CONSTANTES MULTICONDITIONALES. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.

En los capítulos anteriores se ha analizado el equilibrio químico bajo amortiguamiento en una especie X, en sistemas que contienen los componentes M, L y X, que pueden dar lugar a especies químicas tales como X, LX, LX₂, ..., M, MX, MX₂, ..., ML_j, ML_jX, ML_jX₂, ..., ML_n, ML_nX, ..., ML_nX_m.

Sin embargo, en la química de soluciones es frecuente tener sistemas en los cuales hay más componentes, en donde no sólo X se ha amortiguado. En este capítulo se estudia la generalización del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* a sistemas multicomponentes. También puede consultarse el trabajo de Rojas-Hernández (1991b).

3.1. Especies y equilibrios generalizados a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X).

3.1.1. Generalización trivial de especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de tres componentes (M-Y-X).

Sea un sistema con los componentes M, Y y X que pueden formar especies químicas del tipo YX_i y MY_jX_k.

Se ha estudiado ya en el capítulo 2 que, bajo amortiguamiento en X, pueden definirse las especies generalizadas Y', MY_j' (con j ∈ {0, 1, ..., n}) (que se relacionan entre sí a través de equilibrios generalizados de formación y de dismutación).

Sin embargo, ¿qué ocurre en el sistema si además del amortiguamiento en X se impone un amortiguamiento en Y'?

En este caso, es posible definir una *especie generalizada a segundo orden* de manera que:

$$M'' \equiv \sum_{j=0}^n (MY_j') = \sum_{j=0}^n \left(\sum_{k=0}^{n_j} (MY_j X_k) \right) \quad [3.1]$$

Hay que notar la "doble prima" (' ') que aparece sobre la especie generalizada a segundo orden, para recordar que se está manteniendo implícita la escritura de los dos componentes amortiguados (Y' y X en este caso).

También es posible definir un *coeficiente de complejación a segundo orden*, $\alpha_{M'(Y')}$, de manera que:

$$\alpha_{M'(Y')} \equiv \frac{[M'']}{[M']}$$

Por otra parte, ya que las especies generalizadas M'/MY_j' relacionan a través de equilibrios generalizados de formación globales, es posible demostrar que

$$\begin{aligned} \alpha_{M'(Y')} &\equiv \frac{[M'']}{[M']} = \frac{[M'] + [MY'] + \dots + [MY_n']}{[M']} = \frac{[M'] \left(1 + K_{MY'}^{Y'} [Y'] + \dots + K_{MY_n}^{nY'} [Y']^n \right)}{[M']} = \\ &= \left(1 + K_{MY'}^{Y'} [Y'] + \dots + K_{MY_n}^{nY'} [Y']^n \right) = \sum_{j=0}^n \left(K_{MY_j}^{jY'} [Y']^j \right) \end{aligned} \quad [3.2]$$

Nótese que el coeficiente de complejación a segundo orden definido en la ecuación 3.2 tiene exactamente la misma forma matemática que la de los coeficientes de complejación definidos en la ecuación 2.1, salvo porque en éste aparecen constantes condicionales de equilibrios generalizados de formación globales (en donde antes aparecían constantes de equilibrio de formación globales) y la concentración de la especie generalizada Y' (en donde antes aparecía la concentración de la especie química simple X).

Ahora bien, introduciendo la definición de la especie generalizada M' en la ecuación 3.2 ($[M'] = [M]\alpha_{M(X)}$), es posible demostrar también que:

$$[M''] \equiv [M']\alpha_{M'(Y')} = \{ [M]\alpha_{M(X)} \} \alpha_{M'(Y')} = [M]\alpha_{M'(Y')}\alpha_{M(X)} \quad [3.3]$$

Se concluye entonces que —efectivamente— M'' puede considerarse como una especie generalizada a segundo orden bajo amortiguamiento en X y en Y', ya que es dependiente de ambas.

Hay que notar también que es posible definir un *coeficiente de complejación bicondicional*, tal que

$$\alpha_{M(Y',X)} \equiv \alpha_{M'(Y')} \alpha_{M(X)}$$

o bien

$$[M''] = [M] \alpha_{M'(Y')} \alpha_{M(X)} = [M] \alpha_{M(Y',X)} \quad [3.4]$$

El coeficiente de complejación bicondicional definido en la ecuación 3.4 sólo depende de las concentraciones molares impuestas de Y' y de X, aunque hay que recordar que Y' depende de X porque $[Y'] = [Y] \alpha_{Y(X)}$ (a menos que $\alpha_{Y(X)} = 1$). El amortiguamiento en X y en Y' ocasiona que las especies YX_i queden también amortiguadas.

La estructura matemática de los coeficientes de complejación bicondicionales muestra también que conviene describir el doble amortiguamiento como un amortiguamiento de una especie química (X) y otro de una especie generalizada (Y'), más que describirlo como un amortiguamiento de dos especies químicas (X y Y).

Esta estructura matemática también implica que todo lo concerniente a los coeficientes de complejación de primer orden, (o sea, sólo dependientes de X) es generalizable a los coeficientes de complejación a segundo orden (dependientes explícitamente de Y' e implícitamente de X). Sin embargo, hay que cuidarse de no confundir los coeficientes de complejación bicondicionales con los de primer orden o con los de segundo orden.

Pese a todo lo que se ha discutido acerca de las definiciones de las ecuaciones 3.1 a 3.4, en un sistema de tres componentes (M-Y-X), el estudio es irrelevante (o trivial), porque la definición de las especies generalizadas a segundo orden y los coeficientes de complejación bicondicionales para estos sistemas implica cero grados de libertad. Sin embargo, en sistemas de más de tres componentes, los coeficientes de complejación a segundo orden y los bicondicionales permiten definir, estudiar y aplicar los equilibrios generalizados de segundo orden con sus constantes bicondicionales.

3.1.2. Especies generalizadas a segundo orden para sistemas de cuatro componentes (M-L-Y-X) y equilibrios generalizados a segundo orden con sus constantes bicondicionales.

Considérese ahora un sistema que contiene los componentes M, L, Y y X, que pueden formar especies químicas del tipo $ML_i Y_j X_k$ y $LY_g X_h$. Supóngase entonces que el sistema se amortigua en X y en Y'.

De acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 3.1 a 3.4, pueden definirse entonces las especies generalizadas a segundo orden de manera que

$$\begin{aligned}
[Y'] &\equiv [Y]\alpha_{Y(X)} \\
[L''] &\equiv [L]\alpha_{L'(Y')} \alpha_{L(X)} = [L]\alpha_{L(Y',X)} \\
\text{y} \\
[ML_j''] &\equiv [ML_j]\alpha_{ML_j'(Y')} \alpha_{ML_j(X)} = [ML_j]\alpha_{ML_j(Y',X)} \\
\text{donde } j &\in \{0, 1, \dots, n\}
\end{aligned} \tag{3.5}$$

También pueden definirse los *equilibrios generalizados a segundo orden*

$$\begin{aligned}
ML_i'' + (j-i)L'' &\rightleftharpoons ML_j'' \quad \text{con} \quad K_{ML_j''}^{(j-i)L''} = \frac{[ML_j'']}{[ML_i''] [L'']^{(j-i)}} \\
\text{donde } j &\in \{1, 2, \dots, n\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

y

$$\begin{aligned}
(k-i)ML_j'' &\rightleftharpoons (j-i)ML_k'' + (k-j)ML_i'' \quad \text{con} \quad K_{(j-i)ML_k'', (k-j)ML_i''}^{(k-i)ML_j''} = \frac{[ML_k'']^{(j-i)} [ML_i'']^{(k-j)}}{[ML_j'']^{(k-i)}} \\
\text{donde } j &\in \{1, 2, \dots, (n-1)\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}; k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

y puede demostrarse también que estas *constantes bicondicionales* sólo dependen de la doble condición de amortiguamiento impuesta. Por ello, la estructura matemática (bajo doble amortiguamiento en pY' y pX) es la misma que para las constantes de equilibrio del mismo tipo en un sistema de dos componentes (M-L).

Es necesario señalar que la forma matemática multiplicativa de los coeficientes bicondicionales $\alpha_{L(Y',X)}$ y $\alpha_{ML_j(Y',X)}$ es distinta a la aditiva que fue encontrada por Ringbom (1963). La razón de esta diferencia se debe a que Ringbom utiliza sólo un equilibrio generalizado y coeficientes de complejación que no sólo dependen del doble amortiguamiento (Rojas-Hernández, 1991). El *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, presentado en esta tesis, separa los efectos del intercambio de partículas L' y X al utilizar varios equilibrios generalizados (ecuaciones 3.6 y 3.7) y define los coeficientes de complejación bicondicionales en forma no ambigua.

3.1.3. Representaciones gráficas de las especies de un sistema de cuatro componentes (M-L-Y-X) bajo condiciones de doble amortiguamiento (en pY' y pX).

En este caso, hay un DZP pY'/pX por cada especie generalizada a segundo orden. La representación de los equilibrios generalizados a segundo orden tiene que ser tridimensional, en el espacio $pL''/pY'/pX$. Este DZP tridimensional representa el predominio de especies generalizadas a segundo orden (o de orden inferior, si se prefiere así) para una especie generalizada (M) de orden superior: la especie M''' .

3.2. Especies y equilibrios generalizados de orden τ para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).

3.2.1. Especies generalizadas y coeficientes de complejación para sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-...-Y-X).

Supóngase ahora un sistema de $(\tau+2)$ componentes M-L-Z-W-...-Y-X en donde se han considerado τ amortiguamientos, en los componentes Z/W/.../Y/X.

Pueden definirse entonces las especies generalizadas

$$\begin{aligned}
 Y' &\equiv \sum_h YX_h \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 Z^{(\tau-1)} &\equiv \sum_{l,\dots,g,h} ZW_l \dots Y_g X_h \\
 L^i &\equiv \sum_{k,l,\dots,g,h} (LZ_k W_l \dots Y_g X_h), \quad ML_i^i \equiv \sum_{k,l,\dots,g,h} (ML_j Z_k W_l \dots Y_g X_h) \\
 &\quad \text{donde } i \in \{0, 1, \dots, n\}
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

tales que

$$\begin{aligned}
[Y'] &= [Y]\alpha_{Y(X)} \\
&\vdots \\
[Z^{(\tau-1)}] &= [Z] \left\{ \alpha_{Z(W^{(\tau-2)}, \dots, Y', X)} \right\} = [Z] \left\{ \left(\alpha_{Z^{(\tau-2)}(W^{(\tau-2)})} \right) \dots \left(\alpha_{Z'(Y')} \right) \left(\alpha_{Z(X)} \right) \right\} \\
\text{y} \\
[L^\tau] &= [L] \left\{ \alpha_{L(Z^{(\tau-1)}, W^{(\tau-2)}, \dots, Y', X)} \right\} = [L] \left\{ \left(\alpha_{L^{(\tau-1)}(Z^{(\tau-1)})} \right) \left(\alpha_{L^{(\tau-2)}(W^{(\tau-2)})} \right) \dots \left(\alpha_{L'(Y')} \right) \left(\alpha_{L(X)} \right) \right\} \\
[ML_j^\tau] &= [ML_j] \left\{ \alpha_{ML_j(Z^{(\tau-1)}, W^{(\tau-2)}, \dots, Y', X)} \right\} = [ML_j] \left\{ \left(\alpha_{ML_j^{(\tau-1)}(Z^{(\tau-1)})} \right) \left(\alpha_{ML_j^{(\tau-2)}(W^{(\tau-2)})} \right) \dots \left(\alpha_{ML_j'(Y')} \right) \left(\alpha_{ML_j(X)} \right) \right\} \\
&\text{donde } i \in \{0, 1, \dots, n\}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

$W^{(\tau-2)}$ es una de las especies generalizadas de orden $(\tau-2)$, $Z^{(\tau-1)}$ y $L^{(\tau-1)}$ son especies generalizadas de orden $(\tau-1)$, y L^τ y ML^τ son las especies generalizadas de orden τ . Por otra parte, $\alpha_{ML_j^{(\tau-1)}(Z^{(\tau-1)})}$ y $\alpha_{L^{(\tau-1)}(Z^{(\tau-1)})}$ son coeficientes de complejación de orden τ ; en tanto que $\alpha_{ML_j(Z^{(\tau-1)}, W^{(\tau-2)}, \dots, Y', X)}$ y $\alpha_{L(Z^{(\tau-1)}, W^{(\tau-2)}, \dots, Y', X)}$ son coeficientes de complejación τ -condicionales.

Es posible demostrar que bajo τ amortiguamientos, en $Z^{(\tau-1)}$, \dots , Y' y X , los coeficientes de complejación τ -condicionales son constantes, ya que sólo dependen de los τ amortiguamientos antes mencionados.

Por lo tanto, se pueden definir los equilibrios generalizados de orden τ y sus constantes τ -condicionales, como se muestra a continuación:

$$ML_i^\tau + (j-i)L^\tau \rightleftharpoons ML_j^\tau \quad \text{con} \quad K_{ML_j^\tau}^{(j-i)L^\tau} = \frac{[ML_j^\tau]}{[ML_i^\tau][L^\tau]^{(j-i)}} \tag{3.10}$$

$$\text{donde } j \in \{1, 2, \dots, n\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}$$

y

$$(k-i)ML_j^\tau \rightleftharpoons (j-i)ML_k^\tau + (k-j)ML_i^\tau \quad \text{con} \quad K_{(j-i)ML_k^\tau, (k-j)ML_i^\tau}^{(k-i)ML_j^\tau} = \frac{[ML_k^\tau]^{(j-i)} [ML_i^\tau]^{(k-j)}}{[ML_j^\tau]^{(k-i)}}$$

$$\text{donde } j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}; i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}; k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}$$

$$\tag{3.11}$$

y es fácil demostrar que sólo dependen de las τ condiciones de amortiguamiento.

3.2.2. Representaciones gráficas de las especies de un sistema de $(\tau+2)$ componentes (M-L-Z-W-...-Y-X) bajo condiciones de amortiguamiento múltiple (en $pZ^{(\tau-1)}$, $pW^{(\tau-2)}$, ... pL' y pX).

En este caso, hay un DZP $pZ^{(\tau-1)}/pW^{(\tau-2)}/\dots/pY'/pX$, de τ dimensiones, o τ -dimensional, para cada especie generalizada de orden τ . La representación de los equilibrios generalizados de orden τ debe realizarse en un diagrama de $(\tau+1)$ dimensiones, en el espacio $pL^\tau/pZ^{(\tau-1)}/pW^{(\tau-2)}/\dots/pY'/pX$. Este DZP representa el predominio de especies de orden τ (o inferior, si así se prefiere) para la especie generalizada (de orden $(\tau+1)$) $M^{(\tau+1)}$.

La construcción de estos diagramas puede hacerse mediante un tratamiento formal (puntual) a través de las ecuaciones 3.8 a 3.11, aunque también puede optarse por un tratamiento aproximado (similar al descrito para sistemas de tres componentes en el apéndice 2).

También es posible construir diferentes representaciones gráficas para analizar el comportamiento de las diferentes especies (generalizadas o simples) en espacios de dimensionalidad menor.

Algunos de estos aspectos se discuten en el siguiente apartado.

3.3. Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales contruidos por medio del Método de Especies y Equilibrios Generalizados.

La generalización mostrada en las secciones anteriores de este capítulo sólo puede ser visualizada con la presentación de algunos ejemplos.

3.3.1. Ejemplo 1: Sistema Hg(II)-EDTA-NH₃-H₂O a pH y pNH₃' impuestos.

El comportamiento químico de este sistema ha sido utilizado ampliamente tanto para valorar mercurio(II) con EDTA (H₄Y), a diferentes condiciones de pH impuesto con amortiguadores a base de amoníaco; o para detectar puntos de equivalencia de valoraciones complejométricas de diferentes cationes metálicos con EDTA, utilizando el par Hg(II)/Hg(0) como indicador potenciométrico (Reilley, 1956).

3.3.1.1. Definición de las especies generalizadas Hg^{2+} , Y^{4-} y HgY^{2-} , y sus coeficientes de complejación.

En este caso se eligieron los datos reportados por Pingarrón-Carrazón (1987).

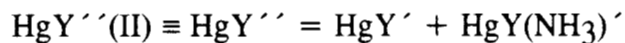
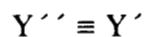
Tabla 3.1. Datos utilizados para estudiar el sistema Hg(II)-EDTA-NH₃-H₂O. (Pingarrón-Carrazón, 1987.)

Sistema	Equilibrio	logβ
Protón-amoníaco	$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	9.24
Hg(II)-amoníaco	$Hg^{2+} + NH_3 = Hg(NH_3)^{2+}$	8.8
	$Hg^{2+} + 2NH_3 = Hg(NH_3)_2^{2+}$	17.40
	$Hg^{2+} + 3NH_3 = Hg(NH_3)_3^{2+}$	18.40
Hg(II)-hidróxidos	$Hg^{2+} + OH^- = Hg(OH)^+$	10.00
	$Hg^{2+} + 2OH^- = Hg(OH)_2$	21.00
	$Hg^{2+} + 3OH^- = Hg(OH)_3^-$	20.90
EDTA	$Y^{4-} + H^+ = HY^{3-}$	10.20
	$Y^{4-} + 2H^+ = H_2Y^{2-}$	16.50
	$Y^{4-} + 3H^+ = H_3Y^-$	19.20
	$Y^{4-} + 4H^+ = H_4Y$	21.20
Hg(II)-EDTA	$Hg^{2+} + Y^{4-} = HgY^{2-}$	21.50
	$Hg^{2+} + H^+ + Y^{4-} = HgHY^-$	24.90
	$Hg^{2+} + OH^- + Y^{4-} = HgY(OH)^{3-}$	31.05
Hg(II)-amoníaco-EDTA	$Hg^{2+} + NH_3 + Y^{4-} = Hg(NH_3)Y^{2-}$	27.90

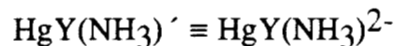
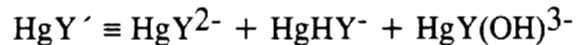
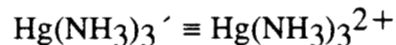
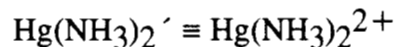
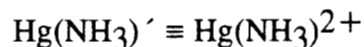
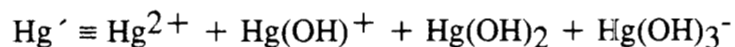
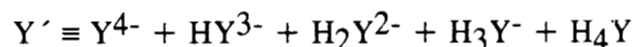
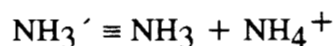
Debe notarse la formación del complejo ternario $Hg(NH_3)Y^{2-}$, que da una particular estabilidad a la especie generalizada HgY^{2-} en un amplio intervalo de concentraciones de amortiguador de amoníaco y de valores de pH.

Posteriormente se definen las especies generalizadas de acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 3.8, como se muestra a continuación:

Con respecto a NH₃:



Con respecto a H⁺ y OH⁻:



De la definición de las especies generalizadas y los datos de la tabla 3.1, se pueden establecer los coeficientes de complejación de cada una de ellas, utilizando las ecuaciones 2.1 a 2.4, y 3.9. Finalmente, se pueden establecer las ecuaciones específicas para calcular la constante bicondicional del equilibrio generalizado de formación a segundo orden $Hg'' + Y'' = HgY''$, para diferentes valores de pNH_3' y pH .

3.3.1.2. Diferentes DZP para el sistema Hg(II)-EDTA-NH₃-H₂O.

En la figura 3.1 se muestra el DZP tridimensional de la especie generalizada $Hg''(II)$ en el espacio $pY''/pNH_3'/pH$.

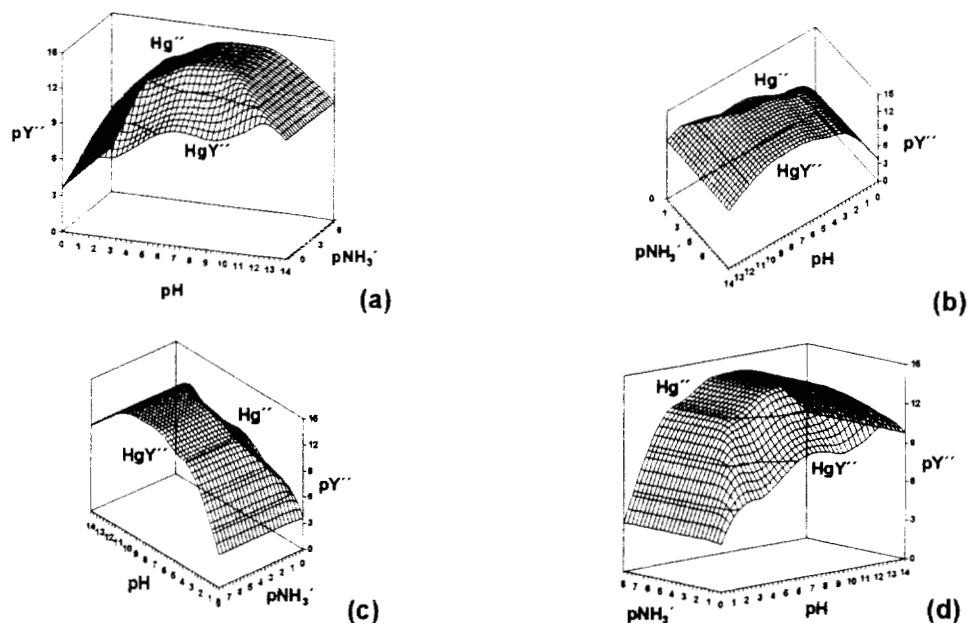


Figura 3.1. Diferentes ángulos de vista del DZP tridimensional (en el espacio $pY''/pNH_3'/pH$) para la especie generalizada $Hg''(II)$ en el sistema tetracomponente $Hg(II)$ -EDTA- NH_3 - H_2O . La superficie, que representa el valor de la constante bicondicional de equilibrio generalizado de formación a segundo orden $Hg'' + Y'' = HgY''$, fue obtenida punto por punto utilizando una hoja de cálculo para Excel 4.0 (*Microsoft*). (a) Giro de 30° aproximadamente hacia la izquierda, a través del eje de pY'' . (b) Giro de 120° aproximadamente. (c) Giro de 210° aproximadamente. (d) Giro de 300° aproximadamente. Los ángulos de elevación de las proyecciones son diferentes en cada figura para apreciar mejor los detalles de la superficie.

La figura 3.1 muestra explícitamente que la representación natural obtenida con el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, para los DZP de sistemas multicomponentes, involucra especies generalizadas de diferente orden.

Sin embargo, la representación de las diferentes zonas de predominio para las especies generalizadas es más fácil si se realiza un corte de ese diagrama tridimensional para algún valor de pNH_3' o de pH . Esto lleva a diagramas bidimensionales como los mostrados en la figura 3.2.

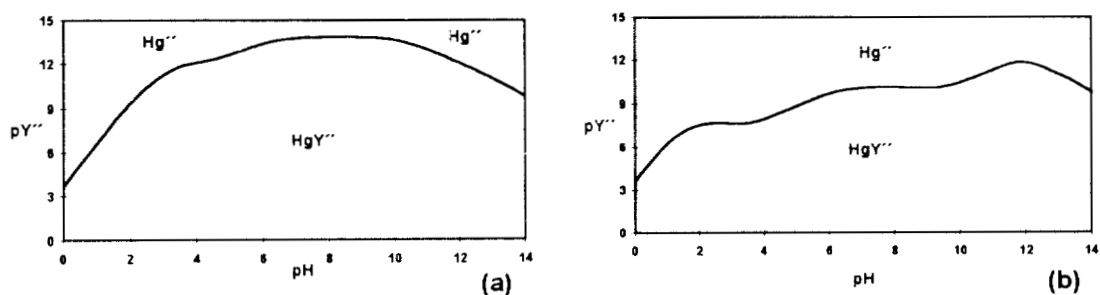


Figura 3.2. Cortes bidimensionales (del DZP tridimensional mostrado en la figura 3.1) para la especie generalizada $Hg''(II)$ en el sistema tetracomponente $Hg(II)$ -EDTA- NH_3 - H_2O . (a) $pNH_3' = 6.00$. (b) $pNH_3' = 0.60$.

Para realizar la asignación de las zonas de predominio de cada una de las especies químicas simples en los diagramas de la figura 3.2, es necesario construir los DZP de las especies generalizadas $Hg^{''}$, $Y^{''}$ y $HgY^{''}$ en el espacio pNH_3'/pH . Cada uno de estos diagramas puede ser construido con los algoritmos de escala de predicción de reacciones de Charlot, descritos en el capítulo 2 y en el apéndice 2. La figura 3.3. muestras estos DZP.

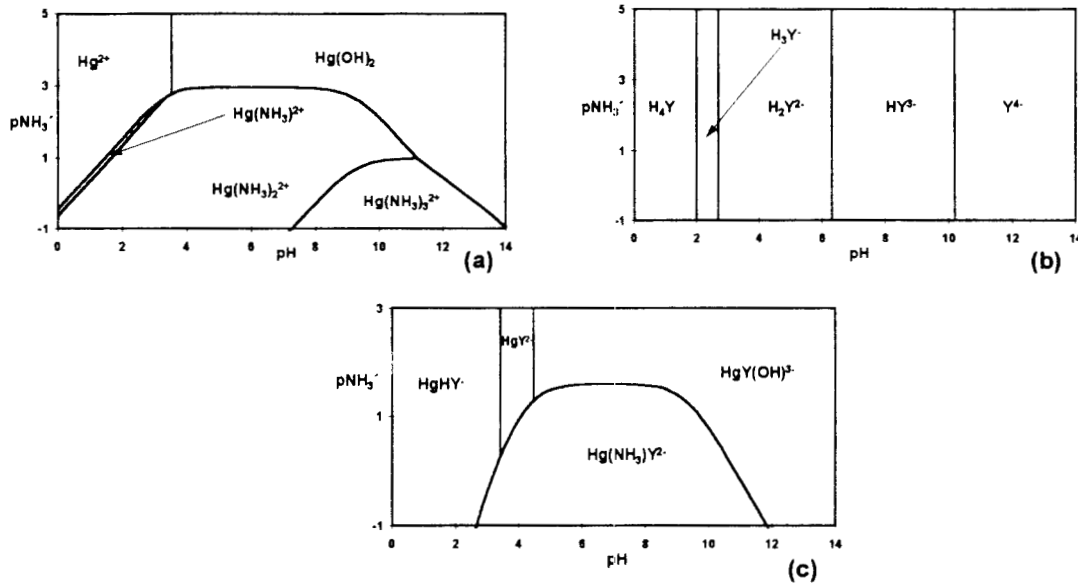
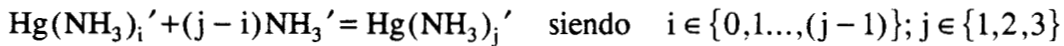


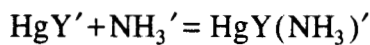
Figura 3.3. DZP en el espacio pNH_3' . a) Para $Hg^{''}$. b) Para $Y^{''}$. c) Para $HgY^{''}$.

Es necesario señalar que la figura 3.3b es un DZP trivial, ya que no hay datos reportados para la formación de especies del EDTA con el amoníaco; es por ello que el predominio de las especies de $Y^{''}$ es independiente del pNH_3' .

También es interesante hacer notar que los DZP de las figuras 3.3a y 3.3c fueron obtenidos con una hoja de cálculo, considerando los equilibrios generalizados de formación a primer orden:



y



Así, de la figura 3.3a se puede deducir que para $pNH_3' = 6.00$, las especies predominantes para $Hg^{''}$ son Hg^{2+} , si $pH \leq 3.50$; y $Hg(OH)_2$ si $3.50 \leq pH \leq 14.00$ (la especie $Hg(OH)_3^-$ sólo puede predominar para valores de pH mayores que 14.10, por lo que no se muestra en la figura). De la figura 3.3c se puede deducir que para $HgY^{''}$ y

para el mismo valor de pNH_3' impuesto (6.00), las especies predominantes son $HgHY^-$, si $pH \leq 3.40$; HgY^{2-} , si $3.40 \leq pH \leq 4.45$; y $HgY(OH)^{3-}$, si $4.45 \leq pH$.

Las mismas figuras permiten observar que para $pNH_3' = 0.60$, las especies predominantes para Hg'' son Hg^{2+} , si $pH \leq 1.041$; $Hg(NH_3)^{2+}$, si $1.041 \leq pH \leq 1.240$; $Hg(NH_3)_2^{2+}$, si $1.240 \leq pH \leq 9.060$; $Hg(NH_3)_3^{2+}$, si $9.060 \leq pH \leq 11.797$; y $Hg(OH)_2$, si $11.797 \leq pH$. Para HgY'' al mismo valor de pNH_3' impuesto, las especies predominantes son $HgHY^-$, si $pH \leq 3.671$; $Hg(NH_3)Y^{2-}$, si $3.671 \leq pH \leq 10.205$; y $HgY(OH)^{3-}$, $10.205 \leq pH$.

Así, en la figura 3.4 se muestran los mismos DZP de la figura 3.2, pero con la asignación de especies químicas simples.

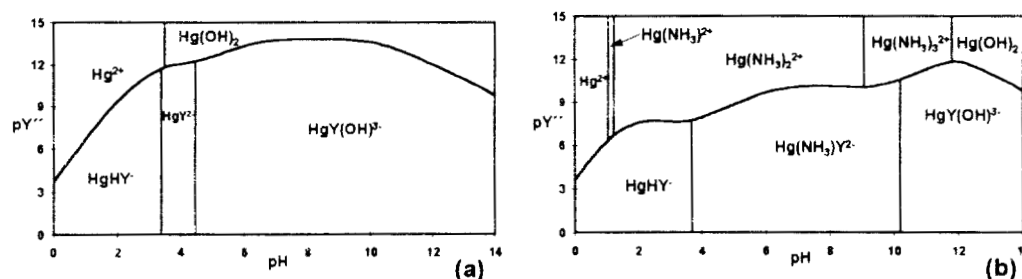


Figura 3.4. DZP de la especie generalizada $Hg''(II)$ en el espacio pY''/pH . a) $pNH_3' = 6.00$. b) $pNH_3' = 0.60$.

Hay que notar que para las condiciones de la figura 3.4a todavía no se aprecia la formación de especies amoniacaes al valor de pNH_3' impuesto (6.00), en tanto que en la figura 3.4b ya se muestra predominio de algunos complejos amoniacaes (para $pNH_3' = 0.60$).

3.3.2. Ejemplo 2: Sistema $Eu(III)$ -Nta-Cit- H_2O a pH y $pCit'$ impuestos.

A pesar de lo vistoso que puede resultar el ejemplo anterior, no es uno de los casos más complicados que pueden presentarse en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, ya que sólo es necesario definir un equilibrio generalizado de formación a segundo orden.

Sin embargo, el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* permite tratar sistemas más complicados; en donde es necesario definir varios equilibrios generalizados de formación a segundo orden y en donde los anfolitos generalizados tienen una estabilidad intrínseca relacionada con los equilibrios generalizados de dismutación.

Con el fin de ejemplificar este tipo de sistemas, se presenta a continuación el estudio gráfico para el sistema de europio(III) con las especies iónicas nitrilotriacetato (Nta^{3-}) y citrato (Cit^{3-}). En este caso, el ejemplo ha sido seleccionado por la gran variedad de

especies que se encuentran reportadas en la literatura; lo que permite demostrar la gran capacidad del método para tratar casos complicados.

3.3.2.1. Definición de las especies generalizadas Eu^{3+} , Nta^{3-} y $\text{Eu}(\text{Nta})_i^{3-}$; y sus coeficientes de complejación.

En este caso se eligieron datos reportados por Baes (1976), Sillén (1971), Martell (1975), Högfeltdt (1979), Perrin (1979) y Anderegg (1982).

Tabla 3.2. Datos utilizados para estudiar el sistema $\text{Eu(III)-Nta-Cit-H}_2\text{O}$. (Baes, 1976; Sillén, 1971; Martell, 1975; Högfeltdt, 1979; Perrin, 1979; y Anderegg, 1982.)

Sistema	Equilibrio	$\log\beta$
Protón-citratos	$\text{Cit}^{3-} - \text{H}^+ = \text{H}_{-1}\text{Cit}^{4-}$	-16.00
	$\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ = \text{HCit}^{2-}$	5.73
	$\text{Cit}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Cit}^-$	10.06
	$\text{Cit}^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Cit}$	13.02
Eu(III)-hidróxidos	$\text{Eu}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Eu}(\text{OH})^{2+}$	5.97
Protón-nitrilotriacetatos	$\text{Nta}^{3-} + \text{H}^+ = \text{HNta}^{2-}$	9.33
	$\text{Nta}^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Nta}^-$	11.76
	$\text{Nta}^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Nta}$	13.73
Eu(III)-citratos	$\text{Eu}^{3+} + \text{Cit}^{3-} = \text{EuCit}$	7.91
	$\text{Eu}^{3+} + \text{Cit}^{3-} + 3\text{OH}^- = \text{EuH}_{-1}\text{Cit}(\text{OH})_2^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	18.92
	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ = \text{EuHCit}_2^{2-}$	16.14
	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} + \text{OH}^- = \text{EuH}_{-1}\text{Cit}_2^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	8.00
Eu(III)-nitrilotriacetatos	$\text{Eu}^{3+} + \text{Nta}^{3-} = \text{EuNta}$	11.52
	$\text{Eu}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{OH}^- = \text{EuNtaOH}^-$	10.27
	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{Nta}^{3-} = \text{EuNta}_2^{3-}$	20.70
Eu(III)-citratos-nitrilotriacetatos	$\text{Eu}^{3+} + \text{Nta}^{3-} + \text{Cit}^{3-} = \text{EuNtaCit}^{3-}$	14.92

Posteriormente se definen las especies generalizadas de acuerdo a las ecuaciones 2.1 y 3.8, como se muestra a continuación:

Con respecto a Cit³⁻:

$$\text{Nta}'' \equiv \text{Nta}'$$

$$\text{Eu}''(\text{III}) \equiv \text{Eu}'' = \text{Eu}' + \text{EuCit}' + \text{Eu}(\text{Cit})_2'$$

$$\text{EuNta}''(\text{III}) \equiv \text{EuNta}'' = \text{EuNta}' + \text{EuNtaCit}'$$

$$\text{EuNta}_2''(\text{III}) \equiv \text{EuNta}_2'' = \text{EuNta}_2'$$

Con respecto a H⁺ y OH⁻:

$$\text{Cit}' \equiv \text{H}_{-1}\text{Cit}^{4-} + \text{Cit}^{3-} + \text{HCit}^{2-} + \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}_3\text{Cit}$$

$$\text{Nta}' \equiv \text{Nta}^{3-} + \text{HNta}^{2-} + \text{H}_2\text{Nta}^- + \text{H}_3\text{Nta}$$

$$\text{Eu}' \equiv \text{Eu}^{3+} + \text{Eu}(\text{OH})^{2+}$$

$$\text{EuCit}' \equiv \text{EuCit} + \text{EuH}_{-1}\text{Cit}(\text{OH})_2^{3-}$$

$$\text{Eu}(\text{Cit})_2' \equiv \text{EuHCit}_2^{2-} + \text{EuH}_{-1}\text{Cit}_2^{4-}$$

$$\text{EuNta}' \equiv \text{EuNta} + \text{EuNtaOH}^-$$

$$\text{EuNtaCit}' \equiv \text{EuNtaCit}^{3-}$$

$$\text{EuNta}_2' \equiv \text{EuNta}_2^{3-}$$

De la definición de las especies generalizadas y los datos de la tabla 3.2, se pueden establecer los coeficientes de complejación de cada una de ellas, utilizando las ecuaciones 2.1 a 2.4, y 3.9. Finalmente, se pueden establecer las ecuaciones específicas para calcular las constantes bicondicionales de los equilibrios generalizados de formación a segundo orden $\text{Eu}'' + \text{Nta}'' = \text{EuNta}''$ y $\text{Eu}'' + 2\text{Nta}'' = \text{EuNta}_2''$, para diferentes valores de pCit' y pH.

3.3.2.2. Diferentes DZP para el sistema Eu(III)-Nta-Cit-H₂O.

La representación tridimensional de las especies de Eu'''(III) en el espacio pNta''/pCit'/pH es más complicada que en el caso anterior, ya que hay dos constantes bicondicionales de formación para los equilibrios generalizados sucesivos.

Es por ello que en la figura 3.5 se muestran solamente algunos de los cortes bidimensionales de dicho diagrama tridimensional, para diferentes valores de $pCit^-$ impuesto.

En la figura 3.5, se puede observar que el DZP $pNta^{3-}/pH$ sufre cambios drásticos cuando el valor de $pCit^-$ impuesto cambia en el sistema. De hecho, el corte mostrado en la figura 3.5c corresponde al del sistema $Eu(III)-Nta-H_2O$ (en ausencia de citratos).

Debe recordarse que para seleccionar las trayectorias de predominio en los DZP de la figura 3.5 se utiliza el método de Charlot. Ya que en este caso sólo existe en el sistema el equilibrio generalizado de dismutación $2EuNta^{3-} = EuNta_2^{3-} + Eu^{3+}$, puede acudir a gráficas de su constante bicondicional, como las que se muestran en la figura 3.6, para conseguir este objetivo.

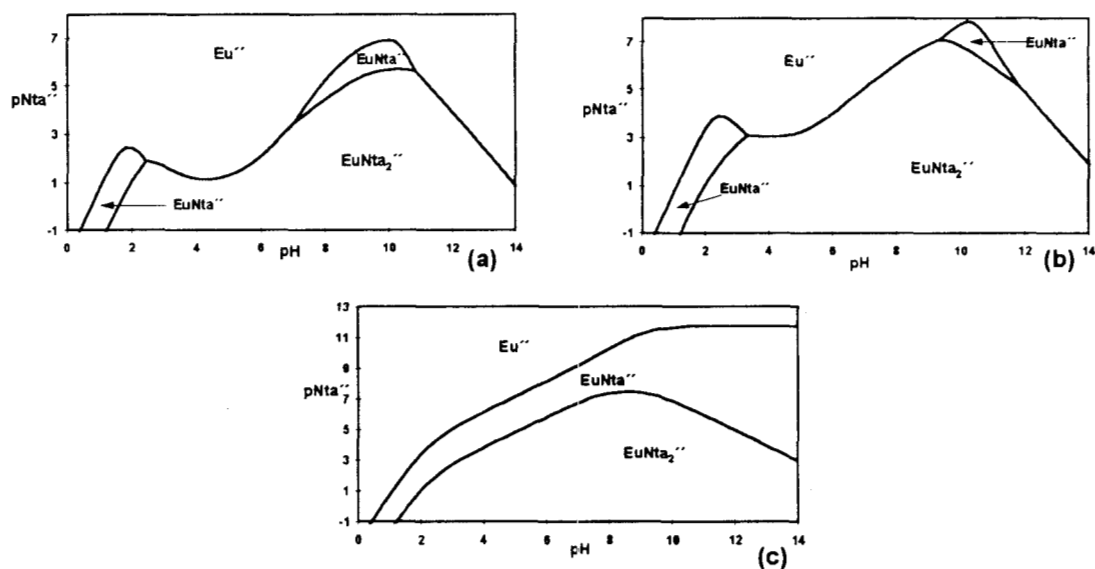


Figura 3.5. Cortes bidimensionales del DZP tridimensional para la especie generalizada $Eu^{3+}(III)$ en el sistema tetracomponente $Eu(III)-Nta-Cit-H_2O$. a) $pCit^- = 0.0$. b) $pCit^- = 2.0$. c) $pCit^- \rightarrow \infty$ (ausencia de citratos).

Sin embargo, hay que recordar que esta información está contenida también (implícitamente) en la gráfica de constantes bicondicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos; a partir de la cual comienza la construcción de los DZP en el algoritmo de Charlot (ver apéndice 2). Esto se muestra en la figura 3.7, para el caso correspondiente a la figura 3.6a.

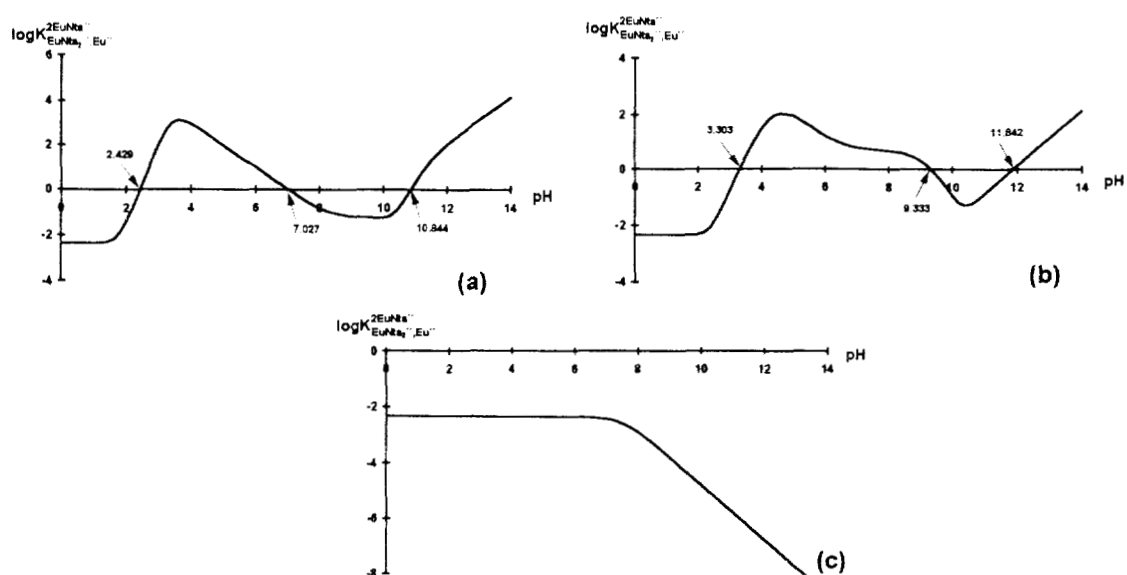


Figura 3.6. Variación de los valores logarítmicos de la constante bicondicional del equilibrio generalizado de dismutación a segundo orden $2EuNta^{2-} = EuNta_2^{2-} = Eu^{2-}$, con el pH. a) $pCit' = 0.0$. b) $pCit' = 2.0$. c) $pCit' \rightarrow \infty$ (ausencia de citratos).

La utilidad de los DZP de la figura 3.5 (y cualquier otro que se quiera construir para otro valor impuesto de $pCit'$) se ve restringida porque no aparecen las diferentes especies químicas (simples) predominantes. Para realizar la asignación de las zonas de predominio de cada una de las especies químicas simples es necesario construir los DZP de las especies generalizadas Eu^{2-} , Nta^{2-} , $EuNta^{2-}$ y $EuNta_2^{2-}$ en el espacio $pCit'/pH$. Cada uno de estos diagramas puede ser construido con los algoritmos descritos en el capítulo 2 y en el apéndice 2. La figura 3.8. muestra estos DZP.

Como se puede apreciar también en este caso, la figura 3.8b presenta un DZP trivial porque el predominio de las especies del Nta^{2-} no depende del $pCit'$, al no haber evidencia de formación de especies tales como $Nta_iCit_jH_k$. La figura 3.8d es todavía más trivial, ya que no hay datos reportados en la literatura para la formación de especies del $EuNta_2^{3-}$ con protones, oxhidrilos o citratos.

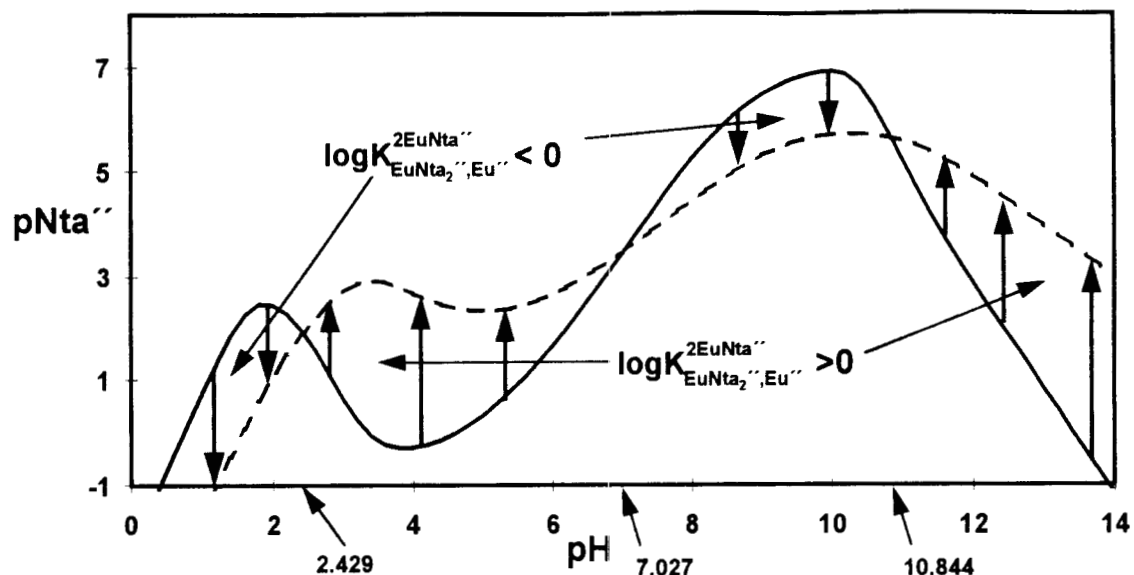


Figura 3.7. Representación de la constante bicondicional del equilibrio generalizado de dismutación a segundo orden $2\text{EuNta}'' = \text{EuNta}_2'' + \text{Eu}'''$, en el espacio pNta'''/pH para $\text{pCit}' = 0.0$. La línea continua (—) representa el logaritmo de la constante bicondicional del proceso $\text{Eu}''' + \text{Nta}''' = \text{EuNta}''$; en tanto que la línea discontinua (---) representa el logaritmo de la constante bicondicional del proceso $\text{EuNta}'' + \text{Nta}''' = \text{EuNta}_2''$.

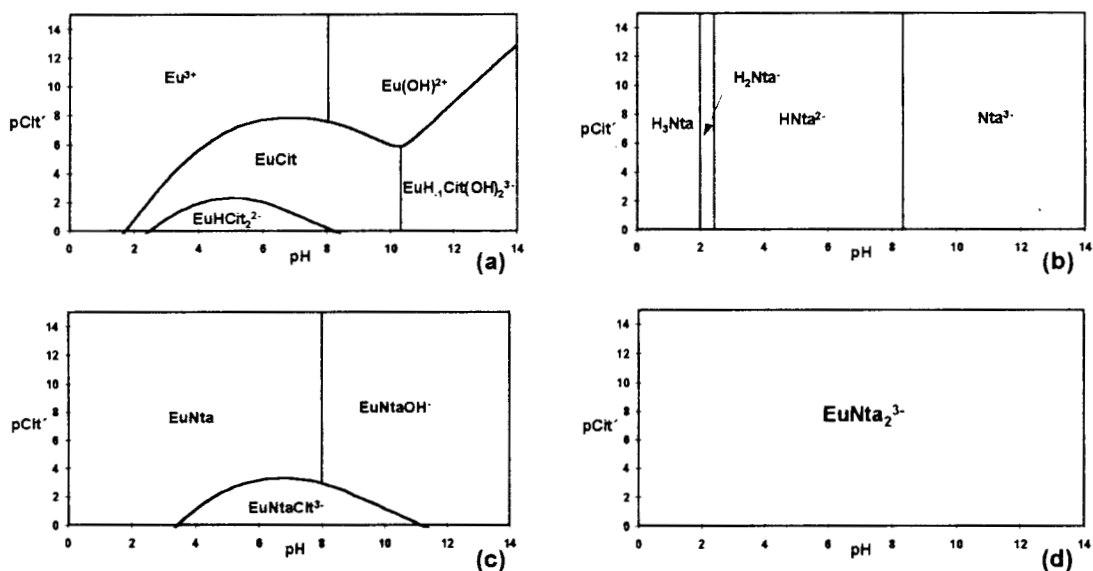


Figura 3.8. DZP de las especies generalizadas a segundo orden del sistema $\text{Eu(III)-Nta-Cit-H}_2\text{O}$, bajo condiciones de doble amortiguamiento (en pCit' y pH) en el espacio bidimensional pCit'/pH . a) Eu''' . b) Nta''' . c) EuNta'' . d) EuNta_2'' .

También cabe señalar que en la figura 3.8a la especie $\text{EuH}_1\text{Cit}_2^{4-}$ no aparece en las zonas de predominio, ya que ésta se encuentra a valores negativos de pCit' (y sólo cuando $11.07 < \text{pH}$). Por otra parte, la figura 3.8c muestra que el complejo ternario EuNtaCit^{3-} es el responsable de la estabilización de la estequiometría 1:1 (de la especie EuNta' en la figura 3.5) cuando $0.00 \leq \text{pCit}' \leq 3.00$ y $3.50 \leq \text{pH} \leq 11.00$.

La información de los DZP de la figura 3.8, junto con la de los DZP de la figura 3.5, permite asignar el predominio de especies químicas simples a las zonas de predominio de las especies generalizadas a segundo orden, marcadas en las figuras 3.5a, 3.5b y 3.5c. Esto se representa en la figura 3.9.

Las representaciones gráficas de la figura 3.9 son las más adecuadas para obtener la información de las especies más importantes presentes en el sistema bajo condiciones de doble (pCit' y pH) y hasta de triple amortiguamiento (pNta' , pCit' y pH).

Así por ejemplo, se observa que a $\text{pCit}' = 0.0$ la especie generalizada EuNta' puede predominar en medio básico como EuNtaCit^{3-} (figura 3.9a), en tanto que a $\text{pCit}' = 2.0$ lo puede hacer como $\text{EuNta}(\text{OH})^-$ (figura 3.9b). También puede verse que tanto a $\text{pCit}' = 0.0$ como para $\text{pCit}' = 2.0$, Eu' puede predominar como EuCit en dos intervalos de pH diferentes; lo que resulta inesperado de acuerdo a las ideas intuitivas más comunes en la química.

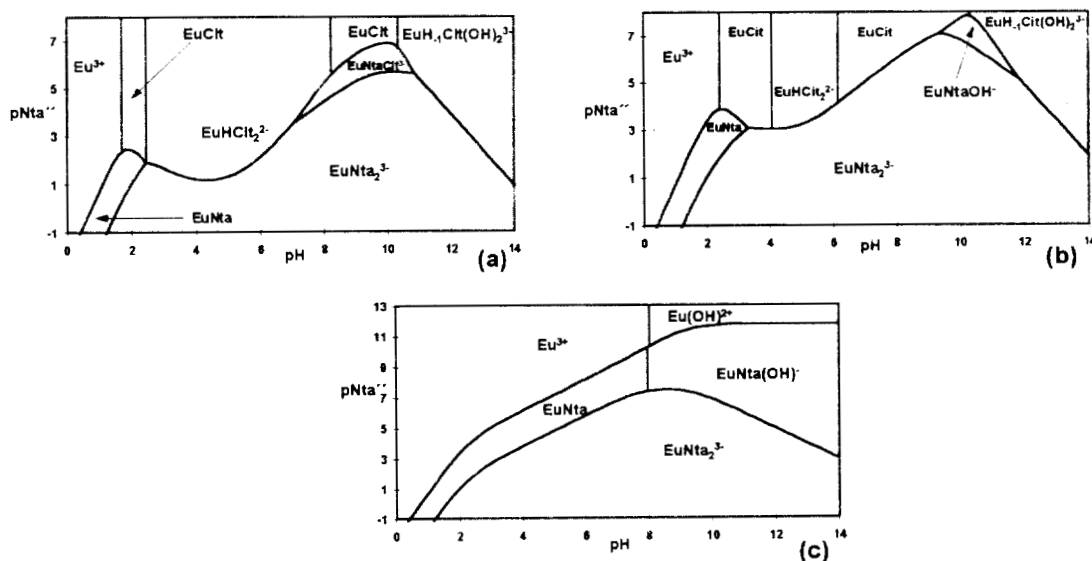


Figura 3.9. Cortes bidimensionales del DZP tridimensional para la especie generalizada $\text{Eu}'(\text{III})$ en el sistema tetracomponente $\text{Eu}(\text{III})\text{-Nta-Cit-H}_2\text{O}$. a) $\text{pCit}' = 0.0$. b) $\text{pCit}' = 2.0$. c) $\text{pCit}' \rightarrow \infty$. Las zonas de predominio se establecen en términos de las especies químicas simples.

Por otra parte, el anfólito generalizado $\text{EuNta}^{\prime\prime}$ es intrínsecamente estable a cualquier valor de pH cuando $\text{pCit}^{\prime} \rightarrow \infty$ (es decir, en ausencia de Cit^{\prime}). Cabe aclarar que hojas de cálculo para tres y cuatro componentes (cuando pCit^{\prime} es grande) llevan al mismo diagrama de la figura 3.9c, lo que muestra la autoconsistencia de los algoritmos utilizados.

Precisamente la complejidad del sistema (en cuanto al número de especies que existen en él) puede llevar a situaciones inesperadas desde el punto de vista intuitivo más simple; sin embargo, esta información es muy importante. Así, el comportamiento fisicoquímico de las especies EuNtaCit^{3-} y $\text{EuNta}(\text{OH})^-$ puede ser totalmente diferente, así como el de las especies EuCit y EuHCit_2^{2-} , (en cuanto a su conductividad equivalente, propiedades de adsorción, espectroscopía y propiedades redox, entre otras); aunque su estequiometría con respecto al componente Nta sea la misma.

De hecho, un estudio similar para los otros estados de oxidación, demuestran que la aseveración anterior es válida para el caso de las propiedades redox (Rojas-Hernández, 1991b). Esto se presentará más adelante, en el capítulo 7 de este trabajo de tesis.

3.4. Comentarios adicionales acerca de la generalización del Método de Especies y Equilibrios Generalizados a sistemas de varios componentes.

En la sección 3.3 se ha ejemplificado la generalización del método para sistemas de cuatro componentes, y se ha demostrado que el mismo algoritmo que se utiliza para sistemas de tres componentes es aplicable a sistemas de cuatro componentes. Aunque no se mostrarán ejemplos de sistemas con más componentes en este capítulo, se puede afirmar que el algoritmo sigue funcionando, sólo que utilizando constantes multicondicionales.

También cabe aclarar que el método aproximado por especies y equilibrios representativos (mostrado en el apéndice 2 para sistemas de tres componentes) sigue siendo aplicable a sistemas de cuatro componentes o más, sólo que utilizando como definición gráfica de especies generalizadas de orden τ los DZP τ -dimensionales (o de menor orden) correspondientes.

Otro punto de interés es el observar que los componentes amortiguados se definen siguiendo un orden de incorporación. Así por ejemplo, si se considera el protón como primer componente amortiguado es imposible definir una especie generalizada H^{\prime} (ya que el símbolo H^{\prime} consideraría que la escritura de H^+ está implícita, lo que entra en contradicción). Por otra parte, si se toma a NH_3 como el segundo componente amortiguado, debe definirse una especie generalizada a primer orden NH_3^{\prime} ($\equiv \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$); pero ahora es imposible definir la especie generalizada a segundo orden $\text{NH}_3^{\prime\prime}$,

porque la segunda prima recuerda que está implícita la escritura del segundo componente amortiguado.

El orden de los componentes amortiguados debe priorizarse de acuerdo al problema que se desea resolver. Por ejemplo, los DZP construidos y mostrados en la sección 3.3 sirven para estudiar el intercambio de las partículas generalizadas Y'' o Nta'' , en sistemas a pH impuesto con NH_3' o Cit' , respectivamente. El orden de amortiguamiento puede ser cambiado entonces para que se tenga una interpretación física directa con el experimento que se desea simular o interpretar.

CAPÍTULO 4

TABLA DE CONTENIDO

4. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA SISTEMAS CON ESPECIES POLINUCLEARES.....	45
4.1. Definición de especies polinucleares generalizadas y equilibrios generalizados de polinucleación.	46
4.1.1. Sistemas de un componente (M) que presentan fenómenos de polinucleación.	46
4.1.1.1. Tratamiento tipo Charlot para el estudio de los fenómenos de polinucleación.	47
4.1.1.2. Tratamiento por equilibrios de polinucleación directa.....	48
4.1.1.3. Tratamiento de la polinucleación usando C_{Mtotal}	50
4.1.1.4. Comparación de los tres tratamientos y ecuaciones de transformación entre las tres diferentes escalas	52
4.1.2. Sistemas de dos componentes (M-X) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en pX	55
4.1.3. Sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-X-...-Z) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en los $(\tau+1)$ parámetros: $pL^\tau, pX^{(\tau-1)}, \dots, pZ$	57
4.2. Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales construidos por medio del <i>Método de Especies y Equilibrios Generalizados</i> que involucran especies polinucleares	58
4.2.1. Ejemplo 1: Sistema Be(II)-H ₂ O a pH impuesto	59
4.2.1.1. Definición de las especies generalizadas $Be_i^{\prime}(\text{II})$ y sus coeficientes de complejación.....	59
4.2.1.2. Representaciones gráficas del sistema Be(II)-H ₂ O	60
4.2.2. Ejemplo 2: Sistema Be(II)-Pdta-H ₂ O a $pPdta^{\prime}$ y pH impuestos	62
4.2.2.1. Definición de las especies generalizadas $Be_i^{\prime\prime}(\text{II})$ y sus coeficientes de complejación.....	62
4.2.2.2. Representaciones gráficas	64
4.3. Algunas observaciones adicionales.....	66

4. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA SISTEMAS CON ESPECIES POLINUCLEARES.

El estudio de las especies químicas que involucra complejos polinucleares —tanto hidroxiladas como con otros ligandos— es una rama muy importante, aunque complicada, del estudio de las especies químicas en solución.

Dada la complejidad de los modelos utilizados para ese estudio, pueden imponerse condiciones de restricción para evitar la formación de estas especies (generalmente $C < 10^{-1}$ M). Sin embargo, en aplicaciones reales, a veces los iones metálicos forman especies polinucleares importantes, aun a pequeñas concentraciones; en esas ocasiones es necesario incluir estos compuestos en el estudio de las especies químicas presentes en la solución. Existen varios programas computacionales que toman en consideración este tipo de compuestos en el cálculo de la composición de equilibrio de soluciones (por ejemplo, los programas reportados por Ingri (1967) y Eriksson (1979)).

Por otro lado, se han propuesto varios métodos, flexibles y rápidos, para el cálculo de las concentraciones de equilibrio de sistemas que consideran la presencia de especies polinucleares, aunque algunas veces estos métodos son específicos al sistema y a la aplicación en cuestión. Algunos, como Wänninen (1960) y Harju (1970), utilizan el concepto de reacciones interferentes o parásitas a través de los coeficientes de complejación α , de acuerdo con el concepto de Ringbom; otros, como Johansson (1981) y Nagypál (1982), utilizan diagramas logarítmicos $\log C = f(pM)$ para estudiar titulaciones complejométricas. Kragten (1977) propone los diagramas $pM' = f(pH)$ para establecer zonas de predominio de especies químicas mononucleares y zonas de formación de complejos polinucleares, aunque no concuerda mucho con la real utilidad de estos DZP. Ramis-Ramos (1983) propone diagramas $\log C = f(pH)$, contruidos para diferentes relaciones C_{Ltotal}/C_{Mtotal} , para predecir fácilmente las condiciones de equilibrio de las soluciones que contienen especies polinucleares.

A pesar de que la mayoría de los métodos antes mencionados ofrecen alternativas gráficas para resolver el problema, los algoritmos presentados en ellos no permiten proponer fácilmente las zonas de predominio correspondientes a las diferentes especies polinucleares presentes en la solución. Rossotti y Rossotti (1960) y Kotrlý (1985) han mostrado (aunque muy simplificada) la manera de construir DZP que involucran especies polinucleares.

El propósito de este capítulo es el de mostrar, por una parte, la manera de incluir las especies polinucleares en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Esto es posible mediante la definición de especies polinucleares generalizadas y equilibrios generalizados de polinucleación y sus constantes multicondicionales. Por otra parte, se discuten varias alternativas para la representación gráfica de los DZP, los cuales

consideran los parámetros utilizados comúnmente en este tipo de problemas (a saber; pM , $-\log C$, $-\log C_{M_{total}}$). Esta discusión permite comparar y relacionar estas diferentes representaciones. Puede consultarse también el trabajo de Rojas-Hernández (1992).

4.1. Definición de especies polinucleares generalizadas y equilibrios generalizados de polinucleación.

Antes de definir especies y equilibrios generalizados (para sistemas de más de un componente) es necesario analizar con detalle el caso de sistemas de un componente que presentan fenómenos de polinucleación, tal como lo hace Smith (1987), para ubicar el problema de acuerdo a la metodología de Charlot (1967) y a otras metodologías. Como se verá posteriormente, esto permitirá establecer las bases de la generalización del método.

4.1.1. Sistemas de un componente (M) que presentan fenómenos de polinucleación.

Supóngase un sistema de un componente, M, que puede presentar equilibrios de polinucleación para formar las especies químicas M , M_2 , ..., M_m . Los diferentes equilibrios de polinucleación pueden clasificarse de la siguiente manera:

Equilibrios sucesivos de polinucleación:

$$M_{(i-1)} + M = M_i \quad \text{con} \quad K_{M_i}^M = \frac{[M_i]}{[M_{(i-1)}][M]} \quad [4.1]$$

donde $i \in \{2, 3, \dots, m\}$

Equilibrios globales de polinucleación:

$$M + (i-1)M = M_i \quad \text{con} \quad K_{M_i}^{(i-1)M, M} \equiv K_{M_i}^{(i-1)M} = \frac{[M_i]}{[M]^i} = \frac{[M_i]}{[M]^{(i-1)}[M]} \quad [4.2]$$

donde $i \in \{2, 3, \dots, m\}$

Equilibrios globales parciales de polinucleación:

$$M_i + (j-i)M = M_j \quad \text{con} \quad K_{M_j}^{(j-i)M} = \frac{[M_j]}{[M_i][M]^{(j-i)}} \quad [4.3]$$

donde $i \in \{1, 2, \dots, (j-1)\}; j \in \{2, 3, \dots, m\}$

Equilibrios de polinucleación directa:

$$jM_i = iM_j \quad \text{con} \quad K_{iM_j}^{jM_i} = \frac{[M_j]^i}{[M_i]^j}$$

[4.4]

Hay que notar que los equilibrios mostrados en el conjunto de ecuaciones 4.2 se escriben comúnmente como $iM = M_j$ con K_M^{iM} , pero se han expresado de la manera antes señalada para aclarar su tratamiento de acuerdo al método de Charlot.

Además de los equilibrios de polinucleación, existen también los equilibrios de dismutación:

$$(k-i)M_j = (j-i)M_k + (k-j)M_i \quad \text{con} \quad K_{(j-i)M_k, (k-j)M_i}^{(k-i)M_j} = \frac{[M_k]^{(j-i)} [M_i]^{(k-j)}}{[M_j]^{(k-i)}}$$

[4.5]

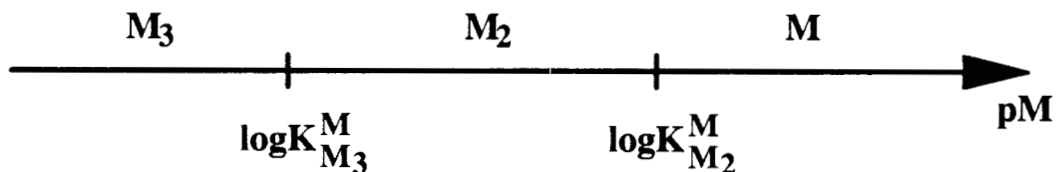
Estos últimos equilibrios tienen importancia en el análisis de la estabilidad intrínseca de las especies M_j , que pueden llamarse *anfólitos* según la nomenclatura de Charlot.

4.1.1.1. Tratamiento tipo Charlot para el estudio de los fenómenos de polinucleación.

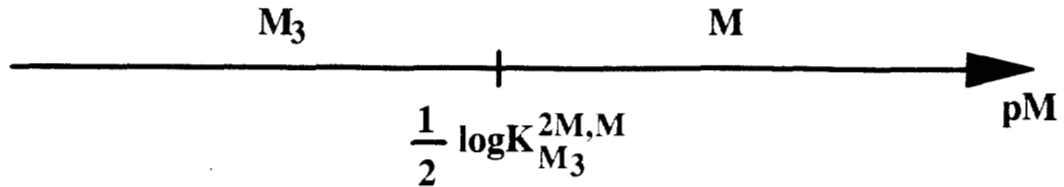
Usando los equilibrios sucesivos, los globales y los globales parciales, así como los equilibrios de dismutación, se puede abordar el problema, interpretándolo como constituido por procesos de intercambio de la *autopartícula M*.

Para aclarar este punto, supóngase un sistema $M/M_2/M_3$. Así, si se considera el equilibrio de dismutación $2M_2 = M_3 + M$, pueden tenerse dos casos para la construcción del DZP en la escala de pM .

- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} < 1$, el DZP queda:



- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} \geq 1$, el DZP queda:



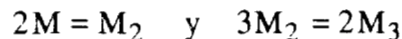
Los DZP y el análisis mostrado anteriormente son exactamente equivalentes a los correspondientes para sistemas de dos componentes (M-L), como se muestra en el apéndice 1. Sin embargo, el hecho de que para estos sistemas M sea una *autopartícula*, sí existen diferencias. Tal vez las más notables sean la posibilidad de definición de los equilibrios de polinucleación directa y el hecho de que se favorece la formación de especies polinucleares, a medida que el pM disminuye. Esto último lleva a la conclusión de que, para este tipo de sistemas, la concentración total del componente M no es igual a la suma de las concentraciones de las especies de M, porque ahora hay que considerar la estequiometría (no trivial) de M en el balance de este componente.

4.1.1.2. Tratamiento por equilibrios de polinucleación directa.

Se propone que, para seleccionar los equilibrios de polinucleación directa que se van a usar, se analice primero la estabilidad de los anfólitos a través de los equilibrios de dismutación.

Así, en el sistema M/M₂/M₃:

- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} < 1$, se sugiere utilizar los equilibrios:



ya que M₂ puede predominar en el sistema.

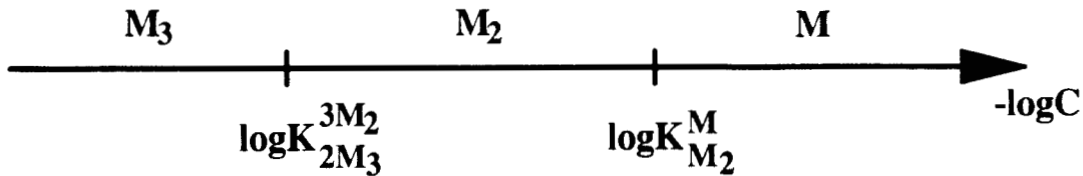
Entonces, cuando $[M] = [M_2] = C_1$

$$K_{M_2}^{2M} = \frac{[M_2]}{[M]^2} = \frac{1}{C_1} \quad \text{y} \quad -\log C_1 = \log K_{M_2}^{2M} \quad [4.6]$$

y cuando $[M_2] = [M_3] = C_2$

$$K_{2M_3}^{3M_2} = \frac{[M_3]^2}{[M_2]^3} = \frac{1}{C_2} \quad \text{y} \quad -\log C_2 = \log K_{2M_3}^{3M_2} \quad [4.7]$$

Ya que en este caso M_2 puede predominar en el sistema, se puede representar un DZP en un eje $-\log C$, tal que



- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} \geq 1$, se sugiere utilizar el equilibrio:

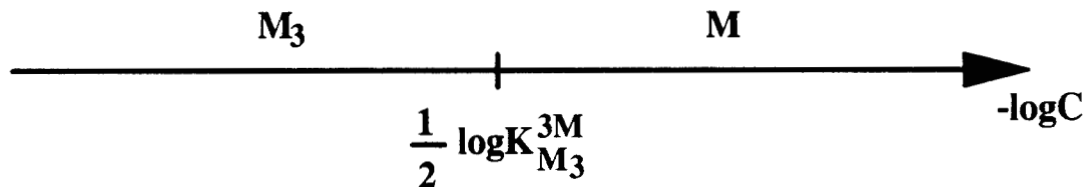
$$3M = M_3$$

ya que M_2 no puede predominar en el sistema

Cuando $[M] = [M_3] = C_3$

$$K_{M_3}^{3M} = \frac{[M_3]}{[M]^3} = \frac{1}{C_3^2} \quad \text{y} \quad -\log C_3 = \frac{1}{2} \log K_{M_3}^{3M} \quad [4.8]$$

y el DZP en el eje $-\log C$ queda



Nótese que C es la concentración de la especie predominante en su zona de predominio respectiva. También debe notarse que en este tratamiento no es necesario distinguir en los equilibrios químicos entre la autopartícula y el receptor.

También es necesario señalar que algunos de los valores de $-\log C$ en la frontera de predominio coinciden con los de la escala de pM . Por supuesto, esto sólo ocurre cuando en el equilibrio de polinucleación directa participa M . Sin embargo, también en esta representación, el tipo de DZP que se obtiene sólo depende de los valores de las constantes de dismutación del anfolito.

4.1.1.3. Tratamiento de la polinucleación usando C_{Mtotal} .

Para sistemas polinucleares de este tipo, la concentración total del componente M (C_{Mtotal}) se define de acuerdo a la ecuación:

$$C_{Mtotal} = [M] + 2[M_2] + 3[M_3] + \dots + m[M_m] \quad [4.9]$$

En este caso también se sugiere analizar primero la estabilidad intrínseca de los anfólitos por medio de los equilibrios de dismutación.

Así, en el sistema M/M₂/M₃

- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} < 1$.

Cuando $[M] = [M_2] = C_1$ y de acuerdo a la ecuación 4.9:

$$C_{Mtotal(1)} = C_1 + 2C_1 + 3[M_3] \quad [4.10]$$

pero

$$[M_3] = K_{M_3}^{3M} [M]^3 \quad [4.11]$$

Sustituyendo entonces la ecuación 4.11 en la ecuación 4.10, se concluye que:

$$C_{Mtotal(1)} = 3C_1 + 3K_{M_3}^{3M} C_1^3 \quad [4.12]$$

Por otro lado, cuando $[M_2] = [M_3] = C_2$ y de acuerdo a la ecuación 4.9:

$$C_{Mtotal(2)} = [M] + 2C_2 + 3C_2 \quad [4.13]$$

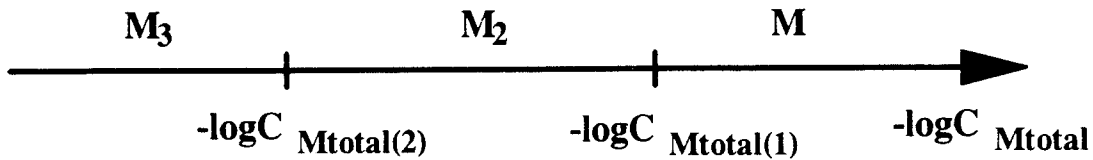
pero

$$[M_2] = K_{M_2}^{2M} [M]^2 \quad [4.14]$$

Sustituyendo entonces la ecuación 4.14 en la ecuación 4.13, se concluye que:

$$C_{Mtotal(2)} = \left(\frac{C_2}{K_{M_2}^{2M}} \right)^{\frac{1}{2}} + 5C_2 \quad [4.15]$$

Por lo tanto, como M_2 puede predominar en el sistema, también se puede construir un DZP en un eje $-\log C_{Mtotal}$, tal que:



- Si $K_{M_3, M}^{2M_2} \geq 1$.

En este caso, sólo debe usarse la condición $[M] = [M_3]$, porque M_2 no puede predominar. Entonces, si $[M] = [M_3] = C_3$, y sustituyendo esta igualdad en la ecuación 4.9:

$$C_{Mtotal(3)} = C_3 + 2[M_2] + 3C_3 \quad [4.16]$$

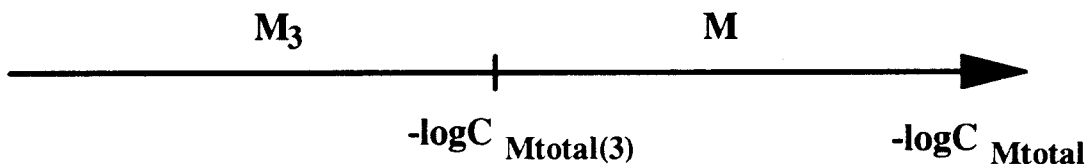
pero

$$[M_2] = K_{M_2}^{2M} [M]^2 \quad [4.17]$$

Sustituyendo la ecuación 4.17 en la ecuación 4.16 se concluye que:

$$C_{Mtotal(3)} = 4C_3 + 2K_{M_2}^{2M} C_3^2 \quad [4.18]$$

El DZP en función de $-\log C_{Mtotal}$ queda:



4.1.1.4. Comparación de los tres tratamientos y ecuaciones de transformación entre las tres diferentes escalas.

Hay que señalar que, sin importar la escala elegida para representar el predominio de las especies en sistemas del tipo $M/M_2/\dots/M_m$, el análisis de la estabilidad intrínseca de los anfólitos, mediante los equilibrios de dismutación, es primordial para tener una idea muy clara del comportamiento general del sistema.

Por otra parte, es claro que existe una relación entre las escalas pM , $-\log C$ y $-\log C_{Mtotal}$.

Franco predominio de la especie M_i .

Así, si la especie M_i predomina francamente en el sistema y como

$$[M_i] = K_{M_i}^{iM} [M]^i, C = [M_i], C_{Mtotal} \approx i[M_i] \quad [4.19]$$

puede concluirse que:

$$\begin{aligned} -\log C &= -\log K_{M_i}^{iM} + ipM \\ -\log C_{Mtotal} &\approx -\log i - \log C \\ -\log C_{Mtotal} &\approx -\log i - \log K_{M_i}^{iM} + ipM \end{aligned} \quad [4.20]$$

Como puede observarse de las transformaciones anteriores, las unidades de las escalas $-\log C$ y $-\log C_{Mtotal}$ son iguales a las unidades de la escala pM multiplicada por el factor i más una constante; esto es, un cambio de una unidad en las escalas $-\log C$ y $-\log C_{Mtotal}$ corresponde a un cambio menor a la unidad en la escala pM .

En cambio, las unidades de las escalas $-\log C$ y $-\log C_{Mtotal}$ sólo difieren por una constante.

Sólo en el caso que $i = 1$ las tres escalas son iguales entre sí, lo que se cumple por debajo del muro mononuclear (Ringbom, 1963; Kragten, 1977). También se observa que la zona de predominio de las especies M_i aumenta en las escalas $-\log C$ y $-\log C_{Mtotal}$ con respecto a la de pM , conforme i aumenta.

Fronteras de predominio.

Considérese ahora una frontera de predominio cualquiera en un DZP. Si las especies M_i y M_j son las más importantes en el sistema, considerando que $C_i = [M_i] = [M_j]$, y como

$$[M_i]^k = K_{iM_k}^{kM_i} [M_k]^i; \quad C_i \equiv [M_i] = [M_j] \quad [4.21]$$

es posible concluir, utilizando también para ello la ecuación 4.9, que

$$\begin{aligned} C_{M_{total}(i)} &= (i + j)C_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, k \neq j}}^m k[M_k] = \\ &= (i + j)C_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, k \neq j}}^m \left[k \left(\frac{C_i^k}{K_{iM_k}^{kM_i}} \right)^{1/i} \right] = \\ &\approx (i + j)C_i \end{aligned} \quad [4.22]$$

Las ecuaciones 4.19 y 4.22 implican entonces que:

$$\begin{aligned} -\log C_i &= -\log K_{iM_i}^{iM_i} + ipM \\ -\log C_{M_{total}(i)} &\approx -\log(i + j) - \log C_i \\ -\log C_{M_{total}(i)} &\approx -\log(i + j) - \log K_{iM_i}^{iM_i} + ipM \end{aligned} \quad [4.23]$$

Como se observa en las ecuaciones de transformación 4.23, en esencia se sigue el mismo comportamiento entre las escalas pM , $-\log C$ y $-\log C_{M_{total}}$ que en una zona de franco predominio de una especie (ecuaciones 4.20).

También hay que señalar que sólo cuando $i = 1$, sin importar el valor de j , las trayectorias frontera de predominio $-\log C_1$ y pM son iguales, sin importar el valor de j .

Transformaciones generales entre las escalas de $-\log C_{M_{total}}$, $-\log C$ y pM .

Existe una transformación general entre las escalas $-\log C_{M_{total}}$ y pM dada por el balance de M en el sistema (ecuación 4.9) y las constantes de equilibrio de formación globales (ecuaciones 4.2), tal que:

$$\begin{aligned}
-\log(C_{Mtotal}) &= -\log([M] + 2[M_2] + \dots + m[M_m]) = \\
&= -\log([M] + 2K_{M_2}^{2M}[M]^2 + \dots + mK_{M_m}^{mM}[M]^m) = \\
&= -\log\left(10^{-pM} + 2\left\{10^{\left(\log K_{M_2}^{2M} - 2pM\right)}\right\} + \dots + m\left\{10^{\left(\log K_{M_m}^{mM} - mpM\right)}\right\}\right)
\end{aligned}
\tag{4.24}$$

Esta función es continua y monótona para todos los valores de pM y puede aproximarse por rectas, como lo ha propuesto Kragten, 1977.

La transformación general entre las escalas de $-\log C_{Mtotal}$ y $-\log C$ puede establecerse combinando el balance de M en el sistema (ecuación 4.9) con las constantes de los equilibrios de polinucleación directa (ecuaciones 4.4). Sin embargo, por definición de C ($C \equiv [M_i]$, cuando M_i es la especie predominante), se tiene que:

$$\begin{aligned}
-\log C_{Mtotal} &= -\log\left(iC + \sum_{k=1, k \neq i}^m (k[M_k])\right) = \\
&= -\log\left(iC + \sum_{k=1, k \neq i}^m \left[k \left(\frac{C^k}{K_{iM_k}^{kM_i}}\right)^{1/i}\right]\right) = \\
&= -\log\left(i10^{(-\log C)} + \sum_{k=1, k \neq i}^m \left[k \left\{10^{-\frac{1}{i}(\log K_{iM_k}^{kM_i} + k \log C)}\right\}\right]\right)
\end{aligned}
\tag{4.25}$$

La validez de la ecuación de transformación 4.25 sólo se da en la zona de predominio de la especie M_i , por lo que en realidad, la ecuación de transformación general entre las escalas de $-\log C_{Mtotal}$ y $-\log C$ es de la forma:

$$-\log C_{Mtotal} = \sum_{i=1}^m \left\{ -\delta_i \log\left(iC + \sum_{k=1, k \neq i}^m (k[M_k])\right) \right\}
\tag{4.26}$$

donde $\delta_i = 1$ y $\delta_{k \neq i} = 0$ cuando M_i es la especie predominante

Por supuesto, δ_i son deltas de Krönecker. La ecuación general de transformación 4.26 manifiesta la discontinuidad existente entre las escalas de $-\log C_{Mtotal}$ y $-\log C$ (y, por lo tanto, entre las escalas de pM y $-\log C$).

Así, la definición de C ($C \equiv [M_i]$, cuando M_i es la especie predominante) la hace una función discontinua en pM y en $-\log C_{M_{total}}$ para valores que son frontera de predominio.

4.1.2. Sistemas de dos componentes (M-X) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en pX.

En este caso, el amortiguamiento en X permite definir especies polinucleares generalizadas a primer orden y los equilibrios generalizados que las relacionan entre sí. (Ver capítulo 2.) Esto permite también generalizar los tratamientos mostrados anteriormente para sistemas de un componente, sólo que considerando una especie generalizada por cada especie polinuclear, como lo establece la ecuación 4.27.

$$[M_i'] \equiv [M_i] + [M_iX] + \dots + [M_iX_{n_i}] = [M_i] \alpha_{M_i}(X)$$

donde $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ [4.27]

Entonces también es posible definir sus equilibrios generalizados de polinucleación y de dismutación, y sus constantes condicionales.

$$M_i' + (j-i)M' = M_j' \quad \text{con} \quad K_{M_j'}^{(j-i)M'} \equiv \frac{[M_j']}{[M_i'] [M']^{(j-i)}}$$

$$jM_i' = iM_j' \quad \text{con} \quad K_{iM_j'}^{jM_i'} \equiv \frac{[M_j']^i}{[M_i']^j}$$

$$(k-i)M_j' = (j-i)M_k' + (k-j)M_i' \quad \text{con} \quad K_{(j-i)M_k', (k-j)M_i'}^{(k-i)M_j'} \equiv \frac{[M_k']^{(j-i)} [M_i']^{(k-j)}}{[M_j']^{(k-i)}}$$

[4.28]

De las ecuaciones 4.27 y 4.28, se puede concluir que las constantes condicionales de estos equilibrios generalizados sólo depende del amortiguamiento en X.

En la figura 4.1 se muestra, de una manera general, el tipo de diagramas de zonas de predominio bidimensionales que pueden obtenerse, en este caso para sistemas del tipo $M'/M_2'/M_3'$.

Aplicando el tratamiento por equilibrios de polinucleación directa, la variable Ψ de la figura 4.1 corresponde a $-\log C'$. Aquí, las líneas a, b y c representan

$\log K_{M_2'}^{2M'}$, $\log K_{2M_3'}^{3M_2'}$ y $(1/2)\log K_{M_3'}^{3M'}$, respectivamente. También hay que señalar que $-\log C' = pM'$ cuando predomina M' en el sistema.

Cuando $\Psi = -\log C_{M\text{total}}$ en la figura 4.1; a, b y c representan aproximadamente $(\log K_{M_2'}^{2M'} - \log 3)$, $(\log K_{3M_2'}^{3M_2'} - \log 5)$ y $([1/2]\log K_{M_3'}^{3M'} - [1/2]\log 4)$, respectivamente. Nótese que estas aproximaciones no son buenas, en particular, en los puntos de intersección de las líneas a, b y c.

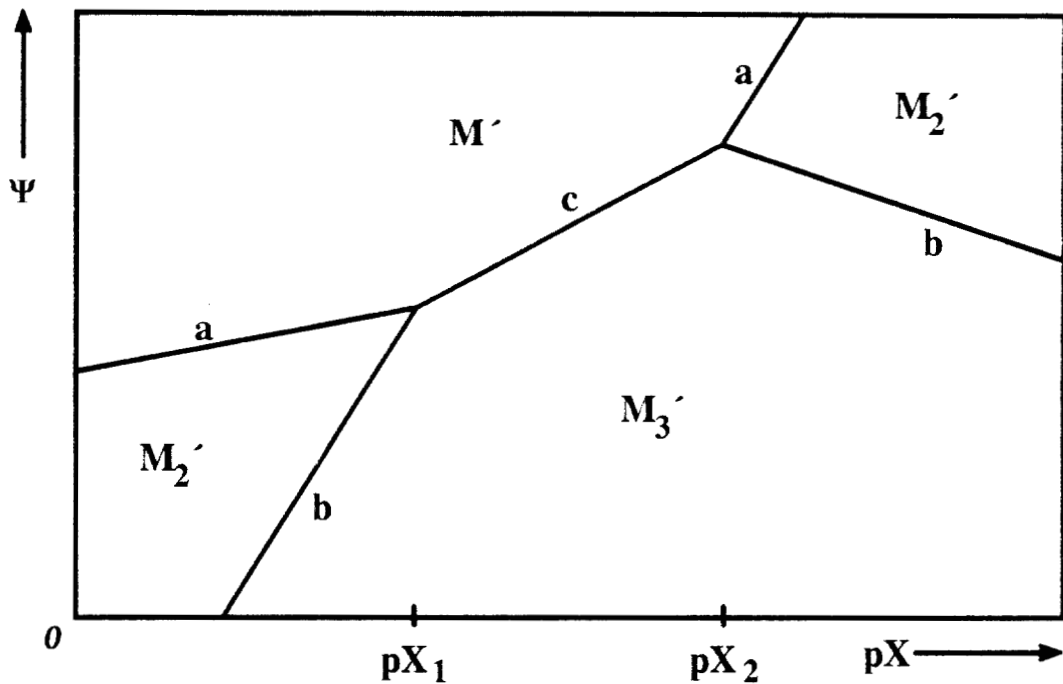


Figura 4.1. Diagrama de zonas de predominio hipotético para un sistema del tipo $M'/M_2'/M_3'$, en el espacio Ψ/pX . El diagrama muestra la influencia de la constante de dismutación condicional del equilibrio generalizado a primer orden $2M_2' = M_3' + M'$. Hay que notar que si $pX_1 \leq pX \leq pX_2$, la constante condicional de dismutación es mayor o igual que la unidad; por lo que M_2' no puede predominar. Por el contrario, si $pX < pX_1$ o $pX_2 < pX$, la constante condicional de dismutación es menor que la unidad; por lo que M_2' sí puede predominar. El eje Ψ puede ser pM' , $-\log C'$ o $-\log C_{M\text{total}}$, pero las líneas a, b y c son diferentes para cada caso. Ver texto y el trabajo de Rojas-Hernández (1992).

Aplicando el tratamiento Charlot, la variable Ψ de la figura 4.1 corresponde a pM' . Aquí las líneas a, b y c representan $\log K_{M_2'}^{M'}$, $\log K_{M_3'}^{M'}$ y $(1/2)\log K_{M_3'}^{2M'}$, respectivamente.

Cabe puntualizar que el predominio de M_2' sólo depende del valor de su constante de dismutación condicional, sin importar la representación elegida.

Entonces, si la constante condicional del equilibrio generalizado de dismutación es mayor o igual que la unidad, M_2' no puede predominar. Los puntos pX_1 y pX_2 en la figura 4.1 corresponden a condiciones de amortiguamiento para las cuales la constante condicional del equilibrio generalizado de dismutación es igual a la unidad; también estos puntos son independientes de la representación elegida para el DZP.

4.1.3. Sistemas de $(\tau+2)$ componentes (M-L-X-...-Z) que presentan fenómenos de polinucleación en M y amortiguamiento en los $(\tau+1)$ parámetros: pL^τ , $pX^{(\tau-1)}$, ..., pZ .

Amortiguando estos sistemas en los $(\tau+1)$ componentes L/X/.../Z, se puede estudiar la polinucleación en M definiendo las especies generalizadas $M^{(\tau+1)}$, $M_2^{(\tau+1)}$, ..., $M_m^{(\tau+1)}$, relacionadas mediante equilibrios generalizados de polinucleación y dismutación de orden $(\tau+1)$ y sus constantes $(\tau+1)$ condicionales, como se explicó en el capítulo 3 y generalizando el tratamiento de las secciones anteriores de este capítulo.

De esta forma, las especies generalizadas polinucleares de orden $(\tau+1)$ se definen:

$$\left[M_i^{(\tau+1)} \right] \equiv [M_i] \alpha_{M_i(L^\tau, X^{(\tau-1)}, \dots, Z)} \quad [4.29]$$

donde $i \in \{1, 2, \dots, m\}$

donde $\alpha_{M_i(L^\tau, X^{(\tau-1)}, \dots, Z)}$ es el coeficiente de complejación $(\tau+1)$ -condicional de M_i :

$$\alpha_{M_i(L^\tau, X^{(\tau-1)}, \dots, Z)} = \alpha_{M_i^\tau(L^\tau)} \alpha_{M_i^{(\tau-1)}(X^{(\tau-1)})} \bullet \dots \bullet \alpha_{M_i(Z)} \quad [4.30]$$

Por lo tanto, también es posible definir los equilibrios generalizados $(\tau+1)$ condicionales de polinucleación y dismutación, lo cual se muestra en las ecuaciones 4.31 y 4.32

$$M_i^{(\tau+1)} + (j-i)M^{(\tau+1)} = M_j^{(\tau+1)} \quad \text{con} \quad K_{M_j^{(\tau+1)}}^{(j-i)M^{(\tau+1)}} \equiv \frac{[M_j^{(\tau+1)}]}{[M_i^{(\tau+1)}][M^{(\tau+1)}]^{(j-i)}} \quad [4.31]$$

$$jM_i^{(\tau+1)} = iM_j^{(\tau+1)} \quad \text{con} \quad K_{iM_j^{(\tau+1)}}^{jM_i^{(\tau+1)}} \equiv \frac{[M_j^{(\tau+1)}]^i}{[M_i^{(\tau+1)}]^j}$$

$$(k-i)M_j^{(\tau+1)} = (j-i)M_k^{(\tau+1)} + (k-j)M_i^{(\tau+1)}$$

con

$$K_{(j-i)M_k^{(\tau+1)}, (k-j)M_i^{(\tau+1)}}^{(k-i)M_j^{(\tau+1)}} \equiv \frac{[M_k^{(\tau+1)}]^{(j-i)} [M_i^{(\tau+1)}]^{(k-j)}}{[M_j^{(\tau+1)}]^{(k-i)}} \quad [4.32]$$

Es necesario aclarar que las constantes $(\tau+1)$ -condicionales de las ecuaciones 4.31 y 4.32 sólo dependen de los componentes amortiguados (que consideran implícitamente especies mixtas a través de coeficientes de complejación multiplicativos de la ecuación 4.30). Los efectos de la polinucleación de M se consideran explícitamente por medio de los equilibrios generalizados de polinucleación y dismutación de orden $(\tau+1)$.

Estas dos características permiten construir e interpretar los DZP de una manera más clara que con el α_{poly} definido por Kragten (1977), que depende al mismo tiempo de las condiciones de amortiguamiento y de la concentración de M. Sin embargo, también es fácil encontrar relaciones entre este α_{poly} y los coeficientes de complejación definidos en las ecuaciones 4.29 y 4.30.

La representación gráfica de los DZP puede hacerse entonces en un espacio de $(\tau+2)$ variables $\Psi/pL^\tau / pX^{(\tau-1)} / \dots / pZ$, en donde Ψ puede ser $pM^{(\tau+1)}$, $-\log C^{(\tau+1)}$ ó $-\log C_{M\text{total}}$, con los tratamientos y métodos explicados en los párrafos anteriores.

Por otra parte, hay que resaltar que el desarrollo teórico aquí mostrado permite usar los conceptos de anfolito y dismutación con toda propiedad, lo que generaliza para estos casos la metodología de Charlot y el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, presentado en este trabajo, a sistemas que consideran especies polinucleares.

4.2. Ejemplos de diferentes DZP multidimensionales construidos por medio del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* que involucran especies polinucleares.

Con el fin de mostrar los aspectos más relevantes desarrollados en la parte teórica se analizan dos ejemplos: el sistema Be(II)-H₂O y el sistema Be(II)-Pdta-H₂O (donde Pdta representa a las especies del ácido 1,3-propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacetato). Las especies químicas consideradas en estos ejemplos y las constantes de equilibrio que regulan sus relaciones fueron tomadas del trabajo realizado por Mederos (1991). Los

DZP de los ejemplos mostrados en este capítulo fueron publicados por Rojas-Hernández (1992).

4.2.1. Ejemplo 1: Sistema Be(II)-H₂O a pH impuesto.

4.2.1.1. Definición de las especies generalizadas Be_i'(II) y sus coeficientes de complejación.

Puede hacerse una representación gráfica del predominio de las especies de este sistema, definiendo especies generalizadas de primer orden Be_i'(II) (o simplemente Be_i') en un espacio bidimensional Ψ/pH, en donde Ψ puede ser pBe_i', -logC_i' o -logC_{Be total}.

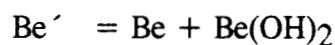
En la tabla 4.1 se presentan las constantes de equilibrio utilizadas.

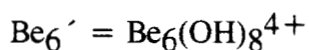
Tabla 4.1. Datos utilizados para estudiar el sistema Be(II)-H₂O. El asterisco sobre la constante global indica que los equilibrios deben balancearse con protones, de acuerdo a la recomendación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada). (Mederos, 1991.)

Sistema	Equilibrio	-log*β
Be(II)-hidróxidos	$\text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	11.68
	$2\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	2.90
	$3\text{Be}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+} + 3\text{H}^+$	8.68
	$5\text{Be}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_5(\text{OH})_6^{4+} + 6\text{H}^+$	18.31
	$6\text{Be}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+} + 8\text{H}^+$	25.77

De la tabla 4.1 hay que notar que no existe reportado dato para algún tetrámero, lo que puede deberse a la poca estabilidad termodinámica de especies de ese tipo para el Be.

La definición de las especies generalizadas Be_i' con respecto al pH puede hacerse como sigue:





Los coeficientes de complejación de las especies Be' a Be_6' pueden definirse de acuerdo a las ecuaciones 4.27, de manera que:

$$[\text{Be}'] = [\text{Be}^{2+}] \alpha_{\text{Be}(\text{OH})} = [\text{Be}^{2+}] (1 + 10^{-11.68} [\text{H}^+]^{-2})$$

$$[\text{Be}_2'] = [\text{Be}_2(\text{OH})_3^{3+}] \alpha_{\text{Be}_2(\text{OH})(\text{OH})} = [\text{Be}_2(\text{OH})_3^{3+}]$$

$$[\text{Be}_3'] = [\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}] \alpha_{\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{OH})} = [\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}]$$

$$[\text{Be}_5'] = [\text{Be}_5(\text{OH})_6^{4+}] \alpha_{\text{Be}_5(\text{OH})_6(\text{OH})} = [\text{Be}_5(\text{OH})_6^{4+}]$$

$$[\text{Be}_6'] = [\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}] \alpha_{\text{Be}_6(\text{OH})_8(\text{OH})} = [\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}]$$

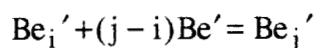
Como se puede observar, en este caso sólo la definición de Be' no es trivial.

Al introducir las concentraciones de las especies generalizadas a primer orden en la definición de las constantes condicionales (ecuaciones 4.28), se puede determinar cómo varían estas funciones con el pH.

4.2.1.2. Representaciones gráficas del sistema $\text{Be}(\text{II})\text{-H}_2\text{O}$.

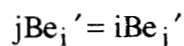
En la figura 4.2 se presentan los DZP de las especies del berilio en las diferentes representaciones que se han discutido anteriormente.

Para la figura 4.2a, las fronteras de predominio representan los valores logarítmicos de las constantes condicionales correspondientes a equilibrios generalizados de formación:



$$\text{donde } i \in \{1, 2, \dots, (j - i)\} \text{ y } j \in \{2, 3, 5, 6\} \text{ (} i \neq 4 \text{)}$$

Para la figura 4.2b, las fronteras de predominio representan los valores logarítmicos de las constantes condicionales correspondientes a los equilibrios generalizados de polinucleación directa:



$$\text{donde } i \in \{1, 2, \dots, (j - i)\} \text{ y } j \in \{2, 3, 5, 6\} \text{ (} i \neq 4 \text{)}$$

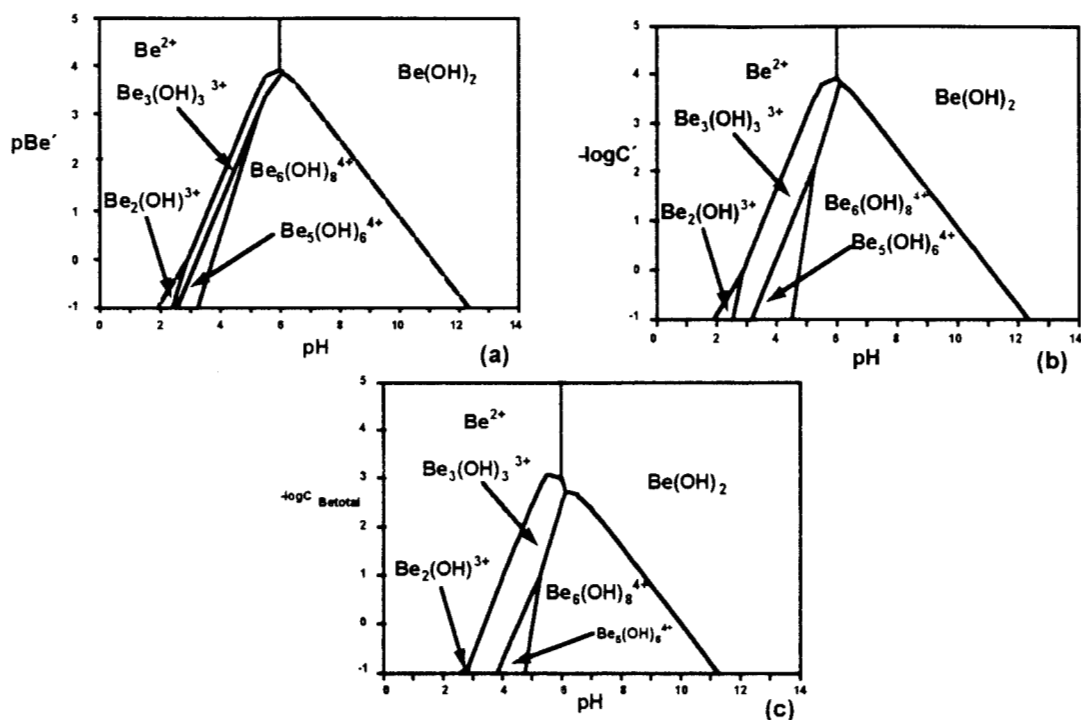


Figura 4.2. Diagramas de zonas de predominio del sistema Be(II)-H₂O. a) Representación gráfica en el espacio pBe'/pH. b) Representación gráfica en el espacio -logC'/pH. c) Representación gráfica en el espacio -logC_{Betotal}/pH.

Para la figura 4.2c, las fronteras de predominio de $-\log C_{\text{Betotal}}$ se encuentran utilizando la ecuación 4.24, generalizada para el caso de dos componentes; es decir, que incorpora las constantes condicionales de los equilibrios generalizados globales de formación. Esta ecuación puede reducirse posteriormente a una función que sólo depende del pH.

En la tabla 4.2 se reportan los puntos para los cuales algunas constantes condicionales de dismutación de los anfólitos del sistema Be(II)-H₂O se hacen iguales a la unidad; esto es, los procesos generalizados de dismutación que están representados implícitamente en el DZP.

Hay que notar el hecho de que los anfólitos Be₂' , Be₃' y Be₅' dejan de predominar como consecuencia de que alguna de las constantes condicionales de sus equilibrios generalizados de dismutación se hace mayor o igual que la unidad. Es por ello que, como se ha enfatizado, los valores de pH de dismutación no dependen del significado de Ψ o de la representación elegida para el predominio.

Tabla 4.2. Valores de pH que determinan el predominio de los anfolitos Be_2^- , Be_3^- y Be_5^- para el sistema $\text{Be(II)-H}_2\text{O}$, de acuerdo con los datos de la tabla 4.1.

pH	pBe^- (fig. 4.2a)	$-\log C^-$ (fig. 4.2b)	$-\log C_{\text{Betotal}}$ (fig. 4.2c)	$K_{(j-i)\text{Be}_k^-, (k-j)\text{Be}_i^-}^{(k-i)\text{Be}_j^-} = 1$
2.880	-0.020	-0.020	-0.838	$K_{\text{Be}_3^-, \text{Be}^-}^{2\text{Be}_2^-}$
5.290	3.087	2.170	1.019	$K_{2\text{Be}_6^-, \text{Be}_3^-}^{3\text{Be}_5^-}$
6.124	3.838	3.838	2.736	$K_{2\text{Be}_6^-, 3\text{Be}^-}^{5\text{Be}_3^-}$

Así, para $\text{pH} \geq 2.880$, la especie Be_2^- ya no puede predominar en el sistema; de igual forma, para $\text{pH} \geq 5.290$ la especie Be_5^- ya no puede predominar y para $\text{pH} \geq 6.124$ tampoco puede hacerlo la especie Be_3^- .

En la tabla 4.2 también se puede observar que los valores de $-\log C_{\text{Betotal}}$ que delimitan el predominio de los anfolitos (figura 4.2c) siempre difieren de los valores correspondientes de $-\log C^-$ y de los de pBe^- . Sin embargo, a $\text{pH} = 2.880$ y a $\text{pH} = 6.124$, los valores de pBe^- y $-\log C^-$ son iguales entre sí dado que en ellos interviene directamente el polirreceptor generalizado del sistema: la especie Be^- .

Es importante hacer notar que las zonas de predominio de las especies polinucleares son más grandes en las figuras 4.2b y 4.2c que en la figura 4.2a, lo que puede deducirse directamente de la comparación de las escalas Ψ .

Por último, se debe resaltar que los diagramas de las figuras 4.2b y 4.2c son muy semejantes entre sí, aunque el algoritmo de construcción del primero es más fácil y más rápido.

4.2.2. Ejemplo 2: Sistema $\text{Be(II)-Pdta-H}_2\text{O}$ a pPdta^- y pH impuestos.

4.2.2.1. Definición de las especies generalizadas $\text{Be}_i^{-(II)}$ y sus coeficientes de complejación.

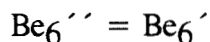
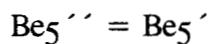
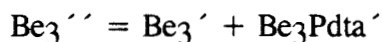
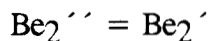
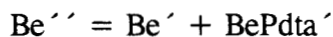
Puede hacerse una representación gráfica de especies generalizadas a segundo orden, del tipo $\text{Be}_i^{-(II)} = \text{Be}^{--}$ en un espacio tridimensional $\Psi/\text{Pdta}^-/\text{pH}$; donde Ψ puede ser pBe^{--} , $-\log C^{--}$ o $-\log C_{\text{Betotal}}$. Sin embargo, como el sistema es de tres componentes, es necesario utilizar los datos de la tabla 4.3 (además de los mostrados en la tabla 4.1).

Tabla 4.3. Datos utilizados para estudiar el sistema Be(II)-Pdta-H₂O, además de los datos mostrados en la tabla 4.1. (Mederos, 1991.)

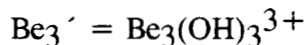
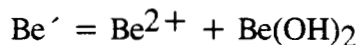
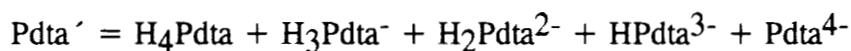
Sistema	Equilibrio	-logβ
Protón-Pdta	$\text{Pdta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{HPdta}^{3-}$	9.97
	$\text{Pdta}^{4-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Pdta}^{2-}$	17.81
	$\text{Pdta}^{4-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Pdta}^-$	20.83
	$\text{Pdta}^{4-} + 4\text{H}^+ = \text{H}_4\text{Pdta}$	22.50
Be(II)-Pdta	$\text{Be}^{2+} + \text{Pdta}^{4-} = \text{BePdta}^{2-}$	9.46
	$\text{Be}^{2+} + \text{Pdta}^{4-} + \text{H}^+ = \text{BeHPdta}^-$	15.17
	$3\text{Be}^{2+} + \text{Pdta}^{4-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_3(\text{OH})_3\text{HPdta} + 2\text{H}^+$	6.04

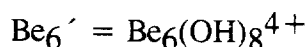
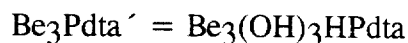
La definición de las especies generalizadas Be'' es como sigue:

Con respecto a Pdta'



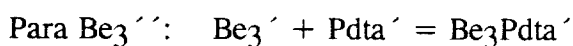
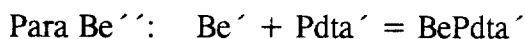
Con respecto a H⁺ y OH⁻:





4.2.2.2. Representaciones gráficas.

De acuerdo a la metodología planteada en las secciones anteriores de este capítulo y en el capítulo 3, las especies generalizadas Be'' y Be_3'' puede representarse o definirse gráficamente a través de diagramas bidimensionales pPdta'/pH , usando los siguientes equilibrios generalizados a primer orden:



Las representaciones gráficas de Be'' y de Be_3'' en el plano pPdta'/pH se presentan en las figura 4.3a y 4.3b, respectivamente.

Hay que recordar que las fronteras de predominio (con respecto al eje de pPdta') representan las funciones $\log K_{\text{BePdta}'}^{\text{Pdta}'}$ (figura 4.3a) y $\log K_{\text{Be}_3\text{Pdta}'}^{\text{Pdta}'}$ (figura 4.3b).

Por otra parte, las figuras 4.4a, 4.4b y 4.4c muestran diagramas Y/pH a un valor impuesto de $\text{pPdta}' = 1.0$. (Donde Y puede ser pBe'' , $-\log C''$ o $-\log C_{\text{Be total}}$.)

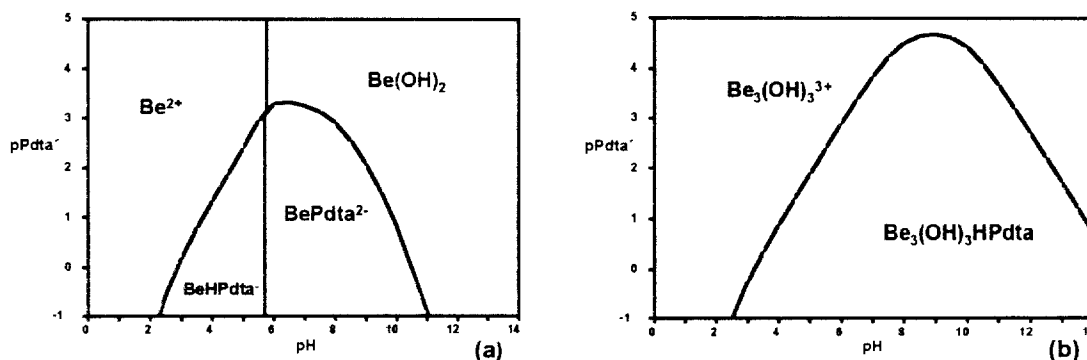


Figura 4.3. Diagramas de zonas de predominio bidimensionales para los monómeros y trímeros del sistema Be(II)-Pdta- H_2O . a) Definición gráfica de Be'' en el espacio pPdta'/pH . b) Definición gráfica de Be_3'' en el espacio pPdta'/pH .

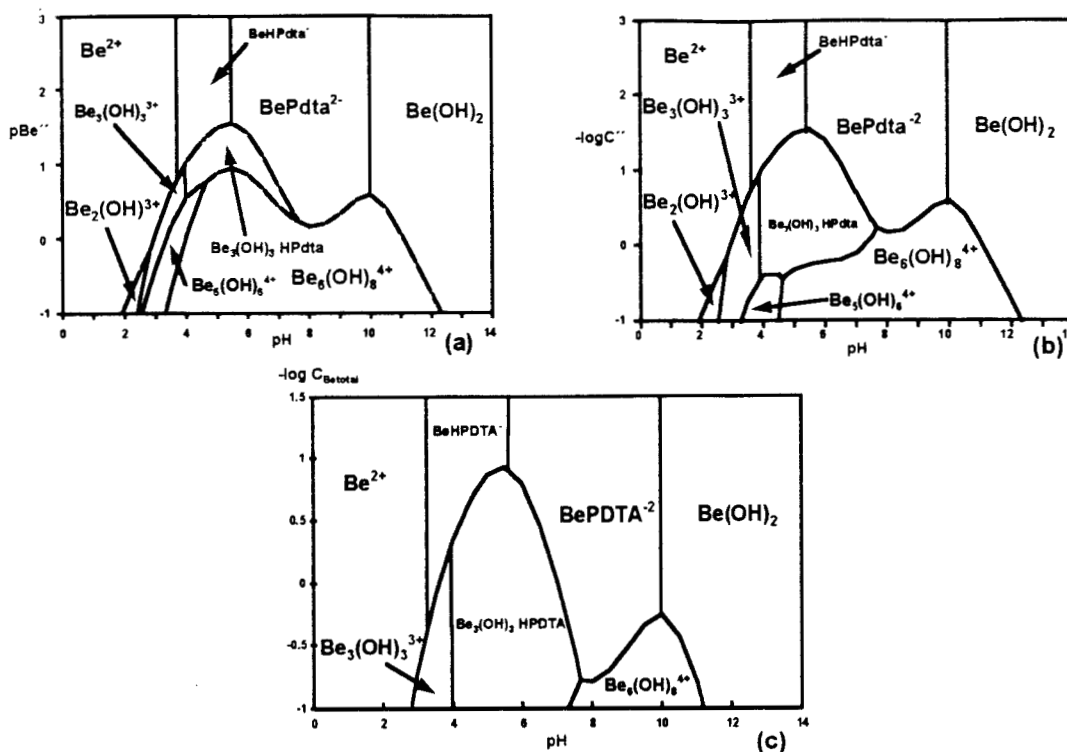


Figura 4.4. Diagramas de zonas de predominio del sistema Be(II)-Ptda-H₂O para un valor impuesto de pPtda' = 1.0. a) Representación gráfica en el espacio pBe''/pH. b) Representación gráfica en el espacio -logC''/pH. c) Representación gráfica en el espacio -logC_{Betotal}/pH.

Para la figura 4.4a, las fronteras de predominio representan los valores logarítmicos de las constantes bicondicionales correspondientes a equilibrios generalizados de formación a segundo orden:

$$\text{Be}_i'' + (j - i)\text{Be}'' = \text{Be}_j''$$

$$\text{donde } i \in \{1, 2, \dots, (j - i)\} \text{ y } j \in \{2, 3, 5, 6\} \text{ (} i \neq 4 \text{)}$$

Para la figura 4.4b, las fronteras de predominio representan los valores logarítmicos de las constantes bicondicionales correspondientes a los equilibrios generalizados de polinucleación directa a segundo orden:

$$j\text{Be}_i'' = i\text{Be}_j''$$

$$\text{donde } i \in \{1, 2, \dots, (j - i)\} \text{ y } j \in \{2, 3, 5, 6\} \text{ (} i \neq 4 \text{)}$$

Para la figura 4.4c, las fronteras de predominio de $-\log C_{\text{Betotal}}$ se encuentran utilizando la ecuación 4.24, generalizada para el caso de tres componentes; es decir, que incorpora las constantes bicondicionales de los equilibrios generalizados globales de formación. Esta ecuación puede reducirse posteriormente a una función que sólo depende de los valores de pPtda' y de pH.

Es importante hacer notar que la aparición de los complejos mixtos se estudia previamente a la polinucleación para cada una de las especies del berilio, Be'' , en la solución. Las figuras 4.3a y 4.3b muestran esto.

Al comparar las figuras 4.2 y 4.4, se puede notar que las zonas de predominio correspondientes a las especies del Be(II) que forman complejos con el Pdta (el Be'' y el Be_3'') se han ampliado, a expensas del predominio de las otras especies. Asimismo, debido a que los complejos del monómero son más estables que los del trímero (a las mismas condiciones) el muro mononuclear se desplaza hacia valores de Y más pequeños.

En la tabla 4.4 se reportan los puntos para los cuales las constantes bicondicionales de dismutación de los anfolitos del sistema Be(II)-Pdta-H se hacen iguales a la unidad. A pesar de que en este sistema se tiene un componente más que en el caso anterior, los valores de pH, a $\text{pPdta}' = 1.0$, para los cuales dejan de predominar las especies Be'' , Be_3'' y Be_5'' son idénticos para las diferentes representaciones; esto se debe a que la estabilidad intrínseca de los anfolitos sólo depende de los valores de sus constantes de dismutación bicondicionales. Esto deja intuir que es posible generalizar este criterio para cualquier número de condiciones de amortiguamiento.

Tabla 4.4. Valores de pH que determinan el predominio de los anfolitos Be_2'' , Be_3'' y Be_5'' para el sistema Be(II)-Pdta- H_2O , a $\text{pPdta}' = 1.0$, de acuerdo con los datos de las tablas 4.1 y 4.3.

pH	pBe'' (fig. 4.2a)	$-\log C''$ (fig. 4.2b)	$-\log C_{\text{Betotal}}$ (fig. 4.2c)	$K_{(j-i)\text{Be}_k'',(k-j)\text{Be}_i''}^{(k-i)\text{Be}_j''} = 1$
2.826	-0.153	-0.153	-1.031	$K_{\text{Be}_3'',\text{Be}''}^{2\text{Be}_2''}$
4.637	0.747	-0.490	-1.636	$K_{2\text{Be}_6'',\text{Be}_3''}^{3\text{Be}_5''}$
7.643	0.199	0.199	-0.801	$K_{2\text{Be}_6'',3\text{Be}''}^{5\text{Be}_3''}$

4.3. Algunas observaciones adicionales.

En este capítulo se muestra que la definición de especies y equilibrios generalizados con sus constantes multicondicionales, así como los conceptos de anfolito y dismutación, puede aplicarse también a fenómenos de polinucleación; considerando previamente la formación de complejos binarios y mixtos para cada una de las especies que intervienen en la polinucleación. Como se ha establecido anteriormente, las constantes multicondicionales de los equilibrios generalizados de polinucleación y de dismutación sólo dependen de las condiciones de amortiguamiento impuestas al sistema. Esta metodología permite trazar DZP multidimensionales para especies polinucleares.

En la primera parte de esta obra se ha considerado la aplicación del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* a sistemas en equilibrio que se encuentran en una sola fase (líquida).

En esta segunda parte, se estudiará la extensión del método para tres casos en donde existe equilibrio termodinámico entre fases:

- El equilibrio existente entre una solución líquida (generalmente acuosa) y una o varias fases condensadas.
- El equilibrio de reparto existente entre una solución líquida (generalmente acuosa) y otro solvente inmiscible con el primero.
- El equilibrio redox.

En todos los casos se considera la presencia de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes con la presencia de especies mixtas y, en la mayoría de ellos, también de especies polinucleares.

CAPÍTULO 5

TABLA DE CONTENIDO

5. EQUILIBRIO DE FASES CONDENSADAS CON UNA SOLUCIÓN MULTICOMPONENTE UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS.	75
5.1. Consideración de complejos mixtos.	75
5.1.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.	75
5.1.2. Sistemas del tipo M-HZ-H, en donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	76
5.1.2.1. Sistemas a pH amortiguado.	77
5.1.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H en donde HZ es un solvente anfiprótico.	79
5.1.3.1. Sistemas amortiguados en pH, a T, P e I constantes.	80
5.1.3.2. Sistemas amortiguados en L' y H, a T, P e I constantes.	81
5.1.3.3. Representaciones gráficas de M'', parametrizadas por pL' y pH.	82
5.1.4. Sistemas de ($\tau+2$) componentes, del tipo M-L-...-X-HZ-H, con amortiguamiento en ($\tau+1$) de esos componentes L ^τ , ..., X', H, a T, P e I constantes.	86
5.2. Ejemplos de aplicación considerando complejos mixtos.	87
5.2.1. Sistema Zn(II)-H ₂ O.	88
5.2.1.1. Definición de las especies generalizadas Zn' y Zn(s)' y el equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca.	88
5.2.1.2. Representaciones gráficas.	88
5.2.2. Sistema Zn(II)-H ₂ Ox-H ₂ O.	89
5.2.2.1. Definición de las especies generalizadas Zn'' y Zn(s)''.	90
5.2.2.2. Representaciones gráficas en el plano pOx'/pH.	90
5.2.2.3. Representación gráfica en el espacio pZn''/pOx'/pH.	91
5.2.3. Sistema Ca(II)-H ₂ Ox-H ₂ SO ₄ -H ₂ O.	94
5.2.3.1. Definición de las especies generalizadas Ca''' y Ca(s)'''.	94
5.2.3.2. Representaciones gráficas.	95
5.2.4. Comentarios adicionales.	99

5.3. Consideración de especies polinucleares.	100
5.3.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.	100
5.3.2. Sistemas del tipo M-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	102
5.3.2.1. Coexistencia de la solución con una fase condensada a T, P e I constantes.	102
5.3.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	105
5.3.3.1. Coexistencia de la solución con fases condensadas a T, P e I constantes.	105
5.3.4. Sistemas de ($\tau+3$) componentes del tipo M-L-...-X-HZ-H con amortiguamiento en L^τ, \dots, X', H ; donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.	109
5.4. Ejemplos para el caso de especies polinucleares.	111
5.4.1. Sistema Be(II)-H ₂ O.	111
5.4.2. Sistema Be(II)-Pdta-H ₂ O.	113
5.4.3. Sistema Ca(II)-H ₃ PO ₄ -H ₂ O.	115
5.4.4. Sistema Mg(II)-H ₃ PO ₄ -NH ₃ -H ₂ O.	120
5.5. Algunos comentarios y observaciones.	126

5. EQUILIBRIO DE FASES CONDENSADAS CON UNA SOLUCION MULTICOMPONENTE UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS.

En estudios fisicoquímicos de sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, uno de los principales problemas es la predicción de las condiciones de saturación de una fase condensada, ya que dependiendo de las condiciones de un sistema dado, se podrían tener varias fases condensadas en equilibrio con la disolución.

Tanto en los algoritmos de la ley de acción de masas, como en los de minimización de energía libre el problema se resuelve analizando exhaustivamente la solubilidad (Ingri, 1967; Zelegnik, 1968; Felman, 1969; Morel, 1972 y Truesdell, 1974) o la minimización de energía libre de todas y cada una de las fases que podrían coexistir con la solución (Karpov, 1972; Gautman, 1979; Eriksson, 1979, Smith, 1980 y Smith, 1987), seleccionando aquélla que presenta una solubilidad mínima o que minimiza más la energía libre, al llegar al equilibrio.

En este capítulo se discute el algoritmo que permite estudiar las condiciones de saturación de un sistema multicomponente y multirreaccionante, utilizando los conceptos de especies y equilibrios generalizados y la regla de las fases. Esto también puede consultarse en los trabajos de Rojas-Hernández (1993a y 1993b).

Con la finalidad de mostrar más claramente el algoritmo citado, así como para seguir la secuencia de la primera parte, se considera la conveniencia de dividir el trabajo en dos secciones: En la primera, se discuten los equilibrios de una disolución con fases condensadas, tomando en consideración complejos mixtos en todas las fases; mientras que en la segunda se incluye, además, la presencia de especies polinucleares en todas las fases.

5.1. Consideración de complejos mixtos.

5.1.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.

En este tipo de sistemas, dado que Z es un componente inerte, la única especie que puede existir en la solución es M. Si la solución se satura y aparece una fase condensada en el sistema $M_{(c)}$, existe entonces el equilibrio de solubilidad

$$M_{(c)} = M \quad \text{con} \quad K_M^{M_{(c)}} \equiv [M]_{\text{sat}} = s_{M_{(c)}} \quad [5.1]$$

El subíndice *sat* en la ecuación 5.1 se refiere a las condiciones de saturación de la solución.

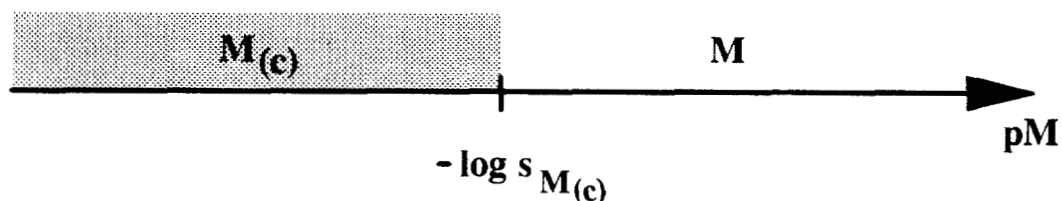
donde $K_M^{M(c)}$ es la constante del equilibrio de solubilidad intrínseca o molecular y $s_{M(c)}$ es la solubilidad de la sustancia pura M en el solvente Z. De acuerdo a la regla de las fases, el número de grados de libertad (G) en un sistema es

$$G = C - F + 2 \quad [5.2]$$

C corresponde al número de componentes y F al número de fases. Entonces, el número máximo de fases (F_{\max}) que puede coexistir en el sistema se encuentra cuando $G = 0$; por lo tanto, de la ecuación 5.2 se deduce que $F_{\max} = C + 2$.

Así pues, es posible tener un sistema a T, P e I constantes en donde coexisten 2 fases que son la solución y la fase pura $M_{(c)}$.

Puede hacerse la representación gráfica de este sistema, en una escala de pM.



Este es un diagrama de existencia ya que si $-\log s_{M(c)} < pM$ la solución no está saturada y $M_{(c)}$ no puede coexistir con ella (el sistema tiene un grado de libertad; es decir, pM puede variar libremente). Por el contrario, si $-\log s_{M(c)} > pM$ la solución está sobresaturada (zona sombreada, inaccesible en condiciones de equilibrio termodinámico) y aparece la fase $M_{(c)}$, aumentando el valor de pM hasta que se iguale a $-\log s_{M(c)}$ (el sistema es invariante al llegar al equilibrio, porque pM ya no puede variar por la coexistencia de las dos fases).

Obviamente este caso es trivial y casi hipotético; sin embargo, se introduce como un antecedente de lo que se va a exponer.

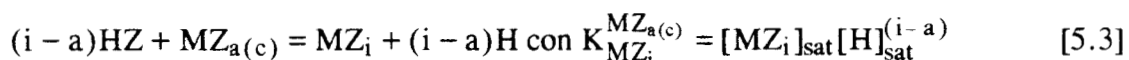
5.1.2. Sistemas del tipo M-HZ-H, en donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.

Siendo HZ un solvente anfiprótico, la concentración de H y Z son interdependientes a través del equilibrio de autoprotólisis.

Así pues, en la solución pueden existir las especies MZ_i ; donde $i \in \{0,1,\dots,n\}$. Se supone que no se pueden formar las especies MH_j y las cargas eléctricas se han omitido para simplificar la escritura.

Por otro lado, de todas las fases condensadas que podrían formarse sólo una será más estable, por ser más insoluble; a esta fase se le denominará $MZ_{a(c)}$.

De esta manera, si la solución se satura, $MZ_{a(c)}$ puede coexistir con las especies MZ_i y entonces aparecen los equilibrios de solubilidad:



Como es sabido, en estos sistemas la solubilidad de $MZ_{a(c)}$, es:

$$s_{MZ_{a(c)}} = \sum_{i=0}^n [MZ_i]_{\text{sat}} = \sum_{i=0}^n \left\langle \frac{K_{MZ_i}^{MZ_{a(c)}}}{[H]_{\text{sat}}^{(i-a)}} \right\rangle \quad [5.4]$$

La ecuación 5.4 muestra que la $s_{MZ_{a(c)}}$ es sólo función del pH.

De acuerdo a la regla de las fases, a T, P e I constantes, y en las condiciones de saturación, sólo existe un grado de libertad, porque $C=3$, $F=2$, $G=C-F=3-2=1$.

5.1.2.1. Sistemas a pH amortiguado.

De acuerdo a los capítulos anteriores es posible definir la especie generalizada M' , por el amortiguamiento en pH, de tal manera que en la solución:

$$[M'] = \sum_{i=0}^n [MZ_i] = [M]\alpha_{M(Z)} = [M]\alpha_{M(H)} \quad [5.5]$$

donde $\alpha_{M(Z)}$ y $\alpha_{M(H)}$ son los coeficientes de complejación de M que dependen de las concentraciones de Z y H, respectivamente, y $\alpha_{M(Z)} = \alpha_{M(H)}$, porque pH y pZ son interdependientes.

De la misma manera, para la fase condensada, es posible definir la especie generalizada $M_{(c)'}:$

$$M_{(c)'} \equiv MZ_{a(c)} \quad [5.6]$$

Nótese que de la misma manera que para el caso de las especies en solución, el superíndice "prima" (') define la escritura implícita del componente amortiguado (en este caso Z).

Si la solución está saturada, puede definirse también el equilibrio generalizado de solubilidad, a primer orden:

$$M_{(c)'} = M' \quad \text{con} \quad K_{M'}^{M_{(c)'}} = [M']_{\text{sat}} \quad [5.7]$$

Comparando las ecuaciones 5.2, 5.3 y 5.5, se tiene:

$$\begin{aligned} K_{M'}^{M_{(c)'}} = [M']_{\text{sat}} &= \sum_{i=0}^n [MZ_i]_{\text{sat}} = [M]_{\text{sat}} \alpha_{M(H)} = s_{MZ_{a(c)}} \\ &= \sum_{i=0}^n \left\langle \frac{K_{MZ_i}^{MZ_{a(c)'}}}{[H]_{\text{sat}}^{(i-a)}} \right\rangle = s_{M_{(c)'}(H)} \end{aligned} \quad [5.8]$$

Donde $s_{M_{(c)'}(H)}$ es la solubilidad de la especie generalizada $M_{(c)'}$ que depende de H. De la ecuación 5.8 es posible identificar la solubilidad de $MZ_{a(c)}$ con la constante condicional del equilibrio generalizado de solubilidad de la ecuación 5.7.

Por otra parte, como de la ecuación 5.8:

$$pM'_{\text{sat}} = pK_{M'}^{M_{(c)'}} = -\log s_{MZ_{a(c)}} = -\log s_{M_{(c)'}(H)}$$

es posible contruir un *diagrama de existencia predominio* (DEP) en el plano pM'/pH , como se muestra en la figura 5.1.

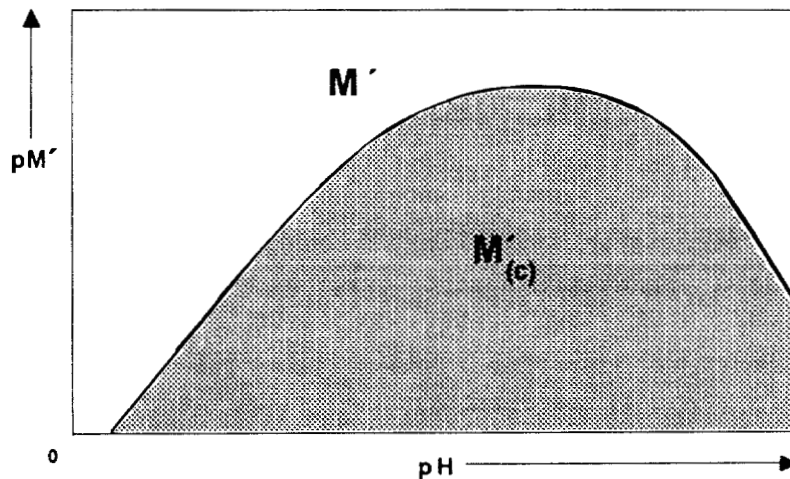


Figura 5.1. Diagrama de existencia predominio del sistema M-HZ-H. La línea continua corresponde a la condición de saturación, es decir $pM' = -\log s_{M_{(c)'}(H)}$

En la figura 5.1, la zona que se encuentra por arriba de la línea de saturación ($pM' > -\log s_{MZ_{a(c)}}$) corresponde a soluciones no saturadas, en donde la fase $MZ_{a(c)}$ no existe en el sistema, por lo que de acuerdo a la regla de las fases (a T, P e I) constantes el sistema es bivalente. Por otra parte, para la zona sombreada, que se encuentra por abajo de la línea de saturación ($pM' < -\log s_{MZ_{a(c)}}$), se tienen soluciones sobresaturadas (por lo que es inaccesible en condiciones de equilibrio termodinámico); entonces se formará la fase condensada $MZ_{a(c)}$ con el fin de alcanzar el equilibrio, cuando $pM' = -\log s_{MZ_{a(c)}}$, en donde coexisten las dos fases. De acuerdo a la regla de las fases, si T, P, pH e I son constantes y coexisten dos fases, el sistema es invariante ($G = 0$).

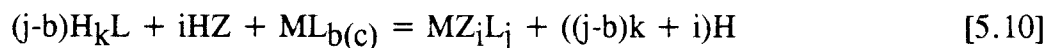
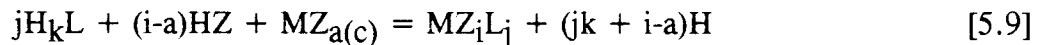
El hecho de que la línea de saturación sea unidimensional refleja la dependencia de la $s_{MZ_{a(c)}}$ con el pH, a T, P e I constantes.

5.1.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H en donde HZ es un solvente anfiprótico.

En solución pueden existir las especies MZ_iL_j donde $i \in \{0, 1, \dots, m(j)\}$, $j \in \{0, 1, \dots, n\}$ y H_kL donde $k \in \{0, 1, \dots, l\}$.

Sin embargo, en este caso es posible tener la aparición de varias fases condensadas, que cumplen con el principio de electroneutralidad de cada fase. Las fórmulas químicas de estas fases podrían ser $MZ_{a(c)}ML_{b(c)}$ y $MZ_cL_{d(c)}$.

Entonces se puedan definir varios equilibrios de solubilidad para cada fase, como se muestra a continuación



Cada uno de estos conjuntos de equilibrios define una solubilidad para cada fase condensada y cada expresión de solubilidad se define como la concentración total de M en una solución saturada; sin embargo, las concentraciones de saturación de las especies son diferentes para cada fase, ya que las constantes de solubilidad de cada uno de los equilibrios mostrados en los conjuntos de ecuaciones 5.9 a 5.11 son diferentes en cada caso. Estas expresiones de solubilidad sólo dependen de las concentraciones de H y H_kL (además de T, P e I).

En este caso, como $C = 4$, la regla de las fases indica que el número máximo de fases que pueden coexistir en el sistema (cuando $G = 0$) son :

$$F_{\max} = C + 2 = 4 + 2 = 6$$

Así, a T, P e I constantes, pueden coexistir hasta 4 fases, con cero grados de libertad.

Debido a que las expresiones de solubilidad sólo dependen de dos variables, el número máximo de fases condensadas en equilibrio en la solución, es de 2.

5.1.3.1. Sistemas amortiguados en pH, a T, P e I constantes.

Para las especies químicas en solución, es posible definir las especies generalizadas ML_j' , por el amortiguamiento en pH, de tal manera que:

$$[ML_j'] \equiv \sum_{i=0}^{m(j)} [MZ_i L_j] = [ML_j] \alpha_{ML_j(Z)} = [ML_j] \alpha_{ML_j(H)}$$

$$[L'] \equiv \sum_{k=0}^l [H_k L] = [L] \alpha_{L(H)}$$

Por otro lado, también es posible definir especies generalizadas de las fases condensadas; de manera que:

$$M_{(c)}' \equiv MZ_{a(c)}; ML_{b(c)}' \equiv ML_{b(c)}; ML_{d(c)}' \equiv MZ_c L_{d(c)}'; \dots \quad [5.12]$$

De acuerdo con estas definiciones, los equilibrios de solubilidad de las ecuaciones 5.9 a 5.11 se pueden expresar a través de equilibrios generalizados de solubilidad a primer orden, así como sus constantes condicionales de solubilidad a primer orden asociadas:

$$jL' + M_{(c)}' = ML_j' \text{ con } K_{ML_j'}^{M_{(c)}'} = \frac{[ML_j']}{[L']^j}$$

$$(j - b)L' + ML_{b(c)}' = ML_j' \text{ con } K_{ML_j'}^{ML_{b(c)}'} = \frac{[ML_j']}{[L']^{(j-b)}} \quad [5.13]$$

$$(j - d)L' + ML_{d(c)}' = ML_j' \text{ con } K_{ML_j'}^{ML_{d(c)}'} = \frac{[ML_j']}{[L']^{(j-d)}}$$

De estas definiciones, la solubilidad de cada una de las especies generalizadas insolubles a primer orden es:

$$\begin{aligned}
s_{M_{(c)}'}(L', H) &= \sum_{j=0}^n [ML_j']_{\text{sat}(0)} = \sum_{j=0}^n K_{ML_j'}^{M_{(c)'}} [L']^j \\
s_{ML_{b(c)}'}(L', H) &= \sum_{j=0}^n [ML_j']_{\text{sat}(b)} = \sum_{j=0}^n K_{ML_j'}^{ML_{b(c)'}} [L']^{(j-b)} \\
s_{ML_{d(c)}'}(L', H) &= \sum_{j=0}^n [ML_j']_{\text{sat}(d)} = \sum_{j=0}^n K_{ML_j'}^{ML_{d(c)'}} [L']^{(j-d)}
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Nótese que el conjunto de ecuaciones 5.14 es equivalente al que se obtendría a partir de los equilibrios 5.9 a 5.11; sólo que en éstas (conjuntos de ecuaciones 5.14) la dependencia con H se encuentra implícita en las constantes condicionales de solubilidad a primer orden, en tanto que se muestra explícitamente su dependencia con [L'].

Asimismo es importante indicar que las expresiones matemáticas de los conjuntos de ecuaciones 5.14 son similares al conjunto de ecuaciones 5.4.

5.1.3.2. Sistemas amortiguados en L' y H, a T, P e I constantes.

Como se ha mostrado anteriormente, en este caso es posible definir en la solución la especie generalizada a segundo orden [M'']:

$$\begin{aligned}
[M''] &= \sum_{j=0}^n [ML_j'] = \sum_{j=0}^n \left\langle \sum_{i=0}^{m(j)} [MZ_i L_j] \right\rangle = \\
&= [M'] \alpha_{M'(L')} = [M] \alpha_{M(Z)} \alpha_{M'(L')} = \\
&= [M] \alpha_{M(H)M'(L')} = [M] \alpha_{M(H,L')}
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Debe recordarse que la estructura multiplicativa del coeficiente de complejación bicondicional $\alpha_{M(H,L')}$ permite considerar los complejos mixtos $MZ_i L_j$, con coeficientes de complejación y constantes condicionales que sólo dependen del amortiguamiento en pH y pL'.

En forma análoga, se puede también definir una especie generalizada insoluble a segundo orden $M_{(c)}''$. Ya que, en este caso, a lo más pueden coexistir dos fases condensadas con la solución, la definición que debe darse para $M_{(c)}''$ es:

$$M_{(c)}'' \equiv ML_{y(c)}' \text{ más insoluble; } ML_{y(c)}' \in \{M_{(c)}', ML_{b(c)}', ML_{d(c)}'\}$$

$$0$$

$$M_{(c)}'' \equiv \delta_0 M_{(c)}' + \delta_b ML_{b(c)}' + \delta_d ML_{d(c)}' + \dots =$$

$$= \delta_{a0} MZ_{a(c)} + \delta_{0b} ML_{b(c)} + \delta_{cd} MZ_c L_{d(c)} + \dots$$
[5.16]

donde δ_k y δ_{kl} son deltas de Krönecker para las diferentes especies insolubles (de manera que $\delta_{k \neq j} = 0$ y $\delta_j = 1$, o $\delta_{kl \neq ij} = 0$ y $\delta_{ij} = 1$, para la especie más insoluble). La definición de $M_{(c)}''$ implica que la solución está saturada, porque de otra forma no coexisten con ella fases condensadas.

Por lo tanto es posible definir el equilibrio generalizado de solubilidad de segundo orden:

$$M_{(c)}'' = M'' \quad \text{con} \quad K_{M''}^{M_{(c)}''} = [M'']_{\text{sat}}$$
[5.17]

Por las definiciones de las especies generalizadas $M_{(c)}''$, M'' y de la solubilidad de cada fase condensada, se debe identificar a la ecuación 5.17 con la solubilidad mínima del conjunto de ecuaciones 5.14. Por ejemplo, a un pH y pL' impuestos, $MZ_{a(c)}$ podría ser la especie más insoluble, mientras que para otras condiciones de pH y pL' impuestos, $MZ_c L_{d(c)}$ podría ser la especie más insoluble.

Por lo tanto

$$K_{M''}^{M_{(c)}''} = [M'']_{\text{sat}} \equiv SMZ_{xL_{y(c)}}^{\text{mínima}} = SM_{(c)}''(H, L')$$

donde

$$SMZ_{xL_{y(c)}} \in \{SMZ_{a(c)}, SML_{b(c)}, SMZ_c L_{d(c)}, \dots\}$$
[5.18]

5.1.3.3. Representaciones gráficas de M'' , parametrizadas por pL' y pH.

Diagrama de fases condensadas del sistema (DFC)

Como se ha descrito en capítulos anteriores, es posible construir DZP bidimensionales pL'/pH para las especies solubles M'' .

Por otra parte, con respecto a la parte insoluble $M_{(c)}''$, se pueden hacer las consideraciones siguientes. Ya que para este tipo de sistemas sólo pueden coexistir hasta dos fases condensadas con la solución, esto puede representarse a través de *equilibrios de interconversión* de fases del tipo:

$$ML_{x(c)}' + (y - x)L' = ML_{y(c)}' \text{ con } K_{ML_{y(c)}'}^{ML_{x(c)}'} = \frac{[ML_{y(c)}']}{[ML_{x(c)}'] [L']_{int}^{(y-x)}} \quad [5.19]$$

$$pL_{int}' = \frac{1}{(y-x)} \log K_{ML_{y(c)}'}^{ML_{x(c)}'}$$

pL_{int}' corresponde a la concentración de L' de interconversión de fases, en donde coexisten ML_x' y ML_y' con la solución (teniendo ambos una actividad unitaria). Así, a T , P y pH constantes o T , P y pL' constantes y por la coexistencia de las tres fases, el número de grados de libertad en el sistema es cero; esto es, la composición química de la solución es invariante.

Las trayectorias de interconversión de fases condensadas descritas por el conjunto de ecuaciones 5.19 (trayectorias triples) pueden ser representadas en un plano pL'/pH , como se muestra en la figura 5.2. Esta representación constituye un *diagrama de fases condensadas* (DFC) para el sistema.

Como puede apreciarse en la figura 5.2, para el sistema M-L-HZ-H, estas trayectorias deben ser paralelas (para un sistema de cuatro componentes).

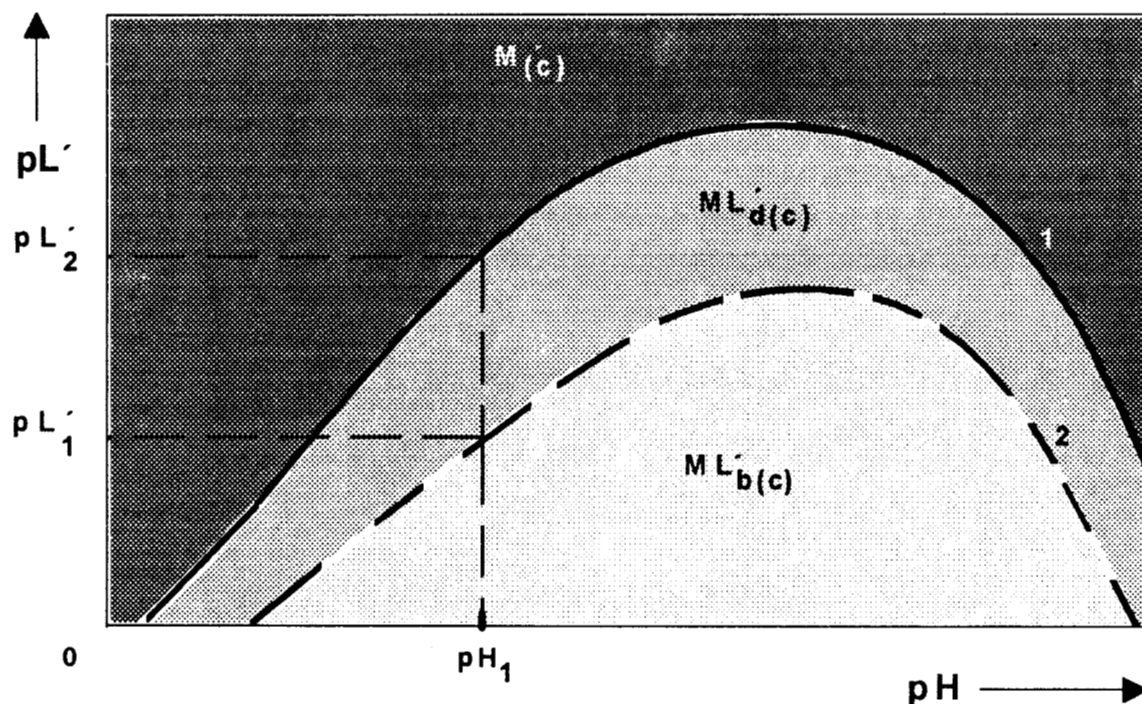


Figura 5.2. Diagrama de fases condensadas del sistema (DFC) M-L-HZ-H. Las líneas continuas corresponden a las trayectorias de interconversión (ecuación 5.19) de las fases: (1) $M_{(c)}$ con $ML_{d(c)}$, (2) $ML_{d(c)}$ con $ML_{b(c)}$. pL'_2 corresponde a la interconversión de $M_{(c)}$ y $ML_{d(c)}$ a pH_1 , mientras que pL'_1 corresponde a la interconversión de $ML_{d(c)}$ y $ML_{b(c)}$ a ese mismo valor de pH . Nótese que $b > d$.

Fuera de las trayectorias de interconversión, sólo podría coexistir una fase condensada con la solución. Por ejemplo, a pH_1 y $pL_1' < pL' < pL_2'$, la especie insoluble $ML_{d(c)}'$ podría coexistir con la solución, por ser la más insoluble.

Por otra parte (a T , P y $pH = pH_1$ constantes, cuando coexisten en el sistema la solución y una fase condensada), se tiene un grado de libertad. En este caso, esto puede interpretarse como la variación de pL' . Así, para condiciones impuestas tales que $pL' > pL_2'$, la solución coexiste con $M_{(c)}'$; al aumentar la concentración de L' el sistema encuentra nuevos estados de equilibrio a través de una trayectoria vertical (figura 5.2), hasta alcanzar el valor $pL' = pL_2'$. A partir de ese momento el aumento en la cantidad de L' en el sistema no se manifiesta como una disminución del valor de pL' , sino mediante una transformación de $M_{(c)}'$ en $ML_{d(c)}'$ hasta agotar la fase $M_{(c)}'$. Cantidades adicionales de L' llevan nuevamente a una disminución de L' , ya que de nuevo sólo coexiste una fase condensada ($ML_{d(c)}'$) con la solución.

De la misma manera que en el DZP para especies solubles, los equilibrios de interconversión de fases y sus trayectorias deben de considerarse en forma sucesiva; es decir, de menor a mayor proporción L/M . Debido a la electroneutralidad de las fases condensadas, no es posible proponer cualquier estequiometría L/M en ellas.

Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre para las especies solubles, en este caso particular no se pueden establecer equilibrios de dismutación de fases condensadas, ya que implicaría la coexistencia de la solución y tres fases condensadas de este tipo. Sin embargo, podría ocurrir que en la figura 5.2, la trayectoria de interconversión (2), esté colocada por arriba de la trayectoria (1). Esto implicaría que la fase $ML_{d(c)}'$ es inestable, por lo que sólo se representaría la trayectoria de interconversión de M' a $ML_{b(c)}'$.

Diagrama de existencia-predominio del sistema (DEP)

Hasta aquí se han discutido el DZP de las especies químicas en solución (que es el mismo sin importar si la solución está saturada o no) y el DFC de las especies insolubles (que parte de la hipótesis que la solución está saturada, aunque permite establecer cuál es la fase más insoluble para ciertas condiciones conocidas).

Entonces, de acuerdo al equilibrio generalizado de solubilidad a segundo orden 5.17 y a la ecuación 5.18, es posible contruir un DEP (en forma análoga al método descrito para los sistemas de tres componentes, del tipo M-HZ-H), graficando en el espacio $pM''/pL'/pH$ la trayectoria de saturación descrita por

$$pK_{M'}^{M_{(c)'}} = -\log s_{MZ_xL_y(c)} \text{ mínima} = pM_{\text{sat}}'' \quad [5.20]$$

Los intervalos de pL' y pH para los que una especie en particular $MZ_xL_y(c)$ es más insoluble se seleccionan del DFC, y es sólo en esos intervalos para los cuales se grafica la función 5.20 correspondiente.

La función 5.20 constituye una superficie de saturación en el DEP tridimensional $pM''/pL'/pH$. La figura 5.3 muestra, a manera de ejemplo, un corte pM''/pH a pL' constante.

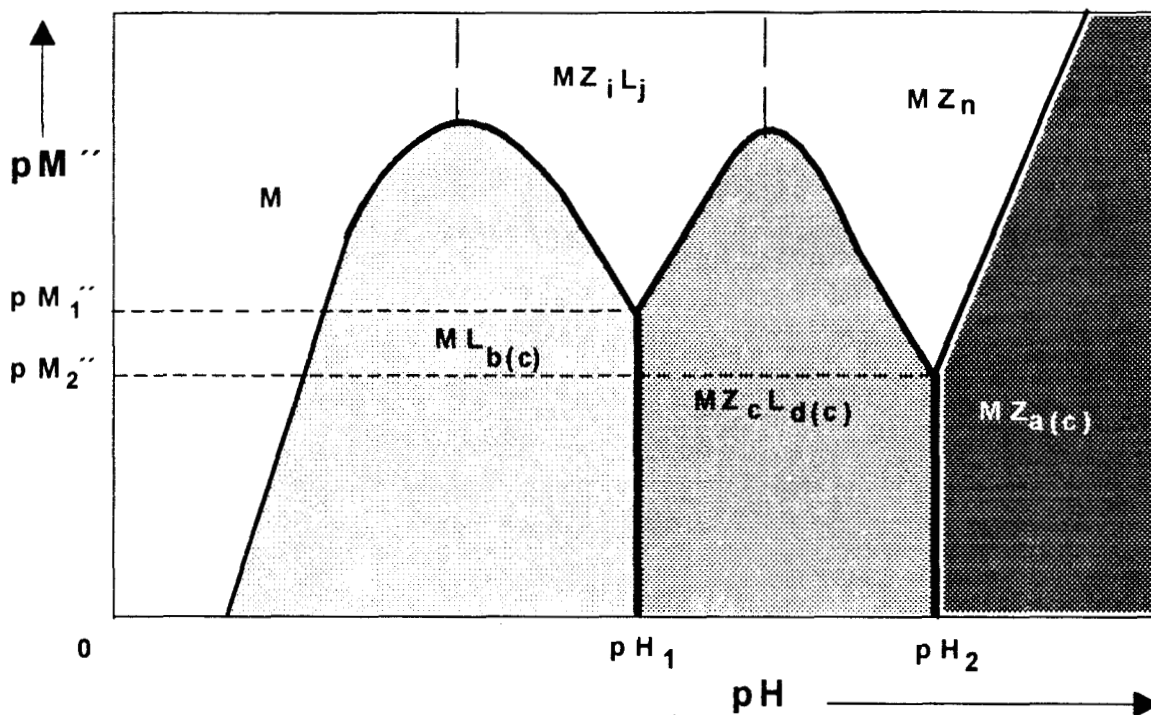


Figura 5.3. Corte pM''/pH a pL' constante del diagrama de existencia-predominio (DEP) tridimensional de un sistema hipotético del tipo M-L-HZ-H. Nótese que $b > d$.

Los puntos con coordenadas (pH_1, pM_1'') y (pH_2, pM_2'') corresponden a puntos triples, en donde dos fases condensadas coexisten con la solución.

En el diagrama mostrado en la figura 5.3, las líneas continuas corresponden a la trayectoria descrita por la ecuación 5.20. Nótese que para $pH < pH_1$,

$pK_{M''}^{M(c)} = -\log s_{ML_b(c)}$, para $pH_1 < pH < pH_2$, $pK_{M''}^{M(c)} = -\log s_{MZ_c L_d(c)}$, y para

$pH_2 < pH$, $pK_{M''}^{M(c)} = -\log s_{MZ_a(c)}$.

Si $pM'' > pK_{M''}^{M(c)}$ las fases condensadas no pueden coexistir con la solución y el DEP muestra solamente las zonas de predominio de las diferentes especies de M'' en la

solución. En particular la zona a MZ_iL_j corresponde a zonas de predominio de diferentes especies químicas, con valores de i, j diferentes.

Si $pM'' < pK_{M''}^{M(c)''}$, la solución está sobresaturada y entonces se forma la fase más insoluble bajo esas condiciones, hasta alcanzar la línea de saturación ($pM_{sat}'' = pK_{M''}^{M(c)''}$).

Entonces, el DEP determina cuál es la especie predominante o la fase condensada más insoluble que se encuentra en el sistema.

5.1.4. Sistemas de $(\tau+2)$ componentes, del tipo M-L-...-X-HZ-H, con amortiguamiento en $(\tau+1)$ de esos componentes $L^{(\tau)}, \dots, X', H$, a T, P e I constantes.

Es posible demostrar, mediante una generalización del método mostrado en las secciones anteriores, que bajo estas condiciones se pueden definir las especies generalizadas de orden $(\tau+1)$:

$$[M^{(\tau+1)}] = [M]\alpha_{M(H,X',\dots,L^{(\tau)})} \quad [5.21]$$

donde

$$\alpha_{M(H,X',\dots,L^{(\tau)})} = \alpha_{M(H)}\alpha_{M'(X')} \dots \alpha_{M^{(\tau)}(L^{(\tau)})} \quad [5.22]$$

y

$$M_{(c)}^{(\tau+1)} \equiv ML_i \dots X_j Z_{k(c)} \quad (\text{más insoluble}) \quad [5.23]$$

seleccionada del conjunto de fases condensadas que podrían coexistir con la disolución.

Las especies generalizadas de orden $(\tau+1)$, $M^{(\tau+1)}$ y $M_{(c)}^{(\tau+1)}$, pueden representarse en un DZP y en DFC multidimensionales $pL^{(\tau)}/\dots/pX'/pH$, respectivamente. En la construcción del DFC es importante tener en consideración el número máximo de fases que pueden coexistir en el sistema (regla de las fases), las condiciones de electroneutralidad de las fases condensadas y la cantidad de variables involucradas en las expresiones de solubilidad. En este caso, las trayectorias de interconversión de fases condensadas no necesariamente son paralelas; entonces podrían definirse equilibrios de dismutación de fases condensadas para estudiar la estabilidad de las sustancias con

estequiometría intermedia, en un componente en particular. Es posible entonces establecer un equilibrio generalizado de solubilidad de orden $(\tau + 1)$:

$$M_{(c)}^{(\tau + 1)} = M^{(\tau + 1)} \quad \text{con} \quad K_{M^{(\tau + 1)}}^{M_{(c)}^{(\tau + 1)}} = [M^{(\tau + 1)}]_{\text{sat}} = s_{M_{(c)}^{(\tau + 1)}} \quad [5.24]$$

donde

$$s_{M_{(c)}^{(\tau + 1)}} = s_{ML_i \dots X_j Z_{k(c)}} \quad \text{más insoluble}$$

Finalmente, es posible construir el DEP, $pM^{(\tau + 1)}/pL^{(\tau)}/\dots/pX'/pH$, graficando la trayectoria de saturación definida por la ecuación 5.24.

El estudio anterior demuestra que la estructura matemática del equilibrio de solubilidad intrínseca o molecular (Laitinen, 1975) es generalizable a sistemas multicomponentes bajo condiciones de amortiguamiento múltiple e incluye especies mixtas tanto en la disolución como en las fases condensadas, como lo muestra la ecuación 5.24. Asimismo, esta ecuación brinda una interpretación más directa de los sistemas que alcanzan una condición de saturación, pues permite construir diagramas en donde se ponen en evidencia las especies más importantes, tanto en la solución como en las fases condensadas.

Generalmente, la trayectoria de solubilidad descrita por la ecuación 5.24, se encuentra gráficamente, superponiendo todas las trayectorias de solubilidad de las fases condensadas asociadas al sistema (Kragten, 1977). En este trabajo se propone un método alternativo, que consiste en construir previamente el DFC del sistema, en el cual se establecen los intervalos de composición en los que una fase es más insoluble que las otras.

Así, la solubilidad de cada fase condensada sólo se evalúa en el intervalo de composición, en el que resulta más insoluble.

5.2. Ejemplos de aplicación considerando complejos mixtos.

Con el fin de demostrar los aspectos más importantes derivados de la sección teórica anterior, se analizan tres ejemplos en orden creciente en complejidad: los sistemas Zn(II)-H₂O-H, Zn(II)-H₂Ox-H₂O-H, Ca(II)-H₂Ox-H₂SO₄-H₂O-H (donde H₂Ox representa ácido oxálico). Las especies químicas consideradas aquí, así como las constantes de equilibrio químico que regulan las relaciones entre ellas, han sido tomadas de varias fuentes (Ringbom, 1963; Baes, 1976; Högfeldt, 1979 y Sillén, 1971). Los DZP, DFC y DEP mostrados en estos ejemplos han sido publicados por Rojas-Hernández (1993a).

5.2.1. Sistema Zn(II)-H₂O.

Los datos utilizados para este ejemplo se muestran en la tabla 5.1.

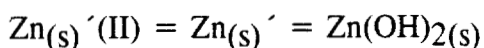
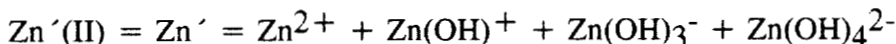
Tabla 5.1. Datos utilizados para estudiar el sistema Zn(II)-H₂O. (Ringbom, 1963.)

Sistema	Equilibrio	-logβ
Zn(II)-hidróxidos	$Zn^{2+} + OH^{-} = Zn(OH)^{+}$	4.40
	$Zn^{2+} + 3OH^{-} = Zn(OH)_3^{-}$	14.40
	$Zn^{2+} + 4OH^{-} = Zn(OH)_4^{2-}$	15.50
	$Zn^{2+} + 2OH^{-} = Zn(OH)_{2(s)}$	15.68

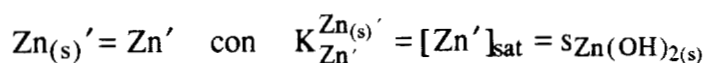
El subíndice (s) indica que la especie se encuentra en una fase sólida.

5.2.1.1. Definición de las especies generalizadas Zn' y Zn(s)' y el equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca.

Así, las especies generalizadas a primer orden para este sistema son:



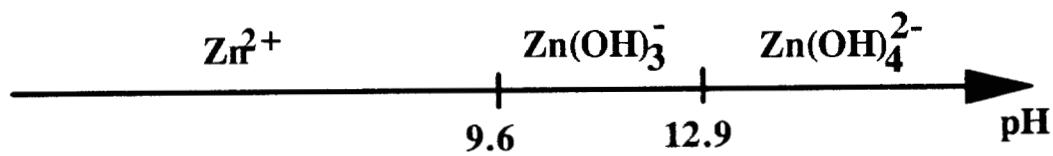
El equilibrio generalizado de solubilidad a primer orden es entonces:



y como $[Zn']_{\text{sat}} = [Zn^{2+}] \alpha_{Zn(OH)}$, se obtiene $[Zn^{2+}]_{\text{sat}}$ a partir del dato de producto iónico.

5.2.1.2. Representaciones gráficas.

El DZP unidimensional de Zn' en la escala de pH es:



Como en este sistema sólo puede saturar la solución el $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, el DFC es trivial (una sola especie en todo el espacio unidimensional de pH).

En la figura 5.4 se presenta el DEP en el plano pZn'/pH , en donde la línea continua representa la función $-\log s_{\text{Zn(OH)}_2(\text{s})}$. Para este caso, bastante conocido, el tratamiento es trivial. La figura 5.4 es similar a las reportadas previamente (Ringbom, 1963), salvo por que la escala de las ordenadas representa el pZn' como lo hace Kragten (1977) y no $-\log s_{\text{Zn(OH)}_2(\text{s})}$.

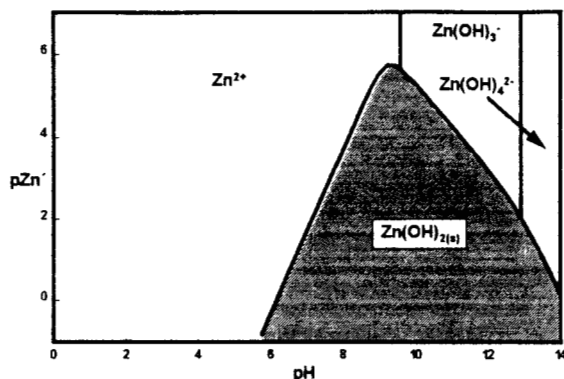


Figura 5.4. DEP para el sistema $\text{Zn(II)-H}_2\text{O}$. La zona sombreada representa la zona de existencia del hidróxido de zinc sólido (inaccesible en condiciones de equilibrio termodinámico). Las fronteras de predominio de las especies solubles corresponden al DZP lineal mostrado un poco más arriba en esta página.

5.2.2. Sistema $\text{Zn(II)-H}_2\text{Ox-H}_2\text{O}$.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los datos utilizados para las representaciones gráficas de este sistema.

Tabla 5.2. Datos utilizados para estudiar el sistema $\text{Zn(II)-H}_2\text{Ox-H}_2\text{O}$. También se han utilizado los datos presentados en la tabla 5.1. (Ringbom, 1963.)

Sistema	Equilibrio	$-\log\beta$
protón-oxalatos	$\text{H}^+ + \text{Ox}^{2-} = \text{HOx}^+$	4.00
	$2\text{H}^+ + \text{Ox}^{2-} = \text{H}_2\text{Ox}$	5.10
Zn(II)-oxalatos	$\text{Zn}^{2+} + \text{Ox}^{2-} = \text{ZnOx}$	3.70
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ox}^{2-} = \text{Zn(Ox)}_2^{2-}$	6.00
	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Ox}^{2-} = \text{ZnHOx}^+$	5.60
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{Ox}^{2-} = \text{ZnH}_2\text{Ox}_2$	10.80
	$\text{Zn}^{2+} + \text{Ox}^{2-} = \text{ZnOx}_{(\text{s})}$	8.89

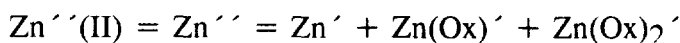
El subíndice (s) indica que la especie se encuentra en una fase sólida.

5.2.2.1. Definición de las especies generalizadas $Zn^{''}$ y $Zn(s)^{''}$.

Las diferentes representaciones gráficas de este sistema, se pueden construir, a partir de la definición de las especies generalizadas a segundo orden $Zn^{''}(II)$ y $Zn^{''}(II)(s)$.

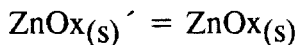
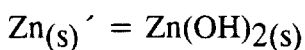
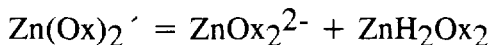
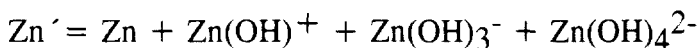
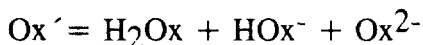
La partición de las especies generalizadas, es como sigue.

Con respecto a Ox^{\prime}



$Zn(s)^{''}(II)$ es la más insoluble entre $Zn(s)^{\prime}$ y $ZnOx(s)^{\prime}$.

Con respecto a H^+ y OH^-



Las constantes de equilibrio químico que asocian las especies aquí propuestas, son las reportadas por Ringbom (1963), ya que de esta manera será posible comparar los diagramas aquí reportados, con los correspondientes a un trabajo anterior (Rojas-Hernández, 1986; González, 1989).

5.2.2.2. Representaciones gráficas en el plano pOx^{\prime}/pH .

En la figura 5.5 se muestra el DZP pOx^{\prime}/pH para las especies generalizadas $Zn^{''}$ en la solución. El diagrama mostrado en esta figura se ha reportado y discutido previamente (Rojas-Hernández, 1986).

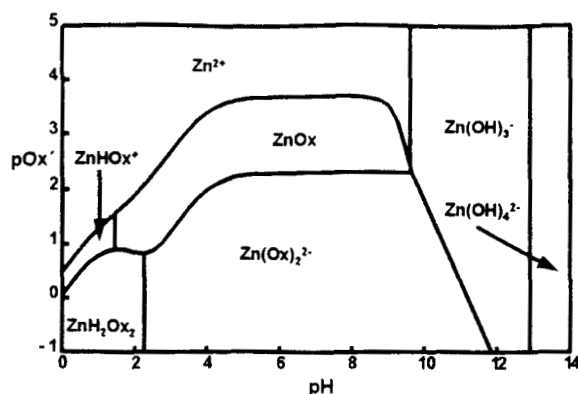
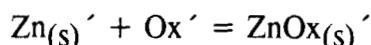


Figura 5.5. DZP de las especies solubles del sistema Zn(II)-H₂Ox-H₂O.

La figura 5.6 representa el DFC de este sistema, en el plano pOx'/pH. La trayectoria mostrada corresponde al equilibrio de interconversión generalizado de primer orden



que tiene asociada una trayectoria de interconversión de fases $\text{pOx}'_{\text{int}} = \log K_{\text{ZnOx}_{(s)}'}^{\text{Zn}_{(s)}'}$.

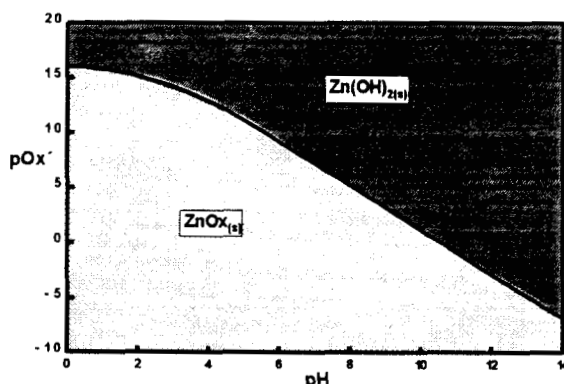


Figura 5.6. DFC del sistema Zn(II)-H₂Ox-H₂O. Los límites del eje de pOx' se han establecido deliberadamente fuera de su significado físico para apreciar todo el perfil de la trayectoria de interconversión de fases.

En la trayectoria de interconversión coexisten tanto Zn(OH)_{2(s)} como ZnOx_(s) con la solución. Fuera de ella sólo puede coexistir la fase más insoluble: Zn(OH)_{2(s)} si $\text{pOx}' >$

$\log K_{\text{ZnOx}_{(s)}'}^{\text{Zn}_{(s)}'}$ o ZnOx_(s) si $\text{pOx}' < \log K_{\text{ZnOx}_{(s)}'}^{\text{Zn}_{(s)}'}$.

5.2.2.3. Representación gráfica en el espacio pZn''/pOx'/pH.

El DEP tridimensional, que debe representarse como trayectoria de saturación en el espacio pZn''/pOx'/pH, puede obtenerse mediante el equilibrio generalizado a segundo orden.

$$\text{Zn}_{(s)}'' = \text{Zn}'' \text{ con } K_{\text{Zn}''}^{\text{Zn}_{(s)}''} = [\text{Zn}'']_{\text{sat}}$$

ya que $pK_{\text{Zn}''}^{\text{Zn}_{(s)}''}$ representa la superficie de saturación en dicho espacio tridimensional. (Figura 5.7.)

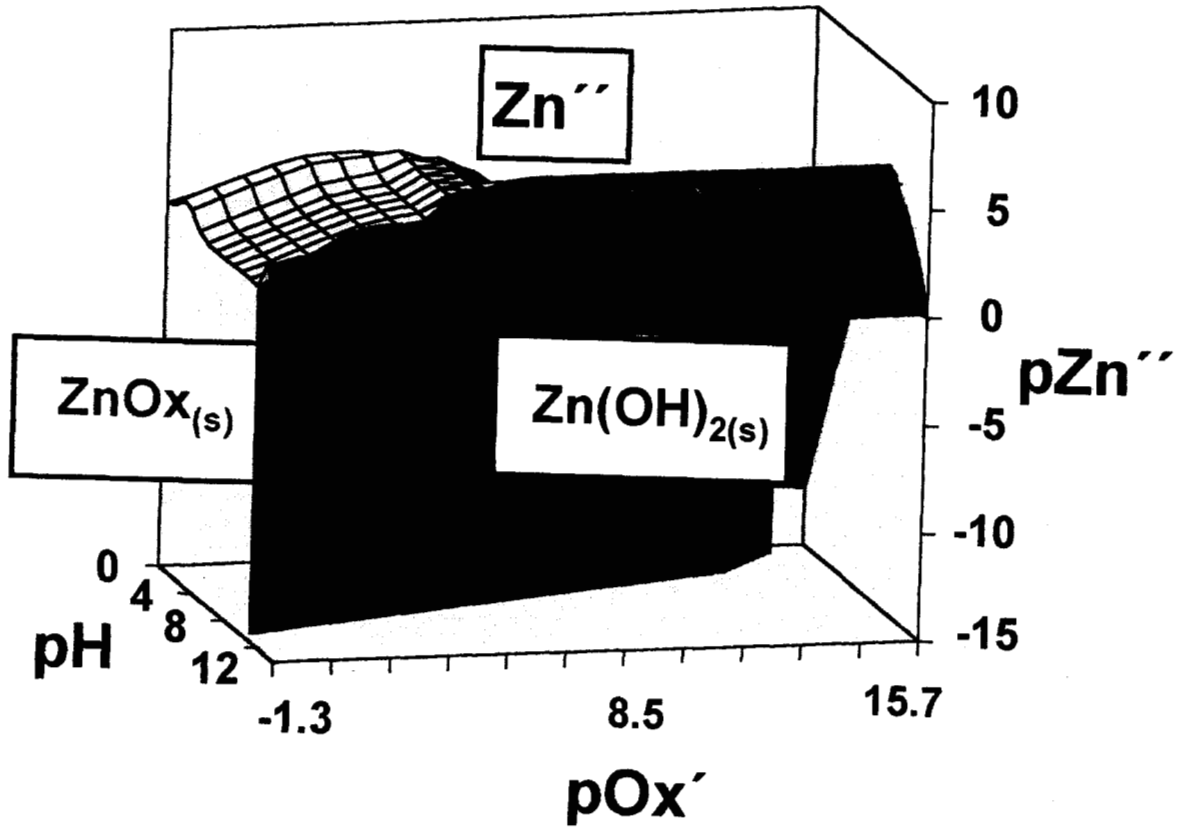


Figura 5.7. DEP tridimensional para el sistema Zn(II)-H₂Ox-H₂O. Las condiciones de saturación están representadas por las superficies roja y gris. La superficie roja implica condiciones de saturación de la solución por la especie Zn(OH)_{2(s)}, en tanto que la gris implica condiciones de saturación de la solución por la especie ZnOx_(s). La pared azul se levanta del plano pOx'/pH hasta la superficie de saturación, siguiendo la trayectoria de interconversión de fases mostrada en la figura 5.6.

De acuerdo a la ecuación 5.18:

$$K_{\text{Zn}''}^{\text{Zn}_{(s)}''} = [\text{Zn}'']_{\text{sat}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{sat}} \alpha_{\text{Zn(H)}} \alpha_{\text{Zn'(Ox)'}}$$

en la figura 5.7 la solución no está saturada por encima de la superficie de saturación ($p\text{Zn}'' > pK_{\text{Zn}''}^{\text{Zn}_{(s)}''}$) y podría representarse entonces el DZP correspondiente a las especies en la solución. (Figura 5.5). Las fronteras de predominio (no representadas en el

diagrama de la figura 5.7) serían superficies obtenidas por la proyección de las líneas de la figura 5.5 por arriba de la superficie de saturación.

La proyección de la trayectoria de interconversión de $ZnOx_{(s)}$ a $Zn(OH)_{2(s)}$ (figura 5.6) genera la superficie de interconversión (pared azul de la figura 5.7), proyectada hacia abajo de la superficie de saturación ($pZn'' < pK_{Zn''}^{Zn(s)''}$). Así, por abajo de la superficie

de saturación y cuando $pOx' > \log K_{ZnOx(s)''}^{Zn(s)'}$, la fase que coexiste con la solución es

$Zn(OH)_{2(s)}$; en tanto que si $pOx' < \log K_{ZnOx(s)''}^{Zn(s)'}$, la fase que coexiste con la solución es

$ZnOx_{(s)}$. Estas consideraciones se pueden visualizar más claramente en el corte pZn''/pH a $pOx' = 1.0$ para este sistema (figura 5.8).

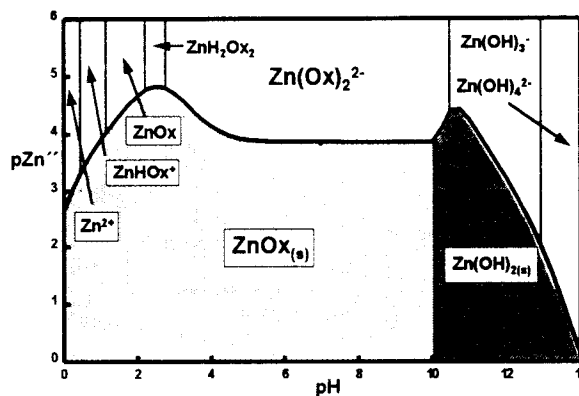


Figura 5.8. Corte pZn''/pH a $pOx' = 1.0$ del DEP mostrado en la figura 5.7.

La línea continua gruesa de la figura 5.8 corresponde a la trayectoria de saturación de Zn'' (correspondiente a la fase más insoluble). El punto de coordenadas (10.105, 3.89) corresponde al punto triple de este sistema (donde pOx' está amortiguado en el valor de 1.0).

Si $pH > 10.105$, la especie más insoluble es $Zn(OH)_{2(s)}$ y el pZn'' (figura 5.8) corresponde exactamente con el pZn' de la figura 5.4 (cuando las especies predominantes son $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{2-}$).

Si $pH < 10.105$ la especie más insoluble en el sistema (a $pOx' = 1.0$) es el $ZnOx_{(s)}$. En este caso, si $pZn'' > pZn_{sat}''$ la solución no está saturada, y el DZP es exactamente igual al corte del diagrama de la Figura 5.5 a $pOx' = 1.0$.

En la región donde $pZn'' < pZn_{sat}''$, el diagrama corresponde a un corte en el punto $pOx' = 1.0$, del DFC de la figura 5.6.

5.2.3. Sistema Ca(II)-H₂Ox-H₂SO₄-H₂O.

En la tabla 5.3 se muestran los datos utilizados para las representaciones gráficas de este sistema.

Tabla 5.3. Datos utilizados para estudiar el sistema Ca(II)-H₂Ox-H₂SO₄-H₂O, considerando una fuerza iónica menor a 0.1M. (Baes, 1976; Högfeltdt, 1979; Sillén, 1971.)

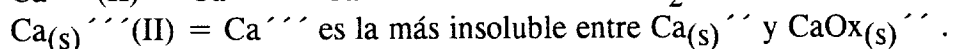
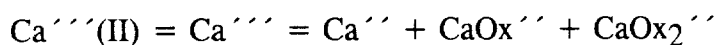
Sistema	Equilibrio	-logβ
Protón-sulfatos	$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^+$	1.99
Protón-oxalatos	$H^+ + Ox^{2-} = HOx^+$	4.00
	$2H^+ + Ox^{2-} = H_2Ox$	5.10
Ca(II)-oxalatos	$Ca^{2+} + Ox^{2-} = CaOx$	2.30
	$Ca^{2+} + 2Ox^{2-} = Ca(Ox)_2^{2-}$	3.49
	$Ca^{2+} + H^+ + Ox^{2-} = CaHOx^+$	5.38
	$Ca^{2+} + 2H^+ + 2Ox^{2-} = CaH_2Ox_2$	6.95
	$Ca^{2+} + Ox^{2-} = CaOx_{(s)}$	7.90
Ca(II)-hidróxidos	$Ca^{2+} + OH^- = CaOH^+$	1.15
	$Ca^{2+} + 2OH^- = Ca(OH)_{2(s)}$	5.26
Ca(II)-sulfatos	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4$	2.37
	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_{4(s)}$	4.37

El subíndice (s) indica que la especie se encuentra en una fase sólida.

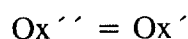
5.2.3.1. Definición de las especies generalizadas Ca^{'''} y Ca_(s)^{'''}.

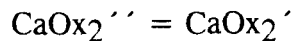
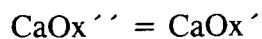
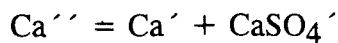
Especies generalizadas de tercer orden presentes en el sistema.

Con respecto a Ox^{''}

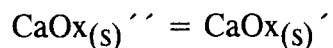


Con respecto a SO₄[']

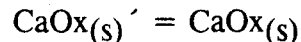
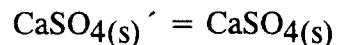
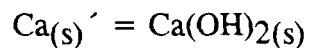
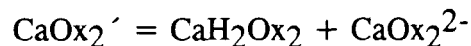
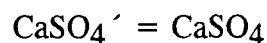
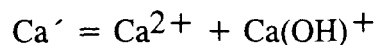
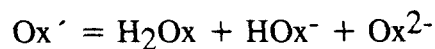




$\text{Ca}_{(s)}''$ es el más insoluble entre $\text{Ca}_{(s)}'$ y $\text{CaSO}_{4(s)}'$

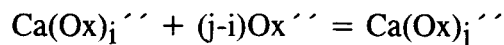


Con respecto a H^+ y OH^-



5.2.3.2. Representaciones gráficas.

La representación gráfica de Ca'''' , corresponde a un diagrama tridimensional $\text{pOx}''/\text{pSO}_4'/\text{pH}$, construido de acuerdo al método discutido en el capítulo 3. En este caso, en la figura 5.9 sólo se presenta un corte bidimensional de ese diagrama (pOx''/pH a $\text{pSO}_4' = 2.0$). Las líneas continuas gruesas corresponden a valores logarítmicos de equilibrios generalizados a segundo orden, del tipo:



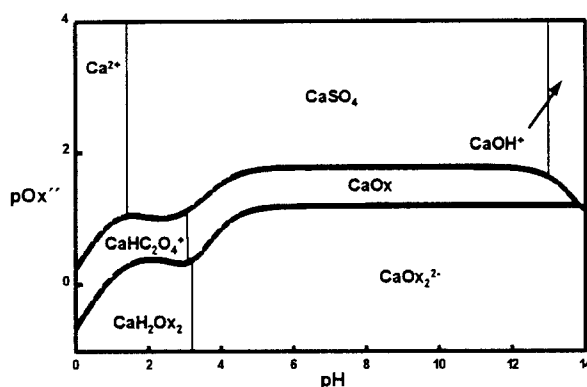


Figura 5.9. DZP bidimensional para la especie generalizada soluble Ca^{++} a $\text{pSO}_4^{--} = 2.0$, en el sistema $\text{Ca(II)-H}_2\text{Ox-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Este diagrama corresponde a un corte del DZP representado en el espacio $\text{pOx}^{--}/\text{pSO}_4^{--}/\text{pH}$.

La figura 5.10 representa el DFC del sistema en el espacio $\text{pOx}^{--}/\text{pSO}_4^{--}/\text{pH}$.

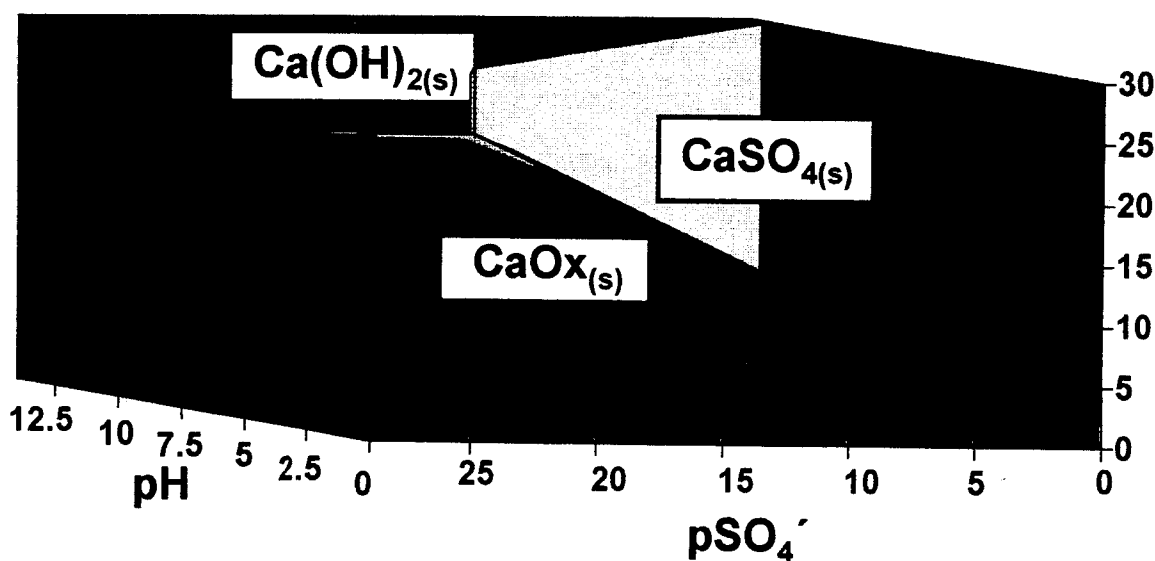
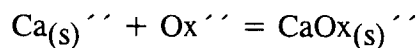


Figura 5.10. DFC tridimensional para la especie generalizada insoluble $\text{Ca}_{(s)}^{++}$, en el sistema $\text{Ca(II)-H}_2\text{Ox-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Las superficies azul y roja corresponden al valor logarítmico de la constante bicondicional del equilibrio generalizado $\text{Ca}_{(s)}^{++} + \text{Ox}^{--} = \text{CaOx}_{(s)}$, en tanto que la pared gris representa la constante condicional del equilibrio generalizado $\text{Ca}_{(s)}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{CaSO}_4(s)$.

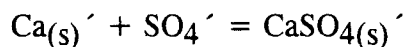
En este espacio, aparecen dos superficies (roja y azul en la figura 5.10) que corresponden al logaritmo de la constante bicondicional del equilibrio generalizado de interconversión a segundo orden:



tal que $\text{pOx}_{\text{int}}^{--} = \log K_{\text{CaOx}_{(s)}^{--}}^{\text{Ca}_{(s)}^{++}}$

En los puntos que describen las superficies azul, roja y gris, el sistema muestra la coexistencia de tres fases: la solución saturada en oxalato de calcio y sulfato de calcio (superficie azul, $\text{Ca}_{(s)}^{\prime\prime} = \text{CaSO}_{4(s)}$), la solución saturada en oxalato de calcio e hidróxido de calcio (superficie roja, $\text{Ca}_{(s)}^{\prime\prime} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$), o la solución saturada en sulfato de calcio e hidróxido de calcio (pared gris, donde ambas fases presentan la misma solubilidad).

Las tres superficies (azul, roja y gris) se intersectan en la trayectoria unidimensional del espacio $\text{pOx}^{\prime\prime}/\text{pSO}_4^{\prime}/\text{pH}$, cuyo dominio es exactamente el lugar geométrico descrito por el logaritmo de la constante condicional del equilibrio generalizado de interconversión a primer orden:



tal que $\text{pSO}_4^{\prime}(\text{int}) = \log K_{\text{CaSO}_{4(s)}^{\prime}}^{\text{Ca}_{(s)}^{\prime}}$. Esta trayectoria de intersección de las tres superficies bien puede llamarse *trayectoria cuádruple*, ya que coexisten las cuatro fases en equilibrio. La figura 5.11 muestra la representación gráfica de la proyección de la trayectoria cuádruple, en el espacio bidimensional $\text{pSO}_4^{\prime}/\text{pH}$.

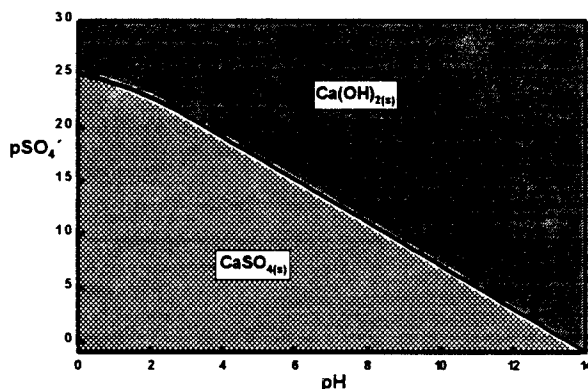


Figura 5.11. DFC bidimensional para la especie generalizada insoluble $\text{Ca}_{(s)}^{\prime\prime}$, en el sistema $\text{Ca}(\text{II})\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Este diagrama considera la inexistencia de oxalatos en el sistema y se construye previamente al DFC tridimensional de la figura 5.10.

La figura 5.12 muestra un corte bidimensional $\text{pOx}^{\prime\prime}/\text{pH}$ a $\text{pSO}_4^{\prime} = 2.0$, del DFC de la figura 5.10.

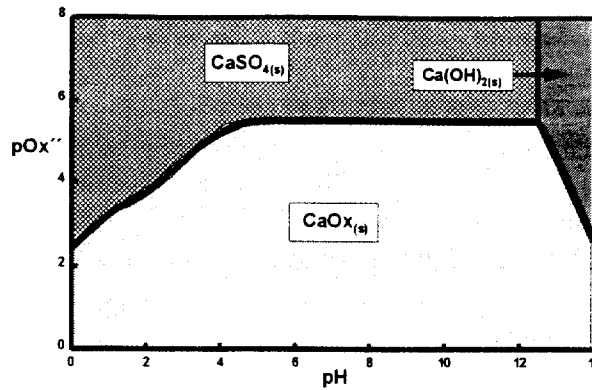
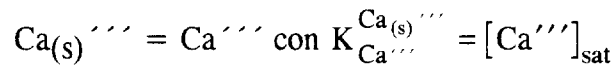


Figura 5.12. Corte bidimensional del DFC de la figura 5.10 para la especie generalizada insoluble $\text{Ca}_{(s)}''''$, en el sistema $\text{Ca(II)-H}_2\text{Ox-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a $\text{pSO}_4' = 2.0$.

En la figura 5.12, el punto ($\text{pH} = 12.55$, $\text{pOx}'' = 5.53$) a $\text{pSO}_4' = 2.00$, corresponde al punto cuádruple del sistema. Es decir, de acuerdo a la regla de las fases el sistema no tiene grados de libertad en ese punto, ya que T , P y pSO_4' están fijos y coexisten cuatro fases.

Por último, el equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca a tercer orden:



puede representarse en el espacio tetradimensional $\text{pCa}''''/\text{pOx}''/\text{pSO}_4'/\text{pH}$, como un DEP.

La figura 5.13 muestra un corte bidimensional pCa''''/pH , de ese DEP, para $\text{pOx}'' = 5.0$ y $\text{pSO}_4' = 2.0$.

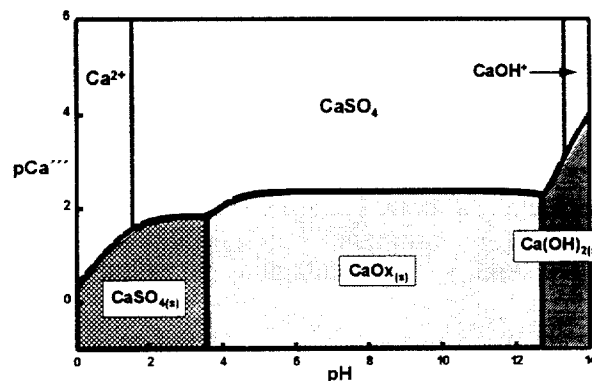


Figura 5.13. Corte bidimensional del DEP tetradimensional $\text{pCa}''''/\text{pOx}''/\text{pSO}_4'/\text{pH}$ para el equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca a tercer orden $\text{Ca}_{(s)}'''' = \text{Ca}''''$, a $\text{pOx}'' = 5.0$ y $\text{pSO}_4' = 2.0$.

La interpretación del DEP de la figura 5.13 es totalmente análoga a la que se ha hecho en los ejemplos anteriores. Sin embargo, en este caso particular debe hacerse notar que el oxalato de calcio insoluble tiene un gran intervalo de coexistencia con la solución, a pesar de la pequeña concentración de oxalatos que se ha considerado para esa figura y también a pesar del hecho que las especies solubles de oxalato de calcio todavía no comienzan a predominar.

Cortes de un DZP tetradimensional $pCa''''/pOx''''/pNH_3'/pH$, como el presentado en la figura 5.13, pueden construirse para analizar las condiciones de operación de diferentes métodos de análisis cualitativo y cuantitativo (United States Pharmacopeial Convention, 1975; Jeffery, 1989), para la detección y determinación de Ca usando oxalato como reactivo de precipitación. Sin embargo, el DEP de la figura 5.13 explica el porqué no debe utilizarse H_2SO_4 para acidificar el medio en esas técnicas.

5.2.4. Comentarios adicionales.

En esta sección, se muestra que la extensión del concepto de especies generalizadas para fases condensadas, permite proponer equilibrios de interconversión de fases. Con esto es posible construir diagramas de fases (DFC) con una metodología similar a la que se ha utilizado para la construcción de DZP. Asimismo, es posible proponer equilibrios generalizados de solubilidad, utilizando un esquema básico de solubilidad intrínseca.

De lo anterior, no resulta evidente la generalización de la forma matemática de un equilibrio de producto iónico ($ML_{b(s)} = M + bL$), como propone Ringbom; porque aun para sistemas de pocos componentes (3 ó 4), la complejidad del sistema crece por el número de equilibrios de solubilidad, por el número de fases condensadas que podrían coexistir con la solución y por la aparición de especies mixtas, tanto en la fase soluble como en las fases condensadas.

Los equilibrios generalizados de solubilidad, aquí propuestos, permiten establecer diagramas de existencia predominio (DEP) con una trayectoria de saturación definida por $pM^{(\tau+1)}$, que resulta equivalente a lo propuesto por Kragten. Esto se debe a que en los sistemas estudiados en estas secciones, $pM^{(\tau+1)} = -\log C^{(\tau+1)}$, ya que no se consideran especies polinucleares ni en la solución ni en las fases condensadas. La inclusión de este tipo de especies dentro de la metodología aquí propuesta, es el objeto de la siguiente sección.

5.3. Consideración de especies polinucleares.

5.3.1. Sistemas del tipo M-Z donde Z es un solvente inerte a T, P e I constantes.

En este tipo de sistemas, dado que Z es un componente inerte, sólo pueden existir los equilibrios de polinucleación y dismutación en la solución, que relacionan las especies polinucleares M_i ($i \in \{1, 2, \dots, m\}$).

Tal como se explicó en la sección 5.1, cuando el número de grados de libertad $G = 0$ a T, P e I constantes, coexisten dos fases que son la solución y una sustancia pura del tipo $M_{x(c)}$ ($x \in \{1, 2, \dots, r\}$), donde el subíndice (c) indica que M se encuentra pura como otra fase condensada. De las múltiples fases posibles que podrían coexistir con la solución, sólo debe tomarse en cuenta la variedad alotrópica más estable que, por supuesto, es también la más insoluble. Esta fase será denominada $M_{a(c)}$

Así pues, deben considerarse ahora en el sistema los equilibrios de solubilidad

$$iM_{a(c)} = aM_i \quad \text{con} \quad K_{aM_i}^{iM_{a(c)}} \quad [5.25]$$

siendo $i \in \{1, 2, \dots, m\}$.

Hay que recordar que estos equilibrios sólo tienen sentido cuando las dos fases pueden coexistir.

Si ambas fases coexisten en el sistema las propiedades del mismo están completamente definidas. Así, la solución queda saturada y la concentración total de M en el sistema (C_{Mtotal}) es la solubilidad de $M_{a(c)}$ en el solvente Z, de manera que:

$$s_{M_{a(c)}} = C_{Mtotal} = \sum_{i=1}^m i[M_i(sat)] = \sum_{i=1}^m \left\langle i [K_{aM_i}^{iM_{a(c)}}]^{1/a} \right\rangle \quad [5.26]$$

Una formulación equivalente para encontrar la ecuación 5.26 puede hacerse definiendo las *especies generalizadas totalizadas*:

$$[\dagger M] \equiv \sum_{i=1}^m i[M_i] = C_{Mtotal}$$

y

$$\dagger M_{(c)} \equiv M_{a(c)} \quad [5.27]$$

en donde el superíndice "daga" (†) indica que se han considerado todas las especies polinucleares involucradas en esa fase.

Así, de la ecuación 5.27 puede definirse el *equilibrio generalizado totalizado* de solubilidad:

$${}^{\dagger}M_{(c)} = {}^{\dagger}M \quad \text{con} \quad K_{{}^{\dagger}M}^{{}^{\dagger}M_{(c)}} = [{}^{\dagger}M]_{\text{sat}} \quad [5.28]$$

Siendo $K_{{}^{\dagger}M}^{{}^{\dagger}M_{(c)}}$ una constante generalizada que, de acuerdo con la ecuación 5.28, es precisamente la solubilidad de $M_{a(c)}$:

$$s_{M_{a(c)}} = K_{{}^{\dagger}M}^{{}^{\dagger}M_{(c)}} \quad [5.29]$$

Ahora bien, como se estudia en el capítulo 4, es posible representar el predominio de especies solubles polinucleares del sistema en una escala de $-\log C_{M\text{total}}$ (o en la nomenclatura del presente capítulo, en escala de $p^{\dagger}M$).

Sin embargo, de acuerdo a las ecuaciones 5.27 a 5.29, es posible colocar también en esta escala de $p^{\dagger}M$ la condición de saturación de $M_{a(c)}$ en el sistema ($p^{\dagger}M_{\text{sat}}$) porque:

$$p^{\dagger}M_{\text{sat}} = -\log C_{M\text{total}} = -\log s_{M_{a(c)}} = pK_{{}^{\dagger}M}^{{}^{\dagger}M_{(c)}} = -\log \left\langle \sum_{i=1}^m \left[i [K_{aM_i}^{iM_{a(c)}}]^{1/a} \right] \right\rangle \quad [5.30]$$

Esto da lugar a tres casos posibles para un sistema con $m=3$ (como en el capítulo 4). Esto se muestra en la figura 5.14.

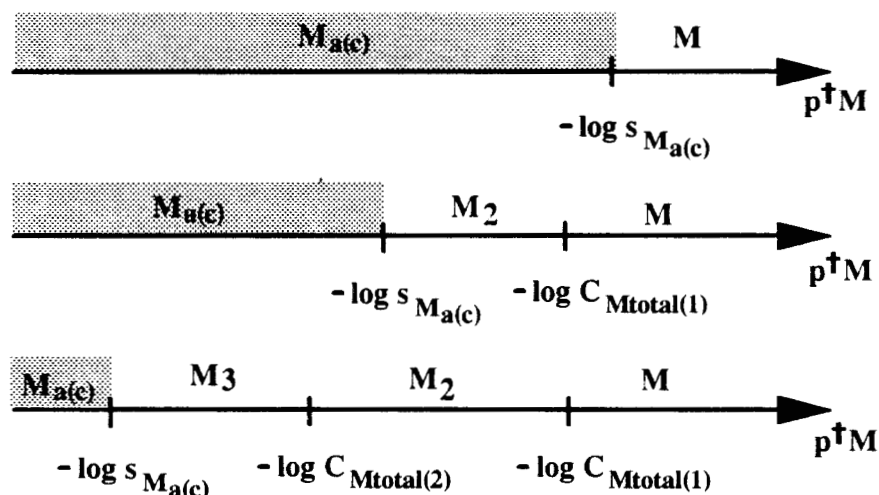


Figura 5.14. Diferentes DEP posibles para el sistema $M_{a(c)}/M_3/M_2/M$ en el solvente inerte Z, a T, P e I constantes. a) $-\log s_{M_{a(c)}} > -\log C_{M\text{total}(1)}$. b) $-\log C_{M\text{total}(2)} < -\log s_{M_{a(c)}} < -\log C_{M\text{total}(1)}$, (c) $-\log s_{M_{a(c)}} < -\log C_{M\text{total}(2)}$. $C_{M\text{total}(1)}$ y $C_{M\text{total}(2)}$ se definen de acuerdo a las ecuaciones 4.12 y 4.15.

Ya que $p^{\dagger}M < -\log s_{M_{a(c)}}$ marca las condiciones de sobresaturación de $M_{a(c)}$ en el sistema, las especies solubles que deberían predominar en esa zona no pueden hacerlo cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico.

La figura 5.14 muestra el predominio de especies de M sólo en soluciones no saturadas $p^{\dagger}M > -\log s_{M_{a(c)}}$ (en donde $M_{a(c)}$ no existe). Cuando la solución queda saturada (punto $p^{\dagger}M = -\log s_{M_{a(c)}}$) su composición es invariante por lo que las especies que en ese punto no hayan predominado en la solución ya no lo podrán hacer. La región $p^{\dagger}M < -\log s_{M_{a(c)}}$ (zona sombreada) no se puede alcanzar en condiciones de equilibrio termodinámico y, de alcanzarse en condiciones iniciales, marca la aparición de $M_{a(c)}$; es por ello que esa región se asocia con la existencia de $M_{a(c)}$ en el sistema.

5.3.2. Sistemas del tipo M-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.

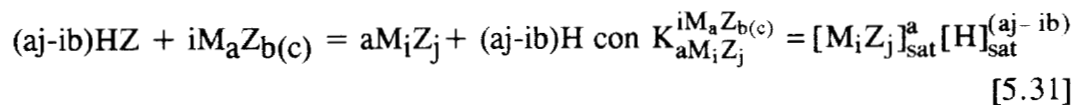
En este tipo de sistemas, se pueden formar en solución las especies M_iZ_j , $i \in \{0, 1, 2, \dots, m\}$ $j \in \{0, 1, 2, \dots, n(i)\}$. (Se considera que no se pueden formar especies del tipo M_iH_k .)

De acuerdo a la regla de las fases (ecuación 5.2) y considerando que $C = 3$, el número máximo de fases que pueden coexistir en el sistema es $F_{\max} = 5$ (cuando $G = 0$).

5.3.2.1. Coexistencia de la solución con una fase condensada a T, P e I constantes.

Al igual que en el caso del sistema M-Z, de las múltiples fases condensadas posibles que pueden coexistir con la solución, sólo se debe tomar en consideración la variedad alotrópica más estable que -por supuesto- es la más insoluble; considerando también el principio de electroneutralidad de cada fase y la carga de cada especie. En este caso, la fase más insoluble se denominará como $M_aZ_{b(c)}$.

Entonces, para soluciones saturadas, se definen los equilibrios de solubilidad siguientes:



y la solubilidad de $M_aZ_{b(c)}$ corresponde a $-\log C_{M\text{total}}$ en el solvente HZ.

$$s_{M_aZ_{b(c)}} = C_{M\text{total}} = \sum_{i=1}^m \left\langle \sum_{j=0}^{n(i)} i [M_iZ_j]_{\text{sat}} \right\rangle \quad [5.32]$$

Es importante señalar que $s_{M_a Z_{b(c)}}$ depende de la concentración de H o de la concentración de Z, (H y Z no son independientes; por el equilibrio de autoprotólisis de HZ), y que de acuerdo a la ecuación 5.2, el sistema es univariante.

Sistema con pH amortiguado

Dado el amortiguamiento en pH, el valor de pZ también está amortiguado. Entonces es posible definir las especies generalizadas de primer orden M_i' y $M_{a(c)}'$ tales que:

$$[M_i'] \equiv \sum_{j=0}^{n(i)} i [M_i Z_j] = [M_i] \alpha_{M_i(H)} \quad [5.33]$$

$$y$$

$$M_{a(c)}' \equiv M_a Z_{b(c)} \quad [5.34]$$

Como se estudia en el capítulo 4, el predominio de las especies M_i' , se puede representar en un diagrama $-\log C_{M_{total}}/pH$, definiendo equilibrios generalizados de polinucleación a primer orden.

Asimismo, y de acuerdo a lo mostrado en la sección anterior, es posible definir las especies generalizadas totalizadas $\dagger M'$ y $\dagger M_{(c)}'$, de manera que:

$$[\dagger M'] \equiv C_{M_{total}} = \sum_{i=1}^m i [M_i'] = \sum_{i=1}^m i [M_i] \alpha_{M_i(H)} \quad [5.35]$$

$$y$$

$$\dagger M_{(c)}' \equiv M_{a(c)}' = M_a Z_{b(c)} \quad [5.36]$$

Es importante hacer notar que el superíndice *prima* define la escritura implícita de un componente, (en este caso Z o H), mientras que el superíndice *daga* implica la escritura implícita de los subíndices de un componente. (en este caso M).

Entonces es posible definir también, el equilibrio generalizado totalizado de solubilidad:

$$\dagger M_{(c)}' = \dagger M' \quad \text{con} \quad K_{\dagger M'}^{\dagger M_{(c)'}} = [\dagger M']_{\text{sat}} = s_{M_{a(c)'}} = s_{M_a Z_{b(c)}(H)} \quad [5.37]$$

y de las ecuaciones 5.35 a 5.37 se puede también graficar la función de saturación, para conformar un DEP en el plano $p\dagger M'/pH$, como el que se muestra en la figura 5.15.

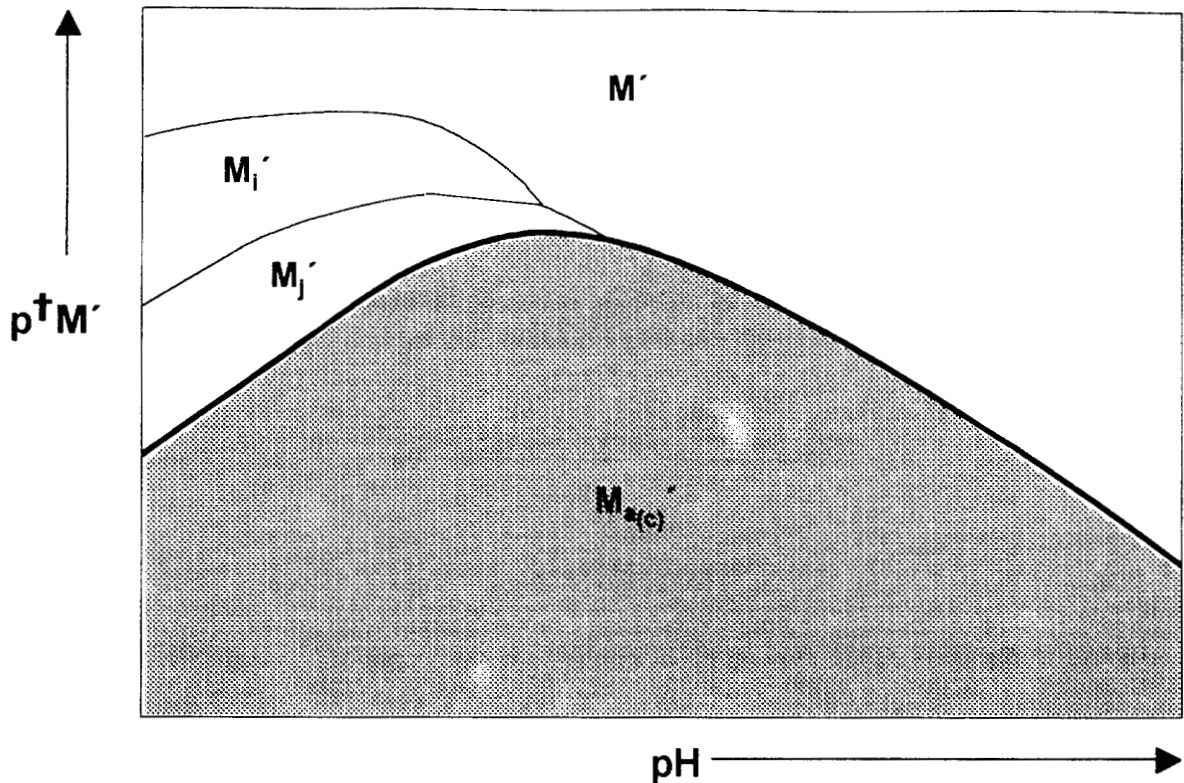


Figura 5.15. DEP hipotético en el plano $p^{\dagger}M'/pH$. La línea gruesa marca las condiciones de saturación de la solución.(ecuación 5.37). La región sombreada corresponde a soluciones sobresaturadas, donde $M_{a(c)}' = M_a Z_{b(c)}$ debe formarse hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. $^{\dagger}M' = C_{Mtotal}$. Nótese como por encima de la zona sombreada se representa el DZP de las especies polinucleares solubles (capítulo 4).

En la figura 5.15 la trayectoria en línea gruesa corresponde a la saturación de $M_a Z_{b(c)}$ de acuerdo a la ecuación 5.37. Cualquier punto por abajo de esa trayectoria (zona sombreada) corresponde a soluciones sobresaturadas que alcanzarán el equilibrio formado por la fase $M_a Z_{b(c)}$, hasta llegar a algún punto en la línea de saturación (si el sistema está amortiguado en pH la trayectoria hacia la línea de saturación es vertical).

Asimismo, los puntos situados por arriba de la trayectoria de saturación corresponden a soluciones no saturadas, en donde se pueden establecer diferentes zonas de predominio de las especies generalizadas a primer orden M_i' , como se ha descrito en el capítulo 4, utilizando equilibrios generalizados de polinucleación a primer orden. Es importante subrayar que la presencia de especies polinucleares en la solución hace que el DZP de las especies solubles, pueda representarse en el plano $-\log C_{Mtotal}/pH$. Así, en este caso, el DEP se construye sobre el mismo plano, al incluir la trayectoria de saturación de la fase más insoluble.

Por lo tanto, si no hay especies polinucleares solubles en el sistema, el DZP de las especies solubles se representa en un espacio unidimensional de pH, en tanto que el DEP

se representa en el plano $-\log C_{M_{total}}/pH$. En el caso de la presencia de especies polinucleares solubles y para poder utilizar un sólo equilibrio generalizado de solubilidad, ha sido necesario considerar la escritura implícita de los coeficientes estequiométricos del componente M (en el equilibrio generalizado total de la ecuación 5.37) mediante el superíndice *daga*.

5.3.3. Sistemas del tipo M-L-HZ-H donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.

En este tipo de sistemas, se pueden formar en solución, las especies $M_i L_j Z_k$ ($i \in \{0, 1, \dots, m\}$, $j \in \{0, 1, \dots, n(i)\}$, $k \in \{0, 1, \dots, o(i,j)\}$).

De acuerdo a la ecuación 5.2 y considerando que $C=4$ el número máximo de fases que pueden coexistir en el sistema es: $F_{max} = 6$ (cuando $G = 0$).

5.3.3.1. Coexistencia de la solución con fases condensadas a T, P e I constantes.

En este caso, a diferencia de los anteriores, es posible tener sistemas en donde la solución puede coexistir con más de una fase condensada sin violar la regla de las fases (por ejemplo, $M_a L_b Z_c(c)$, $M_d L_e Z_f(c)$, $M_g L_h Z_q(c)$) ni el principio de electroneutralidad de cada una de ellas; pero, como se discute en la sección 5.1; sólo podrán coexistir hasta dos fases condensadas con la solución.

Sistemas amortiguados en pH y pL'

En este caso es posible definir las especies generalizadas a segundo orden $[M_i^{''}]$ y $M_x(c)^{''}$ donde $i \in \{1, 2, \dots, m\}$ y $x \in \{1, 2, \dots, r\}$, entonces es posible definir los equilibrios generalizados de solubilidad:

$$iM_a(c)^{''} = aM_i^{''} \quad [5.38]$$

$$iM_d(c)^{''} = dM_i^{''} \quad [5.39]$$

$$iM_g(c)^{''} = gM_i^{''} \quad [5.40]$$

También es posible combinar estos equilibrios generalizados mediante la definición de las especies generalizadas.

$$[M^{''}] = C_{M_{total}} = \sum_{i=1}^m i[M_i^{''}]_{sat} \quad [5.41]$$

y

$${}^{\dagger}M_{(c)}'' = \text{la más insoluble entre } M_{a(c)}'', M_{d(c)}'' \text{ y } M_{g(c)}'' \quad [5.42]$$

Así es posible contruir el equilibrio generalizado totalizado de solubilidad a segundo orden:

$${}^{\dagger}M_{(c)}'' = {}^{\dagger}M'' \quad \text{con} \quad K_{{}^{\dagger}M''}^{{}^{\dagger}M_{(c)}''} = [{}^{\dagger}M'']_{\text{sat}} \quad [5.43]$$

donde:

$$K_{{}^{\dagger}M''}^{{}^{\dagger}M_{(c)}''} = \begin{cases} \left(\sum_{i=1}^m i \left\langle K_{aM_i''}^{iM_{a(c)}''} \right\rangle \right)^{1/a} & \text{si } M_{a(c)}'' \text{ es la fase más insoluble} \\ \left(\sum_{i=1}^m i \left\langle K_{dM_i''}^{iM_{d(c)}''} \right\rangle \right)^{1/d} & \text{si } M_{d(c)}'' \text{ es la fase más insoluble} \\ \left(\sum_{i=1}^m i \left\langle K_{gM_i''}^{iM_{g(c)}''} \right\rangle \right)^{1/g} & \text{si } M_{g(c)}'' \text{ es la fase más insoluble} \end{cases} \quad [5.44]$$

Por lo tanto, se observa que $K_{{}^{\dagger}M''}^{{}^{\dagger}M_{(c)}''}$ es la solubilidad de la fase más insoluble para unas condiciones dadas.

Entonces

$$s_{{}^{\dagger}M_{(c)}''} = K_{{}^{\dagger}M''}^{{}^{\dagger}M_{(c)}''} = [{}^{\dagger}M'']_{\text{sat}} \quad [5.45]$$

Debido a que las constantes generalizadas de solubilidad a segundo orden representadas por la ecuación 5.44, sólo dependen de pH y de pL', a T, P e I constantes, entonces la representación gráfica de la expresión 5.45, debe hacerse en el espacio $p^{\dagger}M''/pL'/pH$.

De acuerdo con lo discutido en el capítulo 4, es en este mismo espacio en que se puede construir el DZP de las especies solubles representadas por ${}^{\dagger}M''$.

Para construir el DEP, es necesario establecer cual es la fase más insoluble entre todas las fases condensadas posibles (${}^{\dagger}M_{(c)}''$) para unas condiciones dadas. Como se ha propuesto anteriormente, esta información se puede obtener construyendo previamente el DFC del sistema. Estos diagramas se construyen a partir de equilibrios generalizados de interconversión a primer orden:

$$(ae-db)L' + dM_aL_{b(c)}' = aM_dL_{e(c)}' \quad [5.46]$$

y

$$(hd-eg)L' + gM_dL_{e(c)}' = dM_gL_{h(c)}' \quad [5.47]$$

en donde las constantes condicionales de interconversión son:

$$K_{aM_dL_{e(c)}'}^{dM_aL_{b(c)}'} = \frac{1}{[L']_{int(1)}^{(ae-db)}} \quad [5.48]$$

y

$$K_{dM_gL_{h(c)}'}^{gM_dL_{e(c)}'} = \frac{1}{[L']_{int(2)}^{(hd-eg)}} \quad [5.49]$$

donde $[L']_{int}$ corresponde a la concentración de la especie generalizada a primer orden (L') para la cual coexiste la solución con dos fases condensadas.

En las ecuaciones 5.48 y 5.49 se observa que pL' para ambos casos sólo depende del pH; por lo que el diagrama de fases de este sistema se representa en el plano pL'/pH . La figura 5.16 representa un diagrama típico de los que se pueden construir en este sistema.

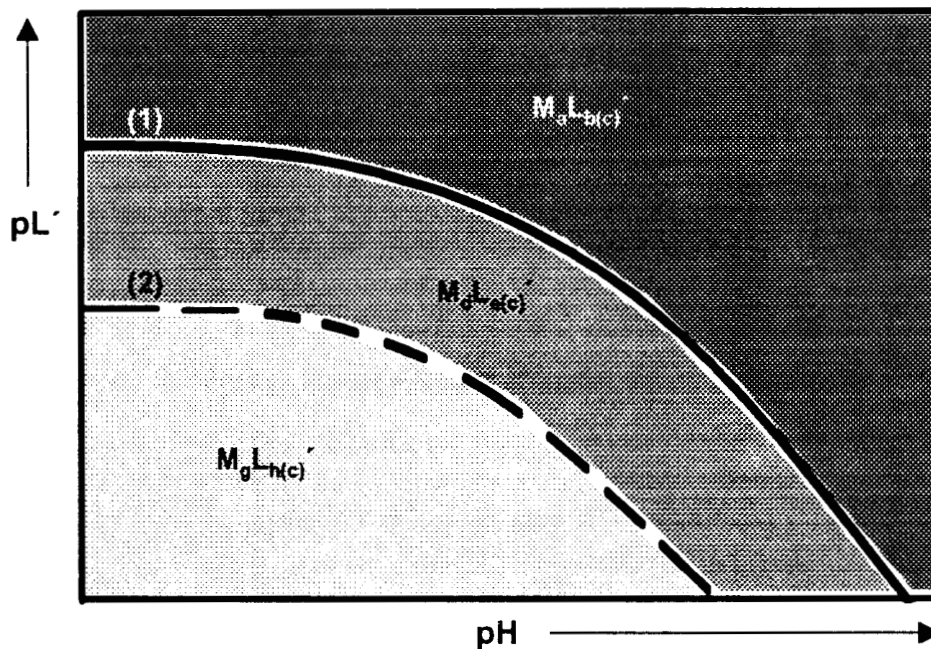


Figura 5.16. DFC hipotético en el plano pL'/pH para el sistema M-L-HZ-H. Las líneas (1) y (2) representan las trayectorias triples (en donde coexisten dos fases condensadas con la solución) y están relacionadas con las constantes condicionales (ecuaciones 5.48 y 5.49) de los equilibrios generalizados de interconversión a primer orden (mostrados en las ecuaciones 5.46 y 5.47 respectivamente). En este caso $(b/a) < (e/d) < (h/g)$.

Es importante resaltar que, a pesar de que se consideran especies polinucleares en las fases condensadas ($\dagger M_{(c)}'$), el diagrama de fases no depende de la concentración de M. De la misma manera que para el caso en el que no se consideran especies polinucleares (sección 5.3.1), las trayectorias de interconversión del diagrama de fases (ecuaciones 5.48 y 5.49) son paralelas, y entonces el diagrama es similar al de la figura 5.15, así como su interpretación.

Con el fin de construir los DFC, con la misma metodología que la utilizada para los DZP bidimensionales de especies solubles, se propone analizar los equilibrios de interconversión en orden creciente con respecto a la relación y/x ($M_x L_y Z_{z(c)}$). De esta manera, la fase condensada más insoluble que coexiste, con la solución, cuando pL' toma valores superiores a los de la trayectoria triple (1) (figura 5.16), corresponde a la relación y/x más pequeña.

La cociente y/x puede ser fraccionario (por la polinucleación de M). De la misma manera que en el caso anteriormente analizado, si la trayectoria 2 está por arriba de la trayectoria 1, la especie $M_d L_e Z_{f(c)}$ es inestable, y entonces sólo debería considerarse en el diagrama el equilibrio de interconversión entre $M_a L_b Z_{c(c)}$ y $M_g L_h Z_{q(c)}$.

Con el DFC construido a través de este algoritmo es posible encontrar los intervalos de pL' y pH que definen los intervalos de dominio para la función $K_{\dagger M}^{\dagger M_{(c)'}}$ mostrada en la ecuación 5.44.

La figura 5.17 presenta un corte del DEP $p^{\dagger M}''/pL'/pH$ para este sistema, a pL' constante.

Las líneas continuas que delimitan las regiones sombreadas en el DEP representan la condición de saturación del sistema para la fase más insoluble ($p^{\dagger M}'' = -\log K_{\dagger M}^{\dagger M_{(c)'}}$, a $pL' = \text{constante}$). Para $p^{\dagger M}'' > p^{\dagger M_{\text{sat}}}''$, la solución no está saturada y representa el predominio de las especies $\dagger M''$. Por abajo de la línea de saturación, la solución se satura en la fase más insoluble; las líneas continuas verticales marcan la interconversión de las fases condensadas correspondientes.

Con la solución bajo condiciones invariantes (pL' , T, P e I) y tres fases coexistiendo, el número de grados de libertad en el sistema es cero, de acuerdo a la regla de las fases. En estos casos, los puntos ($pH_1, p^{\dagger M_1}''$) y ($pH_2, p^{\dagger M_2}''$), a $pL' = \text{constante}$, son puntos triples del sistema. Los puntos triples se obtienen del corte a $pL' = \text{constante}$ del DFC de la figura 5.16.

No se debe olvidar que la figura 5.17 es sólo un corte bidimensional del diagrama $p^{\dagger}M''/pL'/pH$. En ese diagrama tridimensional la línea de saturación de la figura 5.17, corresponde a la superficie de saturación y los puntos triples corresponden a las trayectorias de interconversión del DFC de la figura 5.16.

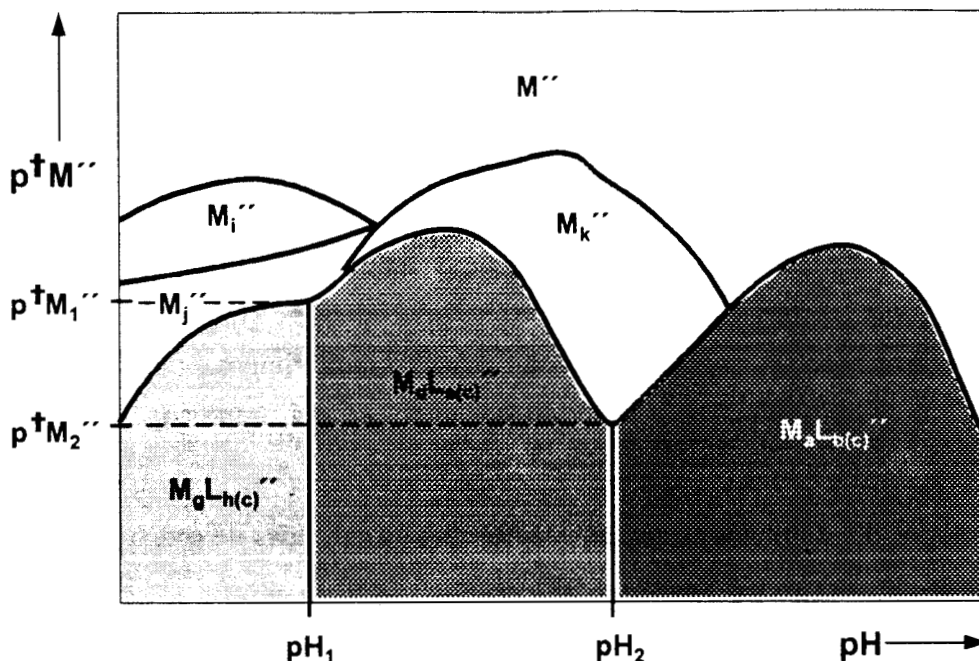


Figura 5.17. Ejemplo de un corte bidimensional del DEP $p^{\dagger}M''/pL'/pH$, a pL' constante, para el sistema M-L'-HZ-H. Las trayectorias que delimitan las zonas sombreadas representan las condiciones de saturación de la solución (donde $p^{\dagger}M'' = pK_{\dagger M''}^{M(c)''} = -\log s_{\dagger M(c)''}$). La región por abajo de la trayectoria de saturación corresponde a soluciones sobresaturadas (zonas sombreadas), para las cuales debe formarse la fase condensada más insoluble para $\dagger M(c)''$ ($M_aL_b(c)'' = M_aL_bZ_c(c)$, $M_dL_e(c)'' = M_dL_eZ_f(c)$ o $M_gL_h(c)'' = M_gL_hZ_q(c)$), hasta alcanzar la condición de equilibrio termodinámico. Los puntos (pH_1, pM_1'') y (pH_2, pM_2'') son puntos triples y las líneas verticales que llegan a ellos representan la interconversión de diferentes fases condensadas que pueden formarse en el sistema. Hay que recordar que $[\dagger M''] = C_{Mtotal}$; $(b/a) < (e/d) < (h/g)$ y $k > j > i$.

5.3.4. Sistemas de $(\tau+3)$ componentes del tipo M-L-...-X-HZ-H con amortiguamiento en L^{τ}, \dots, X' , H; donde HZ es un solvente anfiprótico a T, P e I constantes.

Es posible demostrar por medio de la generalización del método mostrado anteriormente, que bajo estas condiciones, se pueden definir las especies generalizadas de orden $(\tau+1)$:

$$[M_i^{(\tau+1)}] = [M_i] \alpha_{M_i(H, X', \dots, L^\tau)} \quad [5.50]$$

donde

$$\alpha_{M_i(H, X', \dots, L^\tau)} = \alpha_{M_i(H)} \alpha_{M_i'(X')} \dots \alpha_{M_i^\tau(L^\tau)} \quad [5.51]$$

en tanto que para las fases condensadas:

$$M_{X(c)}^{(\tau+1)} = M_X L_Y \dots H_Z \text{ (más insoluble)} \quad [5.52]$$

seleccionada del conjunto de fases que podrían coexistir con la disolución.

Como se ha visto anteriormente, las especies generalizadas $[M_i^{(\tau+1)}]$ y $M_{X(c)}^{(\tau+1)}$ pueden representarse en un DZP (en el espacio multidimensional $-\log C_{M\text{total}}/pL^\tau / \dots / pX'/pH$) y en un DFC multidimensional en el espacio $pL^\tau / \dots / pX'/pH$, respectivamente.

También es posible definir las especies generalizadas totalizadas de orden $(\tau+1)$:

$$[\dagger M^{(\tau+1)}] = C_{M\text{total}} = \sum_{i=1}^m i [M_i^{(\tau+1)}]_{\text{sat}} \quad [5.53]$$

y

$$\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)} = \text{la más insoluble entre } M_{X(c)}^{(\tau+1)} \quad [5.54]$$

Lo anterior permite proponer un equilibrio generalizado totalizado de solubilidad de orden $(\tau+1)$.

$$\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)} = \dagger M^{(\tau+1)} \quad \text{con} \quad K_{\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)} / \dagger M^{(\tau+1)}} = s_{\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)}} \quad [5.55]$$

Entonces es posible construir el DEP del sistema en el mismo espacio que el DZP, seleccionando los intervalos de existencia de la fase condensada más insoluble, a partir del DFC correspondiente.

El estudio anterior demuestra que en los sistemas que presentan especies polinucleares de M, es necesario mantener implícita la escritura de los subíndices de polinucleación de M (mediante la definición de especies totalizadas $\dagger M$) para poder recuperar la estructura matemática de un equilibrio de solubilidad intrínseca ($M_{(c)} = M$), además de considerar

también, en forma implícita, los amortiguamientos impuestos en el sistema (mediante los superíndices $M', \dots, M^\tau, M^{(\tau+1)}$).

5.4. Ejemplos para el caso de especies polinucleares.

Con el fin de mostrar los aspectos más importantes derivados de la sección teórica anterior se analizan cuatro ejemplos, en orden creciente de complejidad: Be(II)-H₂O, Be(II)-Pdta-H₂O, Ca(II)-H₃PO₄-H₂O y Mg(II)-H₃PO₄-NH₃-H₂O. (donde Pdta representa a las especies del ácido 1,3-propilenediamino-N,N,N',N'-tetracético, el cual es representado por H₄Pdta).

5.4.1. Sistema Be(II)-H₂O.

En este sistema es posible definir las especies generalizadas a primer orden Be' y $Be_{(s)}'$, siendo:

$${}^{\dagger}Be' = [Be'] + 2[Be_2'] + 3[Be_3'] + 5[Be_5'] + 6[Be_6']$$

y

$${}^{\dagger}Be_{(s)}' = Be_{(s)}' = Be(OH)_{2(s)}$$

La partición de las especies generalizadas a primer orden Be_i' en función del pH, así como el DZP en el espacio $p^{\dagger}Be'/pH$ ($p^{\dagger}Be' = -\log C_{Be\text{total}}$) se ha presentado y discutido previamente en la sección 4.2.1. La figura 4.2c muestra este diagrama.

Así pues, es posible definir el equilibrio generalizado totalizado de solubilidad a primer orden:

$${}^{\dagger}Be_{(s)}' = {}^{\dagger}Be' \quad \text{con} \quad K_{{}^{\dagger}Be'} = \frac{{}^{\dagger}Be_{(s)}'}{{}^{\dagger}Be'} = [{}^{\dagger}Be']_{\text{sat}} = s_{Be_{(s)}'} = s_{Be(OH)_{2(s)}}(H)$$

Los datos utilizados para el trazo de este diagrama son; para la parte soluble, se muestran en la tabla 4.1, para una fuerza iónica de 0.5 M. El valor de pK_5 del $Be(OH)_{2(s)}$ (7.18) fue tomado del libro de Baes (1976) a la misma fuerza iónica.

En la figura 5.18 se muestra el DEP para este sistema en el plano $p^{\dagger}Be'/pH$. Es importante notar que la figura 5.18 es la misma que el DZP mostrado en la figura 4.2c, cuando $p^{\dagger}Be' > p^{\dagger}Be_{\text{sat}}'$ ($p^{\dagger}Be_{\text{sat}}'$, es la línea continua de trazo grueso). Para $p^{\dagger}Be' = p^{\dagger}Be_{\text{sat}}'$, el DEP muestra la coexistencia del $Be(OH)_{2(s)}$ con la solución, en tanto que la zona sombreada representa las condiciones de sobresaturación.

Al comparar la figura 4.2c con la figura 5.18, se puede notar que la saturación de la disolución en $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s})$ evita que la especie $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$ predomine en la solución, aunque la cercanía de la línea de saturación con la frontera de predominio de las especies $\text{Be}_5(\text{OH})_6^{4+}$ y $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$ ($4 < \text{pH} < 5$) implica una pequeña influencia del $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$ sobre la solubilidad, efecto que naturalmente se toma en consideración en el cálculo del $\text{p}^\dagger\text{Be}'$ arriba descrito. Esto es, a $4 < \text{pH} < 5$ la fracción de $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$ no es despreciable cuando la solución está saturada o cerca de saturarse. Esto ha sido discutido por Mederos (1991) y Bruno (1987), pero utilizando diagramas de distribución de especies.

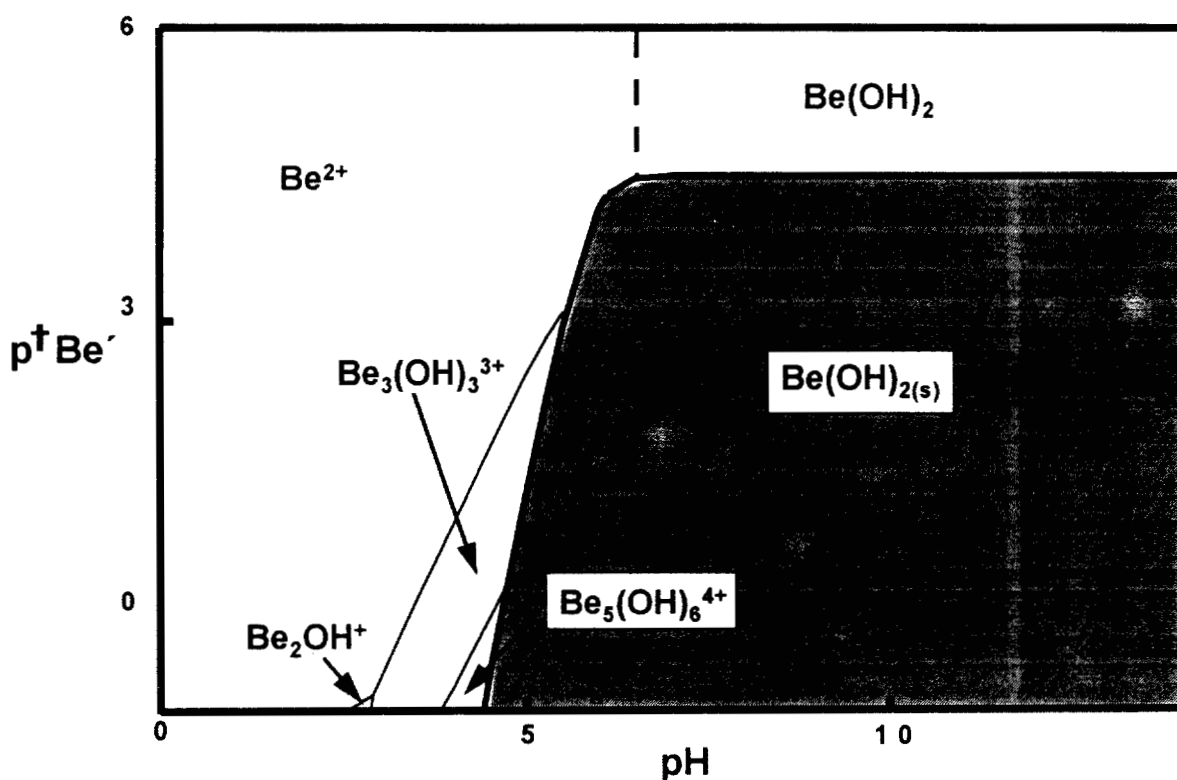


Figura 5.18. DEP para el sistema $\text{Be}(\text{II})\text{-H}_2\text{O}$ en el espacio $\text{p}^\dagger\text{Be}'/\text{pH}$. Es interesante comparar esta figura con la figura 4.2c. Hay que recordar que $[\dagger\text{Be}'] = C_{\text{Be total}}$.

Este mismo hecho explica, que los resultados potenciométricos utilizados por Mederos (1991) y Bruno (1987), tengan suficiente precisión para determinar la constante de equilibrio del $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$, hecho que no sería justificable si las fronteras de predominio de esa especie se encontraran siempre muy alejadas de la línea de saturación.

5.4.2. Sistema Be(II)-Pdta-H₂O.

En este sistema es posible definir las especies generalizadas totalizadas a segundo orden $\dagger\text{Be}''$ y $\dagger\text{Be}_{(s)}''$, tales que, la partición de las especies generalizadas es:

$$\dagger\text{Be}'' = [\text{Be}'''] + 2[\text{Be}_2'''] + 3[\text{Be}_3'''] + 5[\text{Be}_5'''] + 6[\text{Be}_6''']$$

y

$$\dagger\text{Be}_{(s)}'' = \text{Be}_{(s)}''$$

Para las especies solubles, puede consultarse el apartado 4.2.2. En cuanto a las especies insolubles, puede establecerse lo siguiente:

Con respecto a Pdta' y H⁺

$\text{Be}_{(s)}'' = \text{Be}_{(s)}' = \text{Be}(\text{OH})_{2(s)}$, ya que no hay datos reportados de fases condensadas para especies de Be(II) con Pdta.

De esta manera se puede definir el equilibrio generalizado totalizado de solubilidad intrínseca a segundo orden:

$$\dagger\text{Be}_{(s)}'' = \dagger\text{Be}'' \quad \text{con} \quad K_{\dagger\text{Be}''}^{\dagger\text{Be}_{(s)}''} = [\dagger\text{Be}'']_{\text{sat}} = s_{\text{Be}(\text{OH})_{2(s)}(\text{H}, \text{Pdta}')}$$

Hay que notar que $s_{\text{Be}(\text{OH})_{2(s)}(\text{H}, \text{Pdta}')}$ depende tanto del pH como del pPdta', por lo que la representación gráfica de este equilibrio puede hacerse en el espacio $p\dagger\text{Be}''/p\text{Pdta}'/p\text{H}$. Este espacio es el mismo que en donde se representa el DZP de las especies solubles $\dagger\text{Be}''$ (ver figura 4.4c).

La figura 5.19 muestra el corte $p\dagger\text{Be}''/p\text{H}$ a $p\text{Pdta}' = 1.0$ para este sistema. La línea continua gruesa marca la zona de coexistencia de $\text{Be}(\text{OH})_{2(s)}$ con la disolución, y corresponde al $-\log K_{\dagger\text{Be}''}^{\dagger\text{Be}_{(s)}''}$ para $p\text{Pdta}' = 1.0$.

Para $p\dagger\text{Be}'' > -\log K_{\dagger\text{Be}''}^{\dagger\text{Be}_{(s)}''}$ ($p\dagger\text{Be}'' = -\log C_{\text{Be total}}$), el DEP de la figura 5.19 es igual al corte bidimensional del DZP $p\dagger\text{Be}''/p\text{H}$ a $p\text{Pdta}' = 1.0$ para especies solubles, mostrado en la figura 4.4c, de la sección 4.2.2. La saturación de la solución en

$\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s})$ evita que la especie $\text{Be}_6(\text{OH})_8^{4+}$ pueda predominar en la disolución, y la presencia de Pdta^- hace que su fracción molar en el sistema siempre sea despreciable.

Al comparar las líneas de saturación de las figuras 5.18 y 5.19, se puede constatar que estas trayectorias son diferentes, mientras la presencia del Pdta^- haga predominar complejos de Be-Pdta.

Es importante hacer notar que la metodología aquí utilizada para trazar los DEP, permite incluir especies polinucleares, complejos mixtos y fases condensadas.

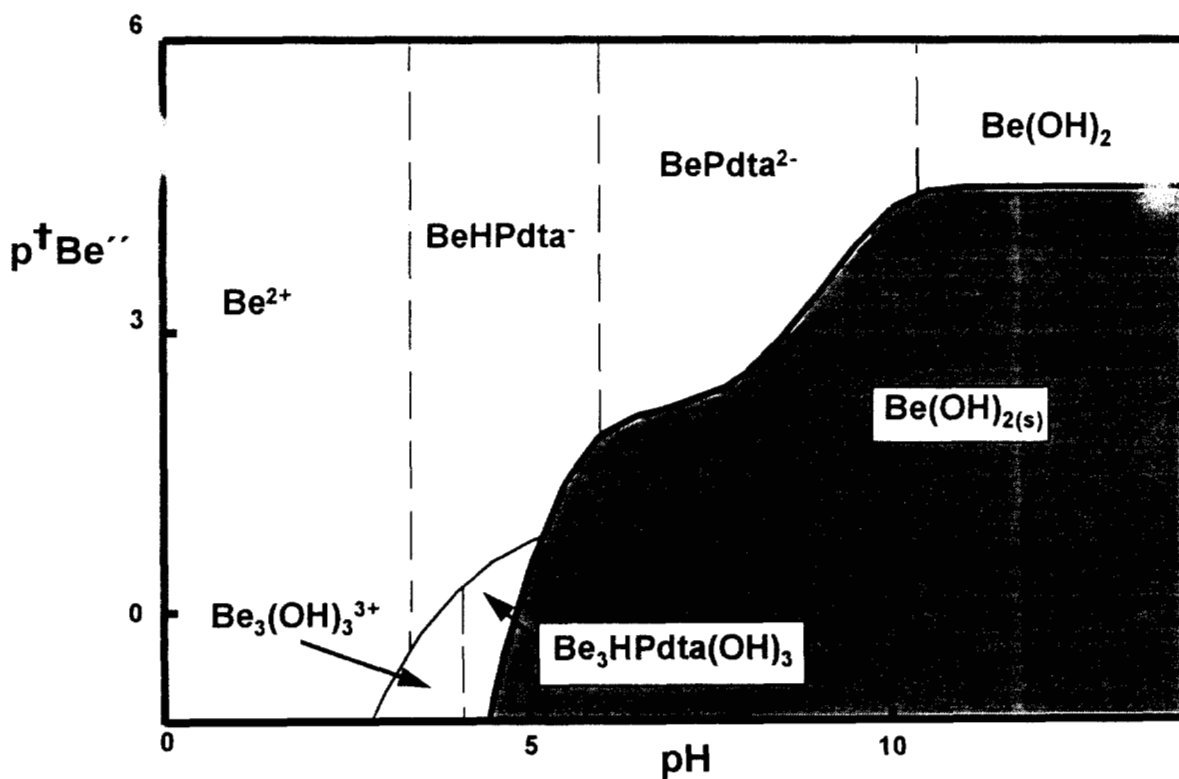


Figura 5.19. Corte del DEP para el sistema $\text{Be}(\text{II})\text{-Pdta}\text{-H}_2\text{O}$ en el espacio $p^\dagger\text{Be}^{--}/\text{pH}$, a $p\text{Pdta}^- = 1.0$. Es interesante comparar esta figura con la figura 4.4c. Hay que recordar que $[^\dagger\text{Be}^{--}] = C_{\text{Be total}}$.

5.4.3. Sistema Ca(II)-H₃PO₄-H₂O.

Los datos utilizados para realizar el estudio gráfico de este sistema se muestran en la tabla 5.5 para una fuerza iónica de 0.

Tabla 5.5. Datos utilizados para estudiar el sistema Ca(II)-H₃PO₄-H₂O. (Baes, 1971; Smith, 1975; Högfeltdt, 1979; Lurie, 1978.)

Sistema	Equilibrio	logβ
Fosfatos-protón	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HPO}_4^{2-}$	12.92
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	20.23
	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$	22.28
Ca(II)-hidróxidos	$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	1.15
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	5.26
Ca(II)-fosfatos	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4$	2.74
	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	1.41
	$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaPO}_4^-$	6.46
	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_{4(s)}$	6.57
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2(s)}$	3.00
	$3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$	28.70
	$4\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^{2-} = \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_{3(s)} + 2\text{H}^+$	-11.59
	$5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- = \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$	57.80

En este sistema es posible definir las especies generalizadas totalizadas a segundo orden $\dagger\text{Ca}_{(s)}''$ y $\dagger\text{Ca}''$.

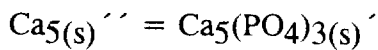
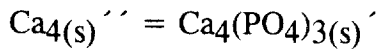
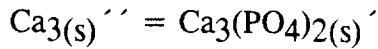
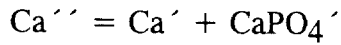
La definición de las especies es la siguiente:

Con respecto a la polinucleación

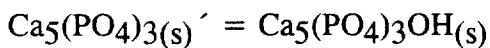
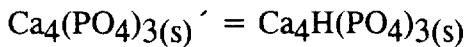
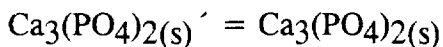
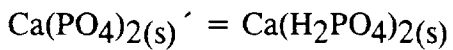
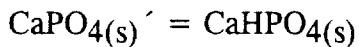
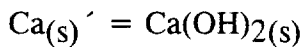
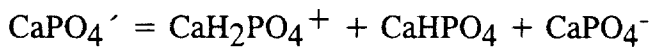
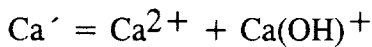
$$\dagger\text{Ca}'' = \text{Ca}''$$

$\dagger\text{Ca}_{(s)}'' = \text{la más insoluble entre } \text{Ca}_{(s)}'' + \text{Ca}_3(s)'' + \text{Ca}_4(s)'' + \text{Ca}_5(s)''$

Con respecto a PO_4'



Con respecto a H^+



Debido que en este sistema, no existen reportadas especies polinucleares en solución, el DZP para la especie generalizada totalizada a segundo orden $\dagger\text{Ca}''$ se puede representar en el plano pPO_4'/pH (figura 5.20). La metodología de construcción, así como su interpretación, ha sido discutida en los capítulos 2 y 3.

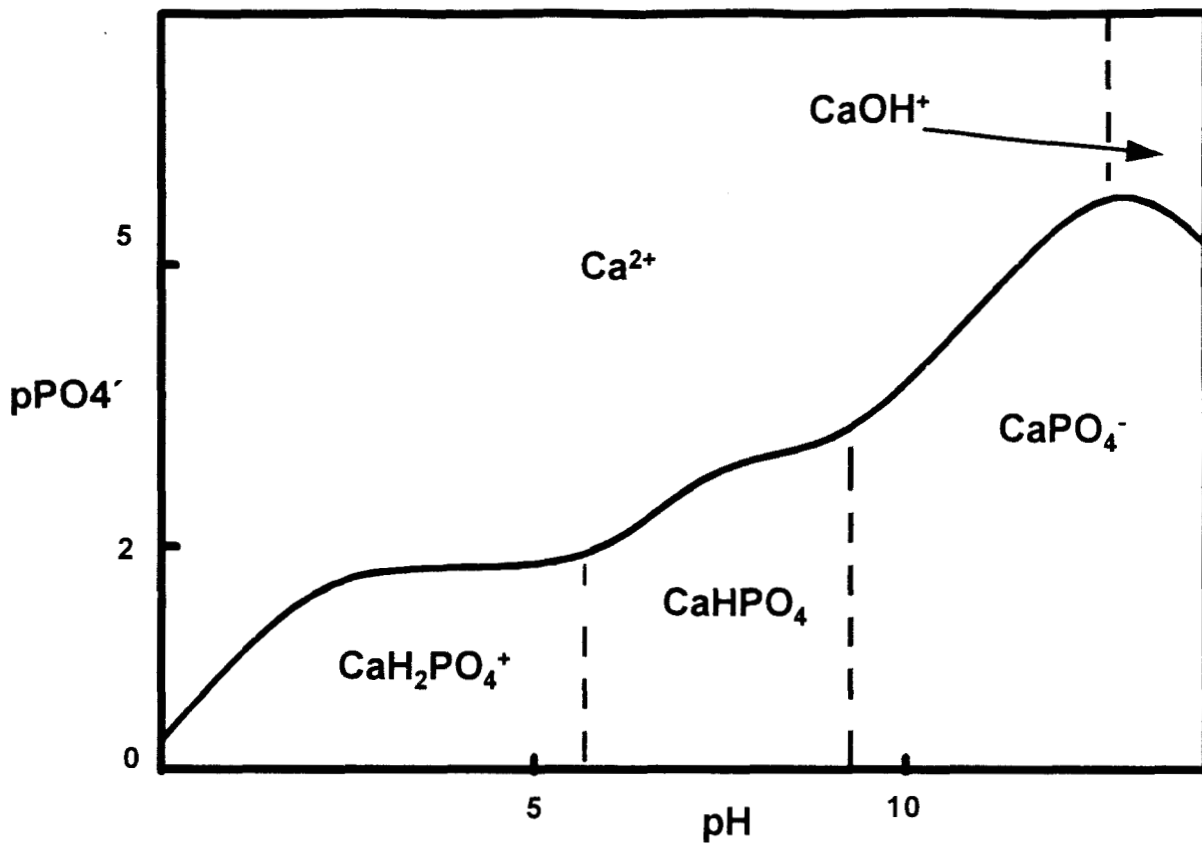
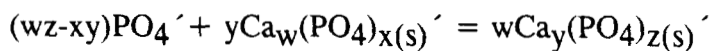


Figura 5.20. DZP para el sistema Ca(II)-H₃PO₄-H₂O en el espacio pPO₄'/pH.

Con el fin de seleccionar la fase condensada más insoluble, para unas condiciones dadas, se contruye el DFC correspondiente en un plano pPO₄'/pH (figura 5.21) de las especies $\dagger\text{Ca}'$. Para construir este diagrama se analizan los equilibrios de interconversión generalizados a primer orden, del tipo:



con

$$K_{w\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_z(s)'}^{y\text{Ca}_w(\text{PO}_4)_x(s)'} = \frac{1}{[\text{PO}_4']_{\text{int}}^{(wz-xy)}}$$

El orden de análisis de estos equilibrios es de manera sucesiva y creciente con respecto a la relación estequiométrica (PO₄')/Ca'.

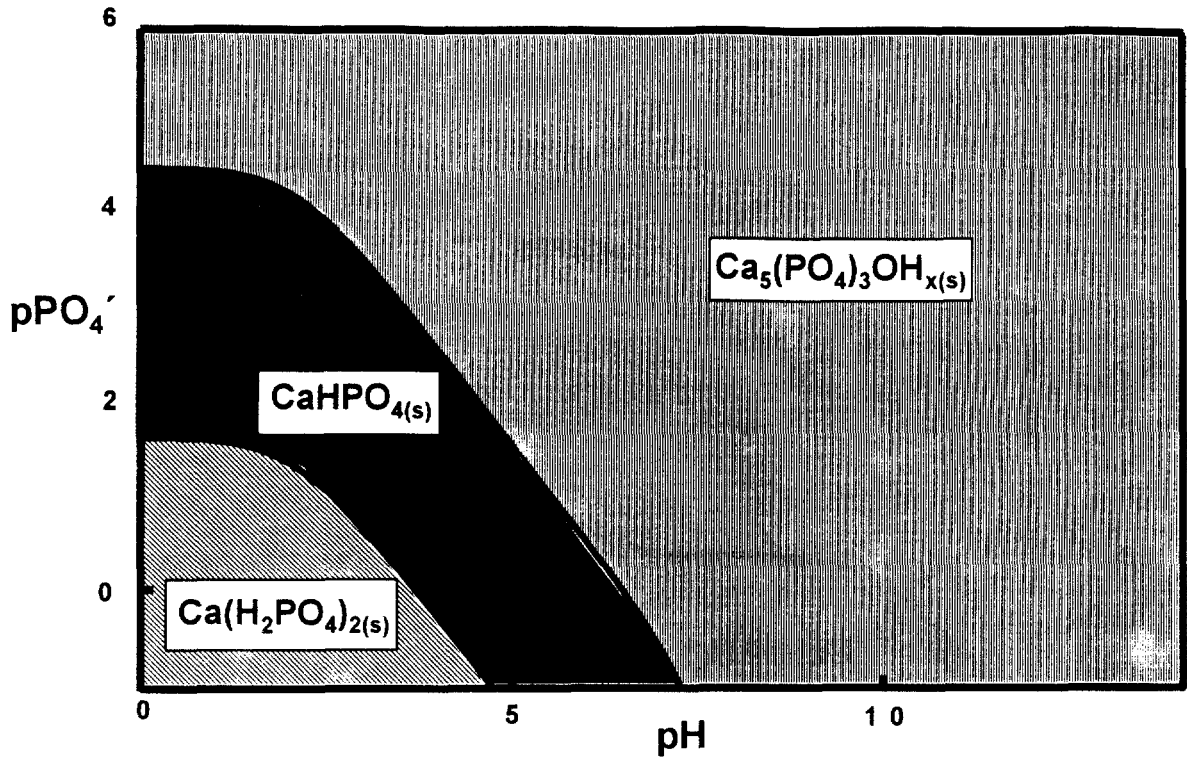


Figura 5.21. DFC para el sistema $\text{Ca(II)-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ en el espacio pPO_4'/pH . La zona de coexistencia de la fase condensada $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ con la solución se da para valores de pPO_4' mayores que 6.0 y valores de pH mayores que 14.0; en tanto que las fases condensadas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ y $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ son inestables termodinámicamente (aunque han sido consideradas en el tratamiento).

Las trayectorias de interconversión de la figura 5.21, corresponden a funciones del tipo

$$\text{pPO}_4'(\text{int}) = \left[\frac{1}{(wz - xy)} \right] \log K_{w\text{Ca}_y(\text{PO}_4)_z(\text{s})}^{y\text{Ca}_w(\text{PO}_4)_x(\text{s})}$$

que sólo dependen del pH .

Cada una de estas trayectorias marca la coexistencia de dos fases condensadas con la solución. Estas trayectorias son paralelas, como ha sido discutido en la parte teórica.

La trayectoria de interconversión entre $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ con $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$, que no se muestra en la figura, no corresponde a condiciones experimentales asequibles experimentalmente porque ocurre para valores tales que:

$$\text{pPO}_4' \gg 6 \text{ y } \text{pH} \gg 14.$$

Se puede observar que para un valor de pH fijo, la relación estequiométrica $\text{PO}_4^-/\text{Ca}^{2+}$ de las fases condensadas que coexisten con la solución, cambia de 3/5 a 1 y a 2, conforme el pPO_4^- disminuye. Nótese que las especies $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ y $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ son inestables por las razones discutidas en la sección teórica 5.3. De esta manera, se muestra la analogía de construcción e interpretación de estos DFC con los DZP de especies solubles.

De esta manera es posible proponer el equilibrio de solubilidad generalizado a segundo orden.

$${}^{\dagger}\text{Ca}_{(\text{s})}'' = {}^{\dagger}\text{Ca}'' \quad \text{con} \quad K_{{}^{\dagger}\text{Ca}_{(\text{s})}''} = [{}^{\dagger}\text{Ca}']_{\text{sat}} = s_{{}^{\dagger}\text{Ca}_{(\text{s})}''}$$

la $s_{{}^{\dagger}\text{Ca}_{(\text{s})}''}$ corresponde a la solubilidad de la fase condensada más insoluble (entre $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$, $\text{CaHPO}_4(\text{s})$, o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s})$) y que sólo depende de pPO_4^- y del pH.

Entonces la superficie de saturación representada por el equilibrio de solubilidad generalizado de segundo orden, se representa en un espacio $\text{p}^{\dagger}\text{Ca}''/\text{pPO}_4^-/\text{pH}$. Con el fin de simplificar la discusión, se presenta sólo un corte $\text{p}^{\dagger}\text{Ca}''/\text{pH}$ a $\text{pPO}_4^- = 1.0$ del citado diagrama (figura 5.22).

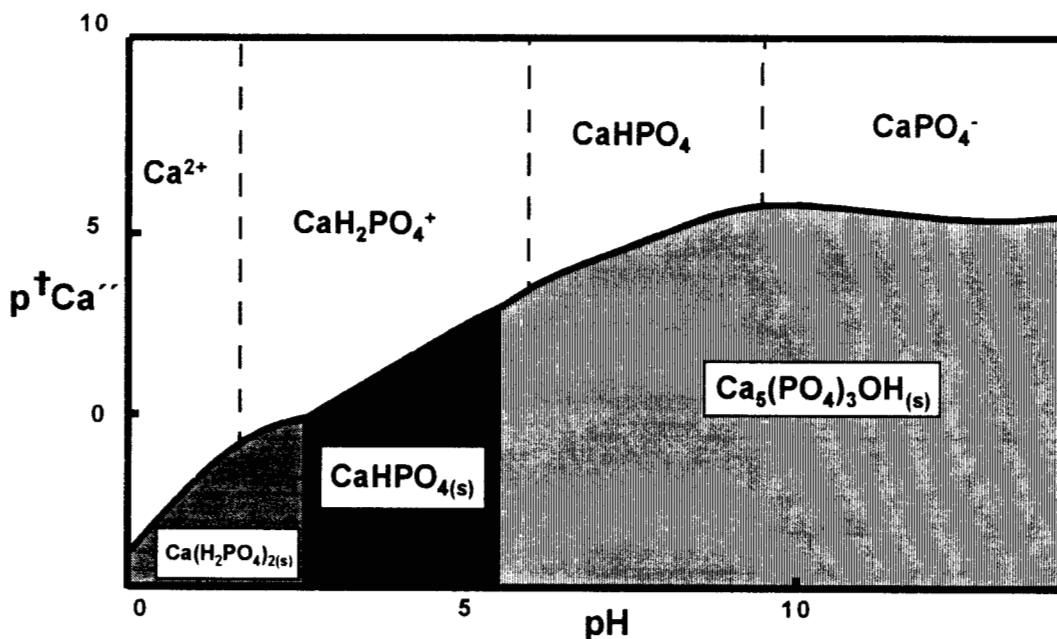


Figura 5.22. Corte DEP para el sistema $\text{Ca}(\text{II})-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ en el espacio $\text{p}^{\dagger}\text{Ca}''/\text{pH}$, a $\text{pPO}_4^- = 1.0$.

El DEP de la figura 5.22 muestra que la metodología aquí propuesta permite incluir fases condensadas polinucleares y complejos mixtos.

5.4.4. Sistema Mg(II)-H₃PO₄-NH₃-H₂O.

Los datos utilizados para realizar el estudio gráfico de este sistema se muestra en la tabla 5.6 para una fuerza iónica de 0.1 M.

Tabla 5.6. Datos utilizados para estudiar el sistema Mg(II)-H₃PO₄-NH₃-H₂O. (Baes, 1971; Smith, 1975; Högfeltdt, 1979; Lurie, 1978; Sillén, 1971.)

Sistema	Equilibrio	logβ
Fosfatos-protón	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HPO}_4^{2-}$	12.92
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	20.23
	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$	22.28
Amoníaco-protón	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	9.24
Mg(II)-hidróxidos	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{MgOH}^+$	2.60
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	11.15
Mg(II)-fosfatos	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{MgHPO}_4$	2.91
	$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	0.60
	$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{MgPO}_4^-$	3.40
	$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{MgH}_3(\text{PO}_4)_2^-$	2.50
	$2\text{MgHPO}_4 = \text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$	3.00
	$3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s)$	25.20
	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{MgHPO}_4(s)$	5.82
Mg(II)-amoníaco	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)^{2+}$	0.23
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	0.08
	$\text{Mg}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	-0.30
Mg(II)-amoníaco-fosfatos	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$	12.60

En este sistema es posible definir las especies generalizadas totalizadas a tercer orden $\dagger\text{Mg}_{(s)}'''$ y $\dagger\text{Mg}''''$.

La definición de estas especies es la siguiente:

Con respecto a la polinucleación

$$[\dagger\text{Mg}'''] = [\text{Mg}'''] + 2[\text{Mg}_2''']$$

$$\dagger\text{Mg}_{(s)}'''' = \text{la más insoluble entre } \text{Mg}_{(s)}'''' + \text{Mg}_3(s)''''$$

Con respecto al PO_4''

$$\text{Mg}'''' = \text{Mg}'' + \text{MgPO}_4'' + \text{Mg}(\text{PO}_4)_2''$$

$$\text{Mg}_2'''' = \text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2''$$

$$\text{Mg}_{(s)}'''' = \text{la más insoluble entre } \text{Mg}_{(s)}'' + \text{MgPO}_4(s)''$$

$$\text{Mg}_3(s)'''' = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s)''$$

Con respecto a NH_3'

$$\text{PO}_4'' = \text{PO}_4'$$

$$\text{Mg}'' = \text{Mg}' + \text{Mg}(\text{NH}_3) + \text{Mg}(\text{NH}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NH}_3)_3'$$

$$\text{MgPO}_4'' = \text{MgPO}_4'$$

$$\text{Mg}(\text{PO}_4)_2'' = \text{Mg}(\text{PO}_4)_2'$$

$$\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2'' = \text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2'$$

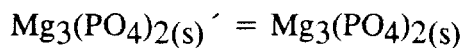
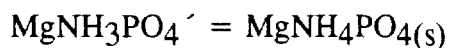
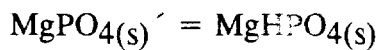
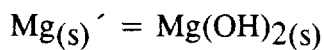
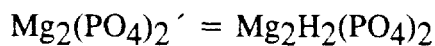
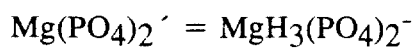
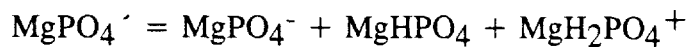
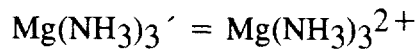
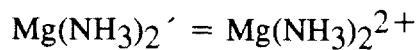
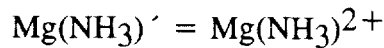
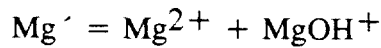
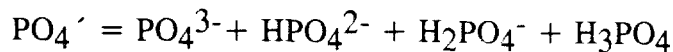
$$\text{Mg}_{(s)}'' = \text{Mg}_{(s)}'$$

$$\text{MgPO}_4(s)'' = \text{la más insoluble entre } \text{MgPO}_4(s)' + \text{MgNH}_3\text{PO}_4(s)'$$

$$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s)'' = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s)'$$

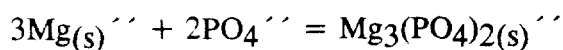
Con respecto a H^+

$$\text{NH}_3' = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$$



El DZP para la especie generalizada $\dagger\text{Mg}''''$ se puede representar en un espacio tetradimensional $\text{p}\dagger\text{Mg}''''/\text{pPO}_4'''/\text{pNH}_3'/\text{pH}$. La metodología de construcción, así como su interpretación, ha sido discutida en el capítulo 4. A manera de ejemplo, la figura 5.23 muestra DZP para algunas de las especies generalizadas solubles del sistema y sólo un corte bidimensional $\text{p}\dagger\text{Mg}''''/\text{pH}$ del DZP citado, a $\text{pPO}_4''' = 1.0$ y $\text{pNH}_3' = -0.3$ (figura 5.23c).

Con el fin de seleccionar la fase condensada más insoluble para unas condiciones dadas, se construye el diagrama de fases correspondiente en un espacio $\text{pPO}_4'''/\text{pNH}_3'/\text{pH}$, utilizando para tal efecto los equilibrios de interconversión generalizados sucesivos a segundo orden:



y



Estos equilibrios de interconversión corresponden a superficies dentro del espacio tridimensional antes mencionado. La interpretación de este tipo de diagramas es similar a los ejemplos tratados anteriormente. La diferencia en este caso es que, al tratarse de un sistema con cinco componentes, las superficies de interconversión no siempre son paralelas. Si las superficies de interconversión se intersectan; entonces, en la trayectoria que define la intersección, es posible definir el equilibrio de dismutación de fases:

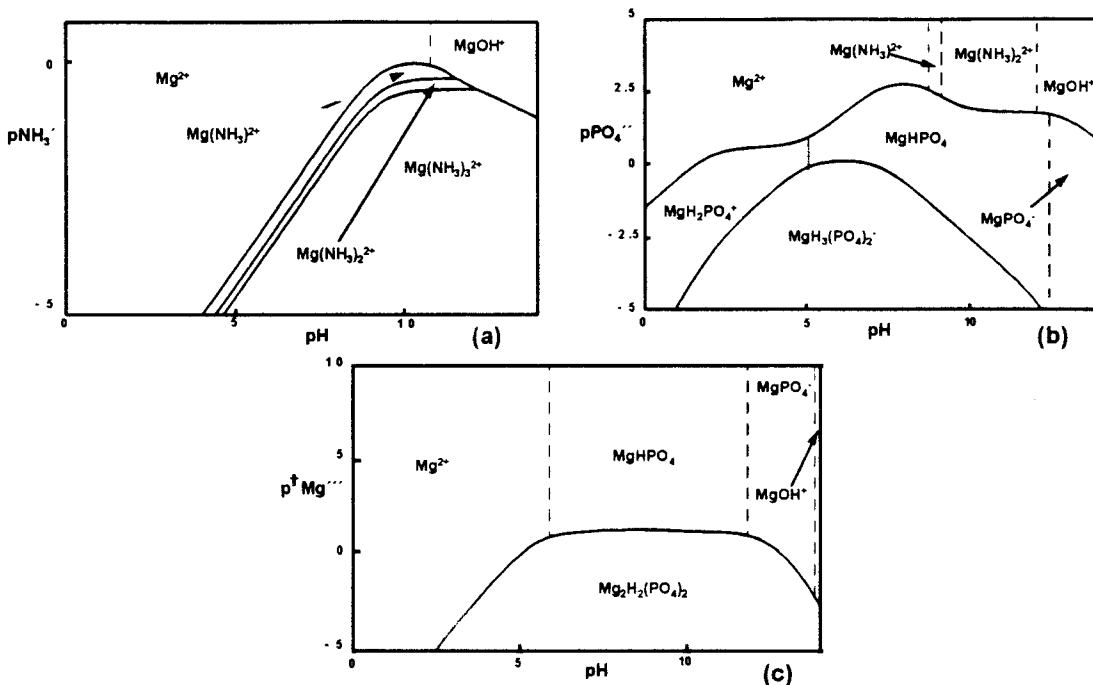
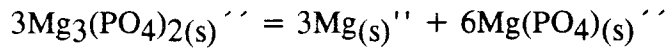


Figura 5.23. a) DZP para la especie generalizada Mg'' en el espacio pNH_3'/pH . b) Corte del DZP para la especie generalizada Mg''' en el espacio pPO_4''/pH a $\text{pNH}_3' = -0.30$. c) Corte del DZP tetradimensional para el sistema $\text{Mg}(\text{II})\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ en el espacio $\text{p}^\dagger\text{Mg}'''/\text{pH}$, a $\text{pPO}_4'' = 1.0$ y $\text{pNH}_3' = -0.30$.

Los valores de pNH_3' y pH que describen la trayectoria de intersección hacen que la constante de dismutación bicondicional sea igual a uno, mientras coexistan las cuatro fases en el sistema.

Este equilibrio marca la coexistencia de 3 fases condensadas con la solución; a T, P e I constantes y de acuerdo a la regla de las fases, este equilibrio aparece cuando el sistema es univariante, lo que implica que el equilibrio de dismutación está presente sobre una trayectoria unidimensional en el espacio tridimensional $\text{pPO}_4''/\text{pNH}_3'/\text{pH}$.

La figura 5.24 muestra algunos DFC para algunas de las especies generalizadas insolubles del sistema y el corte $p\text{PO}_4^{''}/p\text{H}$, a $p\text{NH}_3' = -0.30$, del DFC tridimensional (figura 5.24b). El punto ($p\text{H} = 9.62$, $p\text{PO}_4^{''} = 8.60$), a $p\text{NH}_3' = -0.30$, corresponde al punto de dismutación de la fase $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})^{''}$ y marca la coexistencia de tres fases condensadas con la solución. A $p\text{H} > 9.62$ (a $p\text{NH}_3' = -0.30$), las únicas fases que pueden coexistir con la solución son $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ y $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$; por lo que a partir del punto de dismutación aparece sólo la trayectoria de interconversión del equilibrio generalizado global a segundo orden.

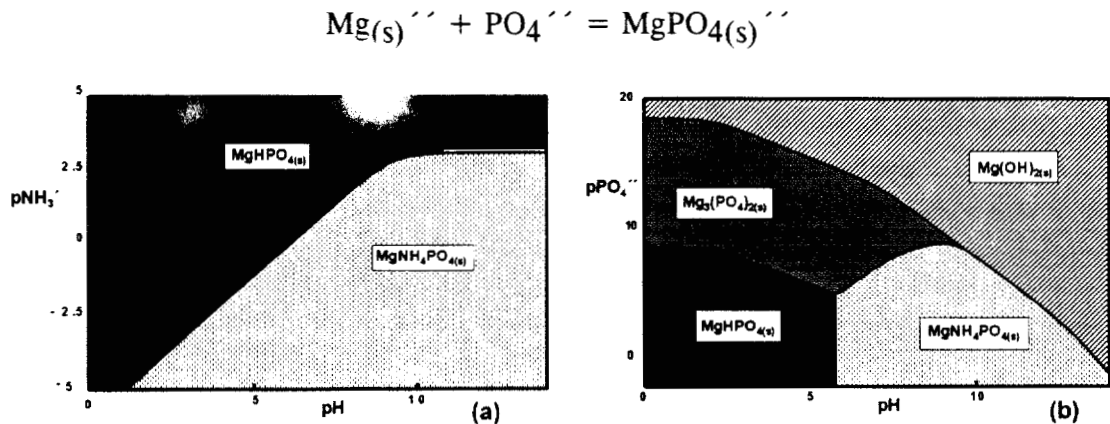


Figura 5.24. a) DFC para la especie generalizada $\text{MgPO}_4(\text{s})^{''}$ en el espacio $p\text{NH}_3'/p\text{H}$. b) Corte del DFC para la especie generalizada $\text{Mg}(\text{s})^{''}$ en el espacio $p\text{PO}_4^{''}/p\text{H}$ a $p\text{NH}_3' = -0.30$.

A valores de $p\text{H} < 9.62$ (cuando $p\text{NH}_3' = -0.30$), el diagrama muestra dos trayectorias sucesivas de interconversión (con respecto a la relación $\text{PO}_4^{''}/\text{Mg}^{''}$), ya que $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ puede llegar a coexistir con la solución. A $p\text{H} < 5.8$ hay que notar que las trayectorias de interconversión sucesivas son paralelas, ya que aunque el NH_3' presente en el sistema, no forma parte de las fases condensadas. Cuando $5.8 < p\text{H} < 9.62$ las trayectorias sucesivas ya no son paralelas, debido a que en estas condiciones la especie más insoluble (de las dos especies que definen a la especie generalizada $\text{MgPO}_4(\text{s})^{''}$) es $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$.

También es posible proponer el equilibrio de solubilidad generalizado de tercer orden:

$$\text{Mg}(\text{c})^{'''} = \text{Mg}^{'''} \quad \text{con} \quad K_{\text{Mg}^{'''}}^{\text{Mg}(\text{c})^{'''}} = [\text{Mg}^{'''}]_{\text{sat}} = s_{\text{Mg}(\text{c})^{'''}}$$

la $s_{\text{Mg}(\text{c})^{'''}}$ corresponde a la solubilidad de la fase más insoluble, que se selecciona del diagrama de fases tridimensional $p\text{PO}_4^{''}/p\text{NH}_3'/p\text{H}$.

El equilibrio de solubilidad se representa, en este caso, en el mismo espacio tetradimensional $p^{\dagger}Mg^{''''}/pPO_4^{''}/pNH_3'/pH$, en el que se puede representar el DZP de las especies generalizadas $^{\dagger}Mg^{''''}$.

Con el fin de simplificar la discusión y comparar con el DZP de la figura 5.23c se presenta el mismo corte bidimensional $^{\dagger}Mg^{''''}/pH$ a $pNH_3' = -0.30$ y $pPO_4^{''} = 1.0$ (figura 5.25) para el caso aquí discutido.

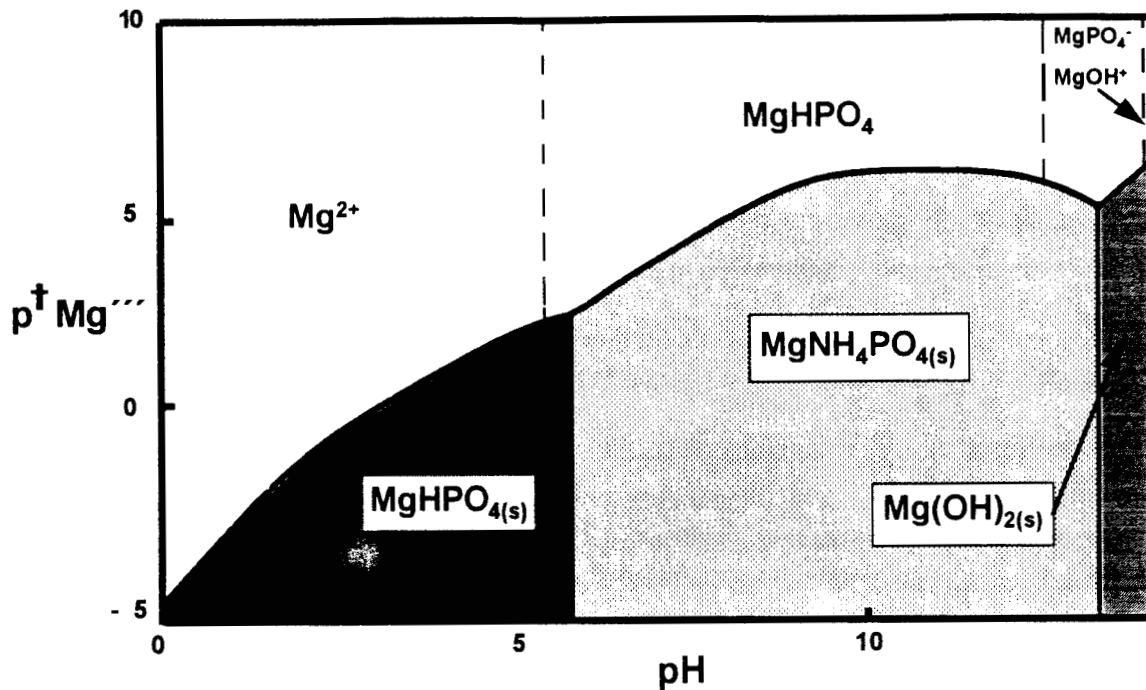


Figura 5.25. Corte del DEP para el sistema $Mg(II)-H_3PO_4-NH_3-H_2O$ en el espacio $p^{\dagger}Mg^{''''}/pH$, a $pNH_3' = -0.30$ y $pPO_4^{''} = 1.0$.

La línea continua corresponde a la trayectoria de saturación de la especie más insoluble en el sistema, en donde las fases condensadas se seleccionaron haciendo un corte horizontal a $pPO_4^{''} = 1.0$ del diagrama $pPO_4^{''}/pH$ de la figura 5.24b. La trayectoria se ha calculado con el equilibrio generalizado totalizado de solubilidad intrínseca a tercer orden arriba mencionado y sólo se ha superpuesto en el diagrama de la figura 5.23c.

Los puntos: ($pH=5.84$, $p^{\dagger}Mg^{''''} = 2.69$) y ($pH=13.25$, $pMg^{''''} = 5.27$) corresponden a puntos triples (a $pNH_3' = -0.30$ y $pPO_4^{''} = 1.0$, a $T = 25^{\circ}C$ y $P = 1 atm$), que marcan la coexistencia de tres fases con la solución.

La comparación entre las figuras 5.23c y 5.25 muestra que la línea de saturación siempre está situada por arriba de la trayectoria de igualdad de concentraciones $[Mg^{''''}]$ y

$[\text{Mg}_2^{++}]$, por lo que la saturación se presenta antes de que el dímero Mg_2^{++} pueda predominar en el sistema (a $\text{pNH}_3^+ = -0.30$ y $\text{pPO}_4^{--} = 1.0$).

Sin embargo, la cercanía de esa línea de igualdad de concentraciones (figura 5.23c), con la línea de saturación (figura 5.25) indica que la fracción de Mg_2^{++} en las soluciones saturadas no es la más importante, pero tiene un valor tal que puede ser detectado experimentalmente (para valores de $\text{pH} < 5.84$).

La interpretación del DEP de la figura 5.25, es similar a lo que se ha discutido en otros ejemplos.

5.5. Algunos comentarios y observaciones.

En este capítulo, se muestra que la extensión del concepto de especies generalizadas para fases condensadas, permite proponer equilibrios de interconversión de fases condensadas, con esto es posible construir DFC con una metodología similar a la que se ha utilizado para la construcción de DZP. Así mismo, es posible proponer equilibrios generalizados de solubilidad, utilizando un esquema básico de solubilidad intrínseca,.

En las secciones 5.3 y 5.4, se ha mostrado que la definición de especies generalizadas totalizadas ($\uparrow M(\tau)$) permite mantener una estructura de equilibrio generalizado totalizado de solubilidad intrínseca en un sistema bajo múltiples amortiguamientos, a pesar de la presencia de especies polinucleares tanto en la solución como en las fases condensadas.

Por otra parte, no resulta adecuada la generalización de una estructura matemática de un equilibrio de producto iónico (del tipo $\text{ML}_a(s) = \text{M} + a\text{L}$), como lo propone Ringbom; porque aun para sistemas de pocos componentes (3 ó 4), la complejidad del sistema crece por el número de equilibrios de solubilidad, por el número de fases condensadas que podrían coexistir con la solución y por la aparición de especies mixtas, tanto en la solución como en las fases condensadas. Esto impide la definición de un solo equilibrio generalizado con la forma matemática de un producto iónico.

Para seleccionar la fase más insoluble del sistema, se construye un DFC, en un espacio con una dimensión menos que el espacio de los DZP (si hay especies polinucleares en la solución) y DEP correspondientes; éste es un resultado de que el diagrama de fases sólo considera soluciones saturadas, por lo que los equilibrios de interconversión no dependen de la concentración de M , sólo de las condiciones de amortiguamiento.

Asimismo se ha demostrado que es posible construir DFC, en equilibrio con soluciones multicomponentes, utilizando el mismo algoritmo de construcción de los DZP, partiendo de una base de equilibrios sucesivos de interconversión (en cuanto a la relación $\text{L}(\tau)/\text{M}(\tau)$), así como equilibrios de dismutación (cuando la regla de las fases lo permite;

es decir, para 5 o más componentes, incluyendo el solvente anfiprótico) la construcción del DEP, cuando existen especies polinucleares, consiste en superponer la trayectoria de saturación sobre el DZP (que en ese caso es de la misma dimensionalidad).

Los equilibrios generalizados de solubilidad, aquí propuestos, permiten establecer DEP con una trayectoria de saturación definida por pM , que resulta equivalente a lo propuesto por Kragten (1977), para los sistemas estudiados en el apartado 5.1 de este trabajo, ya que entonces $pM^{(\tau+1)} = -\log C^{(\tau+1)} = -\log C_{Mtotal}$, porque allí no se consideran especies polinucleares, ni en la solución ni en las fases condensadas. Cuando sí se consideran especies polinucleares, es necesario utilizar especies generalizadas totalizadas ($\dagger M^{(\tau)}$) para recuperar la forma matemática de un equilibrio de solubilidad intrínseca, pero entonces $pM^{(\tau+1)} \neq -\log C^{(\tau+1)} \neq -\log C_{Mtotal}$.

Por otra parte, es claro que el método propuesto en este capítulo tiene las mismas limitaciones de cualquier otro estudio termodinámico, ya que no toma en cuenta los efectos cinéticos (especialmente los fenómenos de coprecipitación) ni la formación de fases condensadas metastables. Sólo puede predecir las condiciones de saturación para sistemas que alcanzan el equilibrio termodinámico rápidamente o que pueden permanecer en un estado metastable por largo tiempo.

Debe también notarse que las trayectorias precisas de las fases condensadas de interconversión predichas por la termodinámica no corresponden exactamente con el comportamiento experimental. Estos fenómenos de interconversión ocurren en una vecindad, más o menos amplia, de dicha trayectoria.

Por último, en el caso de la química de soluciones existe la posibilidad de que la solución se sature con una fase gaseosa. Este tipo de saturación es diferente a la que se establece con fases condensadas. El equilibrio de fases gaseosas con estos sistemas se presenta en el apéndice 3, para un caso particular.

CAPÍTULO 6

TABLA DE CONTENIDO

6. EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.....	131
6.1. Reparto simple para sistemas del tipo L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ.....	131
6.1.1. Coeficiente de reparto condicional de L'	131
6.1.2. DZP de L' en el espacio $p\gamma/pH$	132
6.2. Reparto simple para sistemas del tipo M-L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ, y L representa un extractante.....	133
6.2.1. Coeficiente de reparto bicondicional de M'' . Redefinición de las condiciones de doble amortiguamiento en sistemas que presentan reparto entre fases.	133
6.2.2. DZP de las especies M'' en las fases 1 y 2 en el espacio pL'/pH y DZP de la especie generalizada globalizada $*M''$ en el espacio $p\gamma/p*L'/pH$	137
6.2.2.1. DZP de M'' y en los espacios pL'/pH y $p\gamma/pH$ a $p*L'$ constante.....	137
6.2.2.2. DZP de $*M''$ en el espacio $p\gamma/pH$ a $p*L'$ constante.....	139
6.3. Reparto simple para sistemas del tipo M-L-Y-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ. L es un extractante y Y es un enmascarante o amortiguador.	140
6.4. Ejemplos.....	140
6.4.1. Ejemplo 1: Sistema Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	140
6.4.1.1. Especies generalizadas a primer orden y equilibrio generalizado de reparto para OX'	141
6.4.1.2. Representaciones gráficas.	142
6.4.2. Ejemplo 2: Sistema Ag(I)-Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	145
6.4.2.1. Especies generalizadas a segundo orden y equilibrio generalizado de reparto para Ag''	145
6.4.2.2. DZP para el sistema Ag(I)-HOX-H ₂ O-CHCl ₃	148
6.4.2.3. Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de $*Ag''$ y de sus posibles aplicaciones.	154

6.4.3. Ejemplo 3: Sistema Cd(II)-Oxina (HOX)-H ₂ O-CHCl ₃	156
6.4.3.1. Especies generalizadas a segundo orden y equilibrio generalizado de reparto para Cd ⁺⁺	156
6.4.3.2. DZP para el sistema Cd(II)-HOX-H ₂ O-CHCl ₃	158
6.4.3.3. Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de *Cd ⁺⁺ y de sus posibles aplicaciones.	161
6.5. Comentarios adicionales.	162

6. EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO EL CONCEPTO DE ESPECIES GENERALIZADAS. CONSIDERACIÓN DE ESPECIES MIXTAS.

En los capítulos anteriores se ha mostrado que el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* es aplicable a una gran cantidad de sistemas homogéneos y heterogéneos.

En el presente capítulo se demostrará que también es posible aplicar esta metodología a sistemas que presentan equilibrios de reparto entre fases.

Ya que en este caso se utiliza una nomenclatura particular para referirse a algunos fenómenos, en el apéndice 4 se da cuenta de esta nomenclatura, y se presenta el desarrollo de las ecuaciones más importantes para sistemas que presentan un reparto simple. También podrá consultarse próximamente el trabajo de Rojas-Hernández (1995b).

6.1. Reparto simple para sistemas del tipo L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmisible con el solvente anfiprótico HZ.

6.1.1. Coeficiente de reparto condicional de L´.

Considérese un sistema bifásico formado por una fase 1 o solvente anfiprótico HZ y otra fase 2 constituida por un solvente o fase de baja constante dieléctrica prácticamente inerte.

Suponga que la especie H_aL es eléctricamente neutra por lo que puede distribuirse entre ambas fases, de acuerdo al equilibrio de reparto simple:

$$H_aL = \overline{H_aL} \quad \text{con} \quad D_{H_aL} = \frac{[H_aL]}{[\overline{H_aL}]} \quad [6.1]$$

Sin embargo, se considerará que en la fase 1 H_aL se comporta como anfilito, por lo que pueden definirse las especies generalizadas:

$$L' \equiv L^{a-} + \dots + H_a L + \dots + H_n L^{(n-a)+}$$

$$y$$

$$\bar{L}' \equiv \bar{H}_a \bar{L} \quad [6.2]$$

de manera que es posible definir un equilibrio generalizado de reparto simple entre estas especies generalizadas:

$$L' = \bar{L}' \quad \text{con} \quad D_{L'} \equiv \frac{[L']}{[\bar{L}']} = \frac{D_{H_a L}}{\alpha_{H_a L(H)}} \quad [6.3]$$

donde $D_{L'}$ es el coeficiente de reparto condicional (también llamado simplemente coeficiente de reparto). Por el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* se demuestra entonces que este coeficiente de reparto condicional sólo depende del pH impuesto en la fase acuosa (además de la temperatura, la presión y la fuerza iónica).

Por lo tanto, es posible generalizar las ecuaciones del reparto simple; en particular, la expresión de la recuperación de L' en la fase 2, de manera que:

$$\%R_{L'} = \frac{\gamma D_{L'}}{1 + \gamma D_{L'}} 100 \quad [6.4]$$

y en donde $\gamma \equiv \bar{v}/v$, siendo \bar{v} el volumen de la fase 2 y v el de la fase 1 (apéndice 4).

6.1.2. DZP de L' en el espacio $p\gamma/pH$.

La ecuación 6.3, que sólo depende del pH y de γ , hace posible la generalización de la ecuación A4.12, de manera que:

$$p\gamma = \log D_{L'} + \log \frac{n_{L'}}{n_{\bar{L}'}} \quad [6.5]$$

La ecuación 6.5 muestra que es posible construir un DZP para L' , de cantidades entre las fases, en el espacio $p\gamma/pH$.

6.2. Reparto simple para sistemas del tipo M-L-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmisible con el solvente anfiprótico HZ, y L representa un extractante.

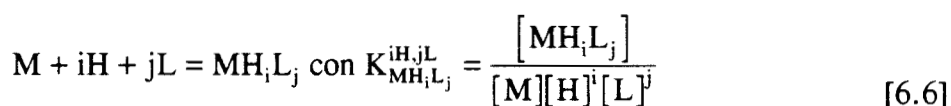
Los métodos de separación basados en el reparto entre fases tienen una gran aplicación en la recuperación de trazas metálicas con diversos fines. Esto implica el uso de agentes extractantes que son compuestos de estructura relativamente compleja, los cuales pueden formar especies neutras con los cationes metálicos capaces de extraerse a una fase orgánica. Para este propósito existen muchos tipos de extractantes, entre ellos la oxina (8-hidroxiquinoleína), la ditizona (difeniltiocarbazona), el cupferrón (nitrosifenilhidroxilamina de amonio), etc. (Laitinen, 1975.)

La mayoría de ellos posee propiedades ácido-base y, por lo que se ha visto en la sección 6.1, su reparto a una segunda fase depende del pH de manera importante. Por ello gran parte de las extracciones de cationes metálicos debe considerar al pH como un factor determinante para la consecución de selectividades aceptables.

6.2.1. Coeficiente de reparto bicondicional de M^{++} . Redefinición de las condiciones de doble amortiguamiento en sistemas que presentan reparto entre fases.

Considérese el sistema M-L-H (tres componentes), donde M puede ser algún catión metálico, L un agente extractante y H los protones o cualquier otra partícula, aunque para efectos de este caso H representa a los protones.

Además de los equilibrios de formación de las especies H_iL , en la fase 1 pueden formarse especies del tipo MH_iL_j a través de equilibrios de formación global:



donde $i \in \{0,1,2,\dots,h_j\}$; $j \in \{0,1,2,\dots,n\}$

En la fase 2 pueden formarse también especies del mismo tipo, pero todas ellas deben ser neutras. Esto impone una restricción sobre los coeficientes estequiométricos de los equilibrios de formación de dichas especies, a través de las cargas de los componentes químicos (M, H y L, por ejemplo). Esto puede entenderse mediante la formación de aductos, del tipo $\overline{ML_b(H_aL)_k}$, con equilibrios de formación tales que:

$$M + lL + akH = \overline{ML_b(H_aL)_k} \text{ con } K_{\overline{ML_b(H_aL)_k}}^{lL,akH} = \frac{[\overline{ML_b(H_aL)_k}]}{[M][L]^l[H]^{ak}} \quad [6.7]$$

donde $l = (b + k)$, $bz_L = z_M$, $a = z_L$, $k \in \{0, 1, 2, \dots, \bar{n}\}$

z_L y z_M son las cargas de los componentes L y M, respectivamente.

Si el pH se amortigua en el sistema, pueden definirse los equilibrios generalizados de reparto a primer orden

$$ML_i' + (k - i)L' = \overline{ML'_k} \quad [6.8]$$

donde L' es la especie generalizada del extractante en la fase 1 (que generalmente es la fase acuosa).

En estos casos el reparto de M no es simple y el rendimiento del reparto tendría que calcularse con un método que considere varios equilibrios simultáneos. Sin embargo, y de acuerdo a lo que se ha discutido anteriormente, el estudio de este tipo de reparto se facilita al llevarlo a una forma matemática de reparto simple, lo que puede efectuarse definiendo especies generalizadas a segundo orden luego de considerar que los valores de pH y de pL' están amortiguados en ambas fases. De esta forma el equilibrio generalizado de reparto a segundo orden queda representado como

$$M'' = \overline{M''} \quad \text{con} \quad D_{M''} = \frac{[\overline{M''}]}{[M'']} \quad [6.9]$$

Es importante hacer notar que el amortiguamiento en L' no es un amortiguamiento absoluto, en el mismo sentido que se ha manejado en capítulos anteriores. Esto se debe a que muchas veces el extractante mismo presenta un reparto que se ve afectado de manera importante por el pH (de acuerdo a la ecuación 6.3). De esta forma, debe entenderse que no siempre se tiene la misma cantidad del extractante en la fase acuosa o en la fase orgánica, pero sí en ambas si el sistema es cerrado. Es decir, la cantidad que existe del extractante en la fase acuosa y en la fase orgánica varía conforme al pH, de acuerdo a la ecuación 6.4, mientras que la cantidad de milimoles de extractante que existe en ambas fases es constante.

De esta forma, es posible definir una condición de amortiguamiento para el extractante (con respecto al catión) de manera que

$$n^*_{M''} \ll \ll n^*_{L'}$$

donde $n^*_{M''}$ y $n^*_{L'}$ son las *cantidades de las especies generalizadas globalizadas* tales que

$$\begin{aligned} n^*_{L'} &\equiv n_{L'} + n_{\bar{L}'} \\ &\text{y} \\ n^*_{M''} &\equiv n_{M''} + n_{\bar{M}''} = n_{M'} + \sum_{j=0}^n n_{ML_j} + \sum_{l=b}^{(b+\bar{n})} n_{\bar{M}''_l} \end{aligned} \quad [6.10]$$

De la ecuación 6.10 es posible deducir que:

$$n^*_{L'} = v[L'] + \bar{v}[\bar{L}'] \quad [6.11]$$

y al dividir la ecuación 6.11 entre el volumen de fase acuosa se tiene

$$[*L'] = [L'] + \gamma[\bar{L}'] \quad [6.12]$$

Es necesario aclarar que $[*L']$ está definida arbitrariamente en relación al volumen de fase acuosa. Ahora bien, de la ecuación 6.3 se sabe que $[\bar{L}'] = D_{L'}[L']$; entonces la ecuación 6.12 puede escribirse como:

$$[*L'] = [L'] + \gamma D_{L'}[L'] = [L'](1 + \gamma D_{L'}) \quad [6.13]$$

Rearreglando la ecuación 6.13 se tiene

$$pL' = -\log \frac{n^*_{L'}}{v} + \log(1 + \gamma D_{L'}) = p^*L' + \log(1 + \gamma D_{L'}) \quad [6.14]$$

A partir de la ecuación 6.14 puede obtenerse una trayectoria que muestra la variación de la concentración de L' en la fase acuosa en el plano pL'/pH .

Así, la condición de amortiguamiento de L' (a $p^*L' = \text{constante}$) implica que el valor de pL' es una función del pH de la fase 1, así como del valor de $p\gamma$; esto es, dependiendo de los valores impuestos de p^*L' , pH y $p\gamma$ sobre el sistema, pL' tomará su valor.

Ahora bien, como el sistema está amortiguado en pH y p*L', es posible definir la especie generalizada a segundo orden M'' en la fase 1 (Rojas-Hernández, 1991a), tal que:

$$[M''] \equiv \sum_{j=0}^n \left\{ \sum_{i=0}^{h_j} [MH_i L_j] \right\} = [M] \alpha_{M'(L')} \alpha_{M(H)} = [M] \alpha_{M(L',H)} \quad [6.15]$$

Debe recordarse que $\alpha_{M(L',H)}$ es el coeficiente de complejación bicondicional, de M dependiente de L' y H. Cabe recordar también que la forma matemática de este coeficiente de complejación bicondicional es *multiplicativa*, porque considera implícitamente la formación de complejos ternarios en la fase 1 (ver capítulo 3).

De forma análoga, es posible definir la especie generalizada a segundo orden $\overline{M''}$, tal que:

$$[\overline{M''}] \equiv \sum_{k=0}^{\overline{n}} [\overline{ML_b(H_a L)_k}] = [M] \alpha_{\overline{ML_b}(L')} \alpha_{\overline{ML_b}(H)} = [M] \alpha_{\overline{ML_b}(L',H)} \quad [6.16]$$

Es necesario hacer notar que $\alpha_{\overline{ML_b}(L',H)}$ es el coeficiente de complejación bicondicional de la especie $\overline{ML_b}$ (de la fase 2), dependiente de L' y H (de la fase 1).

Introduciendo las ecuaciones 6.15 y 6.16 en la ecuación 6.9, es posible demostrar que:

$$D_{M''} = \frac{[\overline{ML_b}] \alpha_{\overline{ML_b}(L',H)}}{[M] \alpha_{M(L',H)}} = D_{ML_b} K_{ML_b}^{bL} [L']^b \frac{\alpha_{\overline{ML_b}(L',H)}}{\alpha_{M(L',H)} [\alpha_{L(H)}]^b} \quad [6.17]$$

donde $K_{ML_b}^{bL}$ es la constante de formación del equilibrio $M + bL = ML_b$.

La ecuación 6.17 es muy importante para el análisis de uno de los aspectos más importantes que resalta el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para este tipo de sistemas, ya que muestra que el coeficiente de reparto bicondicional $D_{M''}$ tiene una dependencia explícita en $[L']$. Esto se debe a que la ecuación 6.14 indica que en sistemas cerrados la $[L']$ depende de $[*L']$ y de γ ; así, $D_{M''}$ depende realmente de tres parámetros del sistema, que son p*L', pH y p γ . Así, para que el reparto de M'' definido por las ecuaciones 6.9 y 6.17 pueda considerarse como un reparto simple, es necesario que p*L', pH y p γ se mantengan constantes en el sistema.

Desde el punto de vista práctico, esto no representa verdaderamente un problema, ya que es la forma más común de trabajar experimentalmente. Por lo tanto, si estos tres parámetros se mantienen constantes es posible generalizar la ecuación 6.4, de manera que:

$$\%R_{M''} = \frac{\gamma D_{M''}}{1 + \gamma D_{M''}} 100 \quad [6.18]$$

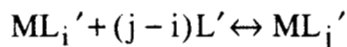
Sin embargo, la construcción e interpretación de los DZP para sistemas que presentan reparto entre fases depara un comportamiento diferente al que se ha analizado hasta ahora.

6.2.2. DZP de las especies M'' en las fases 1 y 2 en el espacio pL'/pH y DZP de la especie generalizada globalizada $*M''$ en el espacio $p\gamma/p^*L'/pH$.

6.2.2.1. DZP de M'' y $\overline{M''}$ en los espacios pL'/pH y $p\gamma/pH$ a p^*L' constante.

Las ecuaciones 6.15 y 6.16 muestran que es posible construir un DZP para la especie M'' y otro para la especie $\overline{M''}$ en el plano pL'/pH (de la fase 1), tal como se ha discutido en capítulos anteriores para la especie M'' de la fase 1.

Así, para la fase 1 los DZP pueden elaborarse a través de los equilibrios generalizados a primer orden:

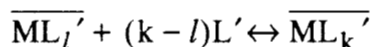


donde

$$i \in \{0, 1, \dots, (j - 1)\}; j \in \{1, 2, \dots, n\}$$

[6.19]

en tanto que para la fase 2 deben usarse los equilibrios generalizados a primer orden



donde

$$l \in \{b, (b + 1), \dots, (k - 1)\}; k \in \{(b + 1), (b + 2), \dots, \bar{n}\}$$

[6.20]

No debe olvidarse que en la fase 2 cualquier complejo de este tipo debe ser neutro.

Ambos DZP se construyen naturalmente en el plano pL'/pH (cuando se utiliza el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*), ya que con ellos se obtienen las especies predominantes de M tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa.

Las intersecciones de la trayectoria descrita por la ecuación 6.14 con las fronteras de predominio de los DZP permiten obtener las fronteras de predominio de las especies en ambas fases, para diferentes intervalos de pH y para los valores de p^*L' y $p\gamma$ impuestos.

Sin embargo, por la ecuación 6.5 y a través de la ecuación 6.9, es todavía posible escribir:

$$p\gamma = \log D_{M''} + \log \frac{n_{M''}}{n_{M''}} \quad [6.21]$$

Así, se observa claramente la conveniencia de realizar una transformación de los DZP de M'' y $\overline{M''}$ al espacio $p\gamma/pH$; ya que entonces la ecuación 6.21 permitiría establecer las fronteras de predominio de M entre las fases, en tanto que las constantes condicionales de los equilibrios mostrados en las ecuaciones 6.19 y 6.20 (convenientemente transformadas) permitirían establecer las fronteras de predominio de las diferentes especies en cada fase.

Combinando las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación a primer orden mostrados en las ecuaciones 6.19 y 6.20 con la ecuación 6.13 se tiene:

$$K_{ML_j'}^{(j-i)L'} \equiv \frac{[ML_j']}{[ML_i'][L']^{(j-i)}} = \frac{[ML_j'] (1 + \gamma D_{L'})^{(j-i)}}{[ML_i'] [*L']^{(j-i)}} \quad [6.22]$$

y

$$K_{ML_k'}^{(k-l)L'} \equiv \frac{[\overline{ML_k}']}{[\overline{ML_l}'][L']^{(k-l)}} = \frac{[\overline{ML_k}'] (1 + \gamma D_{L'})^{(k-l)}}{[\overline{ML_l}'] [*L']^{(k-l)}} \quad [6.23]$$

Así, las trayectorias de predominio de las especies en las fases 1 y 2 están dadas por las ecuaciones 6.22 y 6.23, respectivamente, cuando $[ML_j'] = [ML_i']$ y $[\overline{ML_k}'] = [\overline{ML_l}']$.

Sustituyendo las ecuaciones del párrafo anterior en las ecuaciones 6.22 y 6.23 y despejando $p\gamma$, se tiene:

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left\langle \left\langle K_{ML_j'}^{(j-i)L'} \right\rangle^{1/(j-i)} [*L'] - 1 \right\rangle \quad [6.24]$$

y

$$p\gamma = \log D_{L'} - \log \left\langle \left\langle K \frac{(k-l)L'}{ML_k'} \right\rangle^{1/(k-l)} [{}^*L'] - 1 \right\rangle \quad [6.25]$$

Así, las ecuaciones 6.24 y 6.25 marcan las trayectorias de predominio de las especies en la fase 1 y en la fase 2 (respectivamente) en el espacio $p\gamma/pH$, para un valor dado de $p{}^*L'$. Hay que señalar que estas trayectorias se hacen asintóticas para los valores de pH en los cuales el argumento del logaritmo en el segundo término del miembro derecho de las ecuaciones se hace cero.

6.2.2.2. DZP de ${}^*M''$ en el espacio $p\gamma/pH$ a $p{}^*L'$ constante.

La construcción de un DZP para ${}^*M''$ no puede hacerse como en el caso de sistemas de uno o dos componentes. Esto se debe a que, aunque todavía es posible escribir la ecuación 6.21, $\log D_{M''}$ depende del valor de $p\gamma$ impuesto. Así, los valores de $p{}^*L'$, pH y $p\gamma$ determinan la frontera de predominio de cantidades de M entre las fases, en un espacio tridimensional formado por $p\gamma/p{}^*L'/pH$.

La ecuación 6.17 indica que esta frontera de predominio puede corresponder a una trayectoria cerrada en dicho espacio, ya que es fácil que $D_{M''}$ tenga una dependencia polinomial con γ .

Se debe enfatizar principalmente el hecho de que esta trayectoria de predominio no corresponde con el valor de $\log D_{M''}$, porque para sistemas de tres componentes en donde existe el reparto del extractante (L) entre ambas fases $\log D_{M''}$ depende del valor de $p\gamma$ impuesto. Así, dicha trayectoria muchas veces tendrá que encontrarse por medio de métodos numéricos.

El DZP de las especies presentes en este sistema requiere entonces de graficar la trayectoria de predominio de cantidades de ${}^*M''$ entre las fases dada por la ecuación 6.21, en el espacio $p\gamma/p{}^*L'/pH$ o en algún subespacio del mismo. Posteriormente, deben usarse las trayectorias dadas por el conjunto de ecuaciones 6.24 para describir el predominio de las especies en la fase 1, sólo en la zona donde puedan predominar las cantidades de estas especies en el sistema. Por último, deben usarse las trayectorias dadas por el conjunto de ecuaciones 6.25 para describir el predominio de las especies de la fase 2, sólo en la zona complementaria (en donde puedan predominar las cantidades de las especies de la fase 2 en el sistema).

6.3. Reparto simple para sistemas del tipo M-L-Y-HZ-Org, donde Org es una fase poco disociante, inmiscible con el solvente anfiprótico HZ. L es un extractante y Y es un enmascarante o amortiguador.

En esencia, el método mostrado en la sección 6.2 es generalizable a varios componentes. Si los únicos componentes que se involucran en el reparto entre fases son M y L, todas las ecuaciones deducidas en la sección 6.2 son también generalizables y solamente se tendrá una dependencia del coeficiente de reparto multicondicional para el componente M con $p\gamma$, a través de la ecuación 6.14.

Así, para este caso, es posible definir el equilibrio generalizado de reparto a tercer orden:

$$M''' = \overline{M'''} \quad \text{con} \quad D_{M'''} = \frac{[M''']}{[M''']} \quad [6.26]$$

dependiendo $\log D_{M'''}$ de p^*L'' , pY' , pH y $p\gamma$.

Los DZP de las especies generalizadas a tercer orden M''' y $\overline{M'''}$ pueden representarse en el espacio $pL''/pY'/pH$, en tanto que el DZP de la especie generalizada global $*M'''$ puede hacerse en el espacio $p\gamma/p^*L''/pY'/pH$.

En las siguiente sección se presentan algunos ejemplos de las representaciones gráficas que pueden hacerse para estos sistemas.

6.4. Ejemplos.

En esta sección se muestran algunos ejemplos que permiten ilustrar los alcances del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* aplicado al estudio de sistemas que presentan reparto entre disolventes.

Los ejemplos mostrados involucran solamente procesos de extracción líquido-líquido, utilizando los datos reportados por Starý (1974). Sin embargo, el método puede aplicarse también a procesos de reparto tales como fenómenos de intercambio iónico. Los ejemplos aquí mostrados han sido reportados previamente por Rojas-Hernández (1995b) y Páez Hernández (1994)

6.4.1. Ejemplo 1: Sistema Oxina (HOX)-H₂O-CHCl₃.

En la tabla 6.1 se muestran los datos utilizados para estudiar este sistema.

Tabla 6.1. Datos utilizados para estudiar el sistema HOX-H₂O-CHCl₃. (Starý, 1974.)

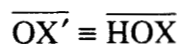
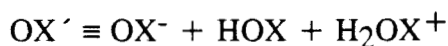
Sistema	Equilibrio	logβ
Protón-oxinatos	$OX^- + H^+ = HOX$	9.70
	$OX^- + 2H^+ = H_2OX^+$	14.70
	$OX^- + H^+ = \overline{HOX}$	12.30

Como puede observarse en la tabla 6.1, se está utilizando el convenio recomendado por la IUPAC.

6.4.1.1. Especies generalizadas a primer orden y equilibrio generalizado de reparto para OX'.

Las especies generalizadas a primer orden que pueden definirse para este sistema son:

Con respecto al H⁺:



Es así que las concentraciones de las especies generalizadas definidas dan lugar a:

$$[OX'] = [HOX](10^{-9.7}[H^+]^{-1} + 1 + 10^{5.0}[H^+])$$

y

$$[\overline{OX}] = [\overline{HOX}]$$

El equilibrio generalizado de reparto de la oxina, entre el agua y el cloroformo, a pH impuesto es entonces:

$$OX' = \overline{OX'} \quad \text{con} \quad D_{OX'} = \frac{[\overline{OX'}]}{[OX']} = \frac{[\overline{HOX}]}{[HOX]\alpha_{HOX(H)}} = \frac{D_{HOX}}{\alpha_{HOX(H)}} = \frac{10^{2.6}}{10^{-9.7}[H^+]^{-1} + 1 + 10^{5.0}[H^+]} \quad [6.27]$$

6.4.1.2. Representaciones gráficas.

Gráfica de $\log D_{OX}$ en función del pH

En la figura 6.1 se muestra la gráfica del logaritmo del coeficiente de reparto condicional de la oxina en función del pH. Hay que notar que este coeficiente de reparto condicional sólo depende del pH y que la recuperación de la oxina en la fase clorofórmica es máxima cuando en la fase acuosa predomina la especie neutra HOX.

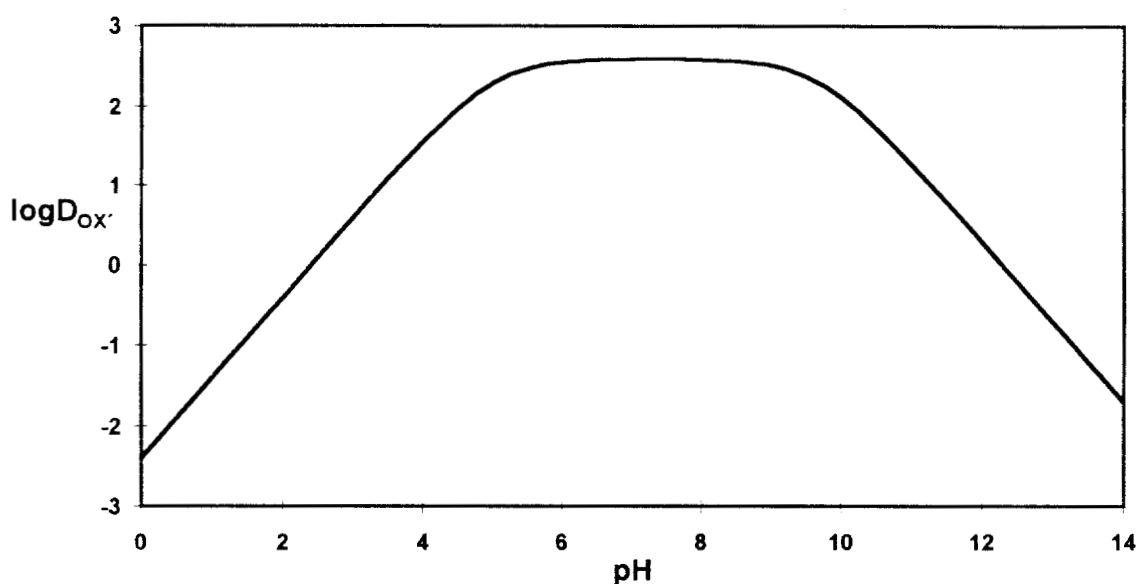


Figura 6.1. Variación del logaritmo del coeficiente de reparto condicional de la oxina con el pH al distribuirse entre agua y cloroformo. Datos tomados de la tabla 6.1.

Recuperación de la oxina R_{OX} en función del pH

La figura 6.2 muestra la gráfica del porcentaje de recuperación de la oxina al cloroformo (a partir de soluciones acuosas) en función del pH y del $p\gamma$. Hay que notar que el porcentaje de recuperación de la oxina alcanza casi el 100% cuando predomina la forma neutra, en tanto que se extrae mucho menos a valores de pH muy altos o muy bajos, cuando predominan francamente las especies iónicas de la oxina. Por supuesto, mientras γ es más grande (aumenta la fase clorofórmica con respecto a la acuosa en el sistema) o $p\gamma$ es más pequeño, el porcentaje de recuperación aumenta para el mismo valor de pH.

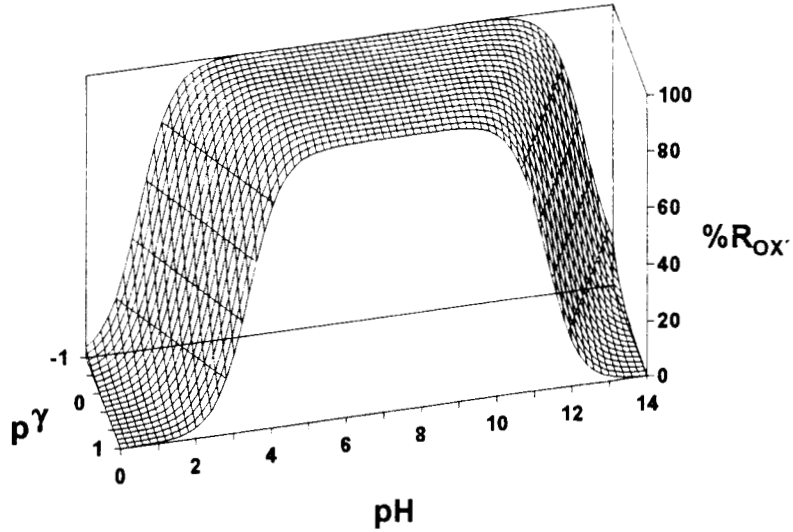


Figura 6.2. Variación del porcentaje de recuperación de la oxina con el pH y el $p\gamma$ hacia el cloroformo a partir de soluciones acuosas. Datos tomados de la tabla 6.1.

DZP de cantidades de las especies de la oxina entre agua y cloroformo

La figura 6.3 muestra el DZP de las especies de la oxina en el plano $p\gamma/pH$. Hay que notar que la frontera de predominio es exactamente igual al logaritmo del coeficiente de reparto condicional de la oxina, ya que sólo depende del pH (como lo muestran explícitamente las ecuaciones 6.27 y 6.5). Debe recordarse también que el predominio establecido por el DZP de la figura 6.3 es de cantidades de sustancia (y no de concentraciones, como es usual en los sistemas tratados en todos los capítulos anteriores).

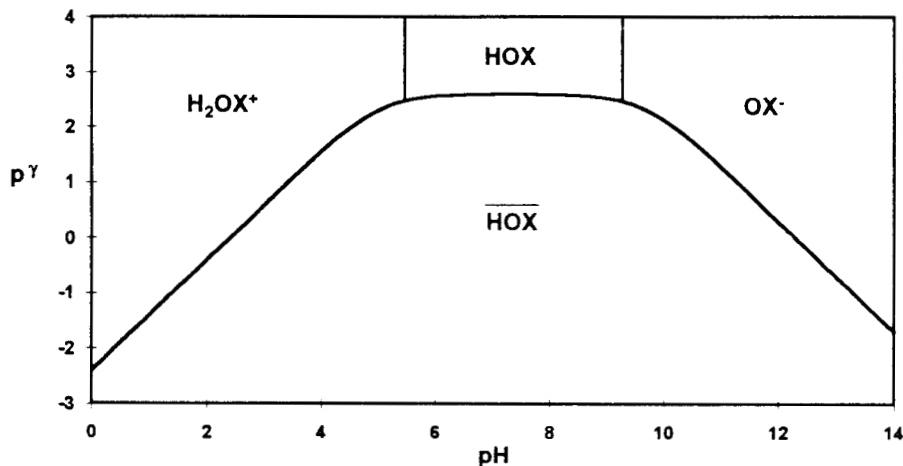


Figura 6.3. DZP (de cantidades de sustancia) de la especie generalizada global OX^- , en el sistema Oxina- $H_2O-CHCl_3$. Datos tomados de la tabla 6.1.

Trayectoria pOX' /pH para un sistema particular

La figura 6.4 muestra las trayectorias que describe el pOX' de la fase acuosa con el pH, el $p\gamma$ y el p^*OX' , de acuerdo a las ecuaciones 6.14 y 6.27. Como se puede observar, de ninguna manera se puede suponer que pOX' es constante, salvo para ciertos valores de pH, cuando $pOX' \equiv p^*OX'$; o para valores de pH tales que casi toda la oxina se encuentra en la fase clorofórmica. Estos valores dependen también fuertemente del parámetro γ .

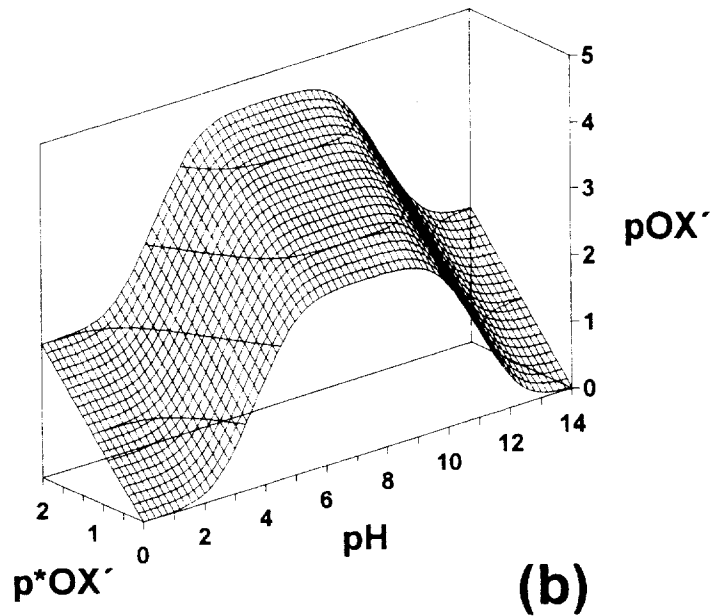
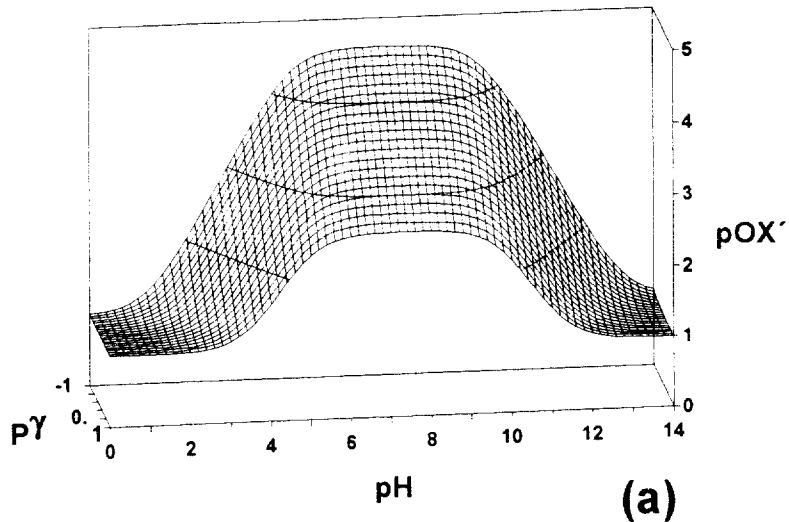


Figura 6.4. Trayectorias pOX' de la fase acuosa en el sistema Oxina- H_2O - $CHCl_3$. a) $p^*OX' = 1.0$. b) $p\gamma = 0.0$. Datos tomados de la tabla 6.1.

6.4.2. Ejemplo 2: Sistema Ag(I)-Oxina (HOX)-H₂O-CHCl₃.

En la tabla 6.2 se muestran los datos utilizados para estudiar este sistema.

Tabla 6.2. Datos utilizados para estudiar el sistema Ag(I)-HOX-H₂O-CHCl₃. (Starý, 1974.) También se utilizan los datos de la tabla 6.1.

Sistema	Equilibrio	logβ
Ag(I)-hidróxidos	$Ag^+ + OH^- = AgOH$	2.00
	$Ag^+ + 2OH^- = Ag(OH)_2^-$	4.00
Ag(I)-oxinatos	$Ag^+ + OX^- = AgOX$	5.20
	$Ag^+ + 2OX^- = Ag(OX)_2^-$	9.56
	$Ag^+ + OX^- = \overline{AgOX}$	7.62
	$Ag^+ + H^+ + 2OX^- = \overline{AgOX(HOX)}$	20.22

6.4.2.1. Especies generalizadas a segundo orden $\overline{Ag''}$ y Ag'' y equilibrio generalizado de reparto para Ag'' .

Las especies generalizadas a segundo orden que pueden definirse para la plata en este sistema son:

Con respecto a la oxina:

$$Ag''(I) \equiv Ag'' = Ag' + AgOX' + Ag(OX)_2'$$

$$\overline{Ag''(I)} \equiv \overline{Ag''} = \overline{AgOX'} + \overline{Ag(OX)_2'}$$

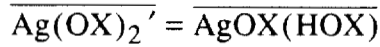
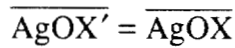
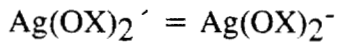
Con respecto a H⁺ o a OH⁻:

$$OX' = H_2OX^+ + HOX + OX^-$$

$$\overline{OX'} = \overline{HOX}$$

$$Ag' = Ag^+ + AgOH + Ag(OH)_2^-$$

$$AgOX' = AgOX$$



Es posible demostrar con las ecuaciones mostradas en este capítulo y los datos de las tablas 6.1 y 6.2 que:

$$D_{\text{Ag}''} = \frac{10^{7.62} [*OX'] \alpha_{\text{OX}(\text{H})} (1 + \gamma D_{\text{OX}'}) + 10^{20.22} [*OX']^2 [\text{H}^+]}{\alpha_{\text{OX}(\text{H})}^2 \alpha_{\text{Ag}(\text{H})} (1 + \gamma D_{\text{OX}'})^2 + 10^{5.2} [*OX'] (1 + \gamma D_{\text{OX}'}) + 10^{9.56} [*OX']^2} \quad [6.28]$$

En la figura 6.5 se muestran las funciones de $\log D_{\text{Ag}''}$ para dos diferentes valores de $p\gamma$ y de p^*OX' .

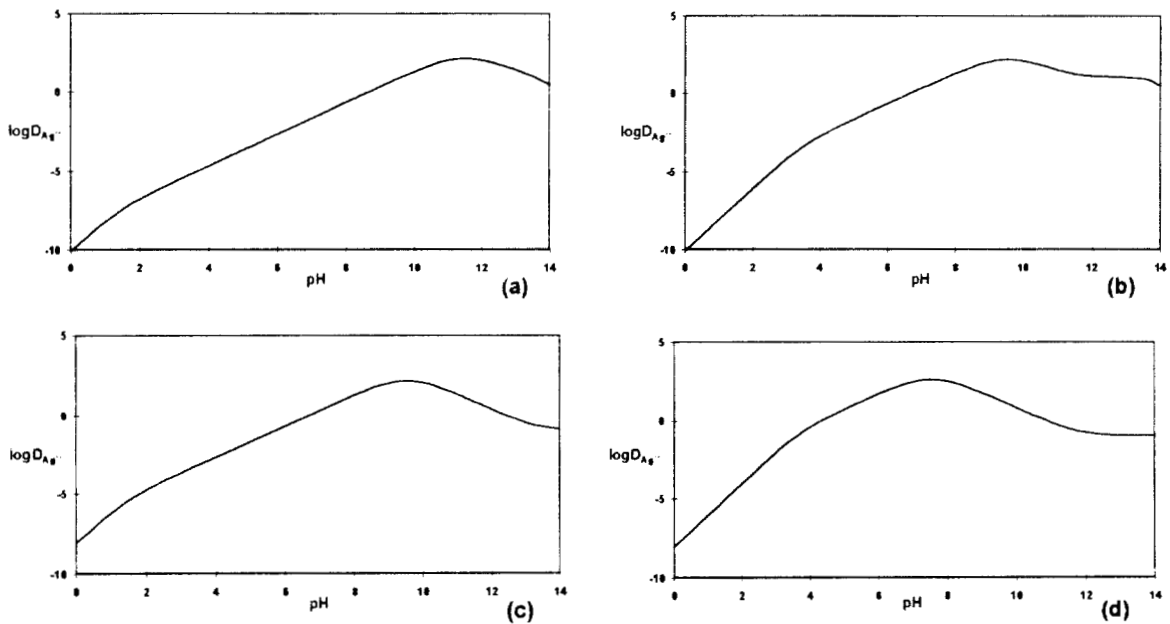


Figura 6.5. $\log D_{\text{Ag}''}$ en el sistema $\text{Ag}(\text{I})\text{-HOX-H}_2\text{O-CHCl}_3$. a) $p^*OX' = 3.0$ y $p\gamma = -1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$ y $p\gamma = 1.0$. c) $p^*OX' = 1.0$ y $p\gamma = -1.0$. d) $p^*OX' = 1.0$ y $p\gamma = 1.0$. Datos tomados de las tablas 6.1 y 6.2.

La figura 6.5 muestra que, efectivamente, en estos sistemas de tres componentes en donde hay un reparto del extractante, el coeficiente de reparto bicondicional para M'' depende de pH, $p\gamma$ y p^*OX' .

En la figura 6.6 se muestran gráficas de porcentaje de recuperación para Ag^{++} a las mismas condiciones que para los diagramas mostrados en la figura 6.5.

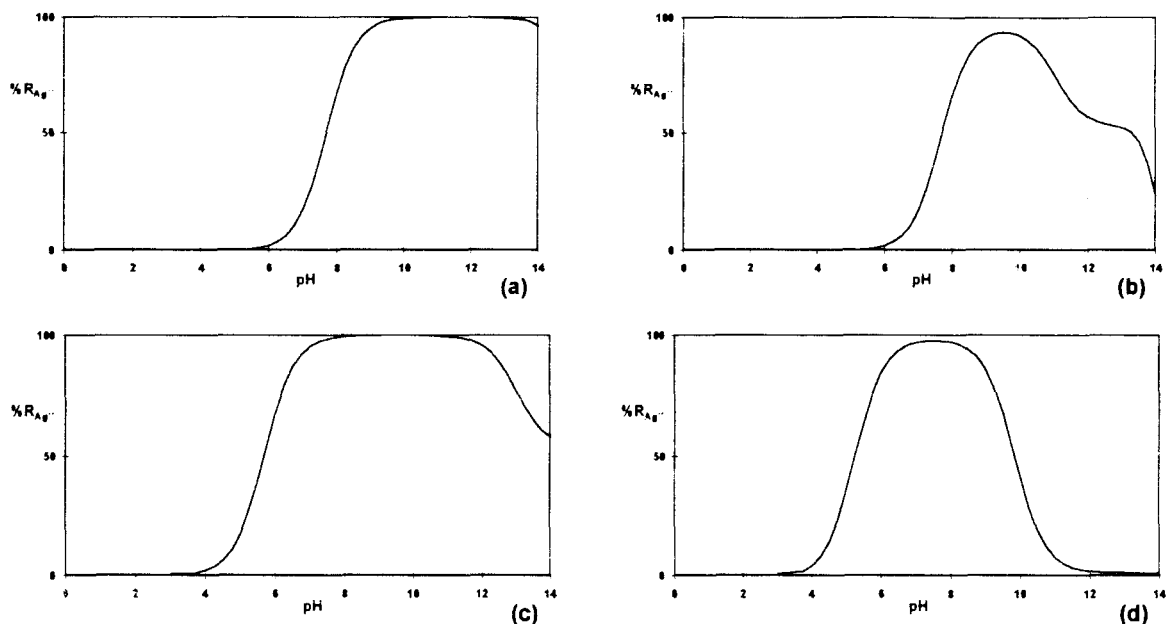


Figura 6.6. $\%R_{Ag^{++}}$ en el sistema $Ag(I)-HOX-H_2O-CHCl_3$. a) $p^*OX' = 3.0$ y $p_\gamma = -1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$ y $p_\gamma = 1.0$. c) $p^*OX' = 1.0$ y $p_\gamma = -1.0$. d) $p^*OX' = 1.0$ y $p_\gamma = 1.0$. Datos tomados de las tablas 6.1 y 6.2.

La figura 6.6 demuestra que se pueden optimizar los parámetros pH , p_γ y p^*OX' con el fin de lograr la recuperación requerida para cada componente en un sistema. Esta es la base de cualquier separación por extracción líquido-líquido. También se pueden observar comportamientos intuitivamente inesperados para la recuperación, cuando se varían los tres parámetros. Por ejemplo, la recuperación de la plata a la fase clorofórmica es mayor cuando $p^*OX' = 3.0$ que cuando $p^*OX' = 1.0$ para valores de pH mayores a 12.0. Para poder explicar con facilidad estos efectos, es necesario recurrir a DZP, como los que se muestran en la siguiente sección.

6.4.2.2. DZP para el sistema Ag(I)-HOX-H₂O-CHCl₃.

DZP de las especies generalizadas $Ag^{''}$ y $\overline{Ag^{''}}$ en los espacios pOX'/pH y $p\gamma/pH$ a p^*OX' constante

En la figura 6.7 se muestran los DZP de las especies generalizadas a segundo orden en el espacio pOX'/pH , utilizando las ecuaciones 6.19 y 6.20 aplicadas a este sistema en particular.

En la figura 6.7b es notable el hecho de que se presentan dos especies en la fase orgánica (lo que en muchos libros de texto a nivel licenciatura no se considera como algo realmente factible), así como el que las zonas de predominio se están mostrando en un espacio pOX'/pH de la solución acuosa.

Por las razones que se han explicado previamente, es conveniente representar las zonas de predominio de estas especies generalizadas a segundo orden en el espacio $p\gamma/pH$ (a p^*OX' constante). Así, en la figura 6.8 se muestran los DZP de las especies de la plata en las fases acuosa y orgánica, para un valor dado de p^*OX' en el sistema, utilizando para tal efecto las ecuaciones 6.24 y 6.25.

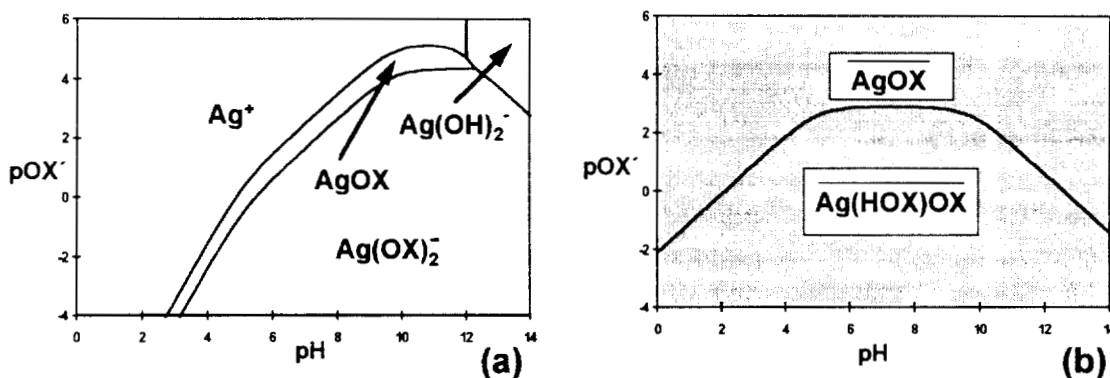


Figura 6.7. DZP de las especies de plata para el sistema Ag(I)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio pOX'/pH . a) Especies que pueden predominar en la solución acuosa ($Ag^{''}$). b) Especies que pueden predominar en la fase clorofórmica ($\overline{Ag^{''}}$). El área del espacio pOX'/pH se ha sombreado en la figura 6.7b para enfatizar el hecho de que las especies se encuentran en la fase clorofórmica.

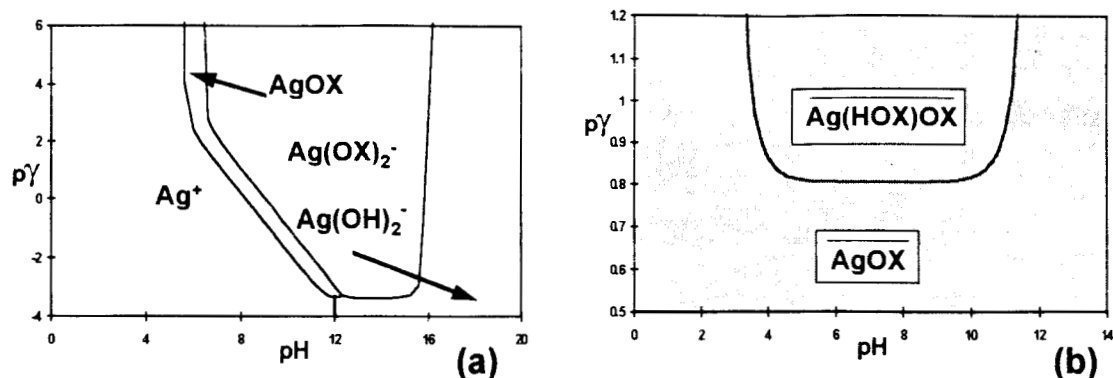


Figura 6.8. DZP de las especies de plata para el sistema Ag(I)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio p_γ/pH a p*OX' = 1.0. a) Especies que pueden predominar en la solución acuosa (Ag⁺). b) Especies que pueden predominar en la fase clorofórmica (Ag^{''})

Es interesante observar que los DZP de las especies generalizadas Ag['] y Ag^{''} (figuras 6.7a y 6.7b) son independientes de p*Ox' en el espacio pOx'/pH, como era de esperarse.

Por otra parte, los DZP de las mismas especies (figuras 6.8a y 6.8b) dependen del valor de p*Ox' en el espacio pγ/pH. En estas últimas representaciones se dan algunas asíntotas verticales a las trayectorias de predominio, relacionadas con el argumento logarítmico de los conjuntos de ecuaciones 6.24 y 6.25. También es interesante observar en estas mismas figuras cómo pequeños cambios en el parámetro pγ pueden llevar al cambio de las especies predominantes del sistema (tanto en la fase acuosa como en la fase clorofórmica), ¡para un mismo valor de p*Ox' impuesto!

DZP para las cantidades de Ag['] y Ag^{''} en el espacio pγ/pH a p*OX' constante

Ahora bien, el problema más complicado en estos casos es establecer la frontera de predominio (de cantidades) entre las fases, en este caso en el espacio pγ/p*OX'/pH. Para ello se puede acudir a la ecuación 6.28, recordando que también es posible demostrar que

$$D_{Ag''} = \frac{n_{Ag''}}{\gamma_{Ag''}^n} \quad [6.29]$$

Al sustituir la ecuación 6.28 en la ecuación 6.29 y reordenar términos, se puede obtener la ecuación 6.30.

$$a\gamma^2 + b\gamma + c = 0 \quad [6.30]$$

donde

$$\begin{aligned} a &= D_{\text{OX}}^2 \cdot \alpha_{\text{OX(H)}}^2 \alpha_{\text{Ag(H)}} - v_{\text{Ag}''} \cdot \left\langle 10^{7.62} [*OX'] D_{\text{OX}} \alpha_{\text{OX(H)}} \right\rangle \\ b &= D_{\text{OX}} \cdot \left\langle 2\alpha_{\text{OX(H)}}^2 \alpha_{\text{Ag(H)}} + 10^{5.20} [*OX'] \alpha_{\text{OX(H)}} \right\rangle + \\ &\quad - v_{\text{Ag}''} \cdot \left\langle 10^{7.62} [*OX'] \alpha_{\text{OX(H)}} + 10^{20.22} [*OX']^2 [H^+] \right\rangle \\ c &= \alpha_{\text{OX(H)}}^2 \alpha_{\text{Ag(H)}} + 10^{5.20} [*OX'] \alpha_{\text{OX(H)}} + 10^{9.56} [*OX']^2 \end{aligned}$$

y también

$$v_{\text{Ag}''} \equiv \frac{n_{\text{Ag}''}}{n_{\text{Ag}''}}$$

$$\alpha_{\text{OX(H)}} = 1 + 10^{9.70} [H^+] + 10^{14.70} [H^+]^2$$

$$\alpha_{\text{Ag(H)}} = 1 + 10^{-12.00} [H^+]^{-1} + 10^{-24.00} [H^+]^{-2}$$

$$D_{\text{OX}} = \frac{1}{10^{-9.70} [H^+]^{-1} + 1 + 10^{5.00} [H^+]}$$

Las soluciones de la ecuación 6.30 son:

$$\gamma_1 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad ; \quad \gamma_2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad [6.31]$$

El discriminante del radicando y el numerador de las ecuaciones 6.31 permiten obtener los dominios en los cuales existe solución y γ es positivo.

La figura 6.9 presenta los dominios para los cuales pueden obtenerse soluciones positivas para γ en las ecuaciones 6.31.

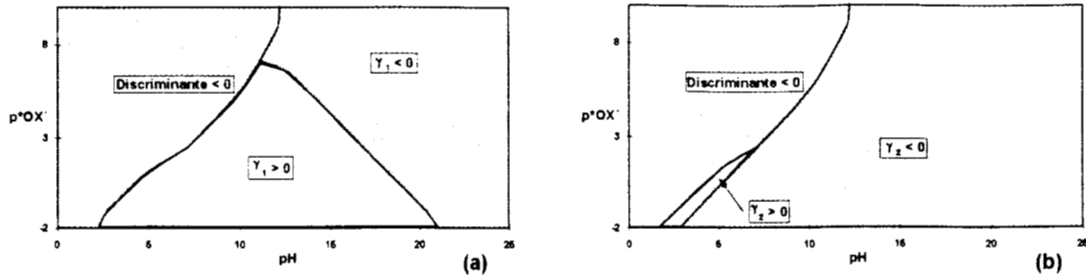


Figura 6.9. Intervalos de validez para los dominios de las ecuaciones 6.31. En las regiones en donde el discriminante se hace negativo o en donde γ_1 y/o γ_2 son menores o iguales que cero, su función logarítmica se indetermina (regiones sombreadas). a) Límites para γ_1 . b) Límites para γ_2 .

La figura 6.10 muestra la representación gráfica de las ecuaciones 6.31 en el espacio $p\gamma/p^*OX'/pH$, cuando $v_{Ag^{++}} = 1$.

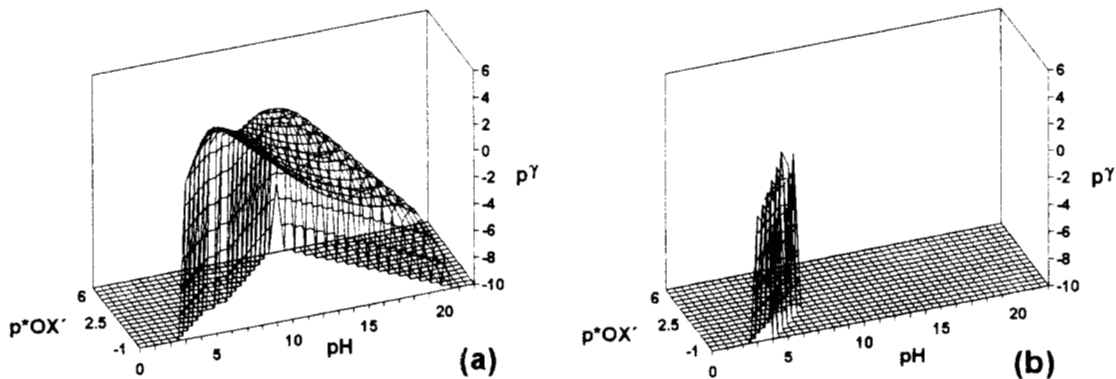


Figura 6.10. Gráficas de las ecuaciones 6.31, cuando $v_{Ag^{++}} = 1$, para el sistema ternario $Ag(I)-HOX-H_2O-CHCl_3$. a) γ_1 . b) γ_2 . Estas superficies están involucradas con las fronteras de predominio de cantidades entre Ag^{++} y $\overline{Ag^{++}}$, por las razones que se explican en el texto. Nótese cómo las proyecciones de las asíntotas de $p\gamma_1$ y $p\gamma_2$ caen sobre las trayectorias de la figura 6.9.

Para analizar si las funciones presentadas en las ecuaciones 6.31, y mostradas en la figura 6.10, pueden considerarse fronteras de predominio entre las cantidades de las especies Ag^{++} y $\overline{Ag^{++}}$ en este sistema, debe aclararse que no es posible utilizar directamente la ecuación 6.21 (a diferencia del ejemplo desarrollado para la oxina), porque de acuerdo a la ecuación 6.28 $D_{Ag^{++}}$ depende de γ .

Puede demostrarse, a partir de la ecuación 6.29, que el cociente de cantidades de plata (de fase acuosa entre fase clorofórmica) en el sistema es igual a

$$v_{Ag^{2+}} \equiv \frac{n_{Ag^{2+}}}{n_{\overline{Ag^{2+}}}} = \frac{1}{\gamma D_{Ag^{2+}}} =$$

$$= \frac{\alpha_{OX(H)}^2 \alpha_{Ag(H)} (1 + \gamma D_{OX'})^2 + 10^{5.2} [*OX'] (1 + \gamma D_{OX'}) + 10^{9.56} [*OX']^2}{\gamma \left(10^{7.62} [*OX'] \alpha_{OX(H)} (1 + \gamma D_{OX'}) + 10^{20.22} [*OX']^2 [H^+] \right)}$$

[6.32]

De la ecuación 6.32 y de las figuras 6.10a y 6.10b, resulta evidente que no es fácil predecir la tendencia que γ tiene sobre $v_{Ag^{2+}}$, aun a pH y p^*OX' constantes, porque esta tendencia resulta de la competencia del efecto que tiene γ sobre dos polinomios de segundo grado: uno en el numerador y el otro en el denominador. La razón principal de este efecto se da porque los coeficientes de los polinomios dependen del pH y del p^*OX' en forma complicada.

Sin embargo, al graficar directamente la ecuación 6.32, se obtienen las representaciones gráficas mostradas en la figura 6.11.

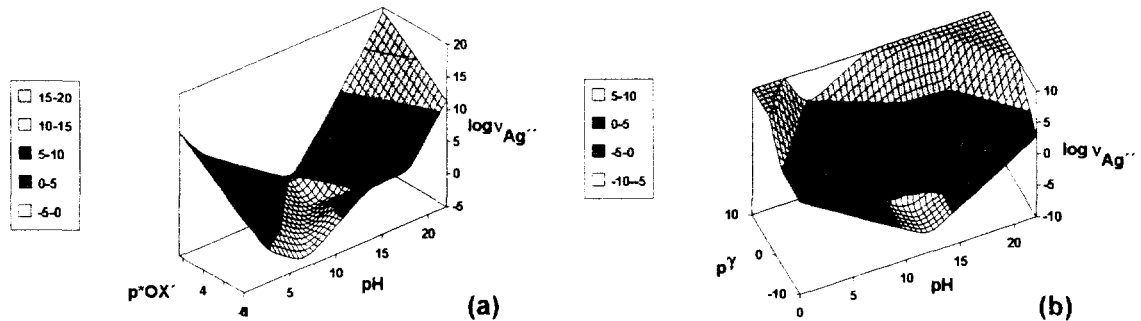


Figura 6.11. Gráficas de la ecuación 6.32. a) $p_\gamma = 1.0$. b) $p^*OX' = 0.0$. Hay que notar que la trayectoria que describe la condición $v_{Ag^{2+}} = 1.0$ es la misma que los cortes que pueden obtenerse de los diagramas superpuestos mostrados en las figuras 6.10a y 6.10b. Al lado de cada figura aparecen los sombreados correspondientes a los intervalos de $\log v_{Ag^{2+}}$.

Las ventajas principales de utilizar la ecuación 6.32, con respecto a las ecuaciones 6.31, son: que $v_{Ag^{2+}}$ puede evaluarse (matemáticamente hablando) en todo el intervalo de valores $p\gamma/p^*OX'/pH$, que contiene la misma información que las ecuaciones 6.31, y que los contornos de nivel de las figuras 6.11a y 6.11b están directamente relacionadas con el predominio de cantidades de Ag^{2+} y $\overline{Ag^{2+}}$.

En la figura 6.12 se presentan los planos $p\gamma/pH$ a diferentes valores impuestos de p^*OX' . Es interesante señalar que en las figuras 6.12a, 6.12b y 6.12c, los contornos de nivel para

$v_{Ag^{++}} = 1.0$ muestran dos soluciones diferentes en el intervalo de pH aproximadamente de 3 a 7, como se aprecia en las figuras 6.10a y 6.10b. En el caso de la figura 6.12d las trayectorias de nivel constituyen cortes adecuados del diagrama mostrado solamente en la figura 6.10a.

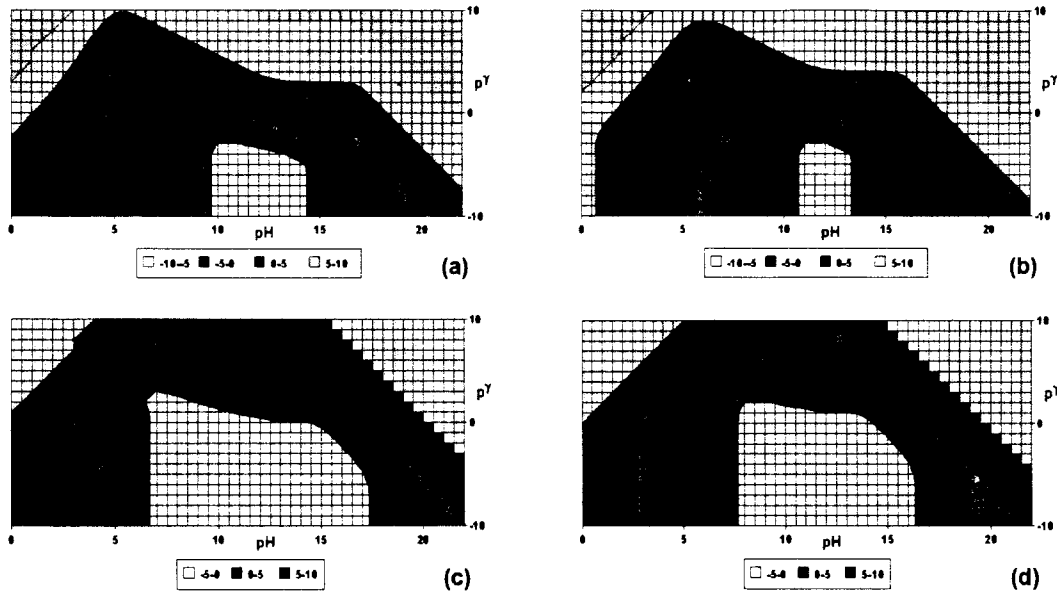


Figura 6.12. Curvas de nivel de las representaciones gráficas similares a la mostrada en la figura 6.11b. a) $p^{*OX'} = 0.0$. b) $p^{*OX'} = 1.0$. c) $p^{*OX'} = 2.0$. d) $p^{*OX'} = 3.0$. Abajo de cada figura aparecen los sombreados correspondientes a los intervalos de $\log v_{Ag^{++}}$.

Es interesante señalar también que los contornos mostrados para las figuras 6.12b y 6.12d coinciden con lo obtenido por Páez Hernández (1994), pero utilizando en ese caso un algoritmo numérico para encontrar dichas trayectorias (con la ecuación 6.21 y diferentes restricciones para $v_{Ag^{++}}$).

Por otra parte, los contornos mostrados en la figura 6.12 muestran que la asignación de zonas de predominio para las cantidades de Ag^{++} que se encuentran en las fases acuosa y clorofórmica permiten establecer criterios de orden, de manera tal que la especie generalizada Ag^{++} predomina "fuera" del contorno para el cual $v_{Ag^{++}} = 1.0$, en tanto que la especie generalizada $\overline{Ag^{++}}$ predomina "dentro" de dicho contorno.

*Es así que los contornos de la figura 6.12 cuando $v_{Ag^{++}} = 1.0$, y los que se pueden obtener a diferentes valores de $p^{*OX'}$, son verdaderas trayectorias de predominio para las cantidades entre las fases; aprovechando para ello la ecuación 6.32.*

DZP completos para las especies de $^*Ag^{''}$ en el espacio $p\gamma/pH$ a p^*OX' constante

Siguiendo la metodología explicada en el apartado 6.2.2.2., es posible superponer los DZP mostrados en las figuras 6.8a y 6.8b con las curvas de nivel de la figura 6.11b para diferentes valores de p^*OX' y cuando $v_{Ag^{''}} = 1.0$. Con esto se obtienen cortes bidimensionales del DZP tridimensional $p\gamma/p^*OX'/pH$ para $^*Ag^{''}$.

En la figura 6.13 se muestran dos cortes de este DZP tridimensional.

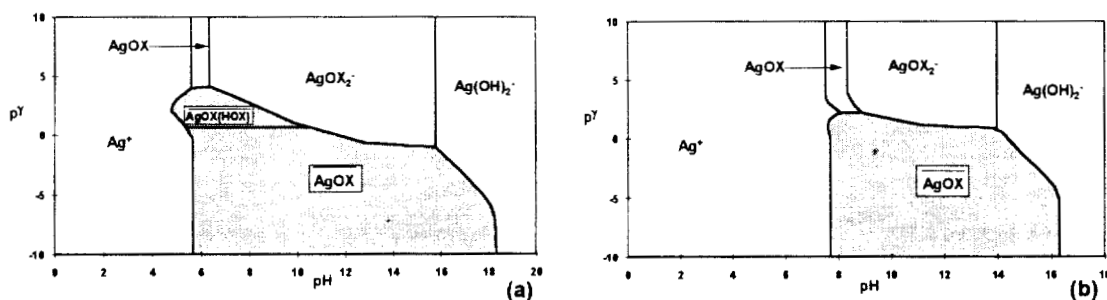


Figura 6.13. DZP completos de las especies de plata para el sistema Ag(I)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio $p\gamma/pH$. a) $p^*OX' = 1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$.

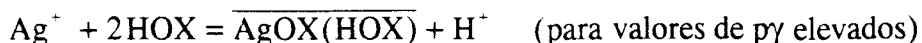
Es interesante comparar las trayectorias de predominio de la figura 6.13a con los DZP mostrados en la figura 6.8 y con los contornos de nivel de la figura 6.12b. Como se puede constatar, las trayectorias de predominio del DZP completo de la figura 6.13a coinciden con las fronteras de predominio mostradas en la figura 6.8 en las zonas de "afuera" (predominio de $Ag^{''}$) y "adentro" (predominio de $\overline{Ag^{''}}$) marcadas por el contorno de la figura 6.12b (cuando $v_{Ag^{''}} = 1.0$).

La conectividad completa del DZP de la figura 6.13a muestra que el tratamiento desarrollado en todo el estudio de este sistema de plata es autoconsistente.

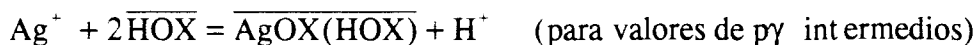
6.4.2.3. Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de $^*Ag^{''}$ y de sus posibles aplicaciones.

El cambio en la curvatura de la frontera de predominio de las especies de $^*Ag^{''}$ en la zona ácida de la figura 6.13a, cuando $p^*OX' = 1.0$, se debe al cambio en los equilibrios representativos de reparto al cambiar el valor de $p\gamma$

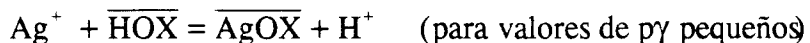
desde



pasando por



hasta



Un razonamiento similar puede aplicarse para los cambios en la curvatura en la zona básica.

Este comportamiento muestra la dificultad de realizar un análisis *a priori* acerca de la forma de la frontera de predominio de las cantidades en cada fase, en el espacio tridimensional $p\gamma/p^*\text{OX}'/\text{pH}$.

Por otra parte, los DZP completos mostrados en la figura 6.13 permiten explicar algunos comportamientos intuitivamente inesperados en la recuperación de la plata hacia la fase orgánica.

Así por ejemplo, si se comparan las figuras 6.6b y 6.6d, se observa que la recuperación de la plata hacia la fase clorofórmica es mayor cuando hay menos oxina en el sistema para valores de pH mayores que 12.0 y $p\gamma = 1.0$.

Ya que la oxina es el extractante de la plata, intuitivamente se esperaría que se extrajera más plata al agregar más oxina al sistema.

Sin embargo, si se analizan detenidamente los DZP de la figura 6.13, puede obtenerse la siguiente conclusión para ese caso (aparentemente contradictorio).

Al hacer un corte de las figuras 6.13a y 6.13b cuando $p\gamma = 1.0$, se observa que el aumento en la concentración de oxina globalizada en el sistema (de $p^*\text{OX}' = 3.0$ a $p^*\text{OX}' = 1.0$) estabiliza la especie AgOX_2^- , a expensas de la especie $\overline{\text{AgOX}}$ (debido a la estequiometría que ambas presentan con la oxina). Esto explica el porqué al aumentar la concentración de oxina globalizada se recupera menos plata.

Otro comportamiento inesperado que se observa al analizar la figura 6.13a en el intervalo de pH aproximado de 5.0 a 5.5 (y $p^*\text{OX}' = 1.0$) es que existe un valor de γ óptimo para la recuperación de la plata en la fase clorofórmica; esto es, no se recupera más plata cuando el volumen de la solución clorofórmica se hace mucho mayor al de la fase acuosa. Éste es un comportamiento verdaderamente muy diferente a lo esperado de acuerdo a las ideas intuitivas que se tienen acerca de los procesos de extracción líquido-líquido.

6.4.3. Ejemplo 3: Sistema Cd(II)-Oxina (HOX)-H₂O-CHCl₃.

En la tabla 6.3 se muestran los datos utilizados para estudiar este sistema.

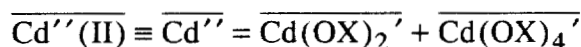
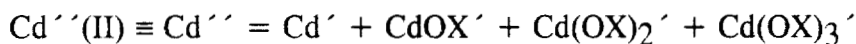
Tabla 6.3. Datos utilizados para estudiar el sistema Cu(II)-HOX-H₂O-CHCl₃. (Starý, 1974.) También se utilizan los datos de la tabla 6.1.

Sistema	Equilibrio	logβ
Cd(II)-hidróxidos	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})^+$	3.90
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$	7.70
Cd(II)-oxinatos	$\text{Cd}^{2+} + \text{OX}^- = \text{CdOX}^+$	7.30
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OX}^- = \text{Cd}(\text{OX})_2$	13.40
	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{OX}^- = \text{Cd}(\text{OX})_3^-$	18.00
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OX}^- = \overline{\text{Cd}(\text{OX})_2}$	18.50
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{OX}^- = \overline{\text{Cd}(\text{OX})_2(\text{HOX})_2}$	46.40

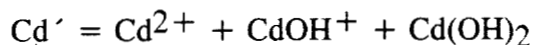
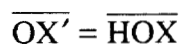
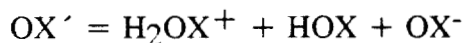
6.4.3.1. Especies generalizadas a segundo orden $\overline{\text{Cd}''}$ y Cd'' y equilibrio generalizado de reparto para Cd'' .

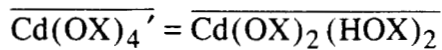
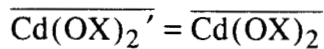
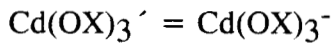
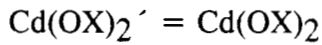
Las especies generalizadas a segundo orden que pueden definirse en este sistema son:

Con respecto a la oxina:



Con respecto a H⁺ o a OH⁻:





En este caso también es fácil obtener una ecuación análoga a la 6.28 (para el caso de la plata) con las ecuaciones mostradas en este capítulo y los datos de las tablas 6.1 y 6.3 para $D_{\text{Cd}''}$.

En la figura 6.14 se muestran las funciones de $\log D_{\text{Cd}''}$ para dos diferentes valores de $p\gamma$ y de $p^*\text{OX}'$.

La figura 6.14 confirma que en estos sistemas de tres componentes, en donde hay un reparto del extractante, el coeficiente de reparto bicondicional para M'' depende de pH, $p\gamma$ y $p^*\text{OX}'$.

En la figura 6.15 se muestran gráficas de porcentaje de recuperación para Cd'' a las mismas condiciones que para los diagramas mostrados en la figura 6.14.

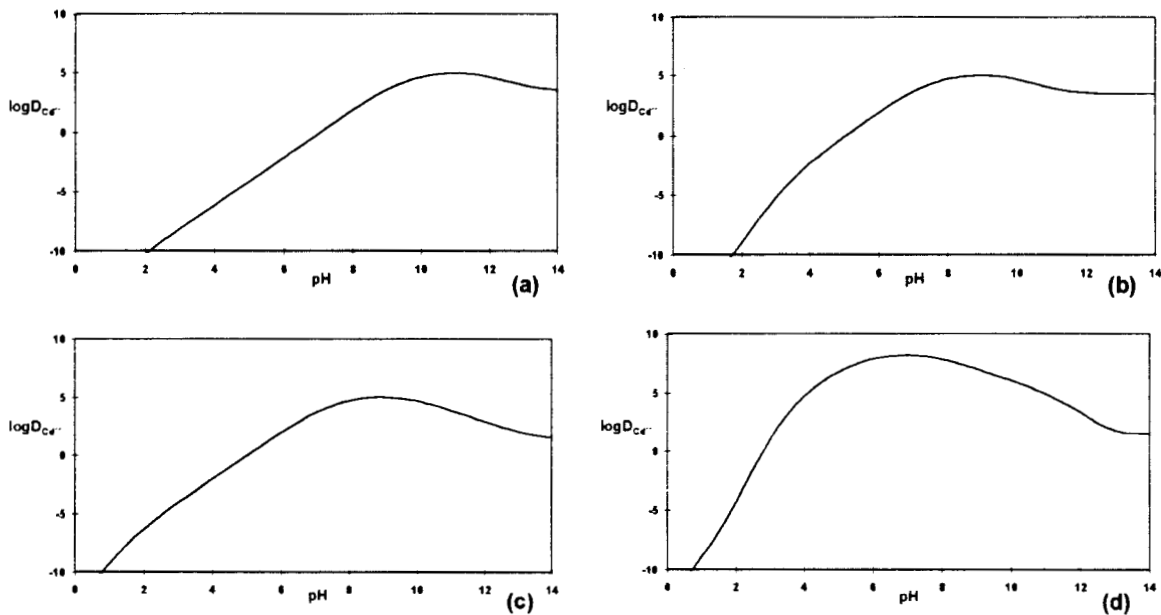


Figura 6.14. $\log D_{\text{Cd}''}$ en el sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-HOX-H}_2\text{O-CHCl}_3$. a) $p^*\text{OX}' = 3.0$ y $p_\gamma = -1.0$. b) $p^*\text{OX}' = 3.0$ y $p_\gamma = 1.0$. c) $p^*\text{OX}' = 1.0$ y $p_\gamma = -1.0$. d) $p^*\text{OX}' = 1.0$ y $p_\gamma = 1.0$. Datos tomados de las tablas 6.1 y 6.3.

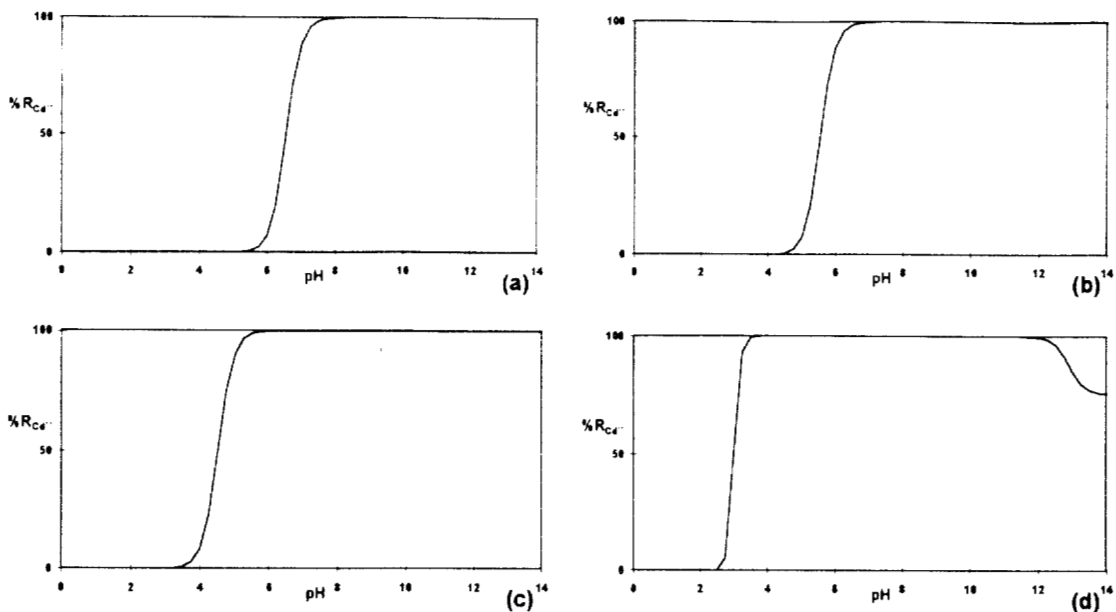


Figura 6.15. $\%R_{Cd^{2+}}$ en el sistema $Cd(II)-HOX-H_2O-CHCl_3$. a) $p^*OX' = 3.0$ y $p_\gamma = -1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$ y $p_\gamma = 1.0$. c) $p^*OX' = 1.0$ y $p_\gamma = -1.0$. d) $p^*OX' = 1.0$ y $p_\gamma = 1.0$. Datos tomados de las tablas 6.1 y 6.3.

También en este caso se pueden observar comportamientos intuitivamente inesperados para la recuperación, cuando se varían los tres parámetros. Por ejemplo, la recuperación del cadmio a la fase clorofórmica es mayor cuando el volumen de fase clorofórmica disminuye a $p^*OX' = 1.0$ y para valores de pH comprendidos entre 2.5 y 5.0. Para poder explicar con facilidad estos efectos, es necesario recurrir a DZP, como los que se muestran en la siguiente sección.

6.4.3.2. DZP para el sistema $Cd(II)-HOX-H_2O-CHCl_3$.

DZP de las especies generalizadas Cd^{2+} y $\overline{Cd^{2+}}$ en los espacios pOX'/pH y $p\gamma/pH$ a p^*OX' constante

En la figura 6.16 se muestran los DZP de las especies generalizadas a segundo orden en el espacio pOX'/pH , aplicando las ecuaciones 6.19 y 6.20 a este sistema en particular.

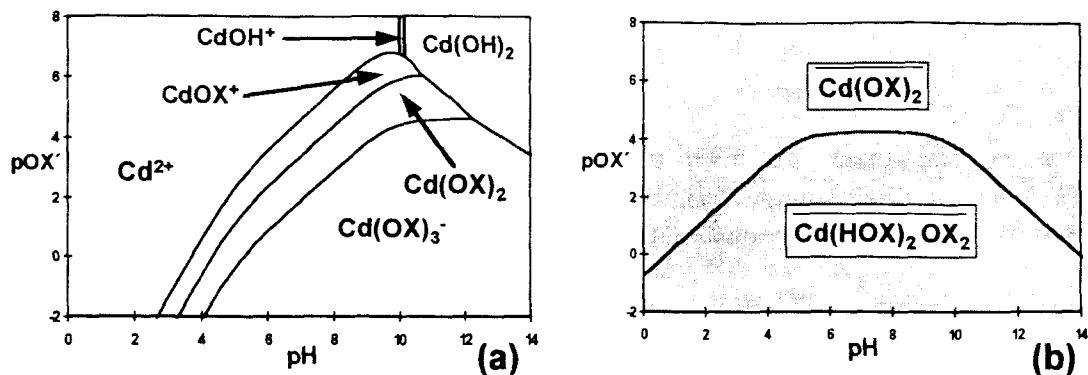


Figura 6.16. DZP de las especies de cadmio para el sistema Cd(II)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio pOX'/pH. a) Especies que pueden predominar en la solución acuosa ($\overline{Cd'}$). b) Especies que pueden predominar en la fase clorofórmica ($\overline{Cd''}$).

Por las razones que se han explicado previamente, es conveniente representar las zonas de predominio de estas especies generalizadas a segundo orden en el espacio $p\gamma/pH$ (a p^*OX' constante). Así, en la figura 6.17 se muestran los DZP de las especies del cadmio en las fases acuosa y orgánica, para un valor dado de p^*OX' en el sistema, utilizando para tal efecto las ecuaciones 6.24 y 6.25.

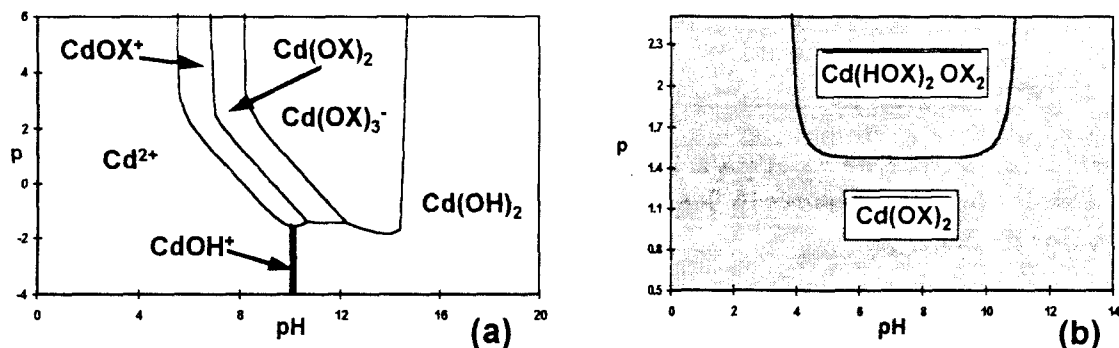


Figura 6.17. DZP de las especies de cadmio para el sistema Cd(II)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio $p\gamma/pH$ a $p^*OX' = 3.0$. a) Especies que pueden predominar en la solución acuosa ($\overline{Cd'}$). b) Especies que pueden predominar en la fase clorofórmica ($\overline{Cd''}$).

DZP para las cantidades de $\overline{Cd''}$ y $\overline{Cd'}$ en el espacio $p\gamma/pH$ a p^*OX' constante

Siguiendo un procedimiento similar al mostrado para la plata, se concluye que no es posible despejar directamente el valor de γ a partir de la ecuación del $D_{\overline{Cd''}}$ porque la ecuación obtenida es de cuarto grado.

Sin embargo, sigue siendo posible aplicar la ecuación

$$v_{Cd^{2+}} = \frac{1}{\gamma D_{Cd^{2+}}} \quad [6.33]$$

para obtener contornos de nivel a diferentes valores de $v_{Cd^{2+}}$ impuesto, ya sea iterativamente o directamente (por medio de una hoja de cálculo que permita obtener superficies en espacios tridimensionales).

En la figura 6.18 se muestran estos contornos, para dos diferentes valores de p^*OX' y diferentes valores de $v_{Cd^{2+}}$, en el espacio $p\gamma/pH$.

Los contornos mostrados para las figuras 6.18a y 6.18b corresponden con los obtenidos por Páez Hernández (1994), con un algoritmo numérico para encontrar dichas trayectorias (con la ecuación 6.21 y diferentes restricciones para $v_{Cd^{2+}}$).

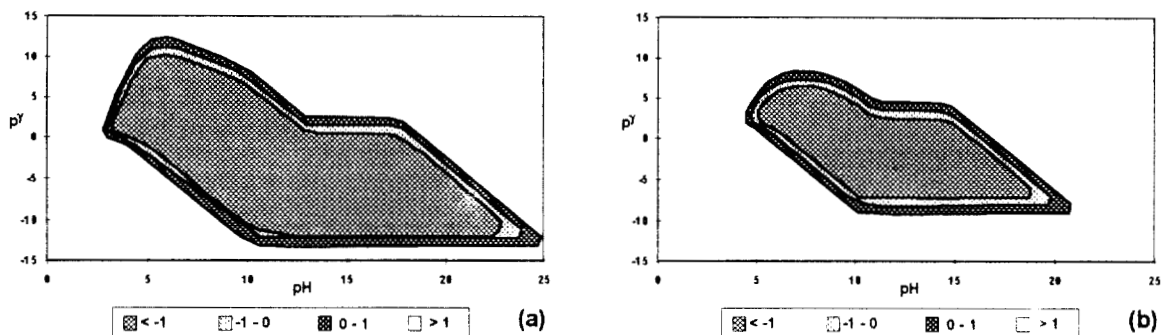
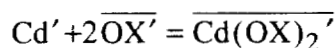


Figura 6.18. Curvas de nivel para $\log v_{Cd^{2+}}$ constante. a) $p^*OX' = 1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$. Abajo de cada figura aparecen los sombreados correspondientes a los diferentes intervalos de $\log v_{Cd^{2+}}$.

También en este caso la asignación de zonas de predominio para las cantidades de $*Cd^{2+}$ que se encuentran en las fases acuosa y clorofórmica permiten establecer criterios de orden, de manera tal que la especie generalizada Cd^{2+} predomina "fuera" del contorno para el cual $v_{Cd^{2+}} = 1.0$, en tanto que la especie generalizada $\overline{Cd^{2+}}$ predomina "dentro" de dicho contorno.

Lo realmente sorprendente e inesperado de los contornos mostrados en la figura 6.18 es que son contornos "cerrados". Esto se debe seguramente a la funcionalidad de $D_{Cd^{2+}}$ con γ ; que depende de la estabilidad relativa de las especies de oxina de la fase clorofórmica con respecto a las de la fase acuosa, y de los equilibrios límite representativos del equilibrio generalizado de extracción a primer orden:



(cuando $p\gamma \rightarrow -\infty$; o sea, cuando el volumen de fase clorofórmica aumenta en el sistema).

DZP completos para las especies de $^*Cd''$ en el espacio $p\gamma/pH$ a p^*OX' constante

Siguiendo la metodología explicada en el apartado 6.2.2.2., es posible superponer los DZP mostrados en las figuras 6.17a y 6.17b con las curvas de nivel de la figura 6.18a y 6.18b, cuando $v_{Cd''} = 1.0$. Con esto se obtienen cortes bidimensionales del DZP tridimensional $p\gamma/p^*OX'/pH$ para las especies de $^*Cd''$.

En la figura 6.19 se muestran dos cortes de este DZP tridimensional.

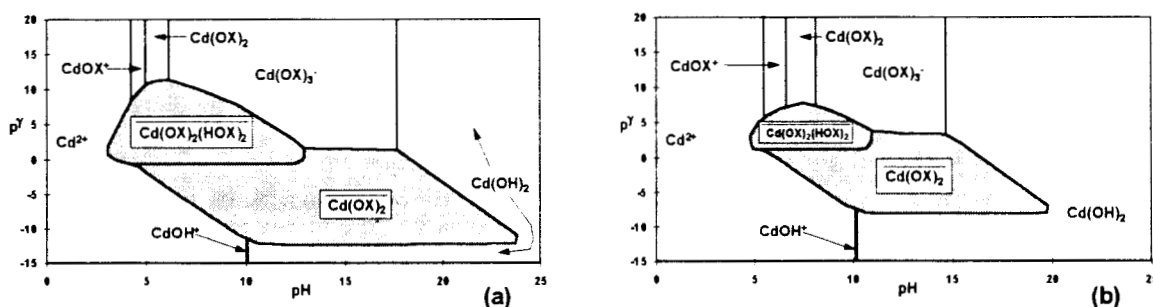


Figura 6.19. DZP completos de las especies de cadmio para el sistema Cd(II)-HOX-H₂O-CHCl₃ en el espacio $p\gamma/pH$. a) $p^*OX' = 1.0$. b) $p^*OX' = 3.0$.

Es interesante comparar las trayectorias de predominio de la figura 6.19b con los DZP mostrados en la figura 6.17 y con los contornos de nivel de la figura 6.18b. Como se puede constatar, las trayectorias de predominio del DZP completo de la figura 6.19b coinciden con las fronteras de predominio mostradas en la figura 6.17 en las zonas de "afuera" (predominio de Cd'') y "adentro" (predominio de $\overline{Cd''}$) marcadas por el contorno de la figura 6.18b (cuando $\log v_{Cd''} = 0.0$).

La conectividad completa del DZP de la figura 6.19b muestra que el tratamiento desarrollado en todo el estudio de este sistema de cadmio es autoconsistente.

6.4.3.3. Algunos comentarios adicionales sobre los DZP de las especies de $^*Cd''$ y de sus posibles aplicaciones.

Además de la forma espectacular de los DZP completos para el predominio de cantidades de las especies de $^*Cd''$, mostrados en la figura 6.19, es posible ahora explicar el comportamiento inesperado de las funciones de recuperación a ($p^*OX' = 1.0$) con γ (figuras 6.15c y 6.15d).

Analizando cuidadosamente la zona de pH comprendida entre los valores de 2.5 a 4.0, se observa que en el intervalo aproximado de $-0.5 < p\gamma < 3.0$, puede predominar en la fase clorofórmica el aducto $\overline{\text{Cd}(\text{OX})_2(\text{HOX})_2}$; fuera de dicho intervalo de $p\gamma$ puede predominar en el sistema la especie Cd^{2+} en la fase acuosa. Es por ello que al cambiar el valor de $p\gamma$ de -1.0 a 1.0 (disminuyendo entonces el volumen de la fase clorofórmica) aumenta considerablemente la recuperación del Cd en la fase orgánica, ya que ese cambio implica un cambio en el predominio de Cd^{2+} hasta el predominio del aducto.

6.5. Comentarios adicionales.

En este capítulo se muestra que es posible mantener una forma matemática de reparto simple para sistemas mononucleares que presentan reparto entre disolventes para una sustancia de interés, si el sistema se amortigua suficiente.

Si el extractante no presenta reparto entre los solventes, los coeficientes de reparto $(\tau+1)$ -condicionales de reparto simple no dependen de la relación de cantidades de fase (γ) y se constituyen como fronteras de predominio (de cantidades de la especie generalizada globalizada $*M^{(\tau+1)}$) en el espacio multidimensional $p\gamma/pL^{\tau}/\dots/pY^{\tau}/pH$, o en el espacio $p\gamma/pL^{\tau}/\dots/pY^{\tau}/pH$.

Si el extractante presenta reparto entre fases, los coeficientes de reparto $(\tau+1)$ -condicionales también dependen de γ , por lo que ya no se pueden constituir en fronteras de predominio del espacio multidimensional. Sin embargo, el parámetro $\gamma D_{M^{(\tau+1)}} = v_{M^{(\tau+1)}}$ se constituye como una frontera de predominio de cantidades para la especie generalizada globalizada $*M^{(\tau+1)}$. Dicho parámetro no es otra cosa que un factor de capacidad generalizado de orden $(\tau+1)$ (ver apéndice 4).

Aunque los ejemplos más complicados mostrados en este capítulo sólo consideran especies generalizadas a segundo orden en ambas fases, es posible mostrar (como se señaló en la parte de teoría) que el método es generalizable para sistemas con más componentes (cuando existen especies monoméricas de M en ambas fases). El desarrollo también es aplicable a otros tipos de reparto entre fases, como el intercambio iónico y algunos casos de adsorción (si se imponen los amortiguamientos adecuados en el sistema).

El comportamiento de los DZP mostrados para el sistema de Cd(II)-HOX-H₂O-CHCl₃ no es un caso particular, como puede constatarse en el trabajo de Páez Hernández (1994).

Por otra parte, los sistemas mostrados en la sección 6.4 señalan la posibilidad de que muchos sistemas de interés práctico presenten varias especies en las fases inmiscibles con

el agua, lo que indica la necesidad de revisión de las constantes de equilibrio de esos sistemas.

Es previsible un comportamiento más complicado cuando aparecen los fenómenos de polinucleación de M; por lo que es necesario continuar con el desarrollo del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para estos sistemas, ya que una gran cantidad de sistemas involucrados en procesos industriales presentan este tipo de comportamiento.

Los DZP aplicados a los sistemas de reparto muestra la facilidad con la que es posible predecir comportamientos intuitivamente inesperados (ver apéndice 4), aun en el caso que sea posible generalizar formas matemáticas de reparto simple. Esto se debe a la dependencia complicada que presentan los coeficientes de reparto multicondicionales con el cociente de cantidades de fase (γ).

Es verdaderamente sorprendente la omisión que se hace en muchos textos al no realizar el desarrollo explícito de las ecuaciones con este importantísimo parámetro de control experimental. Sobre todo porque en muchos procesos de separación en varias etapas el control de este parámetro puede llevar a optimizaciones muy provechosas (cuando la forma matemática del reparto generalizado es simple); y porque las ecuaciones generalmente utilizadas en esos sistemas multietapas son, precisamente, las del reparto simple.

CAPÍTULO 7

TABLA DE CONTENIDO

7. EQUILIBRIOS REDOX UTILIZANDO EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS.....	167
7.1. Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo M-e ⁻ -L-...-Y-HZ-H, en el solvente anfiprótico HZ bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^{\tau}/.../Y'/H$	168
7.1.1. Sistemas que sólo presentan especies mononucleares de M.....	169
7.1.1.1. Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$	169
7.1.1.2. Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$	169
7.1.1.3. Representaciones gráficas.	170
7.1.2. Sistemas que presentan especies polinucleares de M.	171
7.1.2.1. Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$	171
7.1.2.2. Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$	171
7.1.2.3. Definición aproximada de las especies generalizadas totalizadas por cada estado de oxidación, de los equilibrios generalizados totalizados redox y representaciones gráficas para estos sistemas.	172
7.2. Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo M-e ⁻ -L-...-Y-HZ-H, en el solvente anfiprótico HZ bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^{\tau}/.../Y'/H$, y con la posible aparición de fases condensadas.....	174
7.2.1. Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$	175
7.2.1.1. Definición trivial de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$	175
7.2.1.2. Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$ cuando M presenta diferentes estados de oxidación.	176
7.2.2. Definición de equilibrios generalizados globalizados redox de orden $(\tau+1)$ y de sus potenciales $(\tau+1)$ -condicionales.	176
7.2.3. Representaciones gráficas.....	180

7.3. Equilibrios redox en sistemas de ($\tau+3$) componentes, del tipo M-e ⁻ -L- ...-Y-HZ-H-Org. HZ es un solvente anfiprótico bajo ($\tau+1$) condiciones de amortiguamiento L ^τ /.../Y ^τ /H y Org es un solvente poco disociante. M se reparte entre ambos disolventes y, eventualmente, también L ^τ	180
7.4. Ejemplos.....	181
7.4.1. Ejemplo 1: Sistema Am-e ⁻ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	181
7.4.1.1. Definición de especies generalizadas *Am ^τ (J) para este sistema.....	182
7.4.1.2. Representaciones gráficas para *Am ^τ (III).	184
7.4.1.3. DEP para *Am ^τ (IV), *Am ^τ (V) y *Am ^τ (VI). ..	187
7.4.1.4. DTP para *Am ^τ en el sistema a -logC*Am ^τ = 6.0 y pSO ₄ ^τ =0.523.	189
7.4.1.5. Posibles aplicaciones novedosas del DTP para *Am ^τ en el sistema a -logC*Am ^τ = 6.0 y pSO ₄ ^τ =0.523.	191
7.4.2. Ejemplo 2: Sistema Eu-e ⁻ -H ₃ Nta-H ₃ Cit-H ₂ O.....	193
7.4.2.1. Definición de especies generalizadas *Eu ^τ (J) para este sistema.....	193
7.4.2.2. Representaciones gráficas para *Eu ^τ (II).....	196
7.4.2.3. Representaciones gráficas para *Eu ^τ (III).....	197
7.4.2.4. DTP para las especies del europio.	200
7.5. Comentarios adicionales.....	201

7. EQUILIBRIOS REDOX UTILIZANDO EL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS.

Es en los procesos redox o electroquímicos donde se han utilizado profusamente representaciones gráficas análogas a las que se han presentado en los capítulos anteriores de este trabajo de tesis. Esta popularidad se debe a Marcel Pourbaix, investigador belga que durante gran parte de su vida académica ha mostrado la conveniencia de dichas representaciones para explicar múltiples procesos de interés práctico (en forma sencilla y ligada al conocimiento intuitivo de la química más básica y general).

Su esfuerzo ha sido reconocido a tal grado que las representaciones gráficas E/pH son mundialmente conocidas como *Diagramas de Pourbaix* (DP), donde E es el potencial eléctrico de un electrodo.

Los DP son de gran valor en la descripción de los procesos electroquímicos y químicos de sistemas acuosos y no acuosos. Por citar sólo dos ejemplos, son particularmente útiles para definir las condiciones de precipitación o disolución selectiva (que involucran intercambio de electrones) en procesos tales como la extracción hidrometalúrgica y la pasivación de los metales. En estas y otras aplicaciones, la cantidad de especies involucradas es tal que el cálculo de las trayectorias del *Diagrama tipo Pourbaix* (DTP) llega a ser una tarea verdaderamente laboriosa.

En este trabajo se llaman DTP a las representaciones gráficas E/pH para sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos.

Debido a su gran potencial de aplicación, se han desarrollado varios algoritmos de su construcción que permiten elaborar programas de cómputo capaces de generar estos DTP (Linkson, 1979b).

Las diferencias fundamentales en estos algoritmos y programas de cómputo se encuentran en la entrada y salida de los datos y en el cálculo y selección de las trayectorias del DTP. Por supuesto, la diferencia crucial radica en el algoritmo que se utiliza para establecer las ecuaciones de dichas trayectorias. Linkson (1979a) ha clasificado estos algoritmos de construcción de DTP en tres grandes grupos: 1) métodos puntuales o punto por punto, 2) métodos de eliminación de trayectorias y 3) métodos del polígono convexo. Dentro del primer grupo se pueden citar los trabajos de Linkson (1979a y 1979b), Pourbaix (1982), Newton (1976) y Rojas-Hernández (1991b); dentro del segundo grupo se encuentran los trabajos de Pourbaix (1966 y 1982) y Rojas-Hernández (1991b); y dentro del tercer grupo están los trabajos de Froning (1976) y Silverman (1985).

Es necesario señalar que, no obstante estos y otros esfuerzos y logros (*p.e.* Osseo-Asare, 1979 y 1989; El-Raghy, 1989), el cálculo práctico de los diagramas de Pourbaix en sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos sigue siendo bastante laborioso.

En el presente capítulo se resumen los avances del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* aplicado al tratamiento de los equilibrios electroquímicos o redox. Esta información puede consultarse también en el trabajo de Rojas-Hernández (1991b).

Con el fin de seguir la misma presentación que en capítulos anteriores, el desarrollo de los temas del presente capítulo se hará en forma general y en orden de complejidad creciente. Algunos aspectos básicos de los equilibrios redox se tratan en el apéndice 5.

7.1. Equilibrios redox en sistemas de ($\tau+3$) componentes, del tipo $M-e^-L-...-Y-HZ-H$, en el solvente anfiprótico HZ bajo ($\tau+1$) condiciones de amortiguamiento $L^\tau/.../Y'/H$.

Resulta de gran importancia recalcar el hecho de que es imposible definir un electrón generalizado, ya que prácticamente es imposible acomplejar a un electrón por el volumen y la alta densidad de carga de esta partícula elemental, de la misma forma que en la gran mayoría de los solventes es imposible hablar de la solvatación macroscópica del electrón.

Sin embargo, para las demás especies químicas presentes en el sistema, la definición de especies generalizadas es posible si el medio está amortiguado.

También hay que resaltar el hecho de que es posible considerar al electrón como un componente en el sistema, lo que lleva a la consideración implícita de la fase conductora que realmente lo estabiliza en la interfase del sistema.

Dado que muchos de estos tratamientos se hacen con el fin de estudiar procesos químicos en una sola fase (la solución líquida) y que en muchos casos el conductor de electrones introducido debe ser químicamente inerte con respecto a los demás componentes del sistema, Angus (1985) señala atinadamente que el electrón (en estos casos) debe considerarse como un *componente virtual*.

A continuación se presentan dos casos posibles, que son los sistemas en que sólo existen especies mononucleares de M y los sistemas en donde sí pueden existir sus especies polinucleares.

7.1.1. Sistemas que sólo presentan especies mononucleares de M.

7.1.1.1. Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$.

En este caso, es posible definir una especie generalizada de orden $(\tau+1)$ por cada estado de oxidación de M, de manera que:

$$\left[M^{(\tau+1)}(J) \right] = [M(J)] \alpha_{M(J)} [H, Y', \dots, L^\tau] \quad [7.1]$$

donde $J \in \{Z-, \dots, 0, \dots, N+\}$ representa el estado de oxidación en que se encuentran los átomos del elemento o sustancia básica M (apéndice 5) y $\alpha_{M(J)} [H, Y', \dots, L^\tau]$ representa el coeficiente de complejación $(\tau+1)$ -condicional de M en el estado de oxidación J (capítulo 4).

7.1.1.2. Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$.

Las especies generalizadas definidas en el conjunto de ecuaciones 7.1 permiten generalizar también el concepto de equilibrios redox y la ley de Nernst, de manera que:

$$M^{(\tau+1)}(K) + (J - K)e^- = M^{(\tau+1)}(J) \text{ con } E = E_{M^{(\tau+1)}(K)/M^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{(J - K)F} \log \frac{[M^{(\tau+1)}(K)]}{[M^{(\tau+1)}(J)]} \quad [7.2]$$

$E_{M^{(\tau+1)}(K)/M^{(\tau+1)}(J)}^{\circ}$ pueden llamarse (con toda formalidad) potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales de los equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$ mostrados en el conjunto de ecuaciones 7.1.

Es fácil demostrar que estos potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales siguen la relación funcional mostrada en el conjunto de ecuaciones 7.3.

$$E_{M^{(\tau+1)}(K)/M^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} = E_{M(K)/M(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{(J - K)F} \log \frac{\alpha_{M(J)} [X, Y', \dots, L^\tau]}{\alpha_{M(K)} [X, Y', \dots, L^\tau]} \quad [7.3]$$

Como puede observarse en el conjunto de ecuaciones 7.3, los potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales sólo dependen de T, P, I y de las ($\tau + 1$) condiciones de amortiguamiento impuestas sobre el sistema, por lo que si efectivamente estas condiciones están impuestas en él, los potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales son verdaderamente constantes y pueden utilizarse como potenciales estándar.

También es fácil demostrar que se pueden generalizar las ecuaciones del apéndice 5 con estos potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales, en particular, las ecuaciones que los relacionan con los valores logarítmicos de las constantes de equilibrio ($\tau + 1$)-condicionales a través del Convenio Europeo para los potenciales de electrodo.

7.1.1.3. Representaciones gráficas.

Gracias a las leyes de Nernst generalizadas (mostradas en el conjunto de ecuaciones 7.2) y a sus potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales (presentados en el conjunto de ecuaciones 7.3), es posible construir DTP para los diferentes estados de oxidación del sistema bajo estudio en los espacios (de ($\tau + 2$) dimensiones) $E/pL^{\tau}/\dots/pY'/pH$.

Las fronteras de predominio de estos DTP (que representan hipersuperficies de ($\tau + 1$) dimensiones en el espacio descrito en el párrafo anterior) son los potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos redox; en tanto puedan predominar todos los anfolitos generalizados redox del sistema.

De acuerdo al método de Charlot (apéndices 1, 2 y 5), en estos DTP están representados implícitamente los valores logarítmicos de las constantes de dismutación ($\tau + 1$)-condicionales de dichos anfolitos generalizados redox, por lo que estos anfolitos no pueden predominar en las zonas del DTP en que el orden esperado estadísticamente para los potenciales estándar ($\tau + 1$)-condicionales de los equilibrios generalizados redox sucesivos se invierte. En esas zonas será necesario quitar las trayectorias de los equilibrios generalizados sucesivos (en que intervienen los anfolitos redox que no pueden predominar) por las de equilibrios generalizados no sucesivos que relacionan los productos de dismutación de los mismos. El análisis de estabilidad intrínseca de los anfolitos redox debe hacerse entonces aplicando el convenio explicado en el apéndice 2 de este trabajo de tesis.

7.1.2. Sistemas que presentan especies polinucleares de M.

7.1.2.1. Definición de especies generalizadas de orden $(\tau+1)$.

En estos sistemas, es posible considerar las especies generalizadas de orden $(\tau+1)$:

$$\left[M_j^{(\tau+1)}(J) \right] = \left[M_j(J) \right] \alpha_{M_j(J)}[H, Y', \dots, L^\tau] \quad [7.4]$$

donde $J \in \{Z-, \dots, 0, \dots, N+\}$ representa el estado de oxidación en que se encuentran los átomos del elemento o sustancia básica M_j (apéndice 5), $j \in \{1, 2, \dots, m(J)\}$ indica su grado de polinucleación, y $\alpha_{M_j(J)}[H, Y', \dots, L^\tau]$ representa el coeficiente de complejación τ -condicional de la misma (capítulo 4).

7.1.2.2. Equilibrios generalizados redox de orden $(\tau+1)$.

Las especies generalizadas definidas en el conjunto de ecuaciones 7.4 permiten generalizar también el concepto de equilibrios redox y la ley de Nernst, de manera totalmente análoga al caso de especies monocucleares presentado en la sección anterior, de manera que:

$$jM_i^{(\tau+1)}(K) + ij(J-K)e^- = iM_j^{(\tau+1)}(J) \text{ con } E = E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^0 + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{\left[M_i^{(\tau+1)}(K) \right]^j}{\left[M_j^{(\tau+1)}(J) \right]^i} \quad [7.5]$$

con potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales tales que:

$$E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^0 = E_{M_i(K)/M_j(J)}^0 + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{\left\langle \alpha_{M_j(J)}[X, Y', \dots, L^\tau] \right\rangle^i}{\left\langle \alpha_{M_i(K)}[X, Y', \dots, L^\tau] \right\rangle^j} \quad [7.6]$$

En este caso el DZP de las especies generalizadas polinucleares para cada estado de oxidación se representa en el espacio de $(\tau+2)$ dimensiones $\Psi/pL^\tau/\dots/pY'/pH$; donde Ψ puede tomarse como un eje de $pM^{(\tau+1)}(J)$, $-\log C_{M^{(\tau+1)}(J)}$ o $-\log C_{M(J)\text{total}}$ (capítulo 4).

Como puede observarse en el conjunto de ecuaciones 7.6, los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales del sistema sólo dependen de las $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento; en tanto que, de acuerdo al conjunto de ecuaciones 7.5, el poder

oxidante o reductor establecido en la ley de Nernst depende de los grados de polinucleación del oxidante y del reductor generalizados de cada par conjugado (que, por supuesto, puede ser diferente).

7.1.2.3. Definición aproximada de las especies generalizadas totalizadas por cada estado de oxidación, de los equilibrios generalizados totalizados redox y representaciones gráficas para estos sistemas.

Cada uno de los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales, presentados en el conjunto de ecuaciones 7.6, son funciones continuas de las variables $pL^\tau/\dots/pY'/pH$.

Sin embargo, ya que para cada estado de oxidación el DZP de sus especies generalizadas se representa en el espacio de $(\tau+2)$ dimensiones $\Psi/pL^\tau/\dots/pY'/pH$; si se pensara utilizar las funciones de los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales como fronteras de predominio en el espacio $E/pL^\tau/\dots/pY'/pH$ para construir un DTP, las trayectorias obtenidas presentarían discontinuidades, aun en la fronteras de predominio entre especies generalizadas con igual estado de oxidación pero diferente grado de polinucleación.

Lo anterior se debe a que los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales no tienen información acerca de los cambios en el grado de polinucleación.

Esto es, la representación natural para el predominio de estos sistemas debe darse en alguno de los espacios de $(\tau+3)$ dimensiones $E/\Psi/pL^\tau/\dots/pY'/pH$.

De las tres posibilidades que pueden desprenderse del tratamiento presentado en el capítulo 4 para la variable Ψ , en este trabajo de tesis sólo se discutirá el caso para el cual $\Psi = -\log C_{M^{(\tau+1)}(J)}$. Los otros dos casos se presentarán en estudios posteriores.

La decisión de presentar este estudio se debe a que la gran mayoría de los algoritmos citados al inicio de este capítulo permiten construir solamente este tipo de representaciones.

También por ello el algoritmo que se presentará a través de ejemplos en la sección 7.4 de este capítulo involucra la construcción de DZP, DFC y DEP en forma aproximada; es decir, definiendo las especies generalizadas a través de especies predominantes (ver apéndice 2).

Especies generalizadas totalizadas

De acuerdo al capítulo 4 y gracias al conjunto de ecuaciones 7.4 es posible definir las especies generalizadas totalizadas de orden $(\tau+1)$, de manera que:

$$\dagger M^{(\tau+1)}(J) \approx M_j^{(\tau+1)}(J) \text{ predominante}$$

La selección de estas especies predominantes se hace a partir del DZP, de las especies de M en el estado de oxidación J, a partir del espacio $-\log C^{(\tau+1)}(J)/pL^\tau/\dots/pY'/pH$.

Equilibrios generalizados totalizados redox

De esta forma, también es posible definir los equilibrios generalizados totalizados de orden $(\tau+1)$:

$$\dagger M^{(\tau+1)}(K) + \mu_{(J-K)} e^- = \dagger M^{(\tau+1)}(J) \quad [7.7]$$

en donde $\mu_{(J-K)}$ es el número de electrones intercambiados en el equilibrio representativo correspondiente, que depende de la estequiometría en M del oxidante y del reductor predominantes involucrados para los estados de oxidación K y J.

La generalización sugerida para la ley de Nernst, en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, se presenta en la ecuación 7.8:

$$E \equiv \left\{ \begin{array}{l} E_{\dagger M^{(\tau+1)}(K)/\dagger M^{(\tau+1)}(J)} \equiv E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[C^{(\tau+1)}]^j}{[C^{(\tau+1)}]^i} \\ \text{cuando } [\dagger M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] = [\dagger M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = C^{(\tau+1)} \\ \\ E_{\dagger M^{(\tau+1)}(K)/\dagger M^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[M_i^{(\tau+1)}(K)]^j}{[M_j^{(\tau+1)}(J)]^i} \\ \text{cuando } [\dagger M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] \neq [M_j^{(\tau+1)}(J)] = [\dagger M^{(\tau+1)}(J)] \end{array} \right. \quad [7.8]$$

y cuando $M_i^{(\tau+1)}(K)$ y $M_j^{(\tau+1)}(J)$ son las especies predominantes en el sistema.

Los $E_{\dagger M^{(\tau+1)}(K)/\dagger M^{(\tau+1)}(J)}$ son llamados *potenciales ($\tau+1$)-condicionales* de los equilibrios generalizados totalizados redox, presentados en las ecuaciones 7.7, porque están definidos fuera de las condiciones estándar.

Para construir los DTP, es una práctica común tomar $C^{(\tau+1)}$ como igual a la $C_{M(J)total}$ para cualquiera de los estados de oxidación de M en el sistema. Sin embargo, y de acuerdo al capítulo 4 de este trabajo, la identificación de $C^{(\tau+1)}$ con $C_{M(J)total}$ sólo es estrictamente válida cuando en el sistema predominan especies mononucleares para cualquiera de los estados de oxidación de M. Ésta es una precisión que casi nunca se hace.

Es así que prácticamente en cualquier caso se considera que el DTP está realmente construido para dicha $C_{M(J)total}$, cuando en realidad está construido para una $C^{(\tau+1)}$; esto es, para una concentración que representa la concentración de la especie predominante (en su zona de predominio respectiva) y es discontinua con $C_{M(J)total}$ en las fronteras de predominio. (Esto se ha demostrado también en el capítulo 4.)

Representaciones gráficas

Por lo discutido anteriormente y de acuerdo a las definiciones dadas por los conjuntos de ecuaciones 7.7 y 7.8, el DTP se construye en el espacio de $(\tau+3)$ dimensiones:

$$E/-\log C^{(\tau+1)}/pL^\tau/.../pY'/pH$$

en donde las trayectorias de predominio entre los diferentes estados de oxidación son los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales de los pares que relacionan a las especies de M en sus diferentes estados de oxidación. Así, el DTP obtenido resulta totalmente continuo y conexo.

7.2. Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo $M-e^-L-...-Y-HZ-H$, en el solvente anfiprótico HZ bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^\tau/.../Y'/H$, y con la posible aparición de fases condensadas.

En la sección anterior se ha descrito cómo es posible obtener DTP para sistemas en donde sólo se encuentra la solución en el sistema. Sin embargo, como se discutió en el capítulo

5 de este trabajo de tesis, las soluciones pueden llegar a saturarse en diferentes fases condensadas (según las condiciones de amortiguamiento impuestas sobre ella).

El poder oxidante o reductor de M en cierto estado de oxidación no sólo se ve afectado por los ligantes que lo coordinan o por su grado de polinucleación, sino también por la formación de fases condensadas. Entonces es necesario representar estas condiciones de saturación en un DTP.

Aunque fue solamente hasta el capítulo 6 de este trabajo de tesis que se definen las especies generalizadas globalizadas; esta definición no es sólo posible, sino necesaria, para la construcción de los DTP en sistemas que presentan equilibrio con fases condensadas.

7.2.1. Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$.

7.2.1.1. Definición trivial de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$.

Para los ejemplos tratados en el capítulo 5, cada uno de los DEP, en sus representaciones de $p^{\dagger}M^{(\tau+1)}$ o de $-\log C_{M\text{total}}$, define a una especie generalizada global de orden τ . (En forma aproximada para el primer caso y formalmente en el segundo.)

La definición aproximada de *especies generalizadas globalizadas* de orden $(\tau+1)$ es entonces:

$$*M^{(\tau+1)} \equiv \begin{cases} \dagger M^{(\tau+1)} & \text{si } s_{M(c)^\tau} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle > C^\tau \\ \dagger M_{(c)}^{(\tau+1)} & \text{si } s_{M(c)^\tau} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \leq C^\tau \end{cases} \quad [7.9]$$

siendo $\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)}$ la fase condensada más estable

y $\dagger M^{(\tau+1)}$ la especie predominante

Como se puede apreciar claramente en la ecuación 7.9, el estado de equilibrio del sistema está determinado, si en él se presenta sólo un estado de oxidación para M. Esto se debe a que el DEP determina cuál es la especie predominante o la fase condensada más insoluble que se encuentra en el sistema.

Hay que notar que así como el superíndice $(\tau+1)$ recuerda que se están considerando implícitamente los componentes amortiguados, en tanto que el superíndice (\dagger)

recuerda que se están considerando implícitamente los diferentes grados de polinucleación para M; el superíndice *asterisco o estrella* (*) recuerda que, además de lo anterior, se están considerando todas las fases posibles en las que se encuentra M en el sistema.

7.2.1.2. Definición de especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$ cuando M presenta diferentes estados de oxidación.

Cuando la especie M presenta varios estados de oxidación en el sistema, es posible definir especies generalizadas globalizadas de orden $(\tau+1)$ para cada uno de ellos, de manera que:

$$*M^{(\tau+1)}(J) \equiv \begin{cases} \dagger M^{(\tau+1)}(J) & \text{si } s_{M(c)^\tau}(J) \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle > C^\tau \\ \dagger M_{(c)}^{(\tau+1)}(J) & \text{si } s_{M(c)^\tau}(J) \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \leq C^\tau \end{cases} \quad [7.10]$$

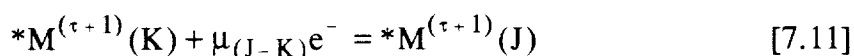
siendo $\dagger M_{(c)}^{(\tau+1)}(J)$ la fase condensada más estable para el estado de oxidación J

y $\dagger M^{(\tau+1)}(J)$ la especie predominante para el estado de oxidación J

La especie predominante o la fase condensada más insoluble que satura la solución se selecciona del DEP para cada estado de oxidación.

7.2.2. Definición de equilibrios generalizados globalizados redox de orden $(\tau+1)$ y de sus potenciales $(\tau+1)$ -condicionales.

Por la definición dada en los conjuntos de ecuaciones 7.7 y 7.10, es posible definir equilibrios generalizados globalizados redox de orden $(\tau+1)$, tales que:



en donde nuevamente $\mu_{(J-K)}$ es el número de electrones intercambiados en el equilibrio representativo correspondiente, que depende de la estequiometría en M del oxidante y del reductor predominantes (para soluciones no saturadas) o más insolubles (para soluciones saturadas en alguno o ambos de los estados de oxidación) involucrados para los estados de oxidación K y J.

Es importante señalar que el conjunto de equilibrios generalizados globalizados redox 7.11 contiene el conjunto de equilibrios generalizados totalizados 7.7, pero los intercambia por otros equilibrios (con la fase o las fases más insolubles en el sistema para

los estados de oxidación K y J) en los casos en los que el oxidante, el reductor o ambos saturan a la solución.

Esto se presenta en la generalización de la ley de Nernst, para los equilibrios generalizados globalizados redox, mostrada en el conjunto de ecuaciones 7.12 a 7.15.

La ecuación 7.12 es válida para soluciones no saturadas. La ecuación 7.13 debe utilizarse cuando alguna de las fases condensadas de M, en el estado de oxidación K, satura la solución. La ecuación 7.14 representa las propiedades redox del equilibrio generalizado globalizado redox cuando alguna de las fases condensadas de M, en el estado de oxidación J, satura la solución. Por último, la ecuación 7.15 es válida cuando fases condensadas de M, tanto en el estado de oxidación K como en el estado de oxidación J, saturan la solución.

Los $E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)}$ son también llamados *potenciales ($\tau+1$)-condicionales*, pero están asociados a los equilibrios generalizados globalizados redox. (Ecuaciones 7.11.)

$$E = \begin{cases} E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} = E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[C^{(\tau+1)}]^j}{[C^{(\tau+1)}]^i} \\ \text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [^{\dagger}M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] = [*M^{(\tau+1)}(J)] = [^{\dagger}M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = C^{(\tau+1)} \\ E_{*M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[M_i^{(\tau+1)}(K)]^j}{[M_j^{(\tau+1)}(J)]^i} \\ \text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [^{\dagger}M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] \neq [*M^{(\tau+1)}(J)] = [^{\dagger}M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] \end{cases} \quad [7.12]$$

$$\begin{aligned}
 E \equiv & \left\{ \begin{aligned}
 E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} &\equiv E_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{1}{[C^{(\tau+1)}]^i} \\
 &\text{cuando } *M^{(\tau+1)}(K) = M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K); [*M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = C^{(\tau+1)} \\
 E_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} &+ \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{1}{[M_j^{(\tau+1)}(J)]^i} \\
 &\text{cuando } *M^{(\tau+1)}(K) = M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K); [*M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] \neq C^{(\tau+1)}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

[7.13]

$$\begin{aligned}
 E \equiv & \left\{ \begin{aligned}
 E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} &\equiv E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log [C^{(\tau+1)}]^j \\
 &\text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] = C^{(\tau+1)}; *M^{(\tau+1)}(J) = M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J) \\
 E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} &+ \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log [M_i^{(\tau+1)}(K)]^j \\
 &\text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] \neq C^{(\tau+1)}; *M^{(\tau+1)}(J) = M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

[7.14]

$$\begin{aligned}
 E = E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} &\equiv E_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)/M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)}^{\circ} \\
 \text{cuando } *M^{(\tau+1)}(K) = M_i^{(\tau+1)}(K); [M_i^{(\tau+1)}(K)] &\approx s_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^{\tau} \rangle; \\
 *M^{(\tau+1)}(J) = M_j^{(\tau+1)}(J); [M_j^{(\tau+1)}(J)] &\approx s_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^{\tau} \rangle
 \end{aligned}$$

[7.15]

También es posible considerar solamente al conjunto de equilibrios generalizados totalizados redox (ecuaciones 7.7); pero será necesario considerar las solubilidades de las fases condensadas más insolubles, para cada estado de oxidación en las leyes de Nernst correspondientes, en las condiciones tales que éstas aparezcan.

Esto se pone en evidencia en la generalización de la ley de Nernst mostrada en el conjunto de ecuaciones 7.16 a 7.18 (porque el conjunto de ecuaciones 7.12 siempre es el mismo cuando las soluciones no están saturadas). Es claro que estos conjuntos de

ecuaciones son equivalentes a los conjuntos de ecuaciones 7.13 a 7.15, lo que puede demostrarse por medio de la ley de Hess.

Esto es, los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales de los conjuntos de ecuaciones 7.13 a 7.15 no son independientes de los mostrados en los conjuntos de ecuaciones 7.16 a 7.18, porque los relacionan los equilibrios totalizados de solubilidad intrínseca para cada estado de oxidación.

$$E \equiv \left\{ \begin{array}{l} E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} \equiv E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{\left\langle S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^j}{[C^{(\tau+1)}]^i} \\ \text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] \approx S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle ; [M_j^{(\tau+1)}(J)] = C^{(\tau+1)} \\ \\ E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{\left\langle S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^j}{[M_j^{(\tau+1)}(J)]^i} \\ \text{cuando } [*M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] \approx S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle ; [M_j^{(\tau+1)}(J)] \neq C^{(\tau+1)} \end{array} \right. \quad [7.16]$$

$$E = \left\{ \begin{array}{l} E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} \equiv E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[C^{(\tau+1)}]^j}{\left\langle S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^i} \\ \text{cuando } [M_i^{(\tau+1)}(K)] = C^{(\tau+1)} ; [*M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \\ \\ E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{[M_i^{(\tau+1)}(K)]^j}{\left\langle S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^i} \\ \text{cuando } [M_i^{(\tau+1)}(K)] \neq C^{(\tau+1)} ; [*M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \end{array} \right. \quad [7.17]$$

$$E = E_{*M^{(\tau+1)}(K)/*M^{(\tau+1)}(J)} \equiv E_{M_i^{(\tau+1)}(K)/M_j^{(\tau+1)}(J)}^o + \frac{2.303RT}{ji(J-K)F} \log \frac{\left\langle S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^j}{\left\langle S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle \right\rangle^i}$$

cuando $[*M^{(\tau+1)}(K)] = [M_i^{(\tau+1)}(K)] = S_{M_{y(c)}^{(\tau+1)}(K)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle$;

$$[*M^{(\tau+1)}(J)] = [M_j^{(\tau+1)}(J)] = S_{M_{x(c)}^{(\tau+1)}(J)} \langle H, Y', \dots, L^\tau \rangle$$

[7.18]

7.2.3. Representaciones gráficas.

Por lo discutido anteriormente y de acuerdo a las definiciones dadas por los conjuntos de ecuaciones 7.12 a 7.15 (o 7.12 y 7.16 a 7.18), el DTP se construye en el espacio de ($\tau + 3$) dimensiones:

$$E / -\log *C^{(\tau+1)} / pL^\tau / \dots / pY' / pH$$

en donde las fronteras de predominio entre los diferentes estados de oxidación (hipersuperficies de $(\tau+2)$ dimensiones en ese espacio) son los potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales de los equilibrios generalizados globalizados redox, que relacionan a las especies (solubles o insolubles) de M en sus diferentes estados de oxidación.

Así, el DTP obtenido resulta también totalmente continuo y conexo, pero considera los cambios en el poder oxidante o reductor de las especies por los efectos de la coordinación de M con los amortiguadores, por sus cambios en el grado de polinucleación, y por la formación de fases en equilibrio que coexisten con la solución; todo esto por cada estado de oxidación.

7.3. Equilibrios redox en sistemas de $(\tau+3)$ componentes, del tipo **M-e⁻-L-...-Y-HZ-H-Org**. **HZ es un solvente anfiprótico bajo $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento $L^\tau / \dots / Y' / H$ y Org es un solvente poco disociante. M se reparte entre ambos disolventes y, eventualmente, también L^τ .**

En la sección anterior se han definido especies y equilibrios generalizados globalizados para sistemas en donde existe la posibilidad de formación de fases condensadas de M (en diferentes estados de oxidación) en equilibrio con la solución.

Sin embargo, como se ha mostrado en el capítulo 6, la definición de especies generalizadas globalizadas también es posible en sistemas bifásicos, de manera que M (y, eventualmente, otros componentes) puede repartirse entre ellos.

En esencia, el método mostrado en la sección anterior es generalizable también para estos casos, utilizando para ello el conjunto de ecuaciones 7.12 y 7.16 a 7.18. Sin embargo, deben sustituirse en estas ecuaciones las concentraciones de equilibrio de las especies predominantes de la solución acuosa despejándolas, de los equilibrios generalizados de reparto simple (de orden $(\tau+1)$) y no de equilibrios generalizados totalizados de solubilidad intrínseca.

En los casos en donde sólo existe el reparto de diferentes estados de oxidación de $M^{(\tau+1)}$ y el reparto de L^τ (si sólo se presentan en formas mononucleares), pueden utilizarse las mismas ecuaciones deducidas en el capítulo 6 de este mismo trabajo. La representación de un DTP se da entonces en un espacio de $(\tau+3)$ dimensiones

$$E/p\gamma/p^*L^\tau/.../pY'/pH$$

(Si no existe reparto de L^τ , sino sólo de M en sus diferentes estados de oxidación, el espacio puede simplificarse a un espacio de $(\tau+2)$ dimensiones: $E/pL^\tau/.../pY'/pH$. Osseo-Asare (1979) ha mostrado que este último tipo de representaciones es posible.)

Sin embargo, en los casos en que se dan fenómenos de polinucleación y saturación de ambas fases, dicha representación para el DTP debe realizarse en un espacio de $(\tau+4)$ dimensiones:

$$E/p\gamma/p^*M^{(\tau+1)}/p^*L^\tau/.../pY'/pH$$

7.4. Ejemplos.

En los ejemplos que se muestran a continuación sólo se muestran casos en los que pueden aparecer especies polinucleares y fases condensadas en equilibrio con la solución.

7.4.1. Ejemplo 1: Sistema Am-e⁻-H₂SO₄-H₂O.

Después de revisar la información que se da en la literatura para este sistema, se encontraron y seleccionaron los datos mostrados en las tablas 7.1 y 7.2. Aunque el americio presenta los estados de oxidación 0, III, IV, V y VI; no se incluye en el presente estudio el estado de oxidación 0, porque se aplicó en este caso al posible

depósito de óxidos o hidróxidos de americio por vía electroquímica (Becerril-Vilchis, 1994).

Tabla 7.1. Constantes de equilibrio para estudiar el sistema Am-e⁻-H₂SO₄-H₂O. (Bard, 1985; Martell, 1975.)

Sistema	Equilibrio	logβ
Protón-sulfatos	$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$	1.90
Am(III)-hidróxidos	$Am^{3+} + OH^- = Am(OH)^{2+}$	7.90
	$Am^{3+} + 3OH^- = Am(OH)_3(s)$	23.00
Am(III)-sulfatos	$Am^{3+} + SO_4^{2-} = Am(SO_4)^+$	1.86
	$Am^{3+} + 2SO_4^{2-} = Am(SO_4)_2^-$	2.82
Am(IV)-hidróxidos	$Am^{4+} + 4OH^- = AmO_2(s) + 2H_2O$	63.00
Am(V)-hidróxidos	$AmO_2^+ + OH^- = AmO_2(OH)(s)$	9.00
Am(VI)-hidróxidos	$AmO_2^{2+} + 2OH^- = AmO_2(OH)_2(s)$	20.50

Por otra parte, sólo se encuentran datos reportados para complejos de sulfatos con americio(III), lo que de por sí simplifica el estudio.

Tabla 7.2. Potenciales estándar para estudiar el sistema Am-e⁻-H₂SO₄-H₂O. (Bard, 1985.)

Sistema	Equilibrio	E ⁰ (V)
Am(III)-Am(0)	$Am^{3+} + 3e^- = Am(s)$	-2.07
Am(IV)-Am(III)	$Am^{4+} + e^- = Am^{3+}$	2.62
Am(V)-Am(IV)	$4H^+ + AmO_2^+ + e^- = Am^{4+} + 2H_2O$	0.82
Am(VI)-Am(V)	$AmO_2^{2+} + e^- = AmO_2^+$	1.59

7.4.1.1. Definición de especies generalizadas *Am^{··}(J) para este sistema.

Como se desea construir finalmente DTP, es posible definir especies generalizadas globalizadas por cada estado de oxidación.

- Para el americio en estado de oxidación cero:

$$*Am^{''}(0) = \dagger Am_{(s)}^{''}(0) = Am_{(s)}^{''}(0) = Am_{(s)}^{''}(0) = Am_{(s)}$$

- Para el americio en estado de oxidación III:

$$*Am^{''}(III) = \begin{cases} \dagger Am^{''}(III) & \text{si } C_{Am^{''}} < s_{Am_{(s)}^{''}(III)} \\ \dagger Am_{(s)}^{''}(III) & \text{si } C_{Am^{''}} \geq s_{Am_{(s)}^{''}(III)} \end{cases}$$

Con respecto a la polinucleación:

$$\dagger Am^{''}(III) = Am^{''}(III)$$

$$\dagger Am_{(s)}^{''}(III) = Am_{(s)}^{''}(III)$$

Con respecto al SO_4^- :

$$Am^{''}(III) = Am^{''}(III) + AmSO_4^{''}(III) + Am(SO_4)_2^{''}(III)$$

$$Am_{(s)}^{''}(III) = Am_{(s)}^{''}(III)$$

Con respecto al H^+ o al OH^- :

$$SO_4^- = SO_4^{2-} + HSO_4^-$$

$$Am^{''}(III) = Am^{3+} + Am(OH)^{2+}$$

$$AmSO_4^{''}(III) = AmSO_4^+$$

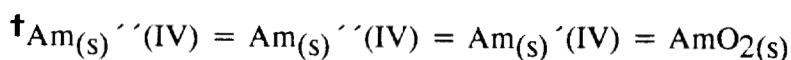
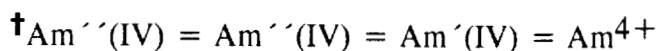
$$Am(SO_4)_2^{''}(III) = Am(SO_4)^-$$

$$Am_{(s)}^{''}(III) = Am(OH)_3(s)$$

- Para el americio en estado de oxidación IV:

$$*Am^{''}(IV) = \begin{cases} \dagger Am^{''}(IV) & \text{si } C_{Am^{''}} < s_{Am_{(s)}^{''}(IV)} \\ \dagger Am_{(s)}^{''}(IV) & \text{si } C_{Am^{''}} \geq s_{Am_{(s)}^{''}(IV)} \end{cases}$$

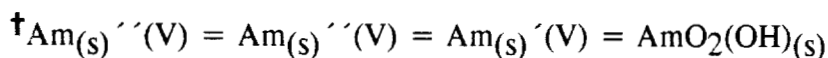
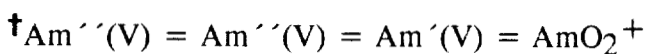
Con respecto a la polinucleación, al SO_4^- y al OH^- :



- Para el americio en estado de oxidación V:

$$* \text{Am}''(\text{V}) = \begin{cases} \dagger \text{Am}''(\text{V}) & \text{si } C_{\text{Am}''} < s_{\text{Am}_{(\text{s})}''(\text{V})} \\ \dagger \text{Am}_{(\text{s})}''(\text{V}) & \text{si } C_{\text{Am}''} \geq s_{\text{Am}_{(\text{s})}''(\text{V})} \end{cases}$$

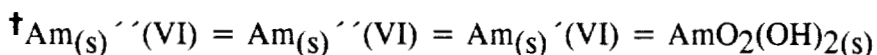
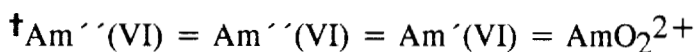
Con respecto a la polinucleación, al SO_4^- y al OH^- :



- Para el americio en estado de oxidación VI:

$$* \text{Am}''(\text{VI}) = \begin{cases} \dagger \text{Am}''(\text{VI}) & \text{si } C_{\text{Am}''} < s_{\text{Am}_{(\text{s})}''(\text{VI})} \\ \dagger \text{Am}_{(\text{s})}''(\text{VI}) & \text{si } C_{\text{Am}''} \geq s_{\text{Am}_{(\text{s})}''(\text{VI})} \end{cases}$$

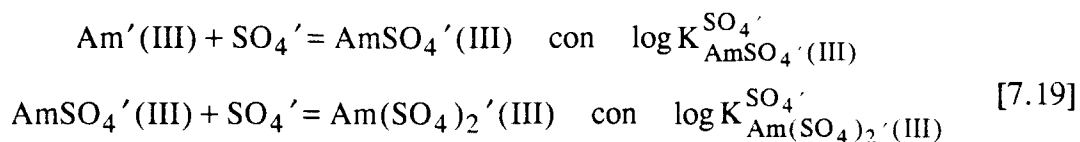
Con respecto a la polinucleación, al SO_4^- y al OH^- :



7.4.1.2. Representaciones gráficas para $*\text{Am}''(\text{III})$.

DZP de las especies de $\text{Am}''(\text{III})$ en el espacio pSO_4^-/pH

En la tabla 7.3 se presentan los equilibrios representativos de los equilibrios generalizados sucesivos de formación a primer orden:



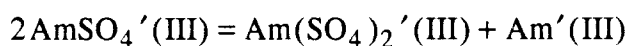
También se presentan en dicha tabla las funciones logarítmicas aproximadas de sus constantes condicionales con el pH.

Tabla 7.3. Equilibrios representativos sucesivos de formación para los equilibrios generalizados mostrados en el conjunto de ecuaciones 7.19. Datos tomados de la tabla 7.1.

Equilibrios Generalizados	Equilibrios Representativos	Intervalos	$\log K_{\text{Am}(\text{SO}_4)_i'(\text{III})}^{\text{SO}_4'}$
$\text{Am}'(\text{III}) + \text{SO}_4' = \text{AmSO}_4'(\text{III})$	$\text{Am}^{3+} + \text{HSO}_4^- = \text{AmSO}_4^+ + \text{H}^+$	$\text{pH} \leq 1.90$	$-0.04 + \text{pH}$
	$\text{Am}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AmSO}_4^+$	$1.90 \leq \text{pH} \leq 6.10$	1.86
	$\text{H}^+ + \text{Am}(\text{OH})^{2+} + \text{SO}_4^- = \text{AmSO}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$6.10 \leq \text{pH}$	$7.96 - \text{pH}$
$\text{AmSO}_4'(\text{III}) + \text{SO}_4' = \text{Am}(\text{SO}_4)_2'(\text{III})$	$\text{AmSO}_4^+ + \text{HSO}_4^- = \text{Am}(\text{SO}_4)_2^- + \text{H}^+$	$\text{pH} \leq 1.90$	$-0.94 + \text{pH}$
	$\text{AmSO}_4^+ + \text{SO}_4^- = \text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	$1.90 \leq \text{pH}$	0.96

En la figura 7.1 se presenta el DZP de la especie generalizada $\text{Am}''(\text{III})$ en el plano $\text{pSO}_4' / \text{pH}$.

Es interesante observar que el anfolito AmSO_4^+ deja de predominar en el sistema para $\text{pH} = 8.8$, lo que se debe a que el equilibrio generalizado de dismutación:



tiene una constante condicional mayor o igual que 1.0 cuando $\text{pH} \geq 7.0$.

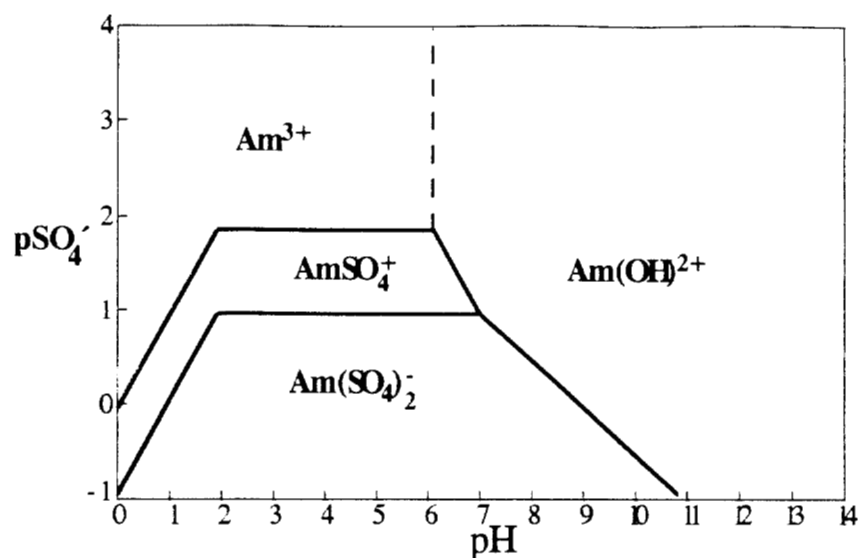
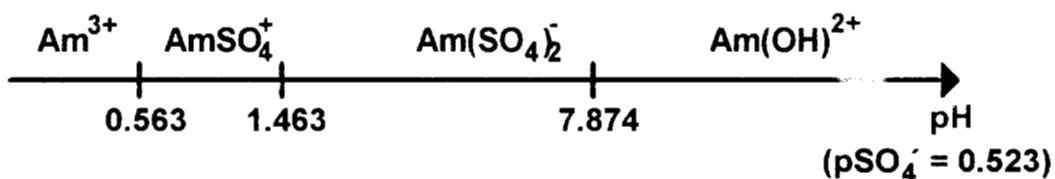


Figura 7.1. DZP de la especie Am^{III} en el sistema Am-e-H₂SO₄-H₂O. El método seguido para construirlo es el que se ha explicado en el apéndice 2, a partir de los datos de la tabla 7.3.

Si se desea depositar algún óxido de americio en medio acuoso de sulfatos 0.3 M (pSO₄' ≅ 0.523) a partir de concentraciones mucho más bajas de americio, es conveniente realizar un corte del DZP de la figura 7.1 para ese valor. El corte unidimensional que se obtiene entonces es:



DEP de la especie [†]Am^{III} en el espacio pAm^{III}/pH a pSO₄' = 0.523

Los equilibrios representativos del equilibrio generalizado de solubilidad a segundo orden



se muestran en la tabla 7.4.

En la cuarta columna de la tabla 7.4 se presenta la función logarítmica inversa de la constante bicondicional del equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca a segundo orden en función del pH, para pSO₄' = 0.523. Así, esas funciones lineales corresponden con el logaritmo inverso de las contribuciones a la solubilidad de cada una

de las especies predominantes del $\text{Am}^{(III)}$ en su zona de predominio respectiva; esto es, $s_{\text{Am}(s)^{(III)}} \equiv C_{\text{sat}}^{(III)}$.

Tabla 7.4. Equilibrios representativos para el equilibrio generalizado a segundo orden mostrado en la ecuación 7.20. Datos tomados de la tabla 7.1.

Equilibrio Generalizado de Solubilidad Intrínseca	Equilibrios Representativos	Intervalos de pH a $p\text{SO}_4 = 0.523$	$pK_{\text{Am}(s)^{(III)} / \text{Am}^{(III)}}$
$\text{Am}(s)^{(III)} = \text{Am}^{(III)}$	$\text{Am}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+ = \text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} \leq 0.563$	$-19.000 + 3\text{pH}$
	$\text{Am}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- = \text{AmSO}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$0.563 \leq \text{pH} \leq 1.463$	$-18.437 + 2\text{pH}$
	$\text{Am}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^- = \text{Am}(\text{SO}_4)_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.463 \leq \text{pH} \leq 1.900$	$-16.934 + \text{pH}$
	$\text{Am}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Am}(\text{SO}_4)_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$1.900 \leq \text{pH} \leq 7.874$	$-20.774 + 3\text{pH}$
	$\text{Am}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Am}(\text{OH})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$7.874 \leq \text{pH}$	$-12.900 + 2\text{pH}$

En la figura 7.2 se presenta el DEP de las especies de $\text{Am}^{(III)}$ en el espacio $p\text{Am}^{(III)}/\text{pH}$ a $p\text{SO}_4 = 0.523$.

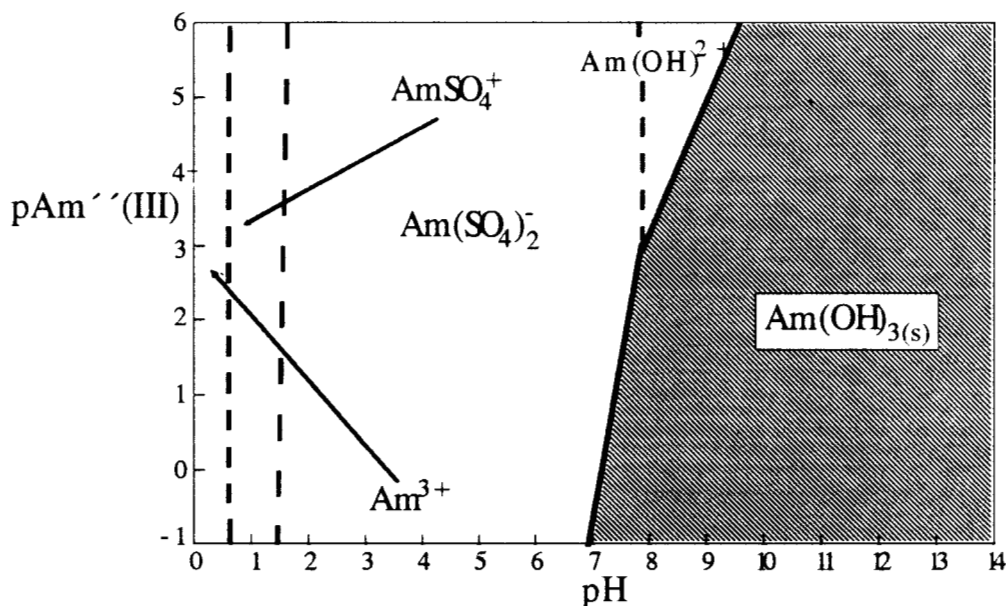


Figura 7.2. DEP de la especie generalizada globalizada a segundo orden $\text{Am}^{(III)}$ en el sistema $\text{Am}-e^--\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. El método seguido para construirlo es similar al que se ha explicado en el apéndice 2, a partir de los datos de la tabla 7.4.

7.4.1.3. DEP para $\text{Am}^{(IV)}$, $\text{Am}^{(V)}$ y $\text{Am}^{(VI)}$.

Para los estados de oxidación IV, V y VI del americio, sólo hay una especie insoluble y otra soluble reportadas para todo el sistema.

Así, en la tabla 7.5 se presentan los equilibrios representativos de solubilidad para los equilibrios generalizados de solubilidad intrínseca de las correspondientes fases condensadas de estos estados de oxidación.

Por otra parte, en las figuras 7.3, 7.4 y 7.5 se presentan los DEP correspondientes a las especies generalizadas globalizadas $*Am^{IV}$, $*Am^{V}$ y $*Am^{VI}$.

Tabla 7.5. Equilibrios representativos para los equilibrios generalizados de solubilidad intrínseca de los estados de oxidación IV, V y VI del americio.
Datos tomados de la tabla 7.1.

Equilibrio Generalizado de Solubilidad Intrínseca	Equilibrios Representativos de Solubilidad Intrínseca	$pK_{Am^{(J)}}^{Am^{(s)(J)}}$
$Am_{(s)}^{IV} = Am^{IV}$	$AmO_{2(s)} + 4H^+ = Am^{4+} + 2H_2O$	$7.00 + 4pH$
$Am_{(s)}^{V} = Am^{V}$	$AmO_2(OH)_{(s)} + H^+ = AmO_2^- + H_2O$	$-5.00 + pH$
$Am_{(s)}^{VI} = Am^{VI}$	$AmO_2(OH)_2_{(s)} + 2H^+ = AmO_2^{2-} + 2H_2O$	$-7.50 + 2pH$

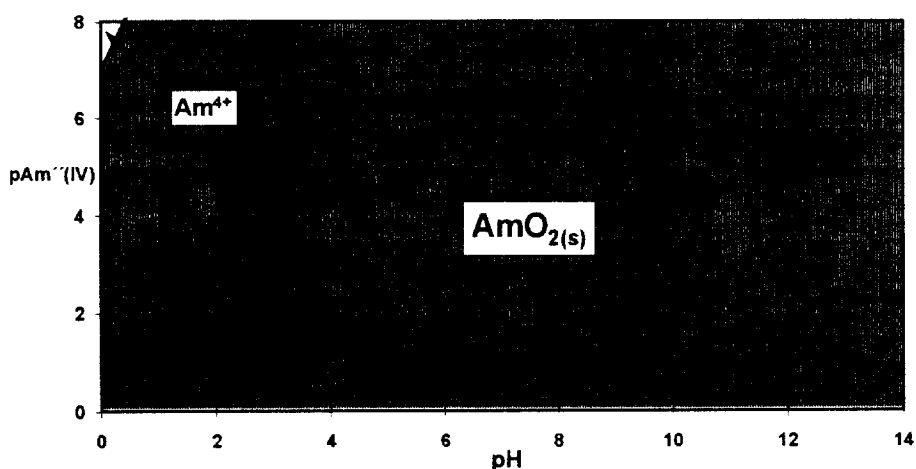


Figura 7.3. DEP de la especie generalizada globalizada a segundo orden $*Am^{IV}$ en el sistema $Am-e^- - H_2SO_4 - H_2O$. El método seguido para construirlo es similar al que se ha explicado en el apéndice 2, a partir de los datos de la tabla 7.5.

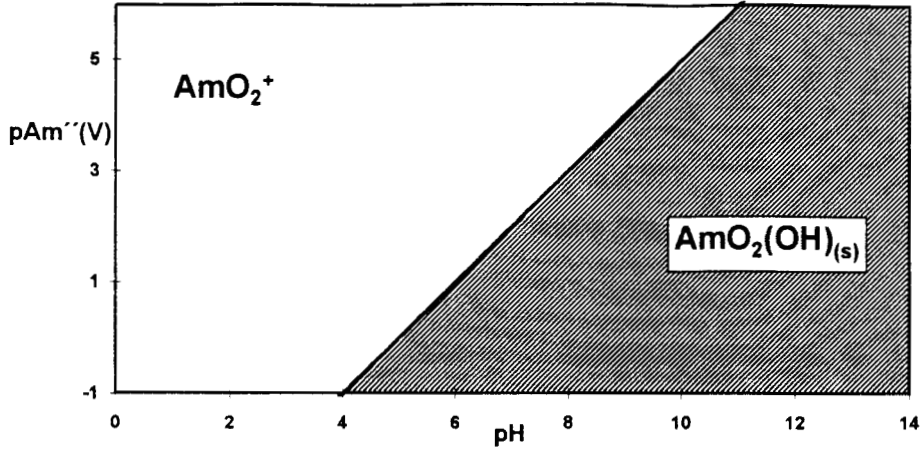


Figura 7.4. DEP de la especie generalizada globalizada a segundo orden $Am^{(V)}$ en el sistema $Am-e^- - H_2SO_4 - H_2O$. El método seguido para construirlo es similar al que se ha explicado en el apéndice 2, a partir de los datos de la tabla 7.5.

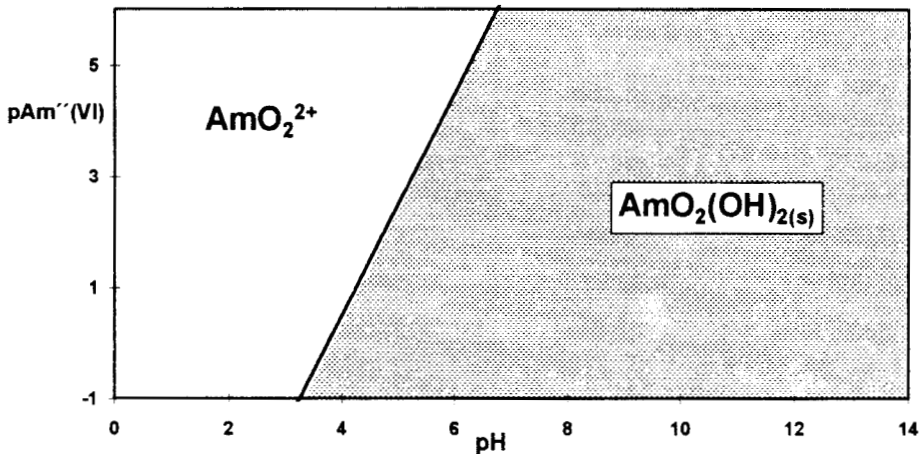
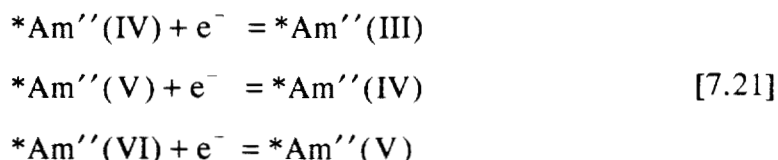


Figura 7.5. DEP de la especie generalizada globalizada a segundo orden $Am^{(VI)}$ en el sistema $Am-e^- - H_2SO_4 - H_2O$. El método seguido para construirlo es similar al que se ha explicado en el apéndice 2, a partir de los datos de la tabla 7.5.

7.4.1.4. DTP para $Am^{(V)}$ en el sistema a $-\log C_{Am^{(V)}} = 6.0$ y $pSO_4 = 0.523$.

El poder oxidante o reductor de los diferentes estados de oxidación del americio está determinado por las especies predominantes o por las fases condensadas que pueden coexistir con la solución. Esto cambia según la doble condición de amortiguamiento impuesta sobre el sistema (en pH y pSO_4) y el nivel de concentración de americio en el mismo.

Con el estudio anterior, es posible definir los equilibrios generalizados globalizados redox sucesivos:



que tienen toda la información necesaria para analizar cómo afectan los factores descritos en el párrafo anterior, en cuanto al poder oxidante o reductor de las especies que constituyen los diferentes estados de oxidación del americio.

Así, es necesario construir las funciones de potencial bicondicional asociadas a los equilibrios generalizados globalizados redox mostrados en el conjunto de ecuaciones 7.21.

En la tabla 7.6 se presentan las funciones aproximadas para los potenciales bicondicionales de estos equilibrios generalizados globalizados.

Tabla 7.6. Equilibrios representativos sucesivos redox para los equilibrios generalizados globalizados mostrados en el conjunto de ecuaciones 7.21. Datos tomados de las tablas 7.1 y 7.2.

Equilibrios Generalizados Globalizados Redox	Equilibrios Representativos	Intervalos de pH a $pSO_4' = 0.523$ y $-\log C_{*Am''} = 6.0$	$E_{*Am''(I)/*Am''(J)}^{V/EEH}$
$*Am''(IV) + e^- = *Am''(III)$	$Am^{4+} + e^- = Am^{3+}$	pHs < -0.250	2.62000
	$4H^+ + AmO_{2(s)} + e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	-0.250 ≤ pH ≤ 0.563	2.56000-0.24pH
	$3H^+ + AmO_{2(s)} + HSO_4^- + e^- = AmSO_4^+ + 2H_2O$	0.563 ≤ pH ≤ 1.463	2.52622-0.18pH
	$2H^+ + AmO_{2(s)} + 2HSO_4^- + e^- = Am(SO_4)_2^- + 2H_2O$	1.463 ≤ pH ≤ 1.900	2.43844-0.12pH
	$4H^+ + AmO_{2(s)} + 2SO_4^{2-} + e^- = Am(SO_4)_2^- + 2H_2O$	1.900 ≤ pH ≤ 7.874	2.66644-0.24pH
	$3H^+ + AmO_{2(s)} + e^- = Am(OH)^{2+} + H_2O$	7.874 ≤ pH ≤ 9.450	2.19400-0.18pH
	$H^+ + H_2O + AmO_{2(s)} + e^- = Am(OH)_{3(s)}$	9.450 ≤ pH	1.06000-0.06pH
$*Am''(V) + e^- = *Am''(IV)$	$4H^+ + AmO_2^+ + e^- = Am^{4+} + 2H_2O$	pH ≤ -0.25	0.82 - 0.24pH
	$AmO_2^+ + e^- = AmO_{2(s)}$	-0.25 ≤ pH ≤ 11.00	0.88
	$H^+ + AmO_2(OH)_{(s)} + e^- = AmO_{2(s)} + 2H_2O$	11.00 ≤ pH	1.54 - 0.06pH
$*Am''(VI) + e^- = *Am''(V)$	$AmO_2^{2+} + e^- = AmO_2^+$	pH ≤ 6.75	1.59
	$2H^+ + AmO_2(OH)_{2(s)} + e^- = AmO_2^+ + 2H_2O$	6.75 ≤ pH ≤ 11.00	2.40 - 0.12pH
	$H^+ + AmO_2(OH)_{2(s)} + e^- = AmO_2(OH)_{(s)} + H_2O$	11.00 ≤ pH	1.74 - 0.06pH

En la figura 7.6 se muestra el DTP de este sistema para $pSO_4' = 0.523$ y dos diferentes valores de $-\log C_{*Am''}$.

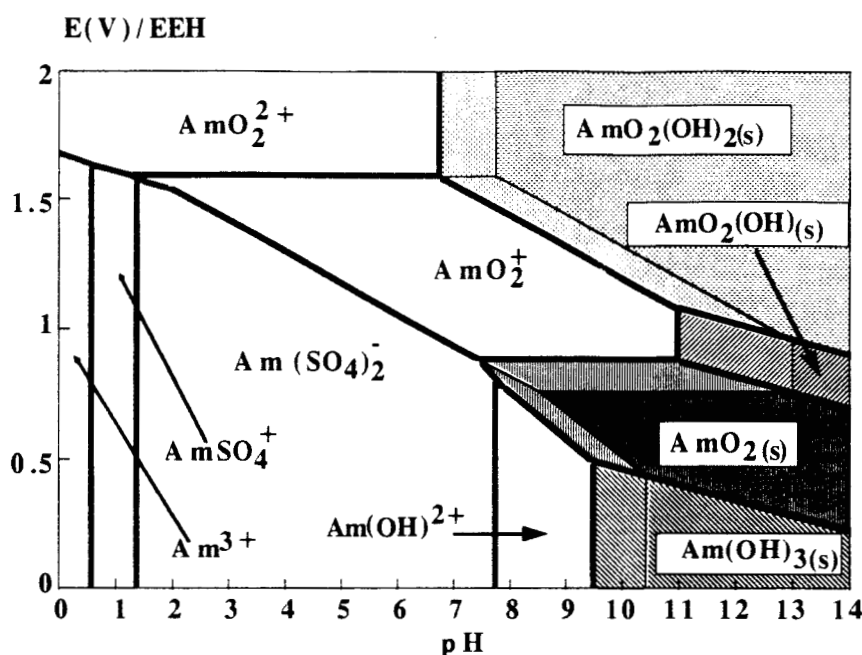


Figura 7.6. DTP de la especie generalizada globalizada a segundo orden Am''' en el sistema $Am-e^-H_2SO_4-H_2O$ para $pSO_4^- = 0.523$. Las líneas gruesas representan $-\log C^*Am''' = 6.0$. Las líneas delgadas representan valores para $-\log C^*Am''' = 8.0$. Los datos utilizados son los de las tablas 7.1, 7.2 y 7.6.

7.4.1.5. Posibles aplicaciones novedosas del DTP para Am''' en el sistema a $-\log C^*Am''' = 6.0$ y $pSO_4^- = 0.523$.

El DZP de la figura 7.6 demuestra el porqué es posible depositar $Am(OH)_3(s)$ a partir de soluciones de $Am'''(III)$ o $Am'''(IV)$ de concentración $10^{-6}M$ en forma cuantitativa, ya que la línea del sistema $H^+/H_2(g)$ (que aparece al reducir los protones si las soluciones utilizadas están en medio ácido) alcanza la línea de formación del hidróxido de americio (III) cuando el pH es igual al pH de inicio de precipitación de dicha especie para esa concentración. El proceso puede continuar fácilmente y, cuando el pH interfacial alcanza un valor mayor en una unidad, la concentración del americio en la solución es 100 veces menor.

A pesar de la presencia de los sulfatos, el proceso de formación del hidróxido de americio (III) se da a partir de $Am(OH)^{2+}$; esto es, independientemente de la concentración de sulfatos en el sistema.

Esta explicación concuerda bastante bien con los resultados experimentales obtenidos por Becerril-Vilchis (1994).

Otras posibles aplicaciones han sido bien documentadas en la literatura (Pourbaix, 1966 y 1982).

Sin embargo, debe recordarse la necesidad de realizar una buena revisión en la literatura, al recopilar los datos necesarios para construir DTP como el de la figura 7.6.

Por ejemplo, utilizando los potenciales estándar reportados por Pourbaix (1966), el DTP que puede construirse es entonces el que se muestra en la figura 7.7.

Como se puede observar, los DTP de las figuras 7.6 y 7.7 son muy diferentes entre sí. Aunque no existe diferencia significativa en cuanto a los resultados esperados para el depósito de americio III como hidróxido en el cátodo (depósito asociado a la reducción de los protones y a la basificación de la interfase), el comportamiento esperado en un ánodo sería totalmente diferente

Los datos de potenciales estándar que aparecen en el Atlas de Pourbaix (1966, utilizados para construir la figura 7.7) no son tan actualizados como los que se utilizaron para obtener la figura 7.6 (Bard, 1985).

Sin embargo, tal vez en algunos casos sea mejor utilizar el DTP de la figura 7.7 y en otros el de la figura 7.6. Esto se debe a que los valores de solubilidad pueden diferir por corresponder a fases condensadas metastables. Si estas fases metastables se forman cinéticamente bajo ciertas condiciones, entonces es posible que el DTP construido con esos datos represente mejor los resultados experimentales que la explicación que se obtendría si siempre se utilizan datos termodinámicos correspondientes a las variedades alotrópicas más estables a las condiciones experimentales impuestas.

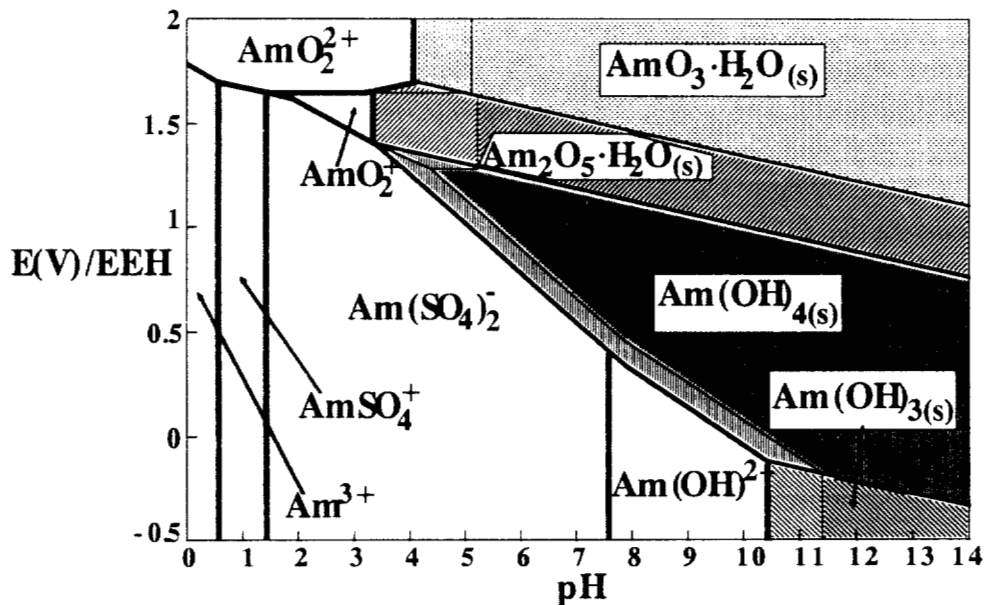


Figura 7.7. DTP de la especie generalizada globalizada a segundo orden Am^{3+} en el sistema $Am-e^{-}-H_2SO_4-H_2O$ para $pSO_4 = 0.523$. Las líneas gruesas representan $-\log C^*_{Am^{3+}} = 6.0$. Las líneas delgadas representan valores para $-\log C^*_{Am^{3+}} = 8.0$. Los datos utilizados son los que se presentan en la tabla 7.1 y en el Atlas de Pourbaix (1966) para las especies que difieren con el diagrama mostrado en la figura 7.6.

7.4.2. Ejemplo 2: Sistema Eu-e⁻-H₃Nta-H₃Cit-H₂O.

A continuación, se presenta el comportamiento redox de los diferentes estados de oxidación del europio en soluciones acuosas que contienen ácido cítrico (H₃Cit) y ácido nitrilotriacético (H₃Nta). Este estudio fue reportado previamente por Rojas-Hernández (1991a).

Los datos para el estudio fueron tomados de las tablas 3.2, 7.7 y 7.8.

Tabla 7.7. Datos de constantes de equilibrio utilizados para estudiar el sistema Eu-e⁻-H₃Cit-H₃Nta-H₂O. (Baes (1976), Sillén (1971), Martell (1975), Högfeltdt (1979), Perrin (1979) y Anderegg (1982).)

Sistema	Equilibrio	logβ
Eu(III)-hidróxidos	$\text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{EuOH}_3(\text{s})$	17.50
Eu(III)-citratos	$\text{Eu}^{3+} + \text{Cit}^{3-} = \text{EuCit}(\text{s})$	12.01
Eu(II)-nitrilotriacetatos	$\text{Eu}^{2+} + \text{Nta}^{3-} = \text{EuNta}^-$	5.55
	$\text{Eu}^{2+} + \text{Nta}^{3-} + \text{H}^+ = \text{EuHNta}^-$	12.95
	$\text{Eu}^{2+} + 2\text{Nta}^{3-} = \text{EuNta}_2^{4-}$	8.62

Tabla 7.8. Potenciales estándar para estudiar el sistema Eu-e⁻-H₃Cit-H₃Nta-H₂O. (Bard, 1985.)

Sistema	Equilibrio	E ⁰ (V)
Eu(III)-Eu(II)	$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- = \text{Eu}^{2+}$	-0.35
Eu(II)-Eu(0)	$\text{Eu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Eu}(\text{s})$	-2.89

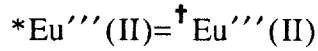
7.4.2.1. Definición de especies generalizadas *Eu^{''}(J) para este sistema.

Como se desea construir finalmente un DTP, es posible definir especies generalizadas globalizadas por cada estado de oxidación.

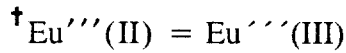
- Para el europio en estado de oxidación cero:

$$*\text{Eu}''''(0) = \dagger\text{Eu}(\text{s})''''(0) = \text{Eu}(\text{s})''''(0) = \text{Eu}(\text{s})''(0) = \text{Eu}(\text{s})'(0) = \text{Eu}(\text{s})$$

- Para el europio en estado de oxidación II:



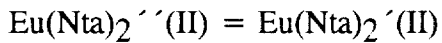
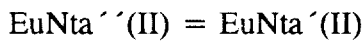
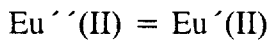
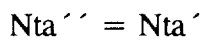
Con respecto a la polinucleación:



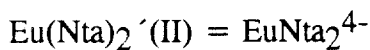
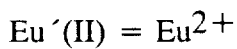
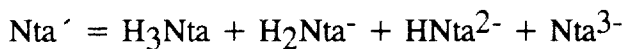
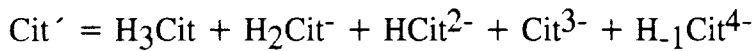
Con respecto al Nta'':



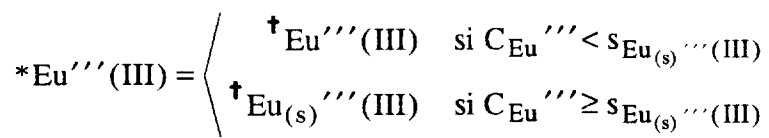
Con respecto al Cit':



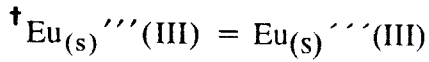
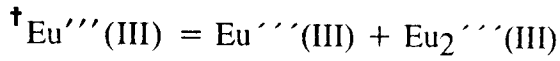
Con respecto al H⁺ o al OH⁻:



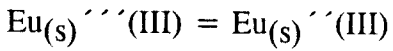
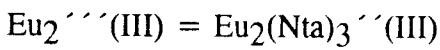
- Para el europio en estado de oxidación III:



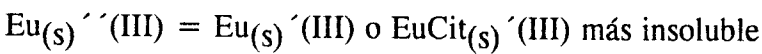
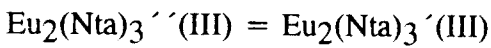
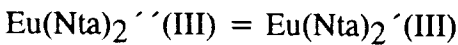
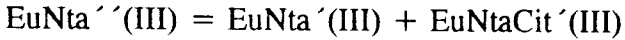
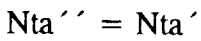
Con respecto a la polinucleación:



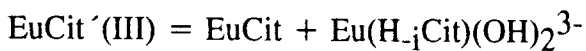
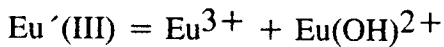
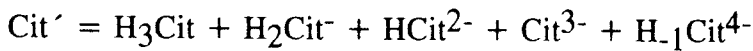
Con respecto al Nta'':

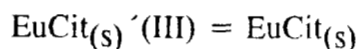
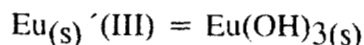
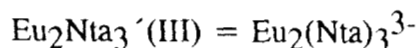
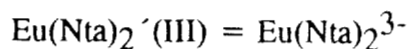


Con respecto al Cit':



Con respecto al H⁺ o al OH⁻:





Siguiendo las definiciones dadas en este capítulo, es posible construir diversas representaciones gráficas para los estados de oxidación II y III del europio, para finalmente obtener el DTP.

A continuación se presentan estas representaciones gráficas.

7.4.2.2. Representaciones gráficas para *Eu^{II}(II).

Siguiendo un desarrollo similar al mostrado para el americio en la sección anterior, es posible obtener el DZP de las especies del Eu^{II}(II), en el espacio pNta^{II}/pH para un valor de pCit⁻ impuesto a 0.0. Dicho DZP se muestra en la figura 7.8.

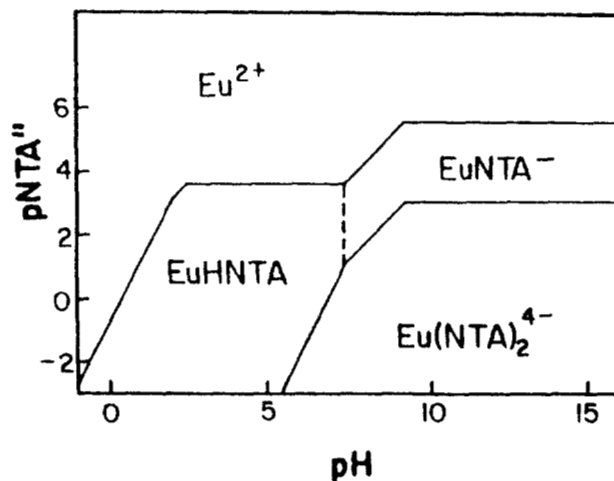


Figura 7.8. DZP de la especie generalizada Eu^{II}(II) en el espacio pNta^{II}/pH. Este DZP es el mismo para cualquier concentración de citratos en el sistema, de acuerdo a los datos mostrados en la literatura.

Asimismo, en la figura 7.9 se presenta el corte unidimensional del DEP del *Eu^{II}(II) en escala de pH para los valores impuestos de pNta^{II} = 2.0, pCit⁻ = 0.0 y a un nivel de concentración del europio de 10⁻³M; obtenido a partir de la figura 7.8.

Como se muestra en los diagramas de las figuras 7.8 y 7.9, para el estado de oxidación II del europio, existen varias definiciones triviales y las representaciones gráficas no son muy complicadas. Esto se debe a que en la literatura no se encuentran datos reportados

para muchas de las combinaciones posibles con los amortiguadores utilizados ni para la polinucleación o la saturación de fases condensadas.

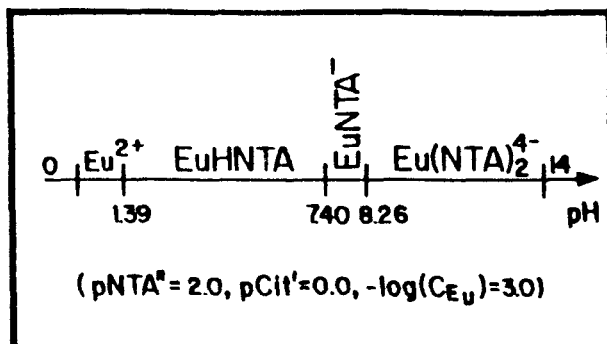


Figura 7.9. Corte unidimensional del DZP de la figura 7.8 para la especie generalizada $\text{Eu}^{(II)}$, cuando se ha impuesto un valor de $p\text{Nta}^{(II)} = 2.0$ y cuando el nivel de concentración del $\text{*Eu}^{(II)}$ es 10^{-3}M en el sistema.

7.4.2.3. Representaciones gráficas para $\text{*Eu}^{(III)}$.

A diferencia de los otros dos estados de oxidación del europio en agua, el estado de oxidación III presenta una gran variedad de especies en el sistema.

En las figuras 7.10, 7.11 y 7.12 se presentan, respectivamente, los DZP de las especies generalizadas a segundo orden $\text{Eu}^{(III)}$ y $\text{EuNta}^{(II)}$, y el DEP de $\text{Eu}_{(s)}^{(III)}$; en el espacio $p\text{Cit}^{(III)}/\text{pH}$. Representaciones similares para $\text{Eu}(\text{Nta})_2^{(III)}$ y $\text{Eu}_2(\text{Nta})_3^{(III)}$ son muy simples, dada su definición trivial.

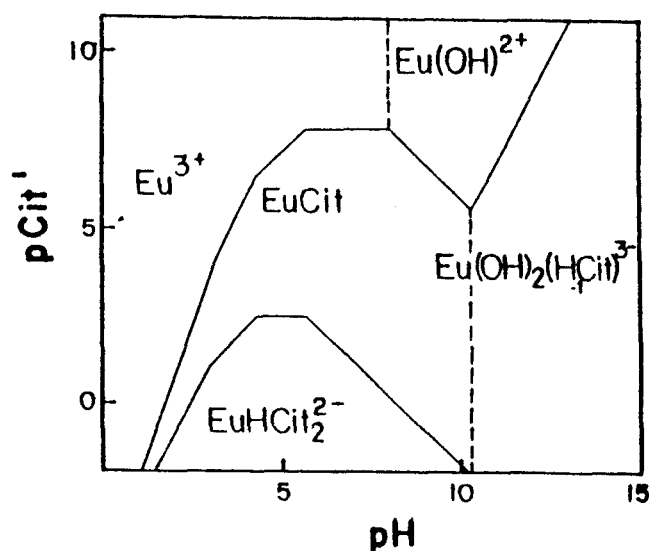


Figura 7.10. DZP de la especie generalizada $\text{Eu}^{(III)}$ para este sistema.

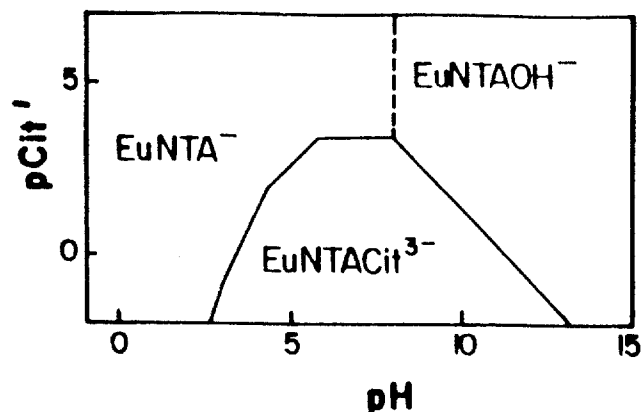


Figura 7.11. DZP de la especie generalizada $\text{EuNTa}'''(\text{III})$, para este sistema.

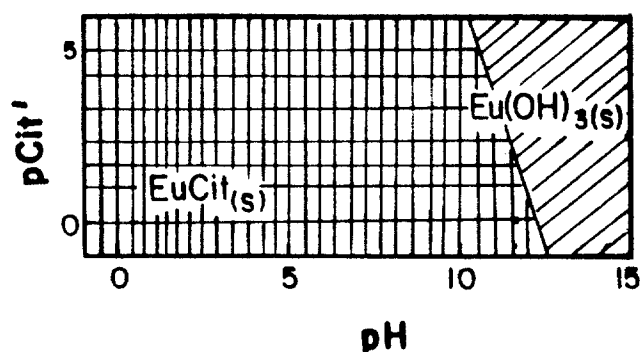


Figura 7.12. DEP de la especie generalizada $\text{Eu}_{(\text{s})}'''(\text{III})$, para este sistema.

Es interesante comparar las figuras 7.10 y 3.8, así como las figura 7.11 y 3.9a. La única diferencia entre dichas figuras es que las que se presentan en este capítulo se han obtenido por el tratamiento aproximado a partir de especies predominantes y equilibrios representativos (apéndice 2), en tanto que las del capítulo 3 se obtuvieron a través de la definición formal de las especies generalizadas y de las constantes condicionales, por medio de los coeficientes de complejación.

En las figuras 7.13 y 7.14 se presentan, respectivamente, el corte bidimensional del DZP de la especie generalizada totalizada $\text{Eu}'''(\text{III})$ a $\text{pCit}' = 0.0$, y el corte correspondiente del DFC de la especie generalizada totalizada $\text{Eu}_{(\text{s})}'''(\text{III})$. Estos DZP también se han obtenido por el método aproximado de construcción, a través de especies predominantes y equilibrios representativos.

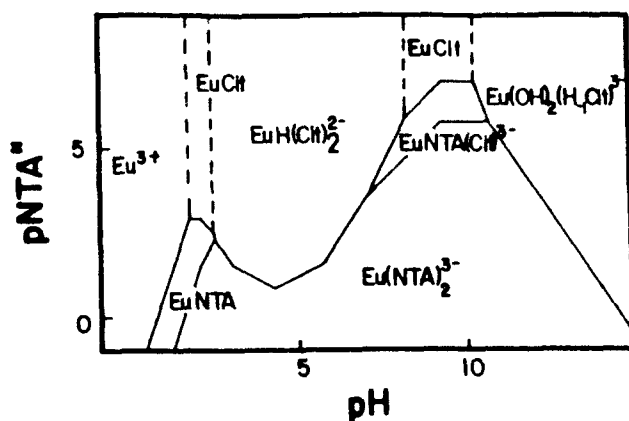


Figura 7.13. Corte bidimensional del DZP de la especie generalizada Eu^{III} , cuando se ha impuesto un valor de $\text{pCit}^- = 0.0$.

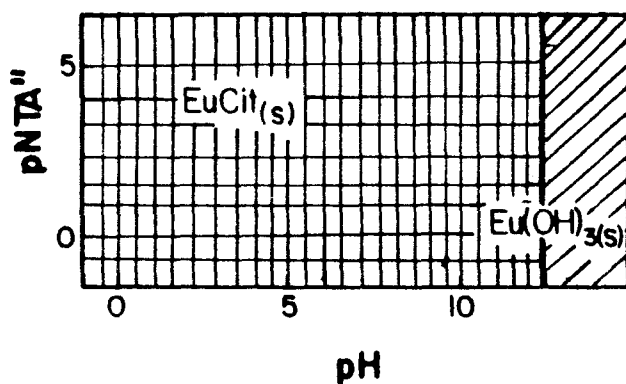
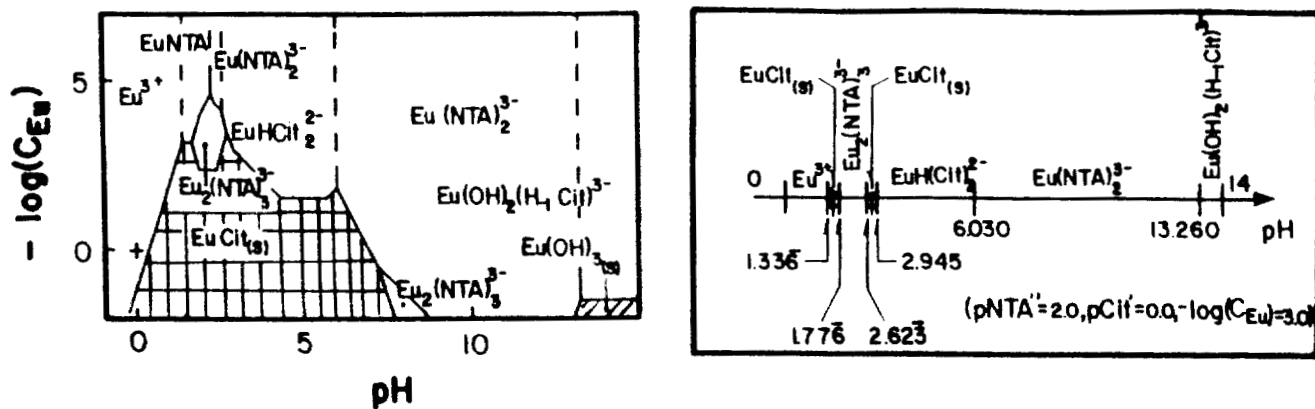


Figura 7.14. Corte bidimensional del DFC de la especie generalizada $\text{Eu}_{(s)}^{III}$, cuando se ha impuesto un valor de $\text{pCit}^- = 0.0$. El corte es trivial ya que no existen fases condensadas del europio con Nta, reportadas en la literatura

Finalmente, en la figura 7.15 se presentan los cortes bidimensional y unidimensional del DEP de la especie generalizada globalizada Eu^{III} para diferentes condiciones impuestas sobre el sistema.

Es muy interesante señalar que en dichos diagramas aparecen especies mixtas, polinucleares e insolubles, razón por la cual se emprendió dicho estudio (para ejemplificar las posibilidades del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*).



(a) (b)

Figura 7.15. Cortes del DEP de la especie generalizada $*Eu^{III}$, cuando se han impuesto valores de $pNta'' = 2.0$ y $pCit' = 0.0$. a) Bidimensional. b) Unidimensional para un nivel de concentración $10^{-3}M$ del europio (III).

7.4.2.4. DTP para las especies del europio.

En la figura 7.16 se presenta el DTP para las especies del europio para las condiciones impuestas de $pNta'' = 2.0$ y $pCit' = 0.0$, a un nivel de concentración de $10^{-3}M$ para los diferentes estados de oxidación del mismo elemento.

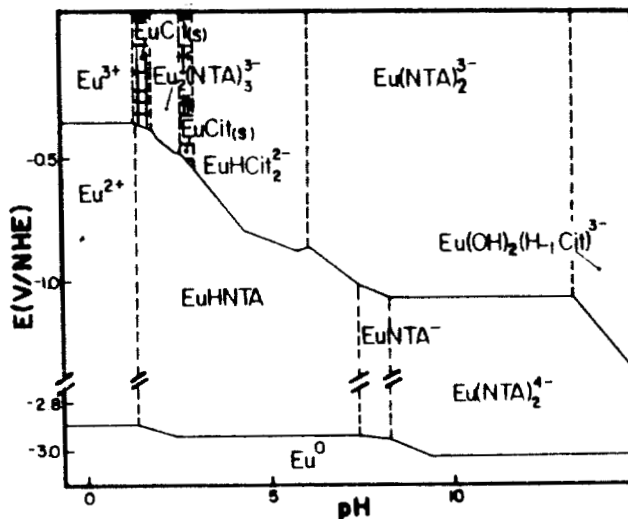


Figura 7.16. DTP para el europio cuando se han impuesto en el sistema los valores de $pNta'' = 2.0$ y $pCit' = 0.0$. El nivel de concentración considerado para el europio es $10^{-3}M$.

Como es bien sabido, este DTP muestra que el estado de oxidación III es, prácticamente, el único estado de oxidación termodinámicamente estable para el europio.

Por otra parte, dada la gran variedad de especies de Eu(III) con Nta y Cit, no se puede descartar la posibilidad de que el conjunto de especies reportada para el Eu(II), no sea completo.

Sin embargo, la determinación de constantes de equilibrio para el estado de oxidación II no es sencilla, ya que de acuerdo al DTP el protón y el agua pueden oxidar al Eu(II).

7.5. Comentarios adicionales.

Como puede apreciarse, el método descrito en la parte de teoría de este capítulo permite construir DTP en sistemas tan complicados como el caso de europio en medio acuoso que contiene nitrilotriacetatos y citratos.

Entonces, la definición de especies generalizadas totalizadas y globalizadas, así como los equilibrios generalizados totalizados y globalizados redox, permite considerar el poder oxidante o reductor de sistemas que presentan intercambio de electrones.

Los equilibrios generalizados totalizados y globalizados sólo pueden tener asociado un potencial multicondicional (fuera de las condiciones estándar para el elemento o mismo tipo de sustancia bajo estudio) que considera no sólo el efecto de la coordinación de este elemento con los amortiguadores, sino los efectos que tiene su polinucleación o la formación de fases condensadas.

El estudio teórico presentado en este capítulo también muestra explícitamente que es necesario abundar sobre la construcción y significado físico de los DTP, cuando se quiera incorporar realmente la concentración total del elemento o mismo tipo de sustancia básica bajo estudio.

También debe considerarse seriamente la extensión de estos DTP a sistemas que presentan reparto entre disolventes, por su gran posibilidad de aplicación a sistemas de interés industrial.

APÉNDICES

Los cinco apéndices presentados intentan dar al lector cierta información previa que se aplica dentro de este trabajo de tesis.

- El apéndice 1 es un recordatorio de los aspectos más relevantes del método de Charlot, sobre todo en lo referente a la relación entre constantes de equilibrio de dismutación y estabilidad intrínseca de anfolitos, y el convenio y aplicación de la escala de predicción de reacciones. Se recomienda su lectura para aquéllos que no conocen el método de Charlot.
- El apéndice 2 desarrolla paso a paso la construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP) presentados en el capítulo 2 y aporta información acerca de algunas características muy particulares del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Se recomienda su lectura para aquéllos que no tienen información previa sobre este tipo de representaciones gráficas.
- El apéndice 3 muestra que es posible extender el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para considerar fases gaseosas en equilibrios con las soluciones, para un caso particular.
- El apéndice 4 da algunos elementos de nomenclatura acerca de los procesos de reparto entre fases y presenta las ecuaciones básicas del equilibrio de reparto simple (o ley de distribución de Nernst) para sistemas de un solo componente.
- El apéndice 5 revisa los conceptos básicos de los equilibrios redox y los puntos más importantes del Convenio Europeo para los potenciales de electrodo.

APÉNDICE 1

TABLA DE CONTENIDO

A1. EL MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN.....	209
A1.1. Diagramas de distribución y predominio de especies en un sistema polidonador de la partícula L.....	209
A1.2. Universo de equilibrios utilizado por Charlot para sistemas del tipo $ML_n/.../ML/M/L$ y herramientas utilizadas.....	210
A1.2.1. Equilibrios de dismutación y estabilidad intrínseca de anfolitos.....	212
A1.2.1.1. Sistemas bidonadores de partícula ($ML_2/ML/M/L$).....	212
A1.2.1.2. Sistemas tridonadores de partícula ($ML_3/ML_2/ML/M/L$).....	214
A1.2.1.3. Sistemas polidonadores de partícula ($ML_n/.../ML/M/L$).....	216
A1.2.2. Escala de predicción de reacciones de Charlot.....	217
A1.2.2.1. Convenio de escala de predicción de reacciones....	217
A1.2.3. Criterios de estabilidad o fuerza para sistemas del tipo $ML_n/.../ML/M/L$	229
A1.2.4. Reacciones químicas y el concepto de cuantitatividad.....	230

A1. EL MÉTODO DE GASTON CHARLOT PARA EL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN.

El método para el estudio de los equilibrios en solución, elaborado por Charlot (1967), consiste en considerar los equilibrios químicos como procesos de intercambio de una o de varias partículas. En esta parte se presentan (en forma resumida) algunas de las conclusiones más importantes de su tratamiento para sistemas de dos componentes (M-L) del tipo $ML_n/.../ML/M/L$. Puede consultarse también el libro de Trémillon (1993) y, próximamente, el trabajo de Rojas-Hernández (1995a).

De acuerdo con Charlot, la *partícula L* puede ser recibida por el *receptor* (en este caso es un *polirreceptor*) M o donada por el *donador* (en este caso es un *polidonador*) ML_n . Las especies que tienen un número intermedio de partículas y que por lo tanto pueden donar o recibir dicha partícula L (o sea, $ML_{(n-1)}$, ..., ML_2 , ML) son llamadas *anfolitos* del sistema.

Sistemas que contienen todo este conjunto de partículas ($ML_n/.../ML/M/L$) son llamados *sistemas polidonadores o n-donadores de la partícula L*. En diferentes casos, esta partícula puede ser considerada como una molécula neutra (NH_3 , H_2O , acetilacetona ($CH_3COCH_2COCH_3$), etc.), como un ion solvatado (H^+ , Cl^- , etilendiaminotetraacetato ($(^-OOCCH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3COO^-)_2$), etc.), como una partícula elemental (electrón (e^-), neutrón (n), etc.), o inclusive como un sitio de adsorción en una superficie.

Debe hacerse notar que en estos sistemas polidonadores de la partícula L (por lo pronto) no se están considerando como posibles los procesos de polinucleación de M.

A1.1. Diagramas de distribución y predominio de especies en un sistema polidonador de la partícula L.

Como es bien sabido, una representación gráfica común para los sistemas que se encuentran en solución acuosa es la representación de las fracciones molares de las especies que contienen a M con respecto al $-\log[L]$ (que se define como pL) a este diagrama se le llama diagrama de distribución de especies (González, 1988a).

Las ecuaciones de las fracciones molares (f_M y f_{ML_j}) de las especies de M en un sistema polidonador de partícula ($ML_n/.../ML/M/L$) dependen de la concentración de L, de manera tal que:

$$f_M = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} = \frac{1}{1 + K_{ML}^1 [L] + K_{ML_2}^2 [L]^2 + \dots + K_{ML_n}^n [L]^n}$$

y

$$f_{ML_j} = \frac{[ML_j]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} = f_M K_{ML_j}^{jL} [L]^j$$

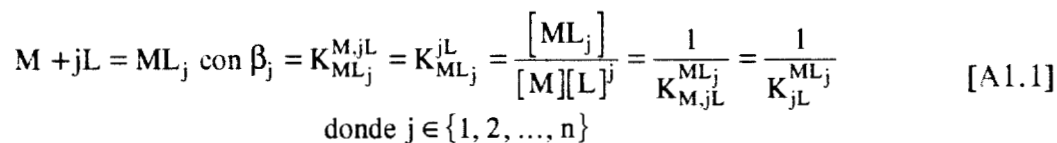
donde $K_{ML_j}^{jL}$ (o β_j) son las constantes de equilibrio de formación global para las especies.

Es interesante señalar que las funciones anteriores son monótonas con respecto a $[L]$ o con respecto a pL para el polirreceptor y para el polidonador del sistema porque la función del denominador es un polinomio de exponentes enteros sólo positivos o negativos; en tanto que pasan por un máximo para los anfóteros, porque dicho polinomio presenta entonces exponentes enteros tanto positivos como negativos.

Cuando la fracción de la especie ML_j es mayor que la de todas las demás especies que contienen M se dice que esa especie (ML_j) predomina en el sistema.

A1.2. Universo de equilibrios utilizado por Charlot para sistemas del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$ y herramientas utilizadas.

En muchos métodos de estudio de la química de soluciones, es frecuente considerar los equilibrios globales de formación como un buen conjunto de equilibrios independientes para simular e interpretar el comportamiento químico de este tipo de sistemas polidonadores. En general, el conjunto de equilibrios globales de formación, puede representarse a través de la ecuación A1.1.



En el presente trabajo de tesis y en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* se ha optado por utilizar la nomenclatura de Ringbom (1963) para identificar las constantes de equilibrio, sobre todo en la definición de las *constantes condicionales de los equilibrios generalizados* (ver capítulo 2) con el fin de evitar confusiones.

A diferencia de dichos métodos, Charlot decidió comenzar por el uso de los equilibrios sucesivos de disociación, equivalentes a los equilibrios sucesivos de formación. Estos equilibrios pueden representarse a través de la ecuación general A1.2.

$$ML_{(j-1)} + L = ML_j \quad \text{con} \quad K_{fj} = K_{ML_j}^L = \frac{[ML_j]}{[ML_{(j-1)}][L]} = \frac{1}{K_L^{ML_j}} \quad [A1.2]$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, n\}$

Seguramente la razón que hizo a Charlot tomar esta opción se debe a que en su método incorpora los *equilibrios de dismutación* (ecuación A1.3) como una herramienta fundamental para analizar en primer término la estabilidad intrínseca de los anfólitos del sistema.

$$(k-i)ML_j = (j-i)ML_k + (k-j)ML_i \quad \text{con} \quad K_{(j-i)ML_k, (k-j)ML_i}^{(k-i)ML_j} = \frac{[ML_k]^{(j-i)} [ML_j]^{(k-j)}}{[ML_j]^{(k-j)}} \quad [A1.3]$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}$; $i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}$; $k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}$

El uso de los equilibrios de dismutación de los anfólitos como criterios de su estabilidad intrínseca puede permitir la simplificación inicial del conjunto de equilibrios independientes, mediante un cambio en el conjunto de los equilibrios (sucesivos) considerados inicialmente. Es por esta razón que Charlot también toma en cuenta algunos equilibrios de formación, que no son sucesivos (ecuación A1.2) ni globales (ecuación A1.1), en el universo de equilibrios.

En la ecuación A1.4 se da la expresión general del conjunto de equilibrios de formación. Nótese que la ecuación general A1.4 contiene a las ecuaciones A1.1 y A1.2.

$$ML_i + (j-i)L = ML_j \quad \text{con} \quad K_{ML_j}^{(j-i)L} = \frac{[ML_j]}{[ML_i][L]^{(j-i)}} \quad [A1.4]$$

donde $j \in \{1, 2, \dots, n\}$; $i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}$

El comportamiento químico de las especies del sistema puede ser descrito a través de varios algoritmos y herramientas que se definen y explican en el método (Charlot, 1967). Algunos de ellos se presentan y discuten a continuación.

A1.2.1. Equilibrios de dismutación y estabilidad intrínseca de anfolitos.

Los anfolitos son capaces de reaccionar como donadores o como receptores de la partícula, lo cual los hace capaces de reaccionar consigo mismos bajo ciertas circunstancias.

Según Charlot es útil incorporar los procesos de dismutación de los anfolitos, para simplificar el tratamiento de los sistemas polidonador/anfolitos/polirreceptor/partícula como se muestra a continuación. Esta información también podrá consultarse próximamente en el artículo de Rojas-Hernández (1995a).

A1.2.1.1. Sistemas bidonadores de partícula (ML₂/ML/M/L).

En este tipo de sistemas sólo existe un anfolito (ML) que tiene asociado un equilibrio de dismutación. Pueden presentarse dos casos: uno en el que puede predominar el anfolito en el sistema (figura A1.1.a) y otro en donde no lo puede hacer (figuras A1.1.b y A1.1.c). Esta información se puede obtener a partir del valor de la constante de dismutación del anfolito, como lo muestra la figura A1.1. Por lo tanto, se puede establecer que para estos sistemas ML puede predominar en algún intervalo de pL si y sólo si $\log K_{ML_2, M}^{2ML} < 0$

Por ejemplo, el sistema Ag(I)-NH₃ presenta un anfolito, cuyo equilibrio de dismutación es:



con constante de equilibrio:

$$K_{Ag(NH_3)_2^+, Ag^+}^{2Ag(NH_3)^+} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Ag^+]}{[Ag(NH_3)^+]^2} = 10^{0.6} > 1$$

(deducida por medio de la ley de Hess a partir de las constantes de equilibrio reportadas por Högfeltdt (1979)). Como la constante de dismutación es mayor que la unidad y como se puede comprobar en la figura A1.2, el anfolito no puede predominar.

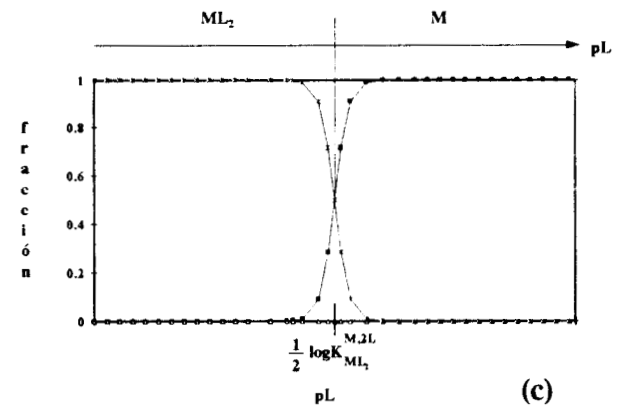
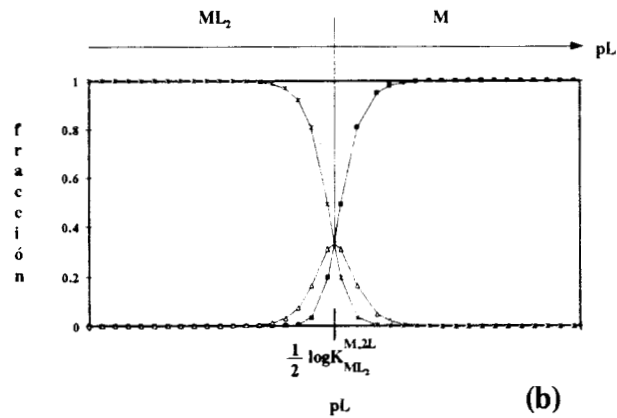
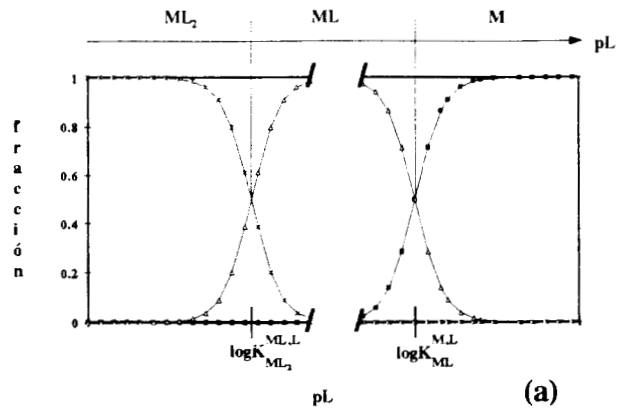


Figura A1.1. Diagramas de distribución y de zonas de predominio para sistemas del tipo $ML_2/ML/M/L$. a) Caso límite en el cual $\log K_{ML_2}^{ML,L} \ll \log K_{ML}^{M,L}$ o $\log K_{ML_2,M}^{2ML} \ll 0$. b) Caso en el cual $\log K_{ML_2}^{ML,L} = \log K_{ML}^{M,L}$ o $\log K_{ML_2,M}^{2ML} = 0$. c) Caso límite en el cual $\log K_{ML_2}^{ML,L} \gg \log K_{ML}^{M,L}$ o $\log K_{ML_2,M}^{2ML} \gg 0$. Los marcadores sobre los diagramas de distribución corresponden a: \blacksquare fracción de M, \triangle fracción de ML y \times fracción de ML_2 . En la parte superior se señala el predominio de las especies.

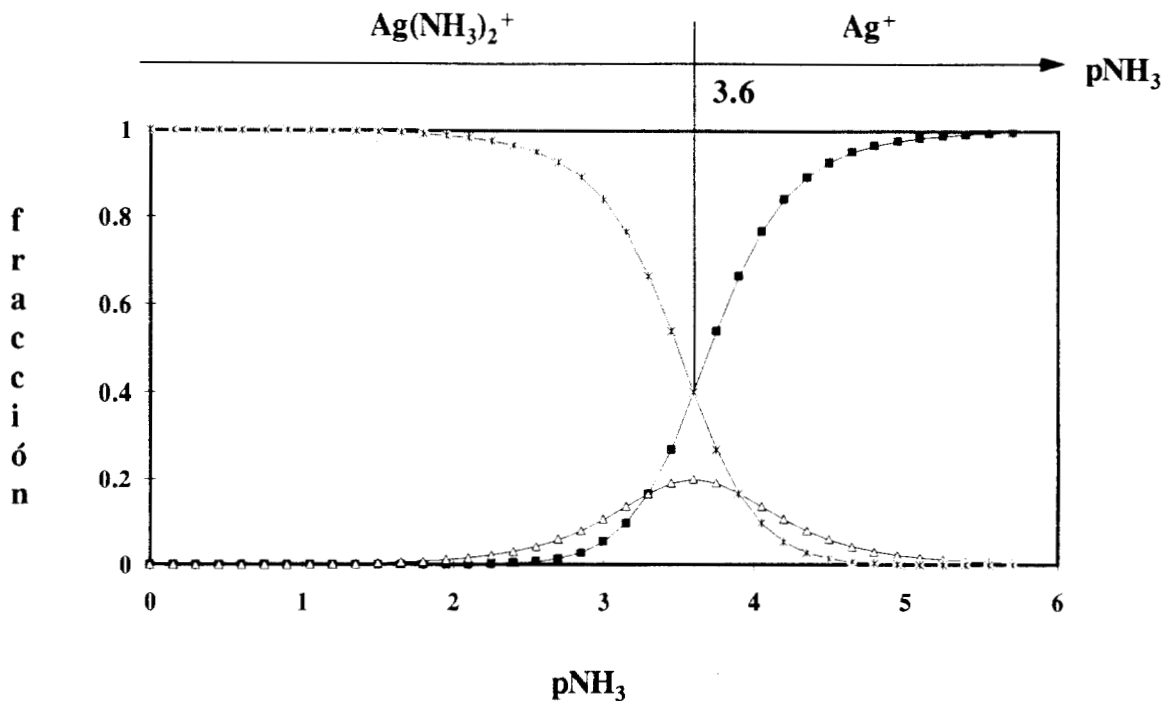


Figura A1.2. Diagrama de distribución del sistema Ag(I)-NH₃. Los marcadores sobre el diagrama de distribución corresponden a: ■ fracción de Ag⁺, Δ fracción de Ag(NH₃)⁺ y ✕ fracción de Ag(NH₃)₂⁺. En la parte superior se muestra el predominio de las especies.

A1.2.1.2. Sistemas tridonadores de partícula (ML₃/ML₂/ML/M/L)

En este tipo de sistemas existen dos anfolitos (ML₂ y ML). Cada anfolito interviene en dos equilibrios de dismutación diferentes.

En la tabla A1.1 se muestran los equilibrios de dismutación posibles para los anfolitos de los sistemas del ácido fosfórico, del Fe(II)-ortofenantrolina y del Mn(II)-oxalatos, que pertenecen a sistemas tridonadores de partícula L. En la figura A1.3 se muestran los diagramas de distribución para los mismos sistemas.

Al analizar la información de la tabla A1.1 y la forma de los diagramas de distribución de la figura A1.3, puede observarse que basta que uno de los valores de las constantes de dismutación de un anfolito sea mayor que la unidad (es decir, $\log K_{\text{dism}} > 0$) para que el anfolito no pueda predominar en el sistema.

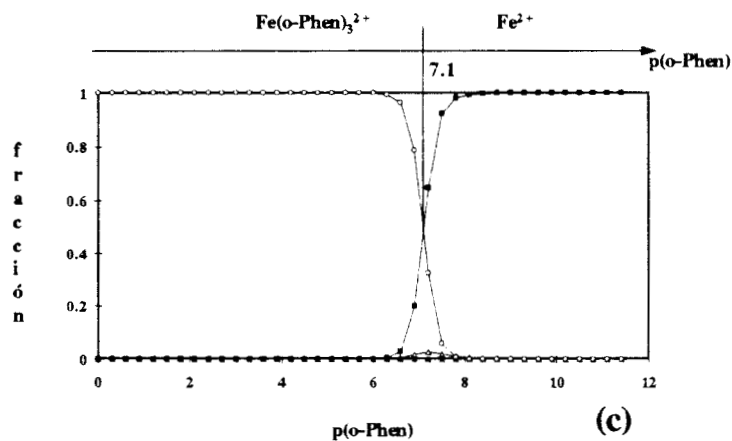
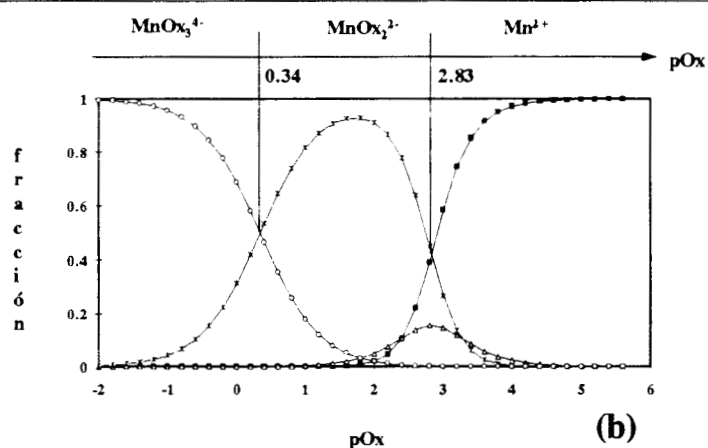
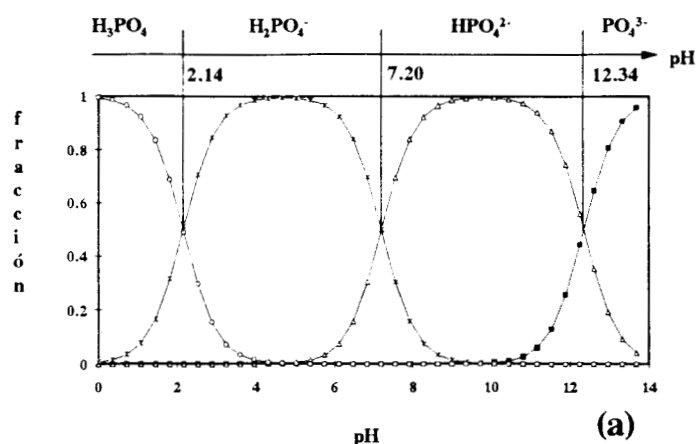


Figura A1.3. Ejemplos de diagramas de distribución y de zonas de predominio para sistemas del tipo $ML_3/ML_2/ML/M/L$. a) Sistema Protón-fosfatos. b) Sistema Mn(II)-Ox. c) Sistema Fe(II)-(o-Phen). Ox representa el ion oxalato y o-Phen representa la 1,10-fenantrolina. Los marcadores sobre los diagramas de distribución corresponden a: ■ fracción de M, Δ fracción de ML, \times fracción de ML_2 y \circ fracción de ML_3 . En la parte superior se indica el predominio de las especies.

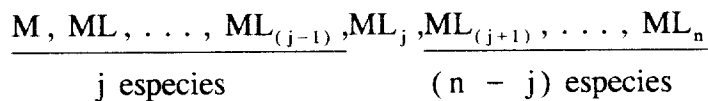
Tabla A1.1. Equilibrios de dismutación de los anfolitos de los sistemas fosfatos-protón, manganeso(II)-oxalatos y hierro(II)-ortofenantrolina (o-Phen) y sus valores logarítmicos de constante de equilibrio. Datos tomados de Högfeldt (1979) y Perrin (1979).

ANFOLITO	EQ. DE DISMUTACIÓN	log K
HPO_4^{2-}	$2HPO_4^{2-} = H_2PO_4^- + PO_4^{3-}$ $3HPO_4^{2-} = H_3PO_4 + 2PO_4^{3-}$	-5.1 -15.3
$H_2PO_4^-$	$2H_2PO_4^- = H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$ $3H_2PO_4^- = 2H_3PO_4 + PO_4^{3-}$	-5.1 -15.3
$MnOx$	$2MnOx = MnOx_2^{2-} + Mn^{2+}$ $3MnOx = MnOx_3^{4-} + 2Mn^{2+}$	0.8 -1.2
$MnOx_2^{2-}$	$2MnOx_2^{2-} = MnOx_3^{4-} + MnOx$ $3MnOx_2^{2-} = 2MnOx_3^{4-} + Mn^{2+}$	-2.9 -5.0
$Fe(o-Phen)_2^{2+}$	$2Fe(o-Phen)_2^{2+} = Fe(o-Phen)_3^{2+} + Fe^{2+}$ $3Fe(o-Phen)_2^{2+} = Fe(o-Phen)_3^{2+} + 2Fe^{2+}$	-0.5 3.78
$Fe(o-Phen)_2^{2+}$	$2Fe(o-Phen)_2^{2+} = Fe(o-Phen)_3^{2+} + Fe(o-Phen)_2^{2+}$ $3Fe(o-Phen)_2^{2+} = 2Fe(o-Phen)_3^{2+} + Fe^{2+}$	4.7 9.0

A1.2.1.3. Sistemas polidonadores de partícula ($ML_n/.../ML/M/L$)

En general, para sistemas polidonadores de partícula, hay (n-1) anfolitos con equilibrios de dismutación como los mostrados en la ecuación A1.3.

Por otra parte, es relativamente fácil demostrar que en este caso general el anfolito ML_j tiene asociados $j(n-j)$ procesos de dismutación diferentes, contando el número de especies que hay antes y después de este anfolito en el siguiente esquema:



De esta forma, el número total de procesos de dismutación diferentes (NPD) es la suma del número de procesos de dismutación por anfolito:

$$\text{NPD} = \sum_{j=1}^{(n-1)} j(n-j) = n \sum_{j=1}^{(n-1)} j - \sum_{j=1}^{(n-1)} j^2 = \frac{n(n^2-1)}{6} \quad [\text{A1.5}]$$

Es necesario mencionar que sólo pueden incorporarse (n-1) del total de equilibrios de dismutación a un conjunto de equilibrios independientes (de cardinalidad n) que permita describir termodinámicamente estos sistemas.

También se cumple, en el caso general, que un anfolito no puede predominar en el sistema cuando al menos una de las constantes de sus equilibrios de dismutación es mayor o igual que la unidad. Es por ello que los procesos de dismutación pueden considerarse como criterios de estabilidad intrínseca de los anfolitos.

A1.2.2. Escala de predicción de reacciones de Charlot

De lo que se ha señalado arriba, tendrían que calcularse las constantes de todos los equilibrios de dismutación presentes en el sistema para poder deducir cuáles anfolitos no pueden predominar en el mismo. Esto podría ser demasiado laborioso porque el número total de equilibrios de dismutación diferentes puede ser grande. Por ejemplo, para un sistema hexadonador (del tipo $\text{ML}_6/\dots/\text{ML}/\text{M}/\text{L}$ y, por lo tanto, con $n = 6$) hay 35 equilibrios de dismutación diferentes, de acuerdo a la ecuación A1.5.

Así, Charlot estableció un algoritmo gráfico que permite seleccionar solamente los equilibrios de dismutación de anfolitos que no pueden predominar, en forma sucesiva y exhaustiva.

A continuación, se describe el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot y su aplicación a la construcción de diagramas de zonas de predominio.

A1.2.2.1. Convenio de escala de predicción de reacciones

a. Escala.

La escala de predicción de reacciones es una escala lineal de pL.

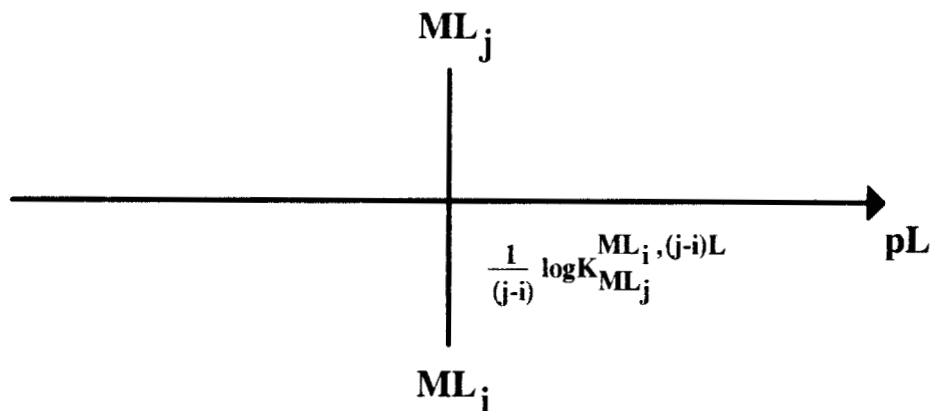
b. Colocación en la escala de un par donador receptor conjugado.

Los pares donador/receptor conjugados —como los de la ecuación A1.4— se colocan en la escala de pL cuando $[ML_i] = [ML_j]$, que de acuerdo a la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch (ecuación A1.6)

$$pL = \frac{1}{(j - i)} \log K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L} + \frac{1}{(j - i)} \log \frac{[ML_i]}{[ML_j]} \quad [A1.6]$$

implica $pL = \frac{1}{(j - i)} \log K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L}$. Los donadores se colocan por encima de este punto y los receptores por debajo.

Así, la colocación de ese par en la escala queda:



Hasta este punto se muestra cómo se coloca cualquier par donador/receptor conjugado en la escala de pL (en este caso ML_j es el donador conjugado de ML_i , que es su receptor conjugado). Sin embargo, para que la escala tenga una aplicación práctica es necesario establecer el tipo de pares que se deben colocar.

c. Uso de la escala para el sistema polidonador, del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$.

c.1. Colocación en la escala de los pares donador/receptor conjugado de un sistema polidonador, del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$.

Para colocar en la escala los pares de un sistema polidonador de n partículas se comienza por utilizar el conjunto de equilibrios independientes sucesivos mostrados en la ecuación A1.2.

De esta forma, las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch que se usan para cada par donador/receptor conjugado son:

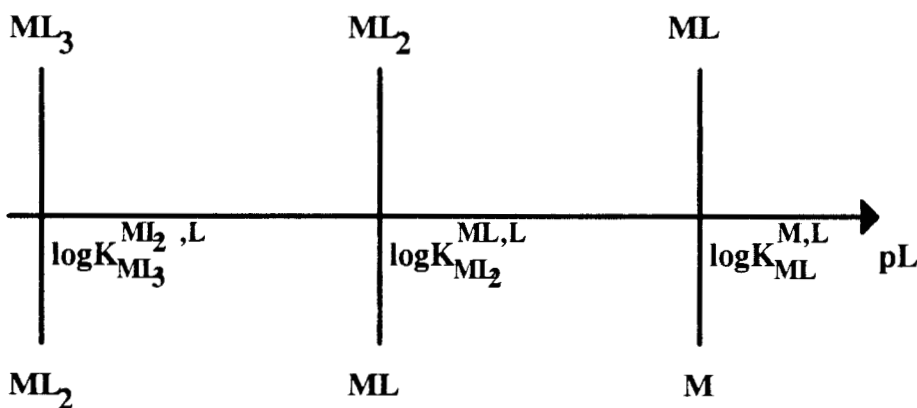
$$pL = \log K_{ML_j}^{ML_{(j-1)},L} + \log \frac{[ML_{(j-1)}]}{[ML_j]}$$

Así, cuando $[ML_{(j-1)}] = [ML_j]$, $pL = \log K_{ML_j}^{ML_{(j-1)},L}$.

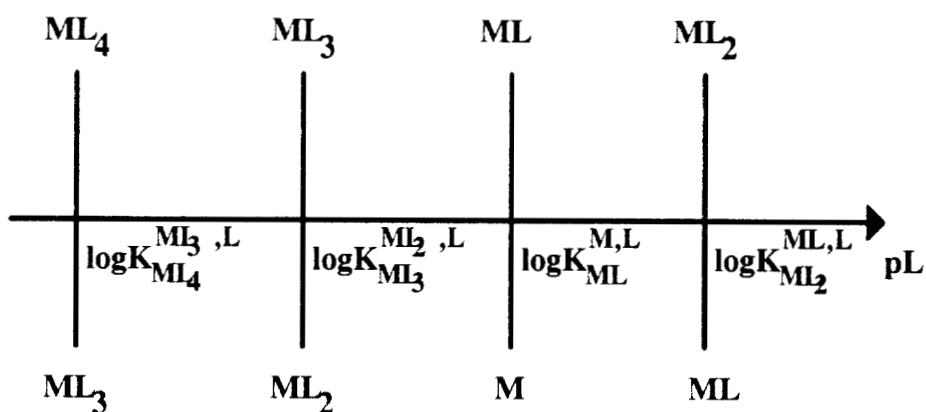
Es importante hacer notar que para el caso de ácidos y bases de Brönsted generalmente se reportan valores de pK_a , que corresponden a equilibrios sucesivos de disociación; mientras que para compuestos de coordinación generalmente se reportan valores de $\log\beta$, que corresponden a equilibrios globales de formación. Por esto hay que tener cuidado al aplicar este punto del convenio y usar la ley de Hess cuando sea necesario para obtener constantes sucesivas a partir de constantes globales.

En la figura A1.4 se muestran algunos ejemplos de la colocación de equilibrios de formación sucesivos para diferentes sistemas.

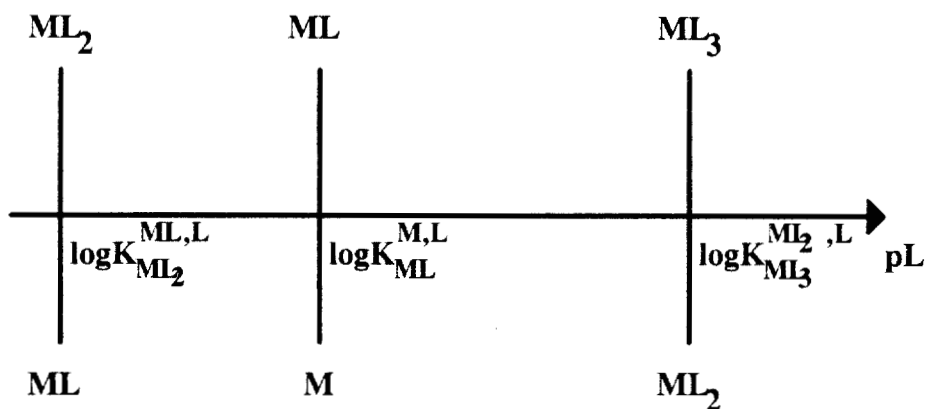
Como se puede observar, los equilibrios sucesivos de formación del sistema protón-fosfatos siguen el orden esperado estadísticamente; esto es, $\log K_{ML_3}^{ML_2,L} < \log K_{ML_2}^{ML,L} < \log K_{ML}^{M,L}$ que gráficamente corresponde a:



En el sistema de Zn(II)-NH₃, $\log K_{ML_4}^{ML_3,L} < \log K_{ML_3}^{ML_2,L} < \log K_{ML}^{M,L} < \log K_{ML_2}^{ML,L}$, que en forma gráfica queda:



Para el sistema de Fe(II)-(o-Phen) se cumple que $\log K_{ML_2}^{ML,L} < \log K_{ML}^{M,L} < \log K_{ML_3}^{ML_2,L}$, con lo que la escala queda:



Como consecuencia de todos los puntos anteriores del convenio, en la escala de pL han quedado representadas algunas reacciones químicas y los valores logarítmicos de sus constantes de equilibrio. También han quedado representados algunos de los equilibrios de dismutación, como a continuación se describe.

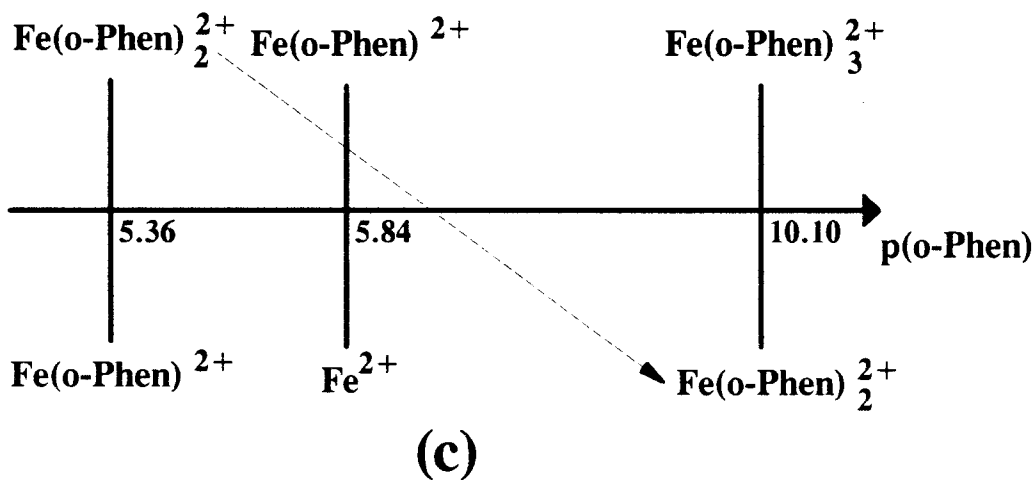
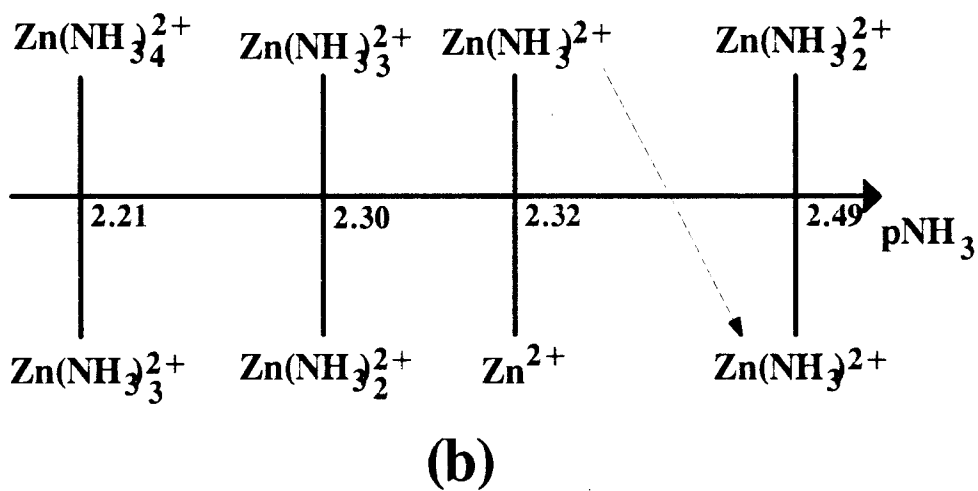
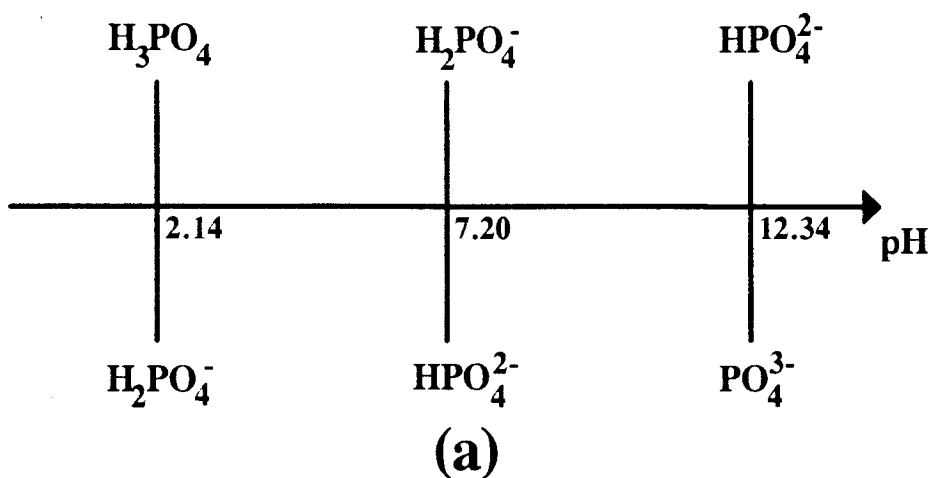
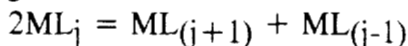


Figura A1.4. Colocación de los pares sucesivos de diferentes sistemas, de acuerdo a los puntos *a*, *b* y *c* del convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot. a) Sistema Protón-fosfatos en escala de pH. b) Sistema Zn(II)-NH₃ en escala de pNH₃. c) Sistema Fe(II)-(o-Phen) en escala de p(o-Phen). Las flechas diagonales punteadas señalan procesos de dismutación de anfólitos con constante de equilibrio mayor que la unidad. o-Phen representa la 1,10-fenantrolina. Datos tomados de Högfeldt (1979), Kotrlý (1985) y Perrin (1979), respectivamente.

c.2. Distancia dirigida para los pares del sistema polidonador, del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$.

Es bien sabido que el valor logarítmico de la constante del equilibrio de dismutación:



puede obtenerse por medio de la ley de Hess, combinando para ello los equilibrios sucesivos correspondientes. Así:

$$ML_j = ML_{(j-1)} + L \quad \log K = - \log K_{ML_i}^{ML_{(j-1)}, L}$$

$$ML_j + L = ML_{(j+1)} \quad \log K = + \log K_{ML_{(j+1)}}^{ML_j, L}$$

$$2ML_j = ML_{(j+1)} + ML_{(j-1)} \quad \log K_{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}}^{2ML_j} = + \log K_{ML_{(j+1)}}^{ML_j, L} - \log K_{ML_j}^{ML_{(j-1)}, L}$$

El signo de $\log K_{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}}^{2ML_j}$ depende de las magnitudes de $\log K_{ML_{(j+1)}}^{ML_j, L}$ y de $\log K_{ML_j}^{ML_{(j-1)}, L}$.

En la escala de predicción de reacciones de Charlot (figura A1.5) se han representado los equilibrios sucesivos en los puntos de $pL = \log K_{\text{sucesivas}}$, con los donadores arriba de ese punto y los receptores por debajo del mismo. Es por ello que los valores de

$\log K_{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}}^{2ML_j}$ y su signo también han quedado representados, como se muestra en la figura A1.5.

En la figura A1.5 se observa que el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot define distancias dirigidas entre los pares; o sea, vectores. Esta escala es entonces solamente una representación gráfica de la ley de Hess, como cualquier otro método gráfico de predicción de reacciones. (Ver por ejemplo Frost (1951) y Latimer (1952)).

Así, en la figura A1.4.b se puede observar que la constante del equilibrio de dismutación $2Zn(NH_3)_2^{2+} = Zn(NH_3)_2^{2+} + Zn^{2+}$ es mayor que la unidad; al igual que la del equilibrio de dismutación $2Fe(o-Phen)_2^{2+} = Fe(o-Phen)_2^{2+} + Fe^{2+}$, de acuerdo a la figura A1.4.c.

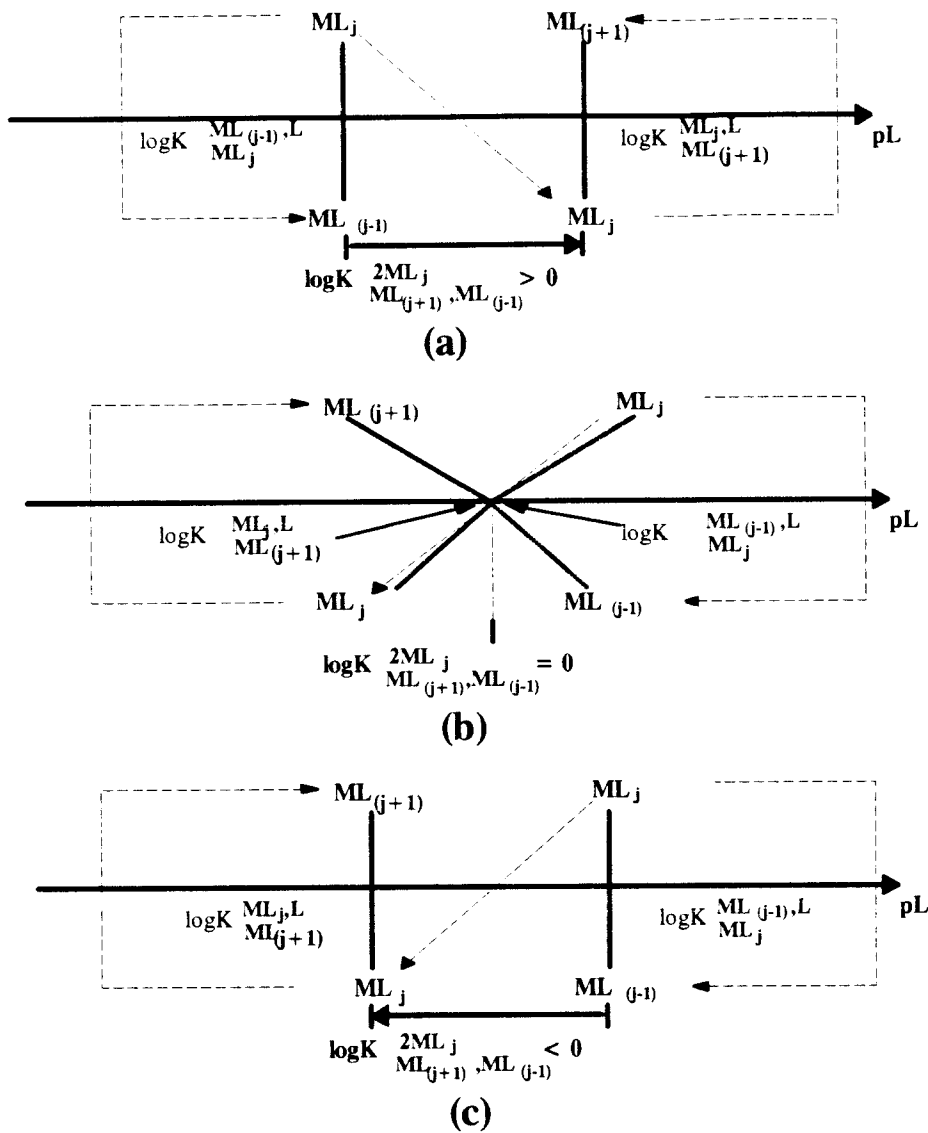


Figura A1.5. Representación gráfica de equilibrios de dismutación del tipo $2ML_j = ML_{(j+1)} + ML_{(j-1)}$ en el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot.

- a) El anfolito ML_j dismuta con $\log K \frac{2ML_j}{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}} > 0$ y no puede predominar en el sistema.
- b) El anfolito ML_j dismuta con $\log K \frac{2ML_j}{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}} = 0$ y no puede predominar en el sistema. Las líneas que relacionan los pares donador/receptor conjugado han tenido que "doblarse" porque ambos pares están colocados en el mismo punto.
- c) El anfolito ML_j dismuta con $\log K \frac{2ML_j}{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}} < 0$ y puede predominar en el sistema en el intervalo

$$\log K \frac{ML_{(j+1)}, L}{ML_{(j+1)}} < pL < \log K \frac{ML_{(j-1)}, L}{ML_j}$$

El reactivo donador apunta hacia el reactivo receptor, los cuales producen sus respectivos productos conjugados. Las flechas cortas y gruesas definen el sentido en el que apunta el vector (que define el signo de

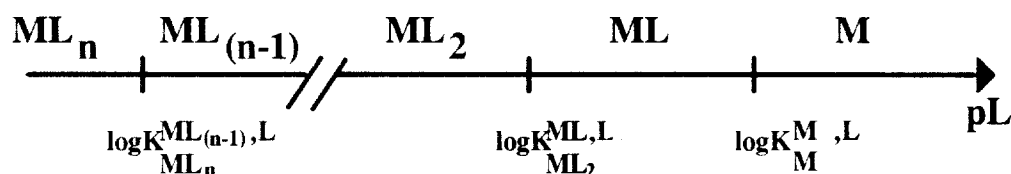
$$\log K \frac{2ML_j}{ML_{(j+1)}, ML_{(j-1)}}).$$

d. DZP a partir de la escala de predicción de reacciones para el sistema polidonador, del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$.

A partir de este punto, se pueden presentar dos posibilidades.

d.1. Todas las constantes de dismutación correspondientes a equilibrios del tipo $2ML_j = ML_{(j+1)} + ML_{(j-1)}$ (llamadas de estequiometría 2:1:1) son menores a la unidad, por lo que todos los anfólitos pueden predominar de acuerdo al orden esperado estadísticamente.

Así, el DZP queda



d.2. Una o más de las constantes de dismutación de estequiometría 2:1:1 representadas en la escala son mayores que la unidad.

En estos casos, para obtener el DZP es necesario seguir un procedimiento de simplificación de la escala de predicción de reacciones, como se describe en el punto e de este convenio.

e. Simplificación de la escala de predicción de reacciones para el sistema polidonador, del tipo $ML_n/\dots/ML/M/L$.

e.1. Identificación.

Se identifica el anfólitico con constante de dismutación mayor (ML_j); es decir, el más inestable.

e.2. Sustitución.

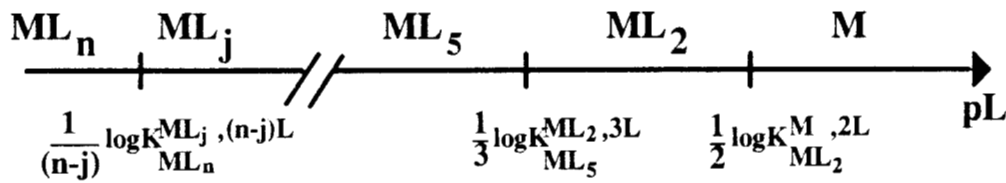
Los pares en donde se encuentra ML_j se quitan y se sustituyen por el par que involucra los productos de su equilibrio de dismutación (ML_i y ML_k).

e.3. Repetición exhaustiva.

Se repiten los puntos e.1 y e.2 hasta que ya no haya en la escala anfólitos con constante de equilibrio de dismutación mayor o igual que la unidad, o hasta que ya no queden anfólitos.

e.4. Diagrama de zonas de predominio.

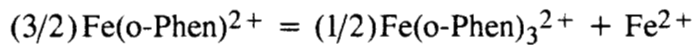
El DZP se construye a partir de la escala simplificada, siguiendo el orden estadístico del predominio de especies. Un ejemplo de DZP que podría ser obtenido en este caso es:



La figura A1.4.a muestra que no es necesario simplificar la escala del sistema protón-fosfatos. En cambio, las figuras A1.4.b y A1.4.c muestran que sí es necesario aplicar este procedimiento para los sistemas de Zn(II)-NH₃ y Fe(II)-(o-Phen). En las figuras A1.6 y A1.7 se muestran ejemplos del proceso de simplificación descrito en el punto e del convenio para dichos sistemas polidonadores, así como la obtención de los DZP correspondientes.

Hay que señalar que en la figura A1.6 el proceso de simplificación se detiene al haber quitado de la escala de predicción de reacciones al anfólitico Zn(NH₃)²⁺, porque todas las constantes de los equilibrios de dismutación de los otros dos anfólitos (Zn(NH₃)₂²⁺ y Zn(NH₃)₃²⁺) son menores que la unidad.

Sin embargo, como se muestra en la figura A1.7, para el sistema de Fe(II)-(o-Phen) es necesario simplificar la escala dos veces. Esto se debe a lo descrito en la tabla A1.1 y a lo discutido anteriormente. De hecho, debe señalarse que en la figura A1.7b se muestra que la constante del equilibrio de dismutación



(no representado gráficamente en las figuras A1.7a ni A1.7c) es mayor que la unidad ($\log K_{(1/2)\text{Fe(o-Phen)}_2^{2+}, \text{Fe}^{2+}}^{(3/2)\text{Fe(o-Phen)}^{2+}} = 1.89 > 0$). Consecuentemente, también la constante del equilibrio $3\text{Fe(o-Phen)}^{2+} = \text{Fe(o-Phen)}_3^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ (que representa el mismo proceso de dismutación) es mayor que la unidad ($\log K_{\text{Fe(o-Phen)}_2^{2+}, 2\text{Fe}^{2+}}^{3\text{Fe(o-Phen)}^{2+}} = 3.78 > 0$).

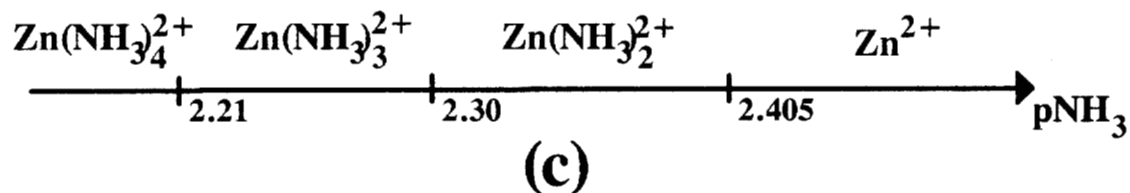
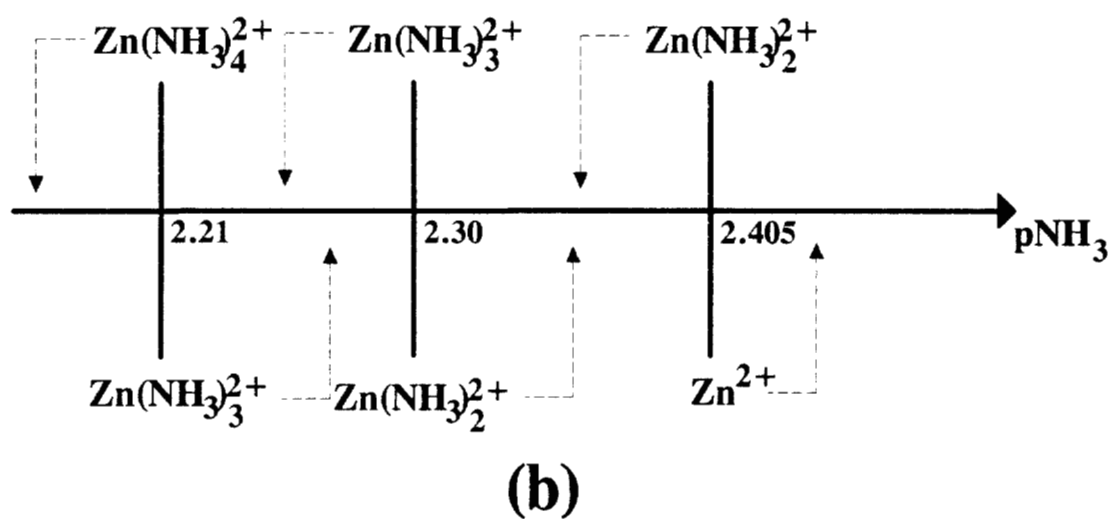
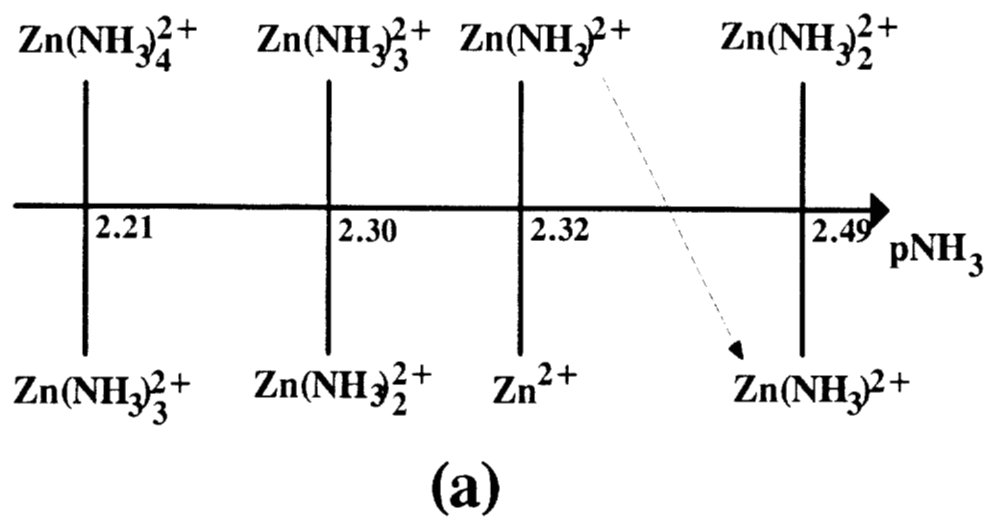


Figura A1.6. Simplificación de la escala de predicción de reacciones del sistema Zn(II)-NH₃ de acuerdo a los puntos *d* y *e* del convenio de Charlot. a) Escala inicial. b) Primera y última simplificación de la escala. (Las flechas punteadas marcan la asignación de especies a sus zonas de predominio respectivas.) c) DZP deducido de la figura A1.6b.

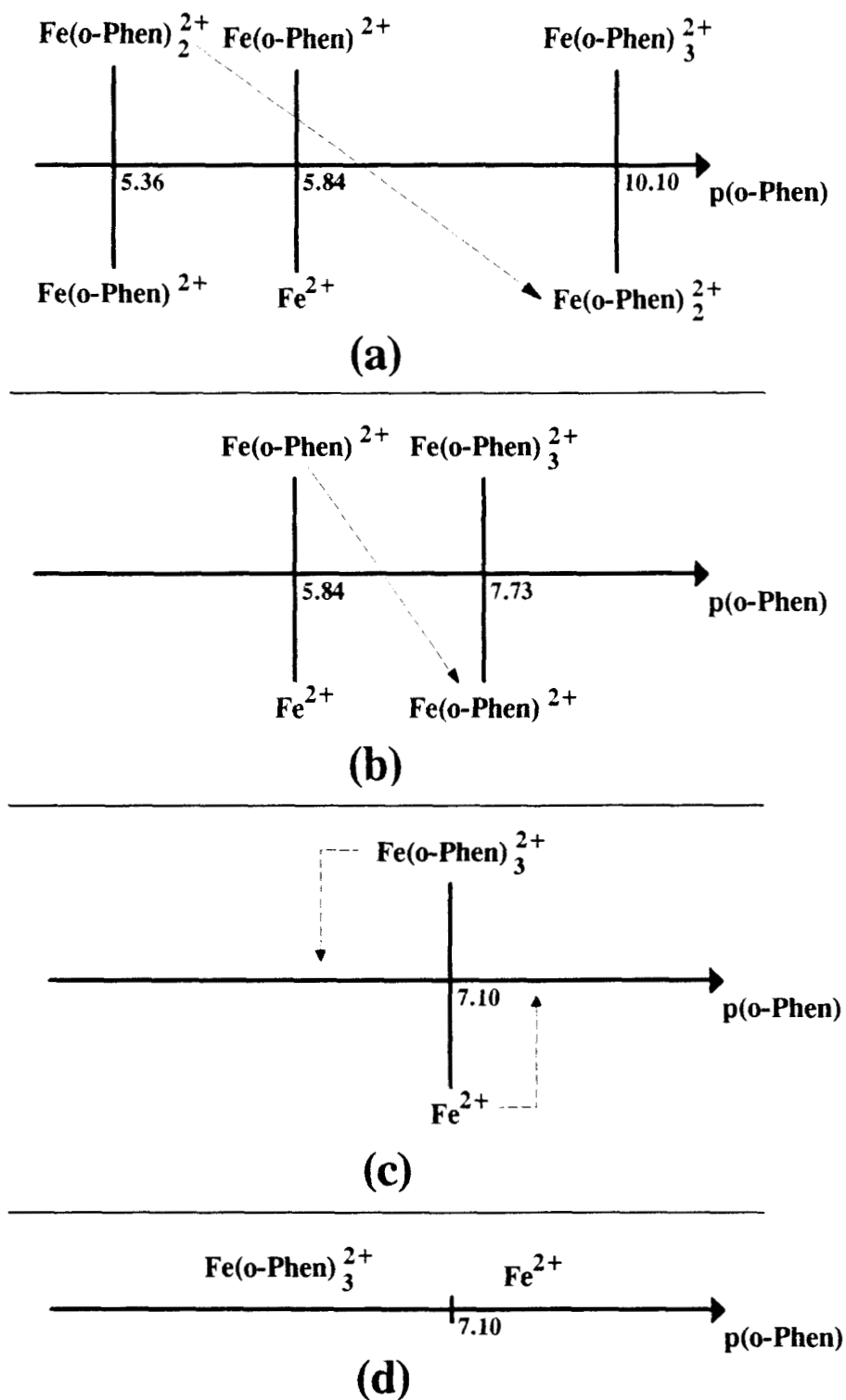


Figura A1.7. Simplificación de la escala de predicción de reacciones del sistema Fe(II)-(o-Phen) de acuerdo a los puntos *d* y *e* del convenio de Charlot. a) Escala inicial. b) Primera simplificación de la escala, que marca la dismutación del anfolito Fe(o-Phen)^{2+} . c) Segunda y última simplificación de la escala. (Las flechas punteadas marcan la asignación de especies a sus zonas de predominio respectivas.) d) DZP deducido de la figura A1.7c. Nótese la coincidencia con el deducido en la figura A1.3c.

Por lo tanto es necesario señalar que en las escalas simplificadas de predicción de reacciones, que van apareciendo durante el procedimiento descrito en el punto *e* de este convenio, algunos de los procesos de dismutación representados ya no tienen estequiometría 2:1:1. Entonces hay que tener más cuidado para interpretar los procesos de dismutación representados en las escalas simplificadas.

f. Colocación en la escala de diferentes pares polidonador/polirreceptor de la partícula L.

f1. Colocación en la escala de pL del par en el que la partícula L actúa como donador.

Por convenio, el par donador/receptor conjugado de la partícula L se toma como su equilibrio de solvatación y se coloca en el cero de la escala de pL . En la parte superior se coloca la partícula (solvatada) y en la parte inferior el solvente como su receptor conjugado.

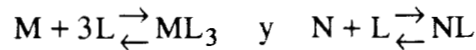
f2. Colocación en la escala de diferentes pares polidonador/polirreceptor de la partícula L (del tipo $ML_{n1}/\dots/ML/M/L$, $NL_{n2}/\dots/NL/N/L$, etc.) y predicción de reacciones.

En el convenio de Charlot, lo único que hay que tener en cuenta es que cada uno de los diferentes pares polidonador/polirreceptor que se coloquen en la escala deben representarse en su forma más simplificada, de acuerdo a los puntos *c*, *d* y *e* de este convenio.

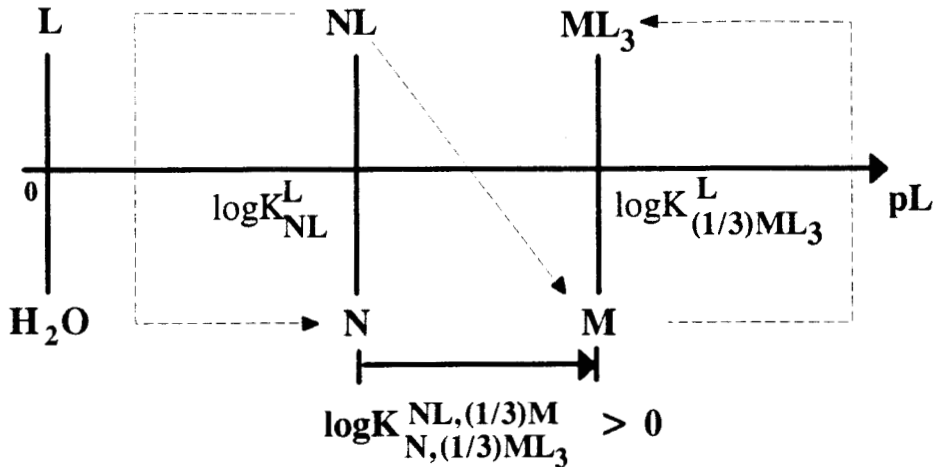
Esta escala permite predecir si un donador reacciona sobre un receptor con $K > 1$, con $K = 1$ o con $K < 1$; si se encuentra a su izquierda, en su mismo lugar o a su derecha, respectivamente. Esto se debe a que la distancia dirigida establecida anteriormente sigue operando para cualquier tipo de pares donador/receptor que se representen en la escala.

También hay que aclarar que, aunque en el método de Charlot se considera que los anfolitos que no pueden predominar no tendrán importancia relevante en el sistema, esto en realidad constituye una simplificación en los cálculos que, en algunas ocasiones, puede constituir una aproximación demasiado gruesa.

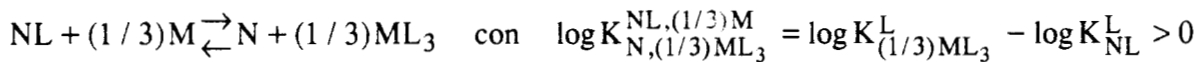
Con el fin de ejemplificar lo anteriormente expuesto, supóngase que se tiene un sistema en el cual se mezclan, inicialmente, soluciones acuosas que contienen especies de los sistemas $ML_3/\dots/ML/M/L$ y $NL/N/L$. Si también se supone que los dos anfolitos (ML_2 y ML) no pueden predominar, el sistema dependerá –prácticamente– de los equilibrios de formación:



La escala de predicción de reacciones para ese sistema podría ser:

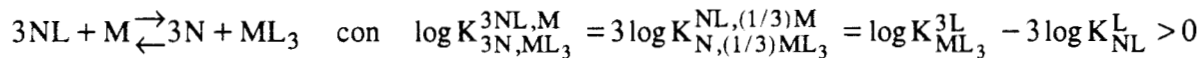


En esta escala, además de los equilibrios de disociación (o formación) de ML y de NL, está representada la reacción:



así como su reacción inversa.

Hay que notar que la forma más común de escribir esta reacción química es:



Como se observa, la distancia entre los pares donador/receptor de la partícula L está directamente relacionada con su constante de reacción.

A1.2.3. Criterios de estabilidad o fuerza para sistemas del tipo $ML_n / \dots / ML / M / L$

Es claro que hay muchos casos en sistemas de este tipo. Puede ocurrir que sólo algunos de los anfolitos sean estables, o que todos lo sean. Es más, puede ocurrir que alguno(s) de los anfolitos o que el polidonador del sistema tengan una estabilidad intermedia. Desde el punto de vista práctico, se establece una clasificación de fuerza o estabilidad de especies químicas que tiene tres categorías. Si la fracción disociada del polidonador (o dismutada de un anfolito) es pequeña, se dice que el polidonador (o el anfolito en

cuestión) es estable o débil; si esta fracción es grande, se dice que el polidonador (o el anfolito) es inestable o fuerte; por último, si esta fracción no es ni muy pequeña ni muy grande, se dice que el polidonador (o el anfolito) es semiestable o de fuerza media. También en un sentido práctico, es conveniente establecer –como un convenio– límites para los cuales se aceptará que una especie tiene una fracción transformada pequeña o grande. En general, pueden seguirse los criterios que se muestran a continuación.

Criterios de estabilidad o fuerza
fracción transformada ≤ 0.01 ; especie estable o débil
$0.01 <$ fracción transformada < 0.99 ; especie semiestable o de fuerza media
fracción transformada ≥ 0.99 ; especie inestable o fuerte

Hay que señalar que estos criterios no son absolutos. Por ejemplo, para cálculos de pH, Charlot utiliza criterios que involucran límites del 10% y del 90%. Esto se relaciona con el error máximo que se está dispuesto a cometer, al despreciar la fracción transformada de la especie en sumas y restas. Así, como el pH tiene una dependencia logarítmica con la concentración de H^+ , cometer un error relativo de un 10% sobre $[H^+]$ se traduce en un error relativo del orden del 1% sobre el pH. Para cometer errores relativos del 1% sobre las concentraciones químicas de las especies –en el equilibrio termodinámico del sistema– es necesario utilizar límites de estabilidad del 1% y del 99%, para la fracción transformada de una especie.

Para poder saber, *a priori*, cuándo la fracción transformada de un especie –a través de un solo equilibrio– se encuentra en alguna de las tres categorías, es necesario analizar el comportamiento de diversas ecuaciones. Un análisis completo de estos algoritmos queda fuera de los límites del presente trabajo. En este caso sólo se dirá que las funciones que determinan las fracciones transformadas de las especies dependen de las distancias de los diferentes pares en las escalas de predicción de reacciones (de acuerdo a los puntos *c* y *e* del convenio anteriormente presentado) y de la concentración inicial de las especies en una mezcla reaccionante. Para un estudio detallado de estas cuestiones, pueden consultarse los libros de Charlot (1967), Ringbom (1963), Trejo (1993) y los trabajos de Pérez (1988, 1995).

A1.2.4. Reacciones químicas y el concepto de cuantitatividad

En este caso, si ϵ representa la fracción que queda sin reaccionar por la existencia de la constante de equilibrio; el grado de avance, la conversión o la cuantitatividad de la reacción depende de su valor. Debe señalarse que en estos casos el valor de ϵ no es constante, sino que depende de la razón de cantidades de los reactivos y de su constante

de equilibrio. Es posible demostrar que esta función alcanza un máximo en las condiciones estequiométricas de la reacción.

Aunque es posible definir la cuantitatividad de la reacción fuera de las condiciones estequiométricas, es una práctica común determinar su valor en las condiciones estequiométricas, porque como ya se mencionó es cuando ϵ alcanza su valor máximo).

Es posible también clasificar las reacciones de acuerdo a su cuantitatividad, según sea el valor de ϵ . Una clasificación de acuerdo a tres categorías se muestra a continuación.

Criterios de cuantitatividad de una reacción
fracción remanente (ϵ) ≤ 0.01 ; reacción cuantitativa
$0.01 < \text{fracción remanente } (\epsilon) < 0.99$; reacción semicuantitativa
fracción remanente (ϵ) ≥ 0.99 ; reacción poco cuantitativa

Como en el caso de los criterios de estabilidad de especies químicas, estos límites para las categorías se establecen por convenio, de acuerdo a la magnitud del error relativo que se esté dispuesto a cometer en alguna aplicación práctica.

En el caso de sistemas multirreaccionantes, la fracción remanente de algún reactivo en particular depende de la constante de la reacción y del conjunto de concentraciones iniciales de los reactivos y productos de la mezcla reaccionante. Las distancias entre los diferentes pares en diversas escalas de predicción de reacciones (de acuerdo al punto f del convenio de Charlot, anteriormente señalado) representan sólo valores logarítmicos de las constantes de equilibrio. Entonces la aplicación de la escala de predicción de reacciones para establecer la cuantitatividad de las mismas (en forma gráfica) requiere del establecimiento de criterios (también gráficos) que incorporen el efecto de las concentraciones iniciales de los reactivos y productos de la mezcla reaccionante sobre dicha cuantitatividad. Sin embargo, también en este caso el desarrollo de estos criterios queda fuera de los límites del presente trabajo.

APÉNDICE 2

TABLA DE CONTENIDO

A2. CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS MONONUCLEARES DE TRES COMPONENTES (M-L-X).	235
A2.1. Ejemplos de construcción de diagramas de zonas de predominio utilizando coeficientes de complejación.	235
A2.1.1. Ejemplo 1: Sistema Mn(II)-oxalatos-H ₂ O a pH impuesto. ...	235
A2.1.1.1. Definición de las especies generalizadas Mn ⁺ y Ox ⁺ y sus coeficientes de complejación.....	235
A2.1.1.2. Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.	237
A2.1.1.3. Construcción del DZP en el espacio pOx ⁺ /pH utilizando el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot.	238
A2.1.2. Ejemplo 2: Sistema Zn(II)-amoníaco-H ₂ O a pH impuesto.....	247
A2.1.2.1. Definición de las especies generalizadas Zn ⁺ y NH ₃ ⁺ y sus coeficientes de complejación.	247
A2.1.2.2. Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.	248
A2.1.2.3. Construcción del DZP en el espacio pNH ₃ ⁺ /pH utilizando un método de selección de trayectorias.	249
A2.1.2.4. Algunas observaciones adicionales sobre el método de selección de trayectorias para las construcción del DZP de las especies de Zn(II) en el espacio pNH ₃ ⁺ /pH.	255
A2.2. Discusión general de los métodos de construcción de los DZP utilizados en el presente trabajo para sistemas ternarios.....	258
A2.2.1. El orden esperado estadísticamente para las constantes de los equilibrios de formación sucesivos no se cumple pero los anfolitos generalizados tienen definiciones triviales.	259
A2.2.2. Los anfolitos generalizados presentan definiciones no triviales por la presencia de especies mixtas o ternarias.	260
A2.2.3. Algoritmo de aplicación del método de selección de trayectorias para la construcción de DZP en sistemas ternarios.	261

A2.2.4. La selección de los datos utilizados para construir los DZP debe ser muy cuidadosa.	265
A2.3. Definición aproximada de especies y equilibrios generalizados utilizando especies predominantes y equilibrios representativos.	267
A2.3.1. Definición aproximada de especies generalizadas por medio del conjunto de las especies predominantes.....	267
A2.3.2. Definición aproximada de equilibrios generalizados por medio del conjunto de equilibrios representativos.	269
A2.3.3. Algunos comentarios adicionales.	273
A2.4. Significado físico de los coeficientes de complejación y diferentes representaciones matemáticas equivalentes de los mismos y de las constantes condicionales.	274
A2.4.1. Significado físico de los coeficientes de complejación y de las especies generalizadas.....	274
A2.4.2. Diferentes representaciones matemáticas para los coeficientes de complejación y las constantes condicionales.	276

A2. CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA SISTEMAS MONONUCLEARES DE TRES COMPONENTES (M-L-X).

En este apéndice se detallan las definiciones de las especies y equilibrios generalizados para los ejemplos de DZP mostrados en el capítulo 2. Se estudia también la aplicación explícita del algoritmo de Charlot (1967) para la construcción de los DZP de dichos ejemplos. Por último, se discuten algunos de los aspectos más relevantes del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para este tipo de sistemas.

A2.1. Ejemplos de construcción de diagramas de zonas de predominio utilizando coeficientes de complejación.

A2.1.1. Ejemplo 1: Sistema Mn(II)-oxalatos-H₂O a pH impuesto.

La figura 2.1a muestra el DZP pOx'/pH para las especies del Mn(II). En las secciones siguientes se describe detalladamente la construcción de dicho DZP dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

A2.1.1.1. Definición de las especies generalizadas Mn' y Ox' y sus coeficientes de complejación

El primer paso para construir un DZP es buscar y seleccionar la información más confiable que se encuentra reportada en la literatura para el sistema de interés. En este caso se eligieron los datos reportados por Perrin (1979) para el sistema, los cuales se presentan en la tabla A2.1.

Posteriormente se definen las especies generalizadas, tal como se ha descrito en general en el capítulo 2. En este caso, la definición de las especies generalizadas es:

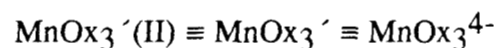
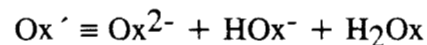
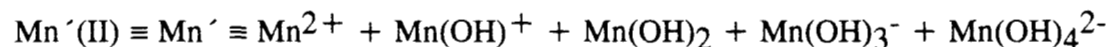


Tabla A2.1. Datos utilizados para construir el DZP de la figura 2.1a. (Perrin, 1979; Kotrlý, 1985.)

Sistema	Equilibrio	logβ
Mn(II)-oxalatos	$Mn^{2+} + Ox^{2-} = MnOx$	2.40
	$Mn^{2+} + 2Ox^{2-} = Mn(Ox)_2^{2-}$	5.66
	$Mn^{2+} + 3Ox^{2-} = Mn(Ox)_3^{4-}$	6.00
Protón-oxalatos	$H^+ + Ox^{2-} = HOx^+$	3.82
	$2H^+ + Ox^{2-} = H_2Ox$	4.86
Mn(II)-hidróxidos	$Mn^{2+} + OH^- = MnOH^+$	2.85
	$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$	4.90
	$Mn^{2+} + 3OH^- = Mn(OH)_3^-$	6.40
	$Mn^{2+} + 4OH^- = Mn(OH)_4^{2-}$	7.60

De la definición de las especies generalizadas y los datos de la tabla A2.1, se pueden establecer los coeficientes de complejación de cada especie generalizada, dependientes del protón; de manera que:

$$\begin{aligned}
 [Mn'] &= [Mn^{2+}] \alpha_{Mn(H)} = \\
 &= [Mn^{2+}] (1 + 10^{2.85} [OH^-] + 10^{4.90} [OH^-]^2 + 10^{6.40} [OH^-]^3 + 10^{7.60} [OH^-]^4) = \\
 &= [Mn^{2+}] \{1 + (10^{-11.15})/[H^+] + (10^{-23.10})/[H^+]^2 + (10^{-35.60})/[H^+]^3 + (10^{-48.4})/[H^+]^4\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [Ox'] &= [Ox^{2-}] \alpha_{Ox(H)} = \\
 &= [Ox^{2-}] (1 + 10^{3.82} [H^+] + 10^{4.86} [H^+]^2)
 \end{aligned}$$

[A2.1]

$$[MnOx'] = [MnOx] \alpha_{MnOx(H)} = [MnOx]$$

$$[MnOx_2'] = [MnOx_2^{2-}] \alpha_{Mn(Ox)_2(H)} = [MnOx_2^{2-}]$$

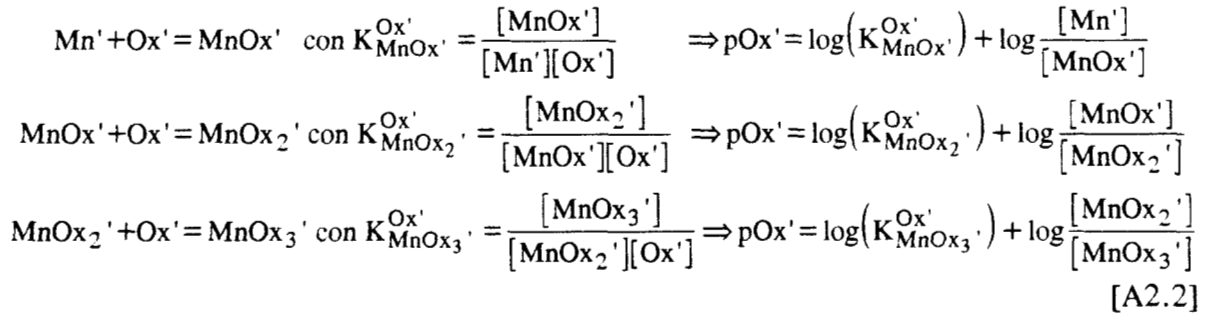
$$[MnOx_3'] = [MnOx_3^{4-}] \alpha_{Mn(Ox)_3(H)} = [MnOx_3^{4-}]$$

Como se puede observar en el conjunto de ecuaciones A2.1, los tres últimos coeficientes de complejación son iguales a la unidad porque los complejos de Mn(II) con oxalatos no

se protonan ni se hidroxilan; esto es, no forman especies ternarias del tipo MnH_iOx_j o $MnOx_j(OH)_k$.

A2.1.1.2. Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.

De acuerdo a las ecuaciones 2.2 y 2.4, es posible definir los siguientes equilibrios generalizados de formación sucesivos, con el fin de aplicar el método de Charlot para construir los DZP:



De acuerdo al conjunto de ecuaciones A2.1 y A2.2, es posible graficar los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos (cuando $[MnOx_{(i-1)}'] = [MnOx_i']$ para $i \in \{1, 2, 3\}$) en el espacio pOx'/pH , como se muestra en la figura A2.1.

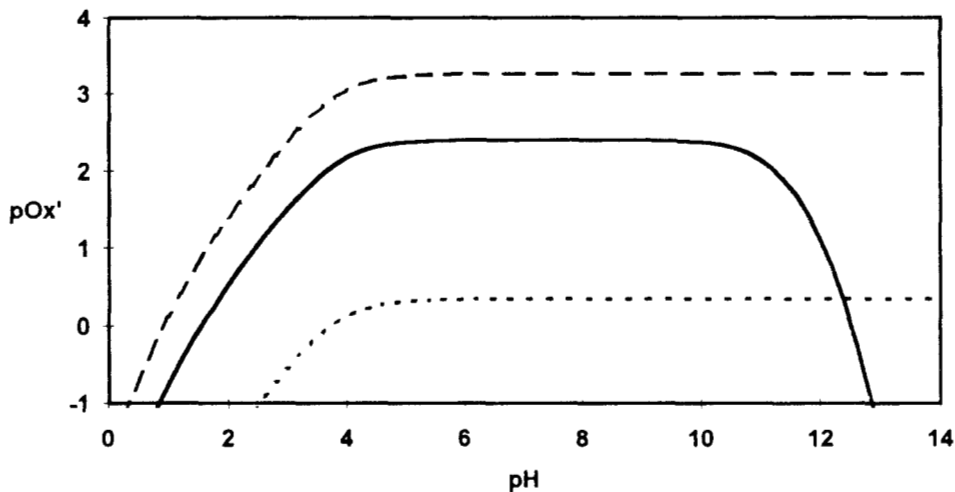


Figura A2.1. Gráfica de las funciones $\log K_{Mn(Ox)_i}^{Ox'} = f_i(pH)$ para $i \in \{1, 2, 3\}$ en el espacio pOx'/pH . La línea continua (—, $i=1$) indica que $[Mn'] = [MnOx']$; la línea discontinua (— —, $i=2$) indica que $[MnOx'] = [Mn(Ox)_2']$; y la línea punteada (- - -, $i=3$) indica que $[Mn(Ox)_2'] = [Mn(Ox)_3']$.

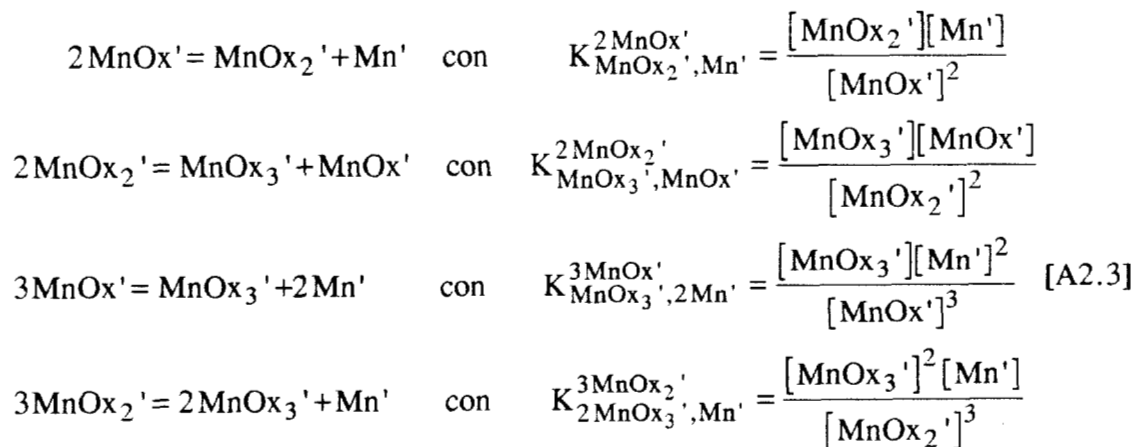
Como se puede observar en la figura A2.1, el orden estadísticamente esperado para las funciones ($\log K_{\text{MnOx}'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}_2'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}_3'}^{\text{Ox}'}$) no corresponde con el orden observado para este caso ($\log K_{\text{MnOx}_2'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}_3'}^{\text{Ox}'}$, si $\text{pH} < 12.385$, y $\log K_{\text{MnOx}_2'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}_3'}^{\text{Ox}'} > \log K_{\text{MnOx}'}^{\text{Ox}'}$, si $\text{pH} > 12.385$).

(Aunque el valor frontera para el cumplimiento de las desigualdades del párrafo anterior es 12.3852644153228 con la precisión de cálculo utilizada —y muy posiblemente sea un número irracional— se escribieron solamente tres cifras significativas, ya que es muy difícil conseguir experimentalmente esta condición. Sin embargo, matemáticamente el valor es el que ya se ha señalado si se consideran los datos de la tabla A2.1.)

A2.1.1.3. Construcción del DZP en el espacio pOx'/pH utilizando el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot.

Al igual que en el apéndice 1, es posible aplicar el convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot para construir el DZP de este sistema. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, como este sistema es de tres componentes, el DZP debe representarse en el espacio pOx'/pH. Esto se consigue aplicando el método de Charlot para dos componentes a diferentes valores de pH impuesto.

Con el fin de explicar el algoritmo, en primer lugar se recuerda que para este sistema (a pH impuesto) se pueden definir cuatro procesos de dismutación generalizados diferentes, como se muestra en la ecuación A2.3.



También debe recordarse que, de acuerdo al convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot (apéndice 1), sólo dos de éstos están representados como una distancia dirigida en la figura A2.1; que corresponden con los dos primeros del conjunto de ecuaciones A2.3.

Así, la magnitud del valor logarítmico de la constante condicional de dismutación del primer proceso generalizado representado en el conjunto de ecuaciones A2.3, es la distancia entre la trayectoria en línea continua (—) y la trayectoria en línea discontinua (— —) de la figura A2.1; mientras que los vectores (verticales) correspondientes (a cada valor de pH impuesto) apuntan en la dirección de la primera a la segunda trayectoria (hacia arriba o con signo positivo). (Figura A2.2a.)

Por otra parte, la magnitud del valor logarítmico de la constante condicional de dismutación del segundo de los procesos generalizados representados en el conjunto de ecuaciones A2.3, es la distancia entre la trayectoria en línea discontinua (— —) y la trayectoria en línea punteada (- - -) de la figura A2.1; mientras que los vectores (verticales) correspondientes (a cada valor de pH impuesto) apuntan en la dirección de la segunda a la tercera trayectoria (hacia abajo o con signo negativo). (Figura A2.2b.)

Sólo para corroborar lo anterior, en la figura A2.3 se muestran las gráficas de los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los procesos generalizados de dismutación. Con el fin de hacer estos valores comparables, en todos los casos se están considerando los coeficientes estequiométricos que representan el intercambio de una sola mol de la partícula generalizada Ox' (que no corresponden con los del conjunto de ecuaciones A2.3, ver apéndice 1).

En la misma figura A2.3, se observa que el proceso con mayor constante condicional de dismutación, por mol de Ox' intercambiada y para cualquier valor de pH, corresponde al equilibrio generalizado $2MnOx' = MnOx_2' + Mn'$. Además, el valor de su constante condicional siempre es mayor a la unidad, por lo que el anfolito $MnOx'$ nunca puede predominar en el sistema. En cambio, la constante condicional del equilibrio generalizado $2MnOx_2' = MnOx_3' + MnOx'$ siempre es menor a la unidad. Esta información, como se ha señalado anteriormente, está contenida implícitamente en la figura A2.1, sólo que se necesita un poco de entrenamiento para apreciarlo claramente.

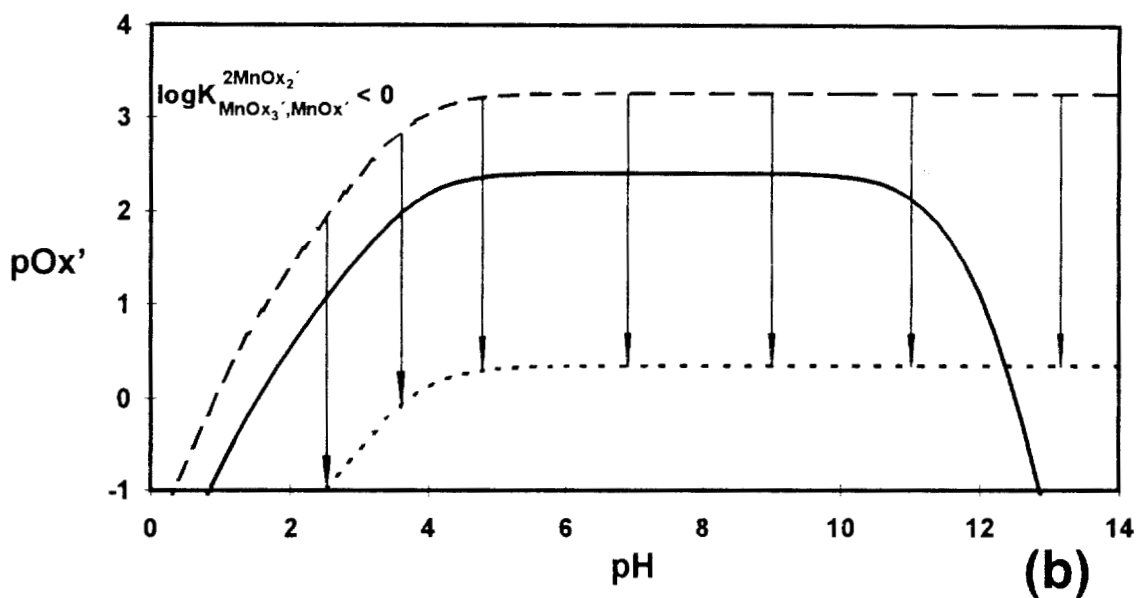
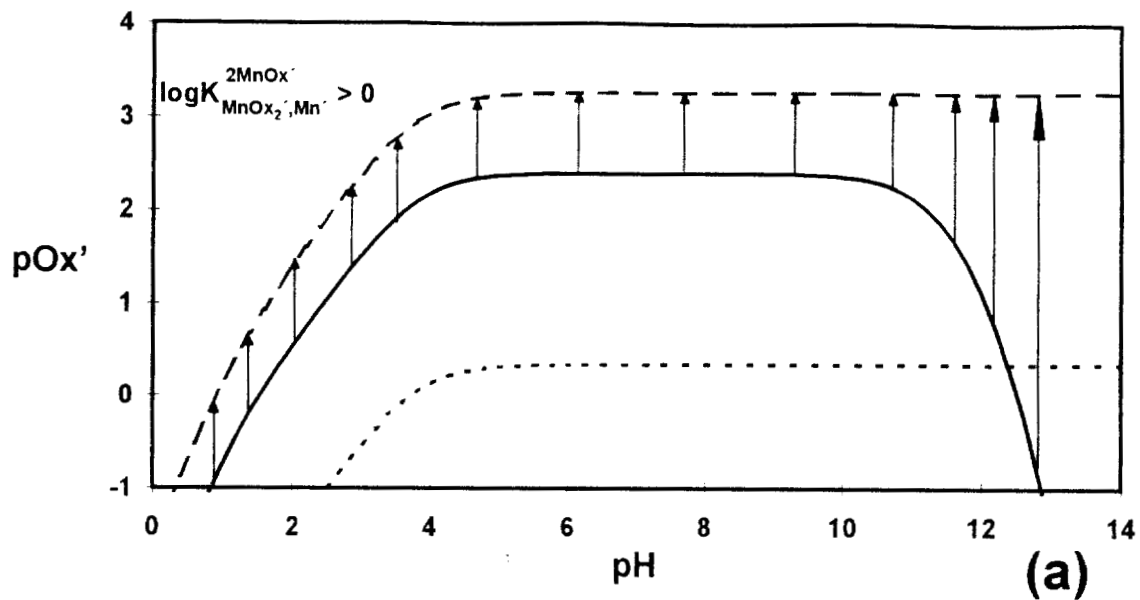


Figura A2.2. Representación gráfica explícita de los procesos generalizados de dismutación representados implícitamente en la figura A2.1. a) Distancias dirigidas del proceso generalizado $2MnOx' = MnOx_2' + Mn'$. b) Distancias dirigidas del proceso generalizado $2MnOx_2' = MnOx_3' + MnOx'$.

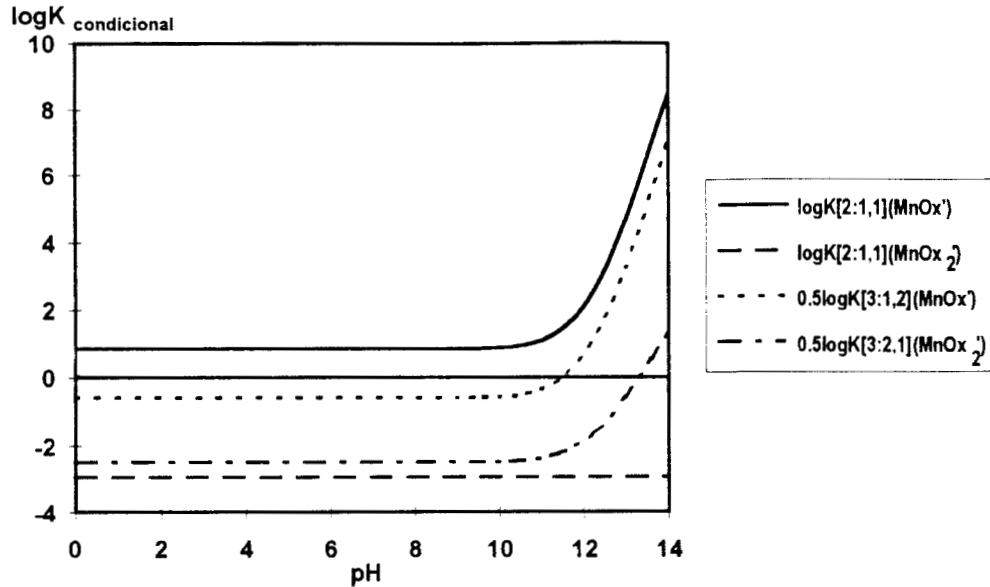
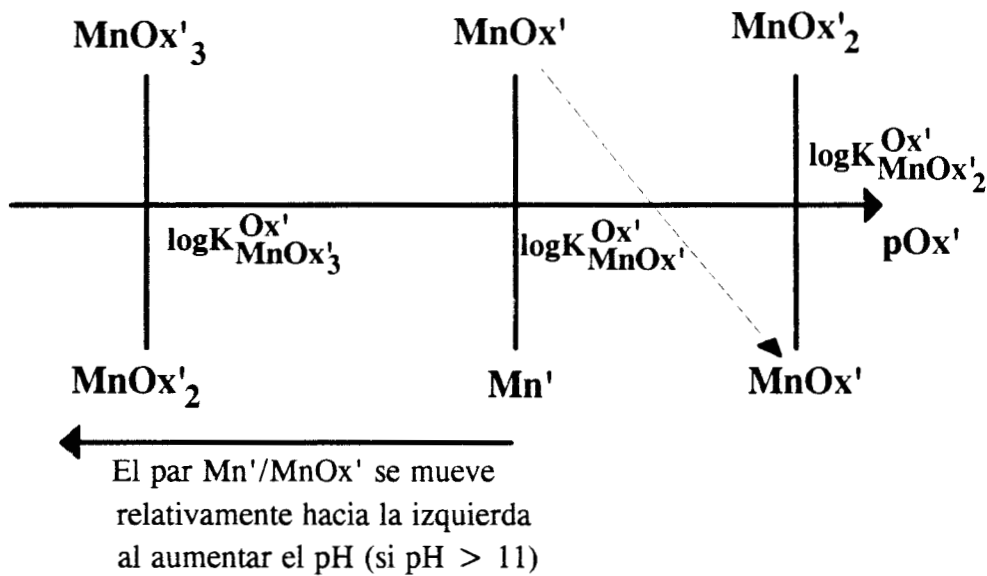


Figura A2.3. Gráfica de los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de dismutación, por mol de Ox' intercambiada, en función del pH. Los procesos de dismutación correspondientes están representados en el conjunto de ecuaciones A2.3.

Entonces, de acuerdo al convenio de escala de predicción de reacciones de Charlot, de los tres equilibrios generalizados sucesivos que se representan inicialmente para cualquier valor de pH impuesto en la escala de $p\text{Ox}'$, se deben eliminar los pares sucesivos que contienen al anfolito MnOx' para realizar la primera simplificación. Esto se muestra en el siguiente esquema:



Así, al suprimir las trayectorias con línea continua (—) y línea discontinua (— —) en la figura A2.1, debe colocarse en su lugar la trayectoria que representa el equilibrio generalizado de formación global $Mn' + 2Ox' = MnOx_2'$ (que relaciona los productos de la primera dismutación de $MnOx'$).

Como para este equilibrio generalizado de formación la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch es:

$$pOx' = \frac{1}{2} \log K_{MnOx_2'}^{2Ox'} + \frac{1}{2} \log \frac{[Mn']}{[MnOx_2']}$$

al realizar la simplificación del diagrama de la figura A2.1, se obtiene el diagrama mostrado en la figura A2.4.

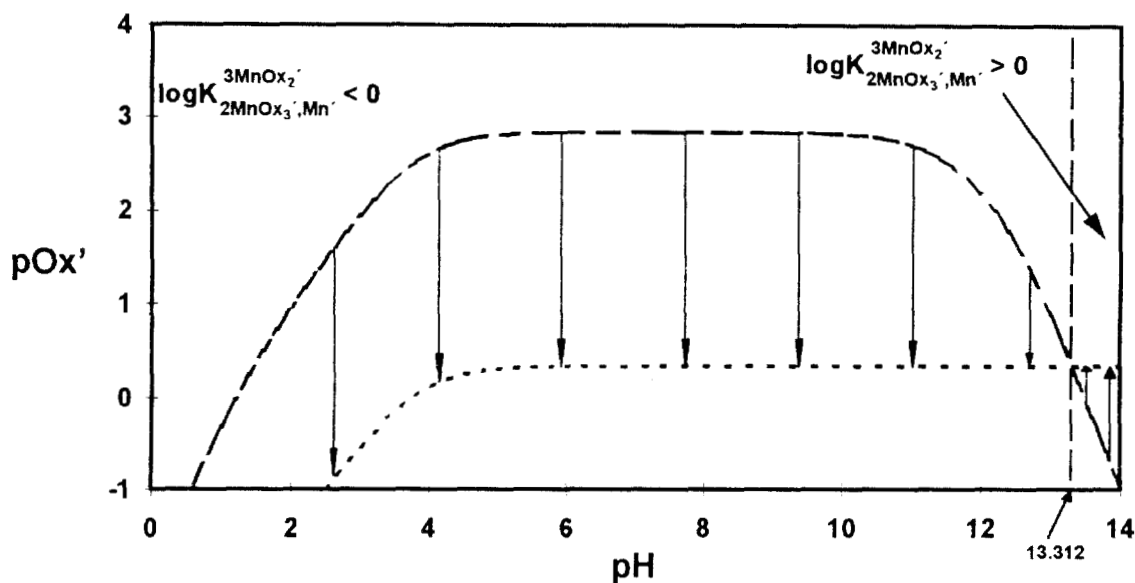


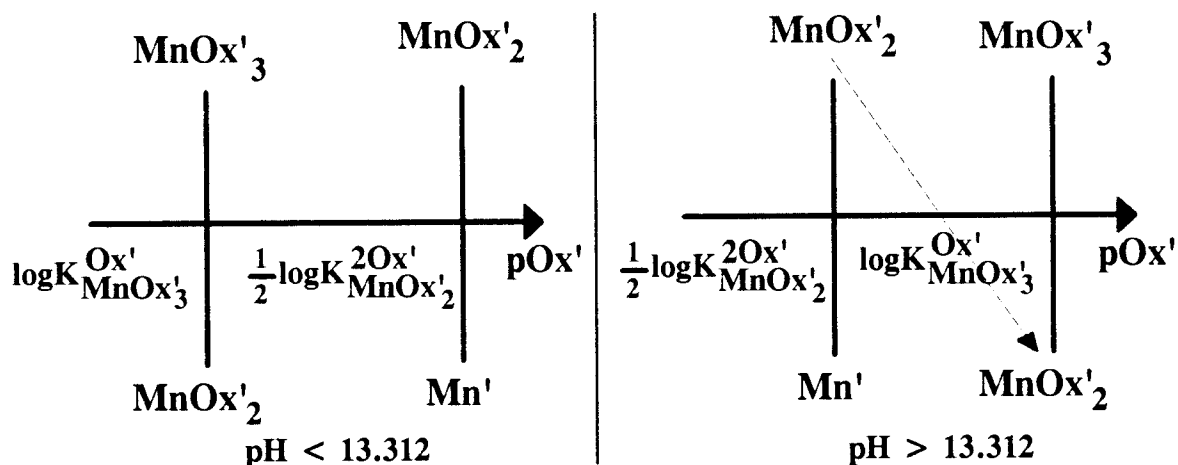
Figura A2.4. Gráfica de las funciones $\log K_{Mn(Ox)_2'}^{2Ox'}$ y $\log K_{MnOx_3'}^{Ox'}$ en el espacio pOx'/pH . La línea en puntos y rayas (— · — · —) indica que $[Mn'] = [MnOx_2']$ y la línea punteada (- - -) indica que $[Mn(Ox)_2'] = [Mn(Ox)_3']$. También se representa explícitamente la distancia dirigida del proceso generalizado de dismutación $3MnOx_2' = 2MnOx_3' + Mn'$.

Ahora bien, como se puede observar en la figura A2.4, el orden estadísticamente esperado para las trayectorias en ella representadas ($+\log K_{MnOx_2'}^{2Ox'} > \log K_{MnOx_3'}^{Ox'}$, apéndice 1) sólo se verifica para valores de $pH < 13.312$. El orden se invierte si el $pH \geq 13.312$. Esta inversión se debe a que el logaritmo de la constante condicional del equilibrio de dismutación $3MnOx_2' = 2MnOx_3' + Mn'$ se vuelve cero y comienza a

tomar valores positivos a partir de $\text{pH} = 13.31183382824$ (dentro de la precisión del cálculo efectuado). Esto también puede constatarse gráficamente por medio de la trayectoria de puntos y rayas (— — — —) de la figura A2.3.

La información descrita anteriormente, está contenida también (implícitamente si no se representan las distancias dirigidas) en la figura A2.4. La magnitud del valor logarítmico de la constante condicional del proceso generalizado de dismutación $3\text{MnOx}_2' = 2\text{MnOx}_3' + \text{Mn}'$ es la distancia entre la trayectoria de puntos y rayas (— — — —) y la trayectoria en línea punteada (- - - -) de dicha figura; mientras que los vectores (verticales) correspondientes (a cada valor de pH impuesto) apuntan en la dirección de la primera a la segunda trayectoria (hacia abajo o con signo negativo si $\text{pH} < 13.312$, y hacia arriba o con signo positivo si $\text{pH} > 13.312$).

Esto implica que para valores de $\text{pH} > 13.312$ el diagrama de la figura A2.4 todavía debe simplificarse más, de acuerdo con el convenio de predicción de reacciones de Charlot, tal como se muestra en el siguiente esquema:

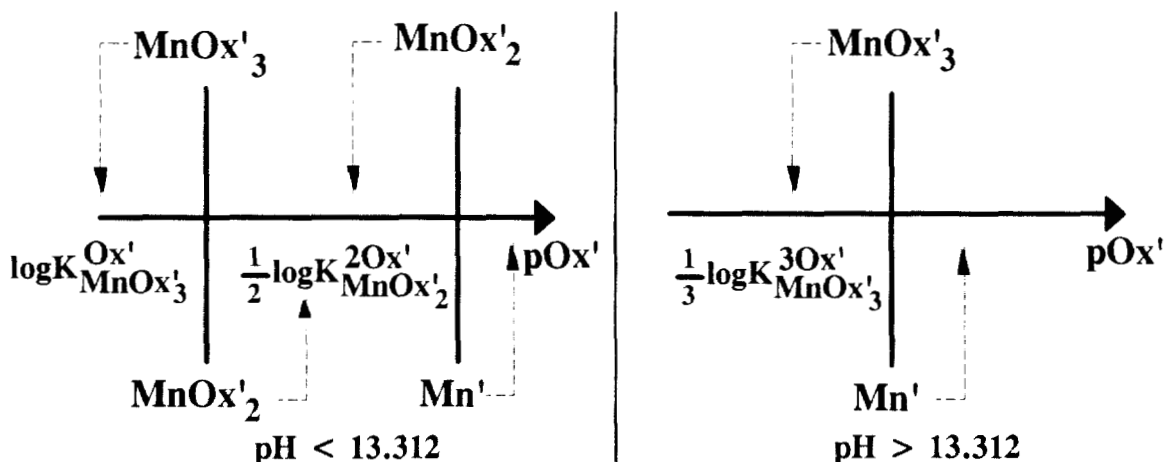


Así, al suprimir las trayectorias puntos y rayas (— — — —) y línea punteada (- - - -) en la figura A2.4, a partir de $\text{pH} > 13.312$, debe colocarse en su lugar la trayectoria que representa el equilibrio generalizado de formación global $\text{Mn}' + 3\text{Ox}' = \text{MnOx}_3'$ (que relaciona los productos de la segunda dismutación de MnOx_2' , con estequiometría complicada, $3\text{MnOx}_2' = 2\text{MnOx}_3' + \text{Mn}'$).

Como para este equilibrio generalizado de formación la ecuación tipo Henderson-Hasselbalch es:

$$\text{pOx}' = \frac{1}{3} \log K_{\text{MnOx}_3'}^{3\text{Ox}'} + \frac{1}{3} \log \frac{[\text{Mn}']}{[\text{MnOx}_3']}$$

al realizar la segunda simplificación del diagrama de la figura A2.4, se obtiene el diagrama mostrado en la figura A2.5. La asignación de zonas de predominio en dicha figura se hace como se ha explicado en el apéndice 1 y en el siguiente esquema:



La figura A2.5a muestra el significado físico de las trayectorias de predominio en tanto que la figura A2.5b muestra la asignación de las zonas de predominio para las especies generalizadas en el sistema.

Sin embargo, resta todavía explicar una cosa. Si se comparan las figuras 2.2a y A2.5b se puede ver que mientras la primera muestra el predominio de las especies químicas (simples) del sistema, la segunda lo hace en términos de las especies generalizadas.

Para poder realizar la asignación de las zonas de predominio de las especies químicas, es preciso construir los DZP que se muestran en la figura A2.6, con los algoritmos de Charlot mostrados en el apéndice 1.

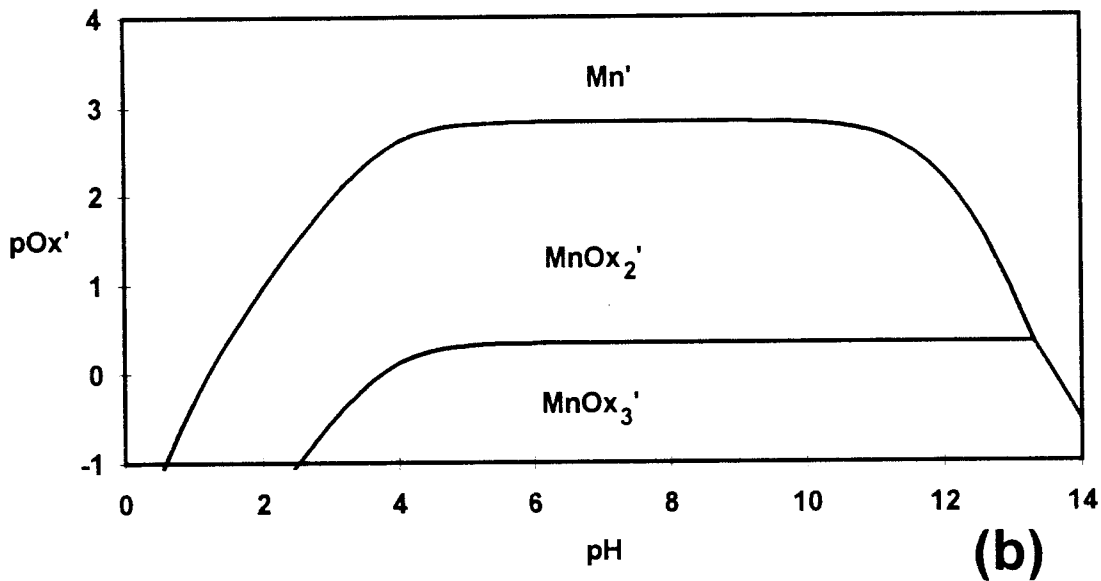
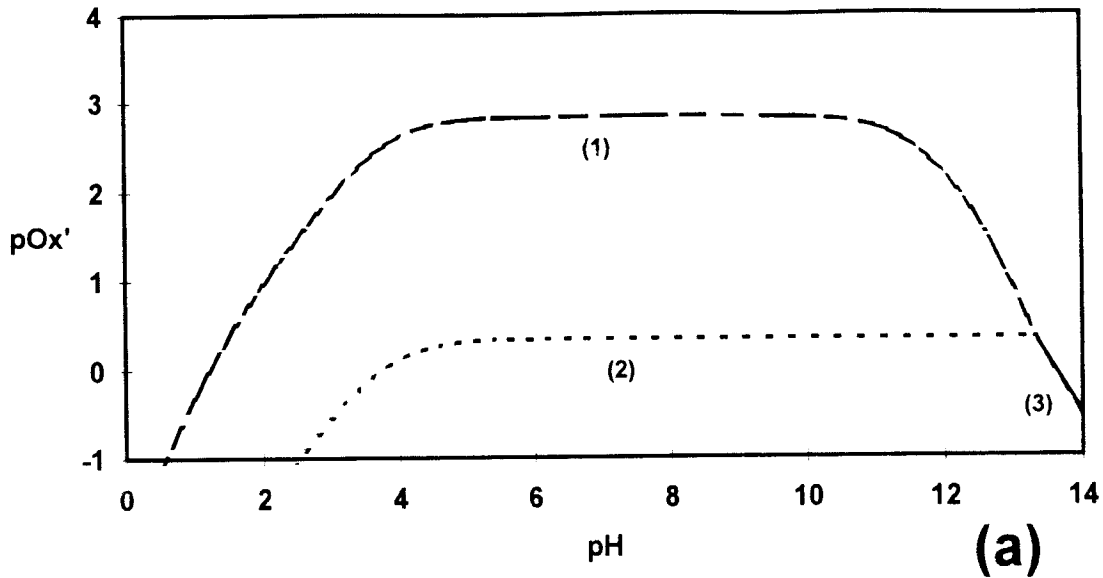


Figura A2.5. Trayectorias de predominio y DZP de las especies de Mn(II) en el espacio pOx'/pH. a) Las trayectorias de predominio del diagrama representan: (1) $(1/2)\log K_{\text{MnOx}_2}^{2\text{Ox}'}$, en línea de puntos y rayas (— · — · —); (2) $\log K_{\text{MnOx}_3}^{\text{Ox}'}$, en línea punteada (- · - · -) y (3) $(1/3)\log K_{\text{MnOx}_3}^{3\text{Ox}'}$, en línea continua (—). b) Asignación del predominio de especies en el espacio pOx'/pH; la especie MnOx' no predomina en ningún intervalo de pOx' ni de pH, como se ha explicado en el texto.

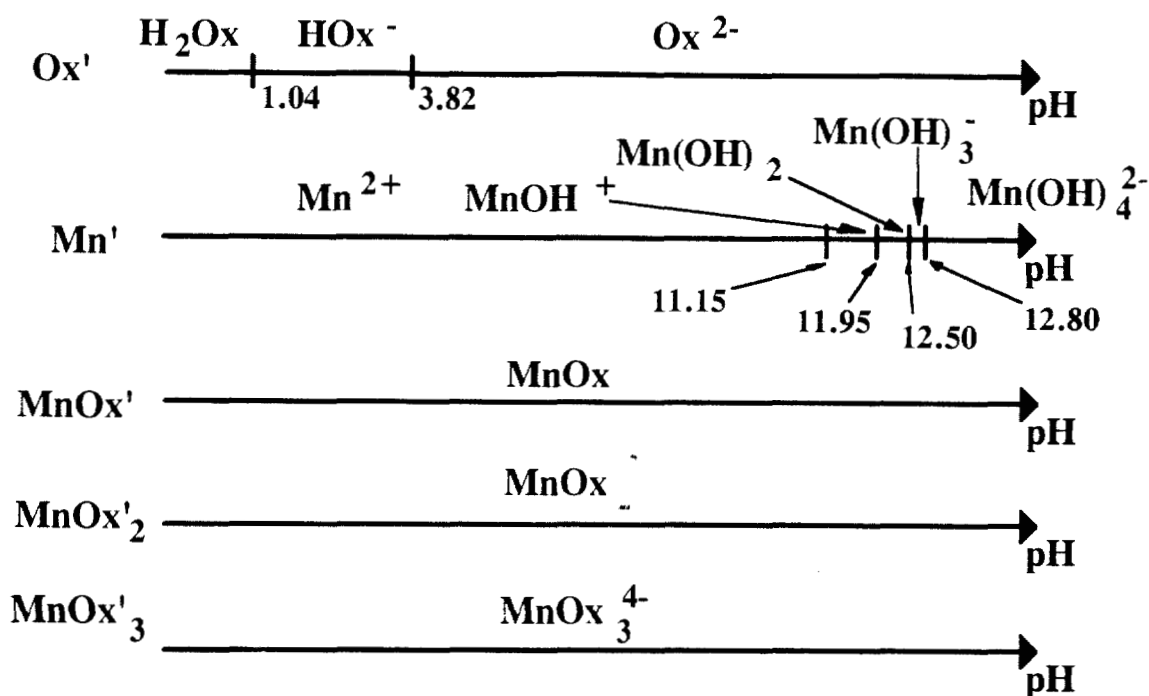


Figura A2.6. DZP lineales en escala de pH para las especies generalizadas Ox' , Mn' , MnOx' , MnOx'_2 y MnOx'_3 .

Es importante señalar que en la figura A2.6, así como en la definición de las especies generalizadas mostrada al principio de la sección A2.1.1.1, se muestra que el superíndice "prima" recuerda que se ha considerado implícitamente la escritura del componente amortiguado (en este caso H^+). Hay que recordar que una imposición de pH en un sistema acuoso lleva, necesariamente, a un amortiguamiento del pOH en el mismo.

La combinación adecuada de la información de las figuras A2.5b y A2.6 lleva al DZP de la figura 2.1a.

A2.1.2. Ejemplo 2: Sistema Zn(II)-amoníaco-H₂O a pH impuesto.

La figura 2.1b muestra el DZP $p\text{NH}_3'/\text{pH}$ para las especies del Zn(II). En las secciones siguientes se describe detalladamente la construcción de dicho DZP dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

A2.1.2.1. Definición de las especies generalizadas Zn' y NH_3' y sus coeficientes de complejación.

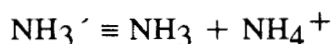
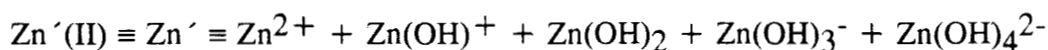
En este caso se eligieron los datos reportados por Kotrlý (1985) y Sillén (1971) para el sistema, los cuales se presentan en la tabla A2.2.

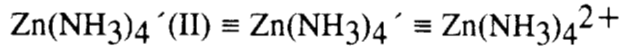
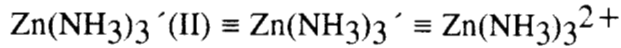
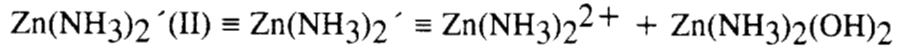
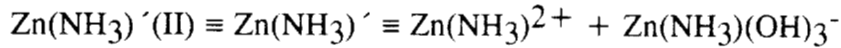
Tabla A2.2. Datos utilizados para construir el DZP de la figura 2.1b. (Kotrlý, 1985; Sillén, 1971.)

Sistema	Equilibrio	$\log\beta$
Zn(II)-amoníaco	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.32
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.81
	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	7.11
	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9.32
Protón-amoníaco	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	9.27
Zn(II)-hidróxidos	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})^+$	4.64
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$	10.40
	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	12.93
	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	14.82
Zn(II)-amoníaco-hidróxidos	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 + 3\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3^-$	16.94
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$	15.53

(Se consideran los datos reportados por Sillén (1971) para las especies ternarias Zn(II)-amoníaco-hidróxidos, aunque sólo hay un trabajo en la literatura que los reporta, para ejemplificar el poder del método de construcción de DZP que aquí se estudia.)

Posteriormente se definen las especies generalizadas, tal como se ha descrito en general en el capítulo 2. En este caso, la definición de las especies generalizadas es:





De la definición de las especies generalizadas y los datos de la tabla A2.2, se pueden establecer los coeficientes de complejación de cada especie generalizada, dependientes del protón; de manera que:

$$\begin{aligned} [\text{Zn}'] &= [\text{Zn}^{2+}] \alpha_{\text{Zn}(\text{H})} = \\ &= [\text{Zn}^{2+}] (1 + 10^{4.64} [\text{OH}^-] + 10^{10.40} [\text{OH}^-]^2 + 10^{12.93} [\text{OH}^-]^3 + 10^{14.82} [\text{OH}^-]^4 = \\ &= [\text{Zn}^{2+}] \{1 + (10^{-9.36})/[\text{H}^+] + (10^{-17.60})/[\text{H}^+]^2 + (10^{-29.07})/[\text{H}^+]^3 + (10^{-41.18})/[\text{H}^+]^4\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3'] &= [\text{NH}_3] \alpha_{\text{NH}_3(\text{H})} = \\ &= [\text{NH}_3] (1 + 10^{9.27} [\text{H}^+]) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{ZnNH}_3'] &= [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)[\text{H}]} \\ &= [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] (1 + 10^{16.94} [\text{OH}^-]^3) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] \{1 + (10^{-25.06})/[\text{H}^+]^3\} \end{aligned} \quad [\text{A2.4}]$$

$$\begin{aligned} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'] &= [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2[\text{H}]} \\ &= [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] (1 + 10^{15.53} [\text{OH}^-]^2) = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \{1 + (10^{-12.47})/[\text{H}^+]^2\} \end{aligned}$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3[\text{H}]} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4[\text{H}]} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

A2.1.2.2. Constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos.

De acuerdo a las ecuaciones 2.2 y 2.4, es posible definir los siguientes equilibrios generalizados de formación sucesivos, con el fin de aplicar el método de Charlot para construir los DZP:

$$\begin{aligned}
\text{Zn}' + \text{NH}_3' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)' \text{ con } K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)'}^{\text{NH}_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']}{[\text{Zn}'][\text{NH}_3']} \Rightarrow \text{pNH}_3' = \log(K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)'}^{\text{NH}_3'}) + \log \frac{[\text{Zn}']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']} \\
\text{Zn}(\text{NH}_3)' + \text{NH}_3' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' \text{ con } K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'}^{\text{NH}_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)'][\text{NH}_3']} \Rightarrow \text{pNH}_3' = \log(K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'}^{\text{NH}_3'}) + \log \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']} \\
\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' + \text{NH}_3' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' \text{ con } K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'}^{\text{NH}_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'][\text{NH}_3']} \Rightarrow \text{pNH}_3' = \log(K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'}^{\text{NH}_3'}) + \log \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']} \\
\text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{NH}_3' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' \text{ con } K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'}^{\text{NH}_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'][\text{NH}_3']} \Rightarrow \text{pNH}_3' = \log(K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'}^{\text{NH}_3'}) + \log \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4']}
\end{aligned}$$

[A2.5]

De acuerdo al conjunto de ecuaciones A2.4 y A2.5, es posible graficar los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos (cuando $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_{(i-1)}'] = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_i']$ para $i \in \{1, 2, 3, 4\}$) en el espacio pNH_3'/pH , como se muestra en la figura A2.7.

A2.1.2.3. Construcción del DZP en el espacio pNH_3'/pH utilizando un método de selección de trayectorias.

Es claro que el DZP de las especies del Zn(II) para este sistema debe representarse en el espacio bidimensional pNH_3'/pH (si se toma a NH_3' como la partícula generalizada).

Como se puede observar en la figura A2.7, este caso es más complicado, no sólo porque hay cuatro equilibrios generalizados sucesivos de formación (uno más que en el ejemplo anterior), sino porque las constantes condicionales de dichos equilibrios se intersectan y cambian de orden varias veces.

Pero verdaderamente el análisis resulta más complicado por dos razones.

La primera de ellas es que el número total de procesos de dismutación generalizados diferentes —para este caso— es 10 (aunque sólo hay tres anfolitos generalizados). ($\text{NPD} = n(n^2 - 1)/6 = 4(16-1)/6 = 10$, de acuerdo a la ecuación A1.5.)

En la ecuación A2.6 se presentan los 10 procesos generalizados de dismutación diferentes para este sistema.

$$\begin{aligned}
2 \text{Zn}(\text{NH}_3)' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' + \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2', \text{Zn}'}^{2\text{Zn}(\text{NH}_3)'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'] [\text{Zn}']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']^2} \\
2 \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{Zn}(\text{NH}_3)' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3', \text{Zn}(\text{NH}_3)'}^{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'] [\text{Zn}(\text{NH}_3)']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']^2} \\
2 \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', \text{Zn}(\text{NH}_3)_2'}^{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'] [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']^2} \\
3 \text{Zn}(\text{NH}_3)' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + 2 \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3', 2\text{Zn}'}^{3\text{Zn}(\text{NH}_3)'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'] [\text{Zn}']^2}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']^3} \\
3 \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2 \text{Zn}(\text{NH}_3)' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', 2\text{Zn}(\text{NH}_3)'}^{3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'] [\text{Zn}(\text{NH}_3)']^2}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']^3} \\
3 \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' &= 2 \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3', \text{Zn}'}^{3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']^2 [\text{Zn}']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']^3} \\
3 \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' &= 2 \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + \text{Zn}(\text{NH}_3)' & \text{con} & \quad K_{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', \text{Zn}(\text{NH}_3)'}^{3\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4']^2 [\text{Zn}(\text{NH}_3)']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']^3} \\
4 \text{Zn}(\text{NH}_3)' &= \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 3 \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', 3\text{Zn}'}^{4\text{Zn}(\text{NH}_3)'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'] [\text{Zn}']^3}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)']^4} \\
4 \text{Zn}(\text{NH}_3)_3' &= 3 \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{3\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', \text{Zn}'}^{4\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4']^3 [\text{Zn}']}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3']^4} \\
4 \text{Zn}(\text{NH}_3)_2' &= 2 \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2 \text{Zn}' & \text{con} & \quad K_{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_4', 2\text{Zn}'}^{4\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4']^2 [\text{Zn}']^2}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2']^4}
\end{aligned}
\tag{A2.6}$$

La segunda razón por la que se complica el análisis de estabilidad intrínseca de anfotitos se debe a que dos de esos anfotitos generalizados tienen definiciones no triviales, por la consideración de los complejos mixtos o ternarios $\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$.

Como se ha señalado anteriormente, puede aplicarse el método de Charlot de la escala de predicción de reacciones (explicado en el apéndice 1) para cada valor de pH impuesto. Esto implica realizar una construcción del DZP por análisis puntual. Sin embargo, también es posible aplicar un método de selección de trayectorias, como el que se ha descrito en el ejemplo anterior.

En este caso, el método de selección de trayectorias debe aplicarse muy cuidadosamente, dada la complejidad mostrada en la figura A2.7. Con el fin de no confundirse en el análisis de todos los anfolitos, se sugiere dividir este análisis en varias partes o etapas. Así, de la figura A2.7, puede deducirse que el anfolito (generalizado) $Zn(NH_3)_3'$ es el más inestable en medio básico. Esto se debe a la gran separación y el orden invertido en las trayectorias punteada y de puntos y rayas de la zona básica en dicha figura.

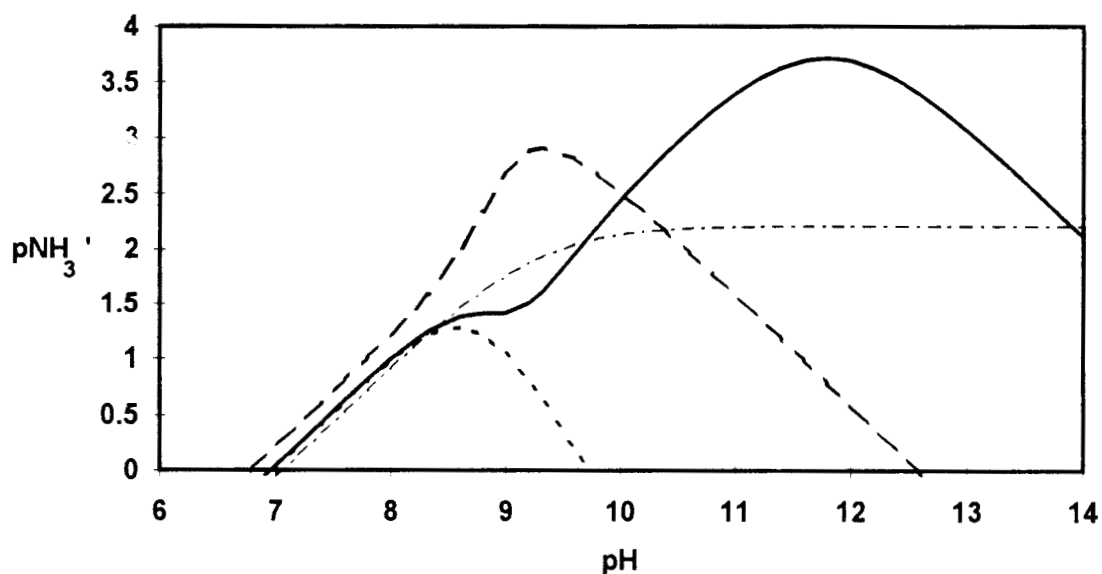
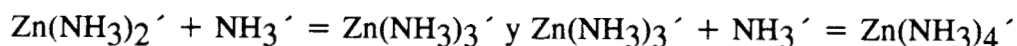


Figura A2.7. Gráfica de las funciones $\log K_{Zn(NH_3)_i}^{NH_3'} = f_i(pH)$ para $i \in \{1,2,3,4\}$ en el espacio pNH_3'/pH . La línea continua (—, $i=1$) indica que $[Zn'] = [Zn(NH_3)']$; la línea discontinua (— —, $i=2$) indica que $[Zn(NH_3)'] = [Zn(NH_3)_2']$; la línea punteada (- - - , $i=3$) indica que $[Zn(NH_3)_2'] = [Zn(NH_3)_3']$; y la línea de puntos y rayas (— · — · —, $i=4$) indica que $[Zn(NH_3)_3'] = [Zn(NH_3)_4']$.

Por lo tanto, se sugiere analizar primero la estabilidad intrínseca del anfolito $Zn(NH_3)_3'$, por medio de la superposición exclusiva de los valores logarítmicos de las constantes condicionales de formación de los equilibrios generalizados sucesivos



como se muestra en la figura A2.8.

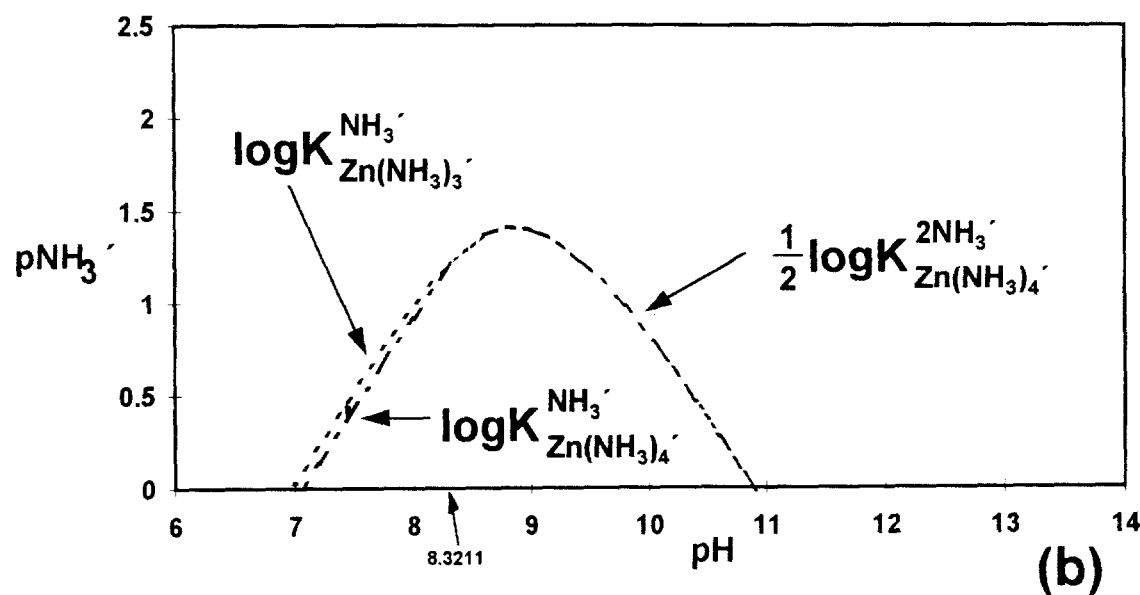
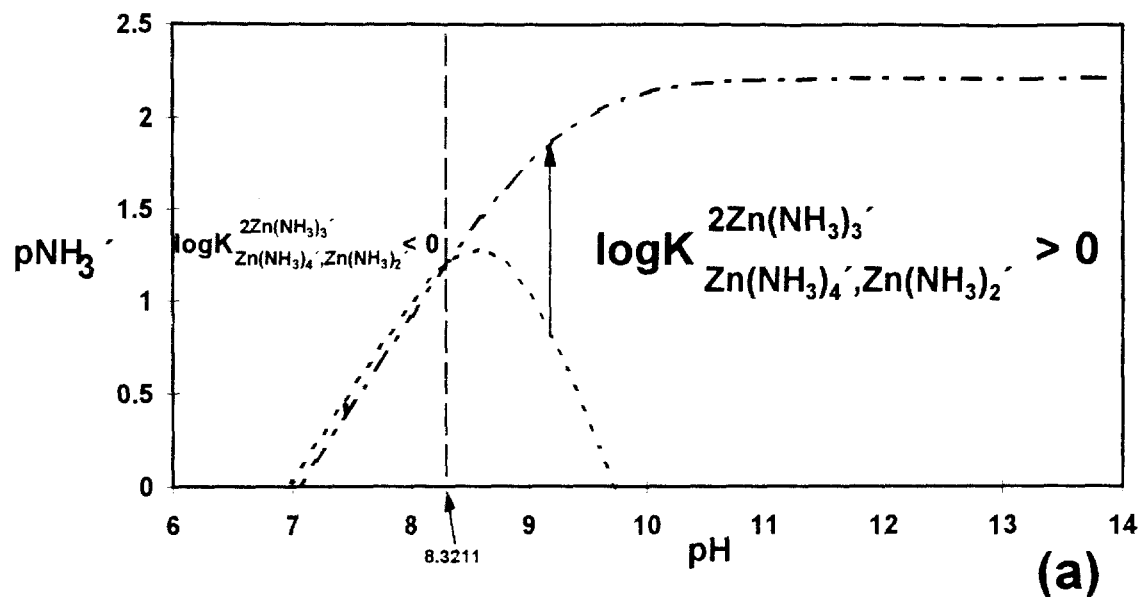


Figura A2.8. Primera etapa de construcción del DZP por el método de selección de trayectorias: superposición de las fronteras de predominio (relativo) que involucran al anfolito generalizado (aparentemente más inestable) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$. a) Representación gráfica de las distancias dirigidas correspondientes a la espontaneidad del proceso $2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3' = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$. Cuando el valor logarítmico de la constante de dismutación condicional es mayor o igual que 0 ($\text{pH} \geq 8.3211$) el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ no puede predominar. b) Simplificación de fronteras de predominio en la primera fase de la selección de las trayectorias de predominio absoluto de especies del DZP. Cuando el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ no puede predominar, debe representarse la trayectoria correspondiente al equilibrio generalizado $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' + 2\text{NH}_3' = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4'$.

Posteriormente se superpone otra frontera de predominio. Como se sugiere incorporar las trayectorias en orden, en este caso debe incorporarse la trayectoria correspondiente al equilibrio generalizado $Zn(NH_3)^{\cdot} + NH_3^{\cdot} = Zn(NH_3)_2^{\cdot}$. De esta forma, se analiza la estabilidad intrínseca del anfolito $Zn(NH_3)_2^{\cdot}$; como se muestra en la figura A2.9.

Después se incorpora la siguiente trayectoria (en este caso, la última), correspondiente al equilibrio generalizado $Zn^{\cdot} + NH_3^{\cdot} = Zn(NH_3)^{\cdot}$. De esta forma, se analiza la estabilidad intrínseca del anfolito $Zn(NH_3)^{\cdot}$; como se muestra en la figura A2.10.

Siguiendo en cada etapa esquemas análogos a los mostrados en el apéndice 1 o en el ejemplo anterior, es posible asignar las zonas de predominio de las especies generalizadas, como se muestra en la figura A2.11.

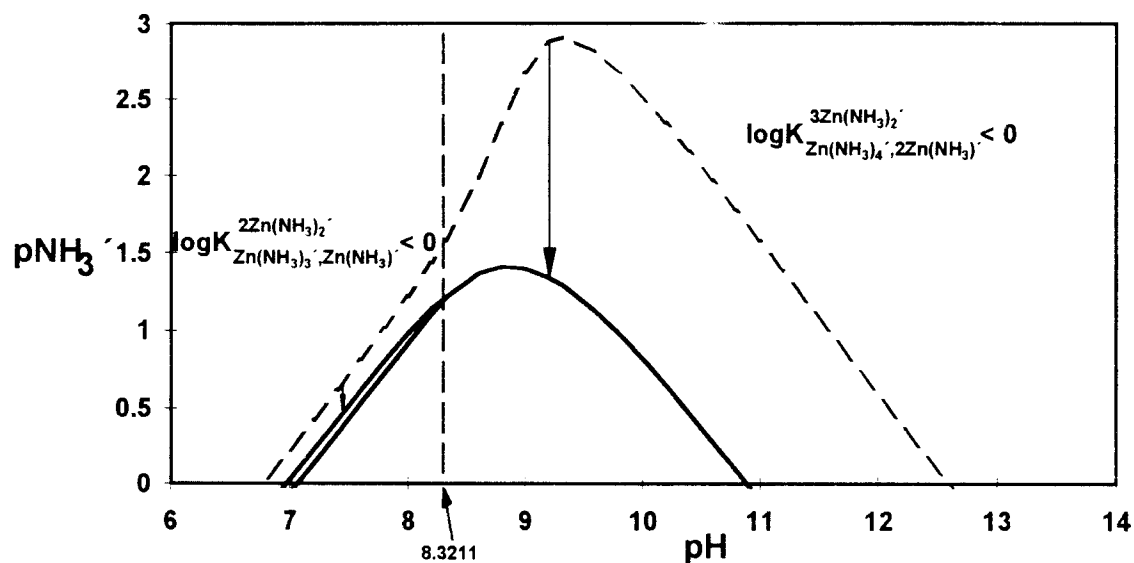


Figura A2.9. Segunda etapa de construcción del DZP por el método de selección de trayectorias: superposición de la frontera de predominio (relativo) que involucra al anfolito generalizado (siguiente) $Zn(NH_3)_2^{\cdot}$ (línea discontinua, - -) con las trayectorias de la figura A2.8b (línea continua, -). En esta figura se muestra la representación gráfica de las distancias dirigidas que representan la espontaneidad del proceso de dismutación $2Zn(NH_3)_2^{\cdot} = Zn(NH_3)_3^{\cdot} + Zn(NH_3)^{\cdot}$ ($pH < 8.3211$) y del proceso de dismutación $3Zn(NH_3)_2^{\cdot} = Zn(NH_3)_4^{\cdot} + 2Zn(NH_3)^{\cdot}$ ($pH > 8.3211$). En ambos casos se observa que el anfolito $Zn(NH_3)_2^{\cdot}$ podría predominar, por lo que se sigue a la siguiente fase de construcción del DZP (figura A2.10).

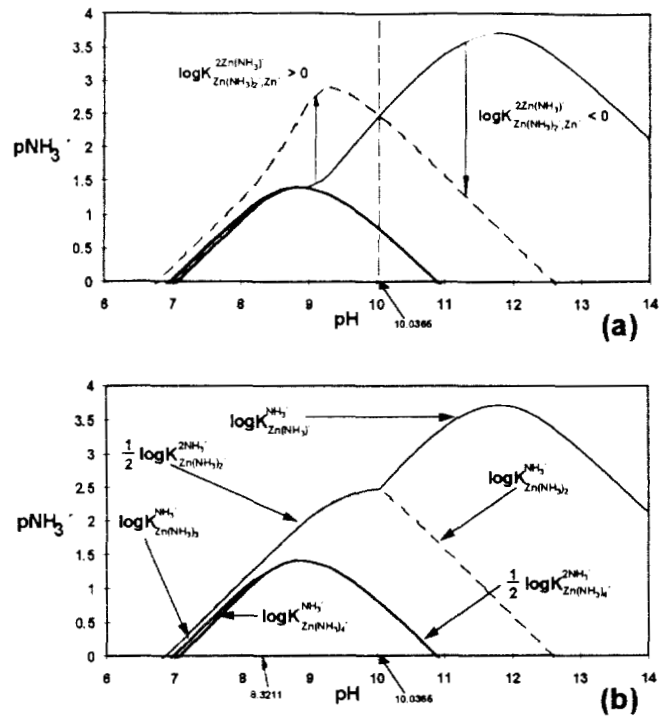


Figura A2.10. Última etapa de construcción del DZP por el método de selección de trayectorias: superposición de la frontera de predominio (relativo) que involucra al (último) anfolito generalizado $\text{Zn}(\text{NH}_3)^+$ (línea delgada) con las trayectorias de la figura A2.9. a) Representación gráfica de las distancias dirigidas correspondientes a la espontaneidad del proceso $2\text{Zn}(\text{NH}_3)^+ = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Zn}^{2+}$. Cuando el valor logarítmico de la constante de dismutación condicional es mayor o igual que 0 ($\text{pH} \leq 10.0365$) el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)^+$ no puede predominar. b) Simplificación de fronteras de predominio en la última fase de la selección de las trayectorias de predominio absoluto de especies del DZP. Cuando el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)^+$ no puede predominar, debe representarse la trayectoria correspondiente al equilibrio generalizado global $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+$.

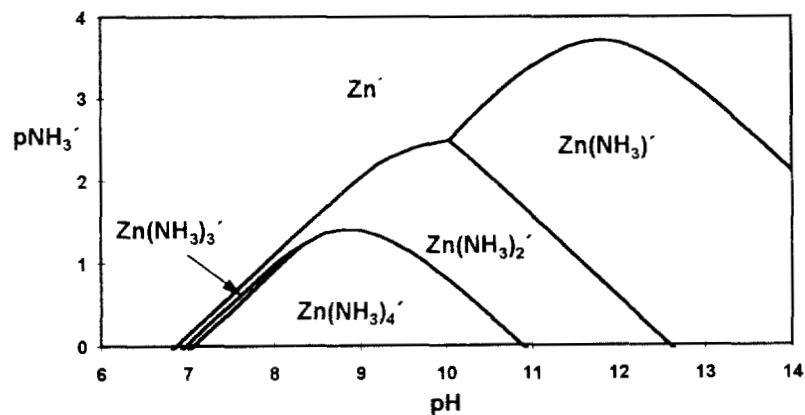


Figura A2.11. Asignación de las zonas de predominio de las especies generalizadas en el espacio $p\text{NH}_3 / \text{pH}$.

Sin embargo, para poder asignar las zonas de predominio de las especies químicas (simples) es necesario acudir también a la figura A2.12.

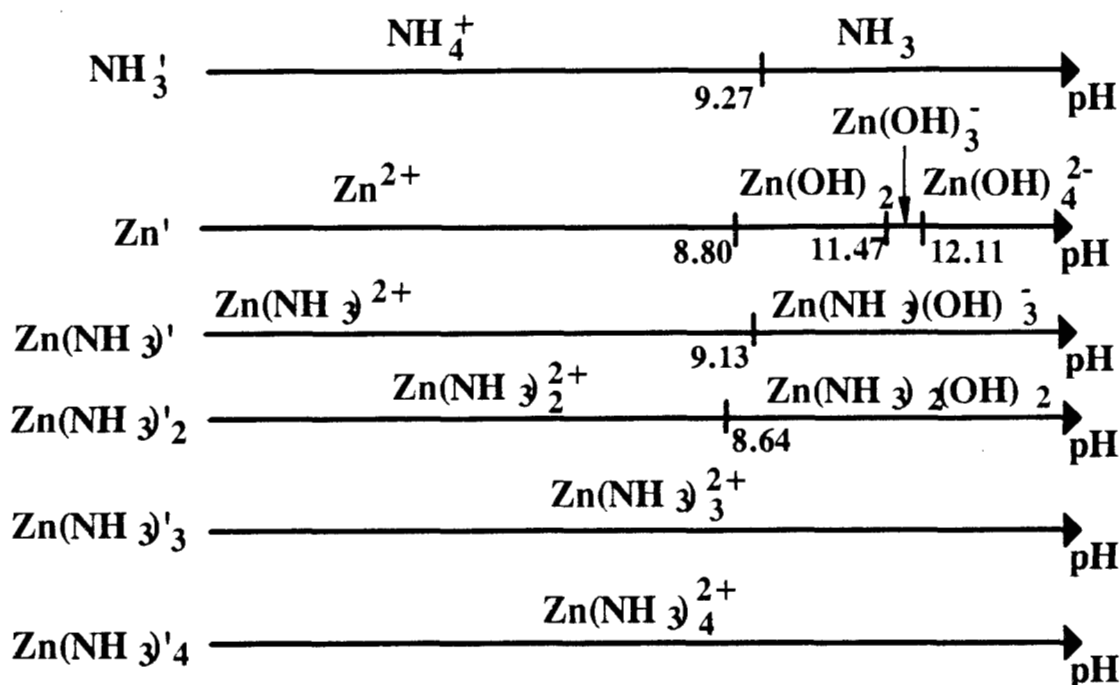


Figura A2.12. DZP lineales en escala de pH para las especies generalizadas NH_3 , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{NH}_3)$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$.

Así, combinando adecuadamente la información de las figuras A2.11 y A2.12, es posible obtener el DZP mostrado en la figura 2.1b.

A2.1.2.4. Algunas observaciones adicionales sobre el método de selección de trayectorias para las construcción del DZP de las especies de Zn(II) en el espacio pNH_3/pH .

En el apartado anterior se ha explicado el método de selección de trayectorias para la construcción del DZP de las especies del Zn(II) en el espacio pNH_3/pH , partiendo del análisis de la estabilidad de los anfolitos comenzando por la de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$, considerando después la de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2$ y terminando por la de $\text{Zn}(\text{NH}_3)$.

Cabe aclarar que si se invierte el orden de análisis o si se efectúa el cálculo en forma puntual se llega al mismo DZP mostrado en la figura 2.1b. La información obtenida coincide con la que se puede obtener de los diagramas de distribución de las especies generalizadas para el sistema a cada valor de pH impuesto.

Sin embargo, es necesario señalar que sólo en el caso del análisis puntual se está aplicando estrictamente el método de Charlot y no hay posibilidad de error o de incongruencias aparentes. Para explicar este punto, es necesario recurrir a la figura A2.13.

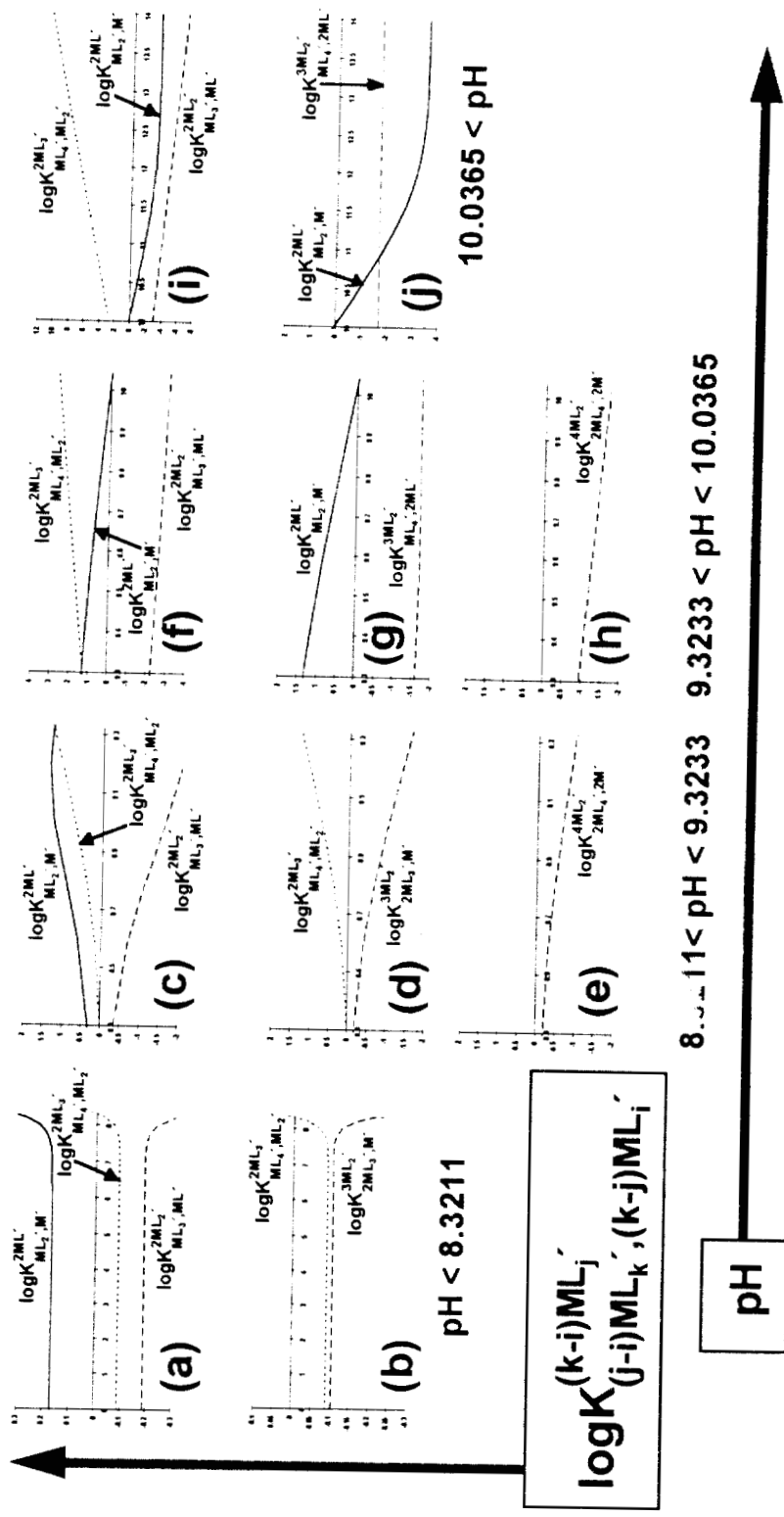


Figura A2.13. Análisis puntual de las constantes condicionales para los procesos generalizados de dismutación de los anfolitos $Zn(NH_3)^+$ (línea continua, —), $Zn(NH_3)_2^+$ (línea discontinua, - -) y $Zn(NH_3)_3^+$ (línea punteada, - - -), de acuerdo a los datos de la tabla A2.2. Las figuras (a), (c), (f) e (i) son producto de la posición inicial de los pares conjugados en la escala de pNH_3^+ en el método de Charlot; en tanto que las figuras (b), (d), (g) y (j) son producto de la primera simplificación de dicha escala, y las figuras (e) y (h) aparecen en la segunda simplificación.

Como se muestra en la figura A2.13, existen tres intervalos de pH en los cuales ocurren diferentes procesos de dismutación para los anfólitos de este sistema. Si $\text{pH} < 8.3211$ pueden predominar tanto el anfólito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ como el anfólito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ (figura A2.13b); si $8.3211 < \text{pH} < 10.0365$ sólo puede predominar el anfólito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ (figuras A2.13e y A2.13h); por último, si $10.0365 < \text{pH}$ pueden predominar los anfólitos $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ (figura A2.13j).

Adicionalmente puede notarse que si $\text{pH} < 9.3233$ el anfólito generalizado más inestable es el $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ (figuras A2.13a y A2.13c); en tanto que si $9.3233 < \text{pH}$ el anfólito generalizado más inestable es el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ (figuras A2.13f y A2.13i).

Sin embargo, las razones termodinámicas que hacen que los anfólitos $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ no puedan predominar cuando $8.3211 < \text{pH} < 10.0365$ no son las mismas en todo ese intervalo (figuras A2.13c a A2.13h).

Aunque en ambos casos, el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ dismuta finalmente de acuerdo al proceso generalizado $4\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = 2\text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2\text{Zn}'$ (figuras A2.13e y A2.13h), durante la primera simplificación de la escala de predicción de reacciones —en el método de Charlot— quedan representados dos procesos generalizados de dismutación diferentes para $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$: si $8.3211 < \text{pH} < 9.3233$ su dismutación intermedia es de acuerdo al proceso $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = 2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{Zn}'$; pero si $9.3233 < \text{pH} < 10.0365$ dismuta según el proceso $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2\text{Zn}(\text{NH}_3)'$. ¡Lo más importante en esta discusión es que esta información no puede obtenerse por el método de eliminación de trayectorias, sino sólo a través del método puntual de construcción de los DZP!

Por ejemplo, puede revisarse que en las figuras A2.8 a A2.11 —en donde el análisis de eliminación de trayectorias se hace considerando que el anfólito más inestable es el $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ — sólo aparece implícitamente el proceso generalizado de dismutación $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ en el intervalo $8.3211 < \text{pH} < 10.0365$, en la figura A2.9. Sin embargo, el proceso $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = 2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{Zn}'$ nunca aparece representado implícitamente en ese mismo intervalo. Nótese también como en esas mismas figuras nunca aparece el valor de $\text{pH} = 9.3233$ como un punto importante en los criterios de selección de trayectorias.

Si se hubiera descrito el método de selección de trayectorias cuando el análisis parte de la consideración que $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ es el anfólito más inestable, aparecería en algún momento de dicho análisis el proceso $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = 2\text{Zn}(\text{NH}_3)_3' + \text{Zn}'$ en el mismo intervalo de interés ($8.3211 < \text{pH} < 10.0365$); pero en ese caso nunca aparecería el proceso generalizado $3\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4' + 2\text{Zn}(\text{NH}_3)'$. Tampoco en ese caso aparecería el valor de $\text{pH} = 9.3233$ como punto importante del análisis para la construcción del DZP.

La omisión descrita anteriormente, para el método de selección de trayectorias en la construcción de los DZP, podría llevar a resultados erróneos o a incongruencias aparentes. En el ejemplo aquí estudiado esto no ocurre porque ambas simplificaciones de la escala de predicción de reacciones llevan a la misma conclusión: en el intervalo $8.3211 < \text{pH} < 10.0365$ sólo puede predominar el anfolito $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$, y su proceso generalizado de dismutación más importante —desde el punto de vista estrictamente termodinámico y que contiene la información de su estabilidad intrínseca— debe representarse como $4\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' = 2\text{Zn}(\text{NH}_3)_2' + 2\text{Zn}'$ para ese intervalo.

En realidad se necesita un conjunto muy especial de valores para tener la posibilidad de errores o incongruencias aparentes al construir un DZP por el método de selección de trayectorias. Generalmente los valores logarítmicos de las constantes de los equilibrios de formación sucesivos son muy diferentes entre sí y siguen el orden esperado estadísticamente (en el sistema binario); en consecuencia, los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos correspondientes (en el sistema ternario), para un mismo valor de pH impuesto, también son muy diferentes entre sí. Para poder tener el caso mostrado en la sección A2.2 es necesario que las constantes de los equilibrios de formación sucesivos del sistema binario sean muy cercanas y que algunos de los anfolitos generalizados del sistema tengan definiciones no triviales, lo que no resulta muy frecuente.

Ya que las constantes condicionales de los diferentes procesos de dismutación de los anfolitos generalizados no son independientes entre sí (salvo (n-1) de ellas arbitrariamente elegidas), tal vez pueda demostrarse un teorema que lleve a un método de selección de trayectorias tan infalible como el método puntual (para cada valor de pX) siguiendo el convenio de Charlot de escala de predicción de reacciones. Sin embargo, la demostración de un teorema como ése queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

A2.2. Discusión general de los métodos de construcción de los DZP utilizados en el presente trabajo para sistemas ternarios.

Los ejemplos de construcción de DZP presentados en las secciones A2.1.1 y A2.1.2 deben ser considerados como casos interesantes, aunque tal vez no demasiado frecuentes.

Como se ha discutido anteriormente, los algoritmos de construcción de DZP se complican cuando el orden de las constantes condicionales de los procesos generalizados de formación sucesivos no es el esperado estadísticamente (lo que puede deberse fundamentalmente a razones de enlace o geometría de las especies), o cuando los anfolitos generalizados presentan definiciones no triviales por la presencia de especies mixtas o ternarias (del tipo $M_iL_jX_k$).

A2.2.1. El orden esperado estadísticamente para las constantes de los equilibrios de formación sucesivos no se cumple pero los anfolitos generalizados tienen definiciones triviales.

El orden esperado estadísticamente no se cumple generalmente cuando comienza la hidrólisis de los cationes. Esto hace dismutar gradualmente a los anfolitos generalizados, comúnmente en el orden ML' antes que ML_2' , ML_3' , ..., $ML_{(n-1)}'$. (A menos que el sistema favorezca algunas estequiometrías particulares por razones energéticas o geométricas, como es el caso de complejos de transferencia de carga. (Fe(II)-1,10-fenantrolina- H_2O , Galicia, 1990; Trejo, 1993).)

En estos casos el método de selección de trayectorias es bastante satisfactorio por su rapidez, aun cuando no se cuente con la facilidad de realizar cálculos automatizados con calculadoras programables o computadoras. La sencillez de aplicación de este método radica fundamentalmente en el hecho de que el amortiguamiento en los valores de pX sólo puede hacer intrínsecamente más inestables a los anfolitos generalizados (ML_j' , en sistemas ternarios M-L-X), con respecto a la estabilidad intrínseca de los anfolitos correspondientes (ML_j , en sistemas binarios M-L).

Esto puede comprobarse si se compara el ejemplo presentado en la sección A2.1.1 con la información mostrada en la figura A1.3b y en la tabla A1.1. En el sistema binario (abstracto) Mn(II)-oxalatos, el anfolito $MnOx$ no puede predominar; en tanto que en el sistema ternario Mn-oxalatos- H_2O —a pH impuesto— el anfolito generalizado $MnOx'$ tampoco puede hacerlo (porque la estabilidad intrínseca de $MnOx'$ es menor o igual que la de $MnOx$). Por otra parte, aunque en el sistema binario la especie $MnOx_2^{2-}$ puede predominar, en el sistema ternario, el anfolito generalizado $MnOx_2'$ ya no puede predominar a valores de $pH > 13.312$ por la hidrólisis del Mn^{2+} . (Recuérdese que $MnOx_i' \equiv MnOx_i^{(2-2i)}$.)

Esto también ocurriría si no se consideraran las especies ternarias en el sistema Zn(II)-amoníaco- H_2O (presentado en la sección A2.1.2). En ese caso, el DZP de las especies de Zn(II) en el espacio pNH_3'/pH quedaría como se muestra en la figura A2.14.

La figura A2.14 muestra que el anfolito $Zn(NH_3)'$ nunca podría predominar en el sistema ternario Zn(II)-amoníaco- H_2O , en tanto que la figura A1.6 muestra lo mismo para el $Zn(NH_3)^{2+}$ en el sistema binario (abstracto) Zn(II)-amoníaco. Por otra parte, la hidrólisis del Zn^{2+} haría también más inestables a los anfolitos generalizados $Zn(NH_3)_2'$ y $Zn(NH_3)_3'$, como se observa en la misma figura A2.14. (Recuérdese que se ha supuesto que $Zn(NH_3)_i' \equiv Zn(NH_3)_i^{2+}$.)

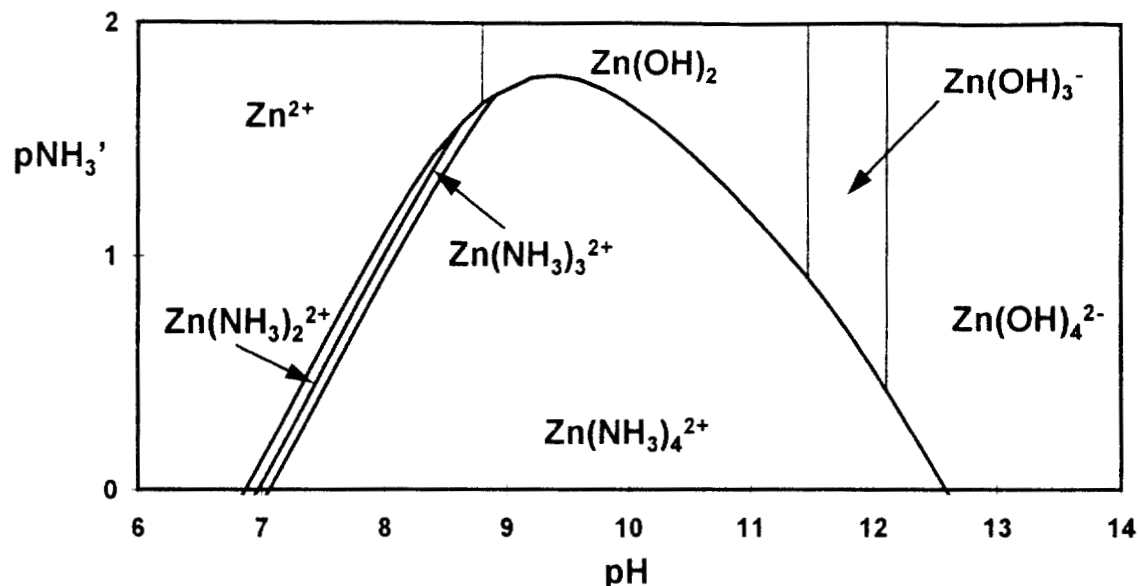


Figura A2.14. DZP de las especies acuosas de Zn(II) en el espacio $p\text{NH}_3'/\text{pH}$, sin considerar especies ternarias $\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$. Datos de Kotrlý (1985).

A2.2.2. Los anfólitos generalizados presentan definiciones no triviales por la presencia de especies mixtas o ternarias.

Cuando los anfólitos generalizados presentan definiciones no triviales, el orden esperado estadísticamente puede alterarse en el momento en que las especies ternarias pueden predominar (y no solamente por la hidrólisis de los cationes). Es así que anfólitos (como ML_i) que en un sistema binario no pueden predominar, pueden llegar a hacerlo en el sistema ternario (como ML_i'), porque el anfólito en cuestión puede protonarse o hidroxilarse. Este tipo de fenómenos, invariablemente, lleva a la estabilización de esa estequiometría entre M y L (y posiblemente a su predominio en cierta zona), por lo que el método de selección de trayectorias para la construcción de DZP puede llevar a los peligros de error o incongruencia aparente descritos en la sección A2.1.2.4.

Si se elige trabajar con el método de selección de trayectorias siempre es útil construir primero los DZP lineales, en escala del componente amortiguado, como los que se muestran en las figuras A2.6 y A2.12. Estos DZP lineales, además de constituir una representación gráfica de la definición de las especies generalizadas del sistema, permiten prever en qué intervalo de pH puede esperarse un efecto de estabilización por la presencia de especies mixtas o ternarias.

Así, la figura 2.1 muestra que las especies generalizadas $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ se estabilizan por la formación de los complejos ternarios $\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$. El DZP de la figura A2.12 permite prever que la estabilización de

estas especies generalizadas debe ocurrir aproximadamente para valores de pH mayores o iguales que 8.64.

Por otra parte, no debe extrañar el hecho de que el método de selección de trayectorias lleve a la construcción de DZP correctos, aunque el análisis que en él se hace no es del todo formal. Esto se debe a que no todas las constantes condicionales de los procesos generalizados de dismutación son independientes entre sí (ver apéndice 1).

A2.2.3. Algoritmo de aplicación del método de selección de trayectorias para la construcción de DZP en sistemas ternarios.

Ya que, como se ha explicado anteriormente, el método de selección de trayectorias resulta útil por su rapidez (cuando no se cuenta con el apoyo de cálculos automatizados por calculadoras programables o computadoras); en esta sección se resume su algoritmo de aplicación para la construcción de DZP en sistemas ternarios. Asimismo, se hacen en cada etapa algunos comentarios.

a) Definición de las especies generalizadas del sistema M-L-X.

Después de una minuciosa selección de la información termodinámica (fundamentalmente constantes de equilibrio de formación) de las especies químicas (simples) presentes en el sistema, se procede a definir las especies generalizadas del mismo (dada una condición de amortiguamiento en pX) por medio de la ecuación 2.1.

b) Construcción del DZP lineal, en escala de pX , para cada especie generalizada.

Como se ha dicho anteriormente, esto constituye la representación gráfica de la definición de las especies generalizadas y permite prever cómo afecta el amortiguamiento a la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados.

c) Obtención de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos, en función pX .

Cada una de estas constantes condicionales se relaciona con un equilibrio generalizado. Esto permite aplicar el algoritmo de la escala de predicción de reacciones de Charlot para analizar la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados. También permite construir nuevas constantes condicionales (de otros equilibrios generalizados de formación o dismutación), por medio de la ley de Hess, para diferentes condiciones de pX .

d) Gráfica preliminar de los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos en el espacio pL'/pX , para definir la mejor estrategia de análisis en la selección de trayectorias.

Se sugiere graficar los valores logarítmicos de todas las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación sucesivos en una primera gráfica. Esto permite seleccionar al anfolito generalizado más inestable (para los fines de la aplicación de este método de selección de trayectorias). Se considera como anfolito generalizado más inestable como aquél que presenta la mayor distancia dirigida (esto es, considerando el signo) en al menos un valor de pX .

Con la experiencia, este punto del convenio puede realizarse mediante una superposición mental de las trayectorias en el espacio pL'/pX , y no a través de una gráfica real.

e) Superposición paulatina, de las fronteras de predominio relativo entre las especies generalizadas y análisis, por etapas, de la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados del sistema.

e.1) Superposición de las dos trayectorias de predominio relativo que involucran al anfolito generalizado clasificado como más inestable (ML_j').

Cuando se ha seleccionado el anfolito generalizado más inestable del sistema (ML_j'), se comienza por superponer solamente las trayectorias correspondientes a los equilibrios generalizados sucesivos $ML_i' + (j-i)L' = ML_j'$ y $ML_j' + (k-j)L' = ML_k'$, en el espacio pL'/pX .

Casi siempre, cuando se comienza este punto del método de selección de trayectorias, ocurre que $(j-i) = (k-j) = 1$. Sólo en los casos en los que no se ha encontrado información para que estas ecuaciones se cumplan debe comenzarse por utilizar los equilibrios "sucesivos", que son aquéllos con los valores mínimos para $(j-i)$ y $(k-j)$ simultáneamente.

Por otra parte, debe señalarse que las trayectorias de los valores logarítmicos de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos —graficadas en el espacio pL'/pX — constituyen verdaderas fronteras de predominio relativo entre el donador y receptor conjugado que relacionan, en virtud a las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch y a la dependencia exclusiva (a presión, temperatura y fuerza iónica constantes) de la constante condicional con el pX impuesto.

e.2) Análisis de la estabilidad intrínseca del anfolito generalizado más recientemente incorporado, por medio del análisis de las distancias dirigidas que representan valores logarítmicos de alguna(s) de las constantes condicionales correspondientes a sus procesos generalizados de dismutación.

Si las dos primeras trayectorias se cruzan en algunos puntos, hay intervalos de pX en los cuales el anfolito generalizado (ML_j') puede predominar y otros en los que no puede hacerlo. Si dichas trayectorias no se cruzan puede ocurrir que el anfolito generalizado predomine en todo el intervalo de pX o que no predomine para ningún valor de pX .

e.3) Selección de las trayectorias que van a permanecer, y sustitución de las trayectorias que deben eliminarse del espacio pL'/pX por la(s) trayectoria(s) correspondiente(s).

En los intervalos de pX donde el anfolito generalizado no puede predominar, deben borrarse las trayectorias que corresponden a los equilibrios generalizados sucesivos (que relacionan al anfolito ML_j') y sustituirse por la del (de los) equilibrio(s) generalizado(s) de formación que relaciona(n) los productos de dismutación de ML_j' (esto es, $ML_i' + (k-i)L' = ML_k'$) en cada intervalo.

Al concluir este punto debe tenerse un diagrama de trayectorias totalmente conexo y continuo. Si esto no ocurre seguramente se debe a un error en alguna etapa anterior (el caso más frecuente), o a una inconsistencia propia del método de selección de trayectorias por el orden escogido para el análisis de la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados.

Se sugiere anotar de alguna manera (sobre el diagrama o —tal vez mejor— en algún medio auxiliar) el significado físico de las trayectorias que aparecen en el diagrama, por intervalos.

Esto es particularmente importante para la asignación de las zonas de predominio (absoluto) de las especies generalizadas sobre el diagrama, que se realizará en el punto f de este método.

e.4) Selección del anfolito generalizado más inestable, entre ML_i' y ML_k' .

Se analiza ahora cuál de los anfolitos, entre ML_i' y ML_k' es más inestable, de acuerdo al mismo criterio utilizado en el punto d de este mismo método. Para efectuar este análisis se sugiere realizar una superposición temporal (o de preferencia mental) de las trayectorias correspondientes a los equilibrios generalizados $ML_h' + (i-h)L' = ML_i'$ y $ML_k' + (l-k)L' = ML_l'$. Esto permite analizar cuál es la distancia dirigida más grande para algún valor de pX en el espacio pL'/pX .

e.5) Superposición, en el diagrama obtenido en el punto anterior de la siguiente trayectoria sucesiva, que involucra necesariamente al más inestable de los anfolitos generalizados entre ML_i' y ML_k' .

Ahora se superpone en el diagrama obtenido en el punto *e.3* de este método, la trayectoria correspondiente al equilibrio generalizado $ML_h' + (i-h)L' = ML_i'$ o al equilibrio generalizado $ML_k' + (l-k)L' = ML_l'$.

e.6) Repetición exhaustiva.

Se repiten los puntos *e.2* a *e.5* del método hasta que se obtenga en el punto *e.3* un diagrama (totalmente conexo y continuo) que involucre todas las especies generalizadas presentes en el sistema.

f. Asignación del predominio de las especies generalizadas a las diferentes zonas del diagrama.

Al concluir el punto *e* del método, las trayectorias del diagrama (totalmente conexo y continuo) en el espacio pL'/pX representan las fronteras de predominio absoluto entre las diferentes especies generalizadas presentes en el sistema. Debe tenerse presente que por encima de todas las trayectorias debe predominar la especie generalizada M' , en tanto que por debajo de todas debe predominar la especie ML_n' . En zonas delimitadas por dos trayectorias debe predominar alguno de los anfolitos del sistema (ML_j').

Aquí es donde debe aplicarse la anotación auxiliar del significado de cada una de las trayectorias en los diferentes intervalos obtenidos de pX (sugerida en el punto *e.3* del método), ya que por encima de cada trayectoria debe predominar el receptor y por debajo de ella el donador (conjugado) del equilibrio generalizado que está representado por dicha trayectoria.

Hay que notar que por ningún motivo puede violarse el orden estadísticamente esperado en el número de partículas asignadas a cada especie generalizada para cada valor de pX . Esto es, si para algún valor de pX en particular pueden predominar las especies M' , ML_i' , ML_j' , ML_k' y ML_n' , necesariamente debe cumplirse que $0 < i < j < k < n$ (aunque alguna(s) de las diferencias $(j-i)$, $(k-j)$ y $(n-k)$ sean diferentes de 1). Si esto no ocurre, seguramente se ha cometido algún error en alguno de los puntos anteriores del método o se está efectuando una asignación incorrecta a alguna zona o trayectoria.

*g. Asignación del predominio de las especies químicas (simples) a las diferentes zonas del diagrama, combinando adecuadamente la información del diagrama anterior con la mostrada en el conjunto de DZP lineales (en escala de pX) construido en el punto *b* de este método.*

Por último, es necesario asignar ahora el predominio de las especies químicas (simples) a cada zona del diagrama. Para ello hay que combinar la información de los DZP

construidos en el punto *b* de este método (que señalan cuál de las especies químicas predomina, en diferentes intervalos de pX , para cada especie generalizada) con la información del DZP de especies generalizadas obtenido en el punto *f* (que marca el predominio de las especies generalizadas, en la escala de pL' , para cada valor de pX impuesto).

Así, se obtiene finalmente el DZP de las especies que contienen a *M* (considerando sus combinaciones con *L* y con *X*) en el espacio pL'/pX .

A2.2.4. La selección de los datos utilizados para construir los DZP debe ser muy cuidadosa.

La información contenida en los DZP es muy importante, ya que indican las diferentes condiciones químicas en que cada especie tiene el mayor peso específico (estadísticamente hablando) en el sistema. Esto es, una especie química predominante contribuye más que cualquier otra a las propiedades fisicoquímicas del sistema.

Sin embargo (y aunque parece evidente), debe enfatizarse que esta información es tan buena (o tan mala) como la validez del juego de constantes de equilibrio utilizada para construir el DZP.

Así, al tratar de aplicar la información contenida en estos DZP para predecir el comportamiento fisicoquímico de un sistema (bajo ciertas condiciones de amortiguamiento), o al tratar de interpretar un conjunto de resultados experimentales, siempre debe tenerse presente la precisión y condiciones con las cuales se obtuvieron las constantes de equilibrio utilizadas para construir el DZP.

Por ejemplo, si se desea conocer el comportamiento químico de las especies del sistema Zn(II)-amoníaco- H_2O puede acudirse a la literatura especializada para consultar la información reportada (y de ser posible, recomendada) para las diferentes especies presentes en el sistema. Un buen juego de constantes de equilibrio parece ser el que se presenta en la tabla A2.2. Sin embargo, como ya se ha dicho anteriormente, los complejos ternarios $Zn(NH_3)(OH)_3^-$ y $Zn(NH_3)_2(OH)_2$ sólo han sido reportados en un trabajo en la literatura y sólo se han considerado en la compilación efectuada por Sillén (1971) en medio de $NaClO_4$ 1.0 M y a 25°C. No se encuentran reportados en los compendios de Högfeldt (1979) ni de Martell (1976).

Sin embargo, si se comparan los DZP de las figuras 2.2 y A2.14, puede constatarse la gran diferencia que se puede esperar en el medio básico si dichos complejos ternarios existen o no.

Es más, en la figura A2.15 se muestra el DZP que se obtiene utilizando los datos mostrados en la tabla A2.2, pero utilizando los datos del compendio de (Högfeldt, 1979) para los complejos $\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ ($\log\beta_1 = 2.40$, $\log\beta_2 = 4.70$, $\log\beta_3 = 7.30$, $\log\beta_4 = 9.40$).

Al comparar las figuras 2.2 y A2.15 se observa que no hay una gran diferencia en los DZP mostrados. Sin embargo, aunque el método de selección de trayectorias para ambos presenta una complejidad parecida en cuanto a la construcción de los DZP (sólo un poco más complicado para el caso de la figura A2.15 en el medio ácido), un análisis similar al discutido en la sección A2.1.2.4 pero para la figura A2.15 muestra un comportamiento fisicoquímico mucho más complicado e interesante desde el punto de vista fundamental.

El comportamiento real del sistema determina, de hecho, una gran cantidad de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones prácticas que involucran al sistema $\text{Zn}(\text{II})$ -amoníaco- H_2O , tales como la solubilidad de diferentes fases condensadas ($\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{ZnOx}_2(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4(\text{s})$, etc.), la valoración de $\text{Zn}(\text{II})$ con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), los procesos de separación de $\text{Zn}(\text{II})$ con diferentes extractantes y las propiedades redox del par $\text{Zn}(\text{II})/\text{Zn}(\text{0})$, entre otras.

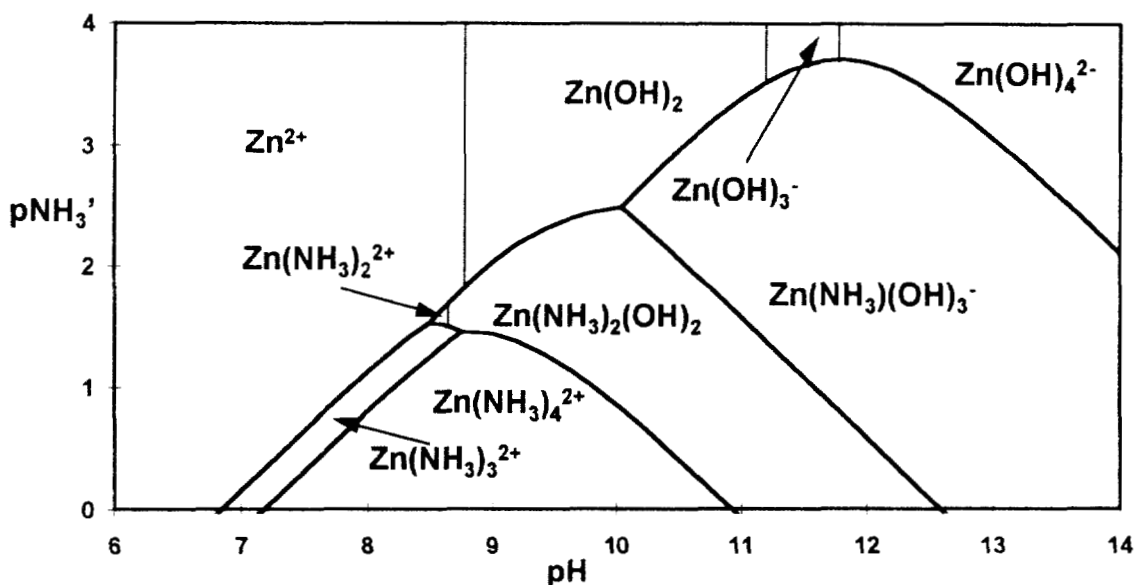


Figura A2.15. DZP de las especies acuosas de $\text{Zn}(\text{II})$ en el espacio pNH_3'/pH , considerando los datos de la tabla A2.2 para los hidroxocomplejos y las especies ternarias, y los datos de Högfeldt (1979) para los complejos binarios de $\text{Zn}(\text{II})$ - NH_3 .

A pesar de los compendios de constantes de equilibrio que se encuentran disponibles en la actualidad y de los esfuerzos emprendidos por instituciones internacionales como la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and

Applied Chemistry, IUPAC), la gran mayoría de los sistemas de interés (tanto fundamental como aplicado) no han sido estudiados con la profusión y precisión debidas.

Así, la selección de un conjunto de datos confiable para que los DZP permitan predecir e interpretar resultados de sistemas reales no es una tarea sencilla, y no siempre se puede contar con el mejor punto de partida. A pesar de ello, los DZP permiten tener una idea aproximada del comportamiento termodinámico que puede esperarse de cada sistema (sobre todo para sistemas multicomponentes y multirreaccionantes). Desgraciadamente esto no ha sido completamente comprendido en la actualidad.

A2.3. Definición aproximada de especies y equilibrios generalizados utilizando especies predominantes y equilibrios representativos.

El método de selección de trayectorias para la construcción de DZP es rápido, y por ello se ha presentado en este apéndice. Sin embargo, si la definición de las especies generalizadas sólo pudiera darse a través del conjunto de ecuaciones 2.1 no tendría razón de ser, ya que las constantes condicionales obtenidas a través de ese conjunto de ecuaciones se hace en forma puntual.

Como ya se ha señalado, la fuerza del método de selección de trayectorias se valora realmente cuando se carece de la posibilidad de realizar cálculos automatizados; esto es, cuando no se cuenta con el apoyo de una calculadora programable o de una computadora. (Aunque en la actualidad señalar esto puede parecer extraño y anacrónico, hace diez años era mucho más común.)

Por otra parte, y como ya se ha mencionado, la información contenida en los DZP es muy importante, ya que indican las diferentes condiciones químicas en que cada especie tiene el mayor peso específico (estadísticamente hablando) en el sistema. Esto es, *una especie química predominante contribuye más que cualquier otra a las propiedades fisicoquímicas del sistema.*

A2.3.1. Definición aproximada de especies generalizadas por medio del conjunto de las especies predominantes.

*Ya que en un sistema ternario M-L-X a pX impuesto pueden constuirse los DZP lineales de cada una las especies generalizadas del sistema en escala de pX (punto **b** del método de selección de trayectorias), dicho conjunto de diagramas puede tomarse como una definición gráfica de las especies generalizadas.*

Por supuesto, a esta definición gráfica debe corresponder un conjunto de ecuaciones. Por otra parte, como Smith (1987) ha recordado recientemente, las fórmulas químicas son vectores. Esto permite interpretar a las especies generalizadas como una combinación lineal de las especies químicas que contienen a X o no y en donde la estequiometría de M y L permanece invariante.

Es claro entonces que la aproximación más simple a esa definición es la de identificar a cada especie generalizada con su especie predominante correspondiente, para una condición dada de pX, como se muestra en el conjunto de ecuaciones A2.7.

$$L' \approx LX_{i_p}(X); \text{ donde } LX_{i_p}(X) \in \{L, LX, \dots, LX_l\}$$

$$ML_j' \approx ML_j X_{k_{p_j}}(X); \text{ donde } j \in \{0, 1, \dots, n\} \text{ y } ML_j X_{k_{p_j}}(X) \in \{ML_j, ML_j X, \dots, ML_j X_{n_j}\}$$

siendo $LX_{i_p}(X)$ y $ML_j X_{k_{p_j}}(X)$ las especies predominantes en el sistema al pX impuesto

[A2.7]

Nótese que en el conjunto de ecuaciones A2.7 se ha enfatizado el hecho que los coeficientes estequiométricos de las especies predominantes (i_p y k_{p_j}) dependen del valor de pX impuesto.

Es claro que la ecuación A2.7 puede escribirse en una forma más elegante, aprovechando las funciones delta de Krönecker, como se muestra en la ecuación A2.8.

De cualquier forma, desde el punto de vista práctico, el conjunto de DZP de las especies generalizadas del sistema es una definición mucho más cómoda que las ecuaciones A2.7 o A2.8.

$$\begin{aligned}
L' &\approx \sum_{i=0}^l \delta_i (LX_i); & \text{donde} & & \delta_{i=i_p}(X) = 1, \delta_{i \neq i_p}(X) = 0 \\
ML_j' &\approx \sum_{k=0}^{n_j} \delta_k (ML_j X_k); & \text{donde } j \in \{0, 1, \dots, n\} & & \delta_{k=k_{pj}}(X) = 1, \delta_{k \neq k_{pj}}(X) = 0
\end{aligned} \tag{A2.8}$$

siendo $i_p(X)$ y $k_{pj}(X)$ los coeficientes estequiométricos de las especies predominantes (L y ML_j , respectivamente) en el sistema al pX impuesto

A2.3.2. Definición aproximada de equilibrios generalizados por medio del conjunto de equilibrios representativos.

Ahora bien, la definición de las especies generalizadas a través de su identificación con las especies predominantes, lleva también a un cambio en la forma matemática de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados.

Así, introduciendo la ecuación A2.7 en el conjunto de ecuaciones 2.2 y 2.3, se obtiene el conjunto de ecuaciones aproximadas A2.9 y A2.10 (para los equilibrios generalizados de formación y dismutación, respectivamente).

$$\begin{aligned}
K_{ML_j'}^{(j-i)L'} &\equiv \frac{[ML_j']}{[ML_i'] [L']^{(j-i)}} \approx \frac{[ML_j X_{k_{pj}}]}{[ML_i X_{k_{pi}}] [LX_{i_p}]^{(j-i)}} = \\
&= \frac{K_{ML_j X_{k_{pj}}, (j-i)LX_{i_p}}^{ML_i X_{k_{pi}}, (k_{pj} - i_p - k_{pi})X}}{[X]^{(k_{pi} + (j-i)i_p - k_{pj})}} = \left(K_{ML_j X_{k_{pj}}, (j-i)LX_{i_p}}^{ML_i X_{k_{pi}}, (k_{pi} + (j-i)i_p - k_{pj})X} \right)' \tag{A2.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
K_{(j-i)ML_k', (k-j)ML_i'}^{(k-i)ML_j'} &\equiv \frac{[ML_k']^{(j-i)} [ML_i']^{(k-j)}}{[ML_j']^{(k-i)}} \approx \frac{[ML_k X_{k_{pk}}]^{(j-i)} [ML_i X_{k_{pi}}]^{(k-j)}}{[ML_j X_{k_{pj}}]^{(k-i)}} = \\
&= \frac{\left(K_{(j-i)ML_k X_{k_{pk}}, (k-j)ML_i X_{k_{pi}}}^{(k-i)ML_j X_{k_{pj}}, ((k-i)k_{pj} - (j-i)k_{pk} - (k-j)k_{pi}) X} \right)}{[X]^{(k_{pj} - k_{pk} - k_{pi})}} \\
&= \left(K_{(j-i)ML_k X_{k_{pk}}, (k-j)ML_i X_{k_{pi}}}^{(k-i)ML_j X_{k_{pj}}, ((k-i)k_{pj} - (j-i)k_{pk} - (k-j)k_{pi}) X} \right)'
\end{aligned}
\tag{A2.10}$$

En las ecuaciones A2.9 y A2.10 se realiza la identificación de las constantes condicionales de los equilibrios generalizados (definidos en las ecuaciones 2.2 y 2.3) con las constantes condicionales de los equilibrios simples formados exclusivamente por especies predominantes de formación y dismutación (respectivamente).

$$ML_i X_{k_{pi}} + (j-i)LX_{i_p} = ML_j X_{k_{pj}} + (k_{pi} + (j-i)i_p - k_{pj})X
\tag{A2.11}$$

siendo i_p , k_{pi} y k_{pj} los coeficientes estequiométricos de X para las especies predominantes L' , ML_i' y ML_j' , respectivamente

$$(k-i)ML_j X_{k_{pj}} = (j-i)ML_k X_{k_{pk}} + (k-j)ML_i X_{k_{pi}} + ((k-i)k_{pj} - (j-i)k_{pk} - (k-j)k_{pi})X
\tag{A2.12}$$

siendo k_{pi} , k_{pj} y k_{pk} los coeficientes estequiométricos de X para las especies predominantes de ML_i' , ML_j' y ML_k' , respectivamente

El conjunto de equilibrios químicos simples definidos en las ecuaciones A2.11 y A2.12 se llaman *equilibrios representativos* (de formación y dismutación) de sus correspondientes equilibrios generalizados, definidos en las ecuaciones 2.2 y 2.3.

La aproximación de los equilibrios representativos tiene su mayor error en las fronteras de predominio de los DZP, en escala de pX, de las especies generalizadas. Aunque cualquiera de las constantes condicionales de los equilibrios representativos que se pueden escribir indistintamente en esa frontera da el mismo valor aproximado a la constante condicional del equilibrio generalizado correspondiente; en realidad, ambas especies

tienen la misma concentración (y en la aproximación de equilibrios representativos sólo se considera una).

Para dar una idea del error cometido con estas aproximaciones, en la tabla A2.3 se muestran los equilibrios representativos y las constantes condicionales para los equilibrios generalizados de formación sucesivos para el sistema Zn(II)-amoníaco-H₂O (obtenidos a partir del conjunto de DZP mostrados en la figura A2.12).

Asimismo, en las figuras A2.16 y A2.17 se muestran —respectivamente— la gráfica de las funciones presentadas en la tabla A2.3, y el DZP aproximado en el espacio pNH₃'/pH. Este DZP ha sido construido por el método de selección de trayectorias, con la misma estrategia seguida en el sección A2.2 de este trabajo.

(Cabe señalar que la frontera de predominio para ciertas especies generalizadas, marcada en la figura A2.12 y en la tabla A2.3 como 9.13 en realidad es el valor redondeado para tres cifras significativas, ya que el verdadero valor es 9.126.)

Tabla A2.3. Equilibrios representativos del sistema Zn(II)-amoníaco-H₂O. Utilizando los datos de la tabla A2.2 y el conjunto de DZP de la figura A2.12.

Equilibrios Generalizados	Equilibrios Representativos	Intervalos	log K _{ML₁'} ^{L'}
Zn ²⁺ + NH ₃ ' = Zn(NH ₃)'	Zn ²⁺ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ²⁺ + H ⁺	pH ≤ 8.80	-6.95 + pH
	H ⁺ + Zn(OH) ₂ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ²⁺ + 2H ₂ O	8.80 ≤ pH ≤ 9.13	10.65 - pH
	H ₂ O + Zn(OH) ₂ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻ + 2H ⁺	9.13 ≤ pH ≤ 9.27	-16.73 + 2pH
	H ₂ O + Zn(OH) ₂ + NH ₃ = Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻ + H ⁺	9.27 ≤ pH ≤ 11.47	-7.46 + pH
	Zn(OH) ₃ ⁻ + NH ₃ = Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻	11.47 ≤ pH ≤ 12.11	4.01
	H ⁺ + Zn(OH) ₄ ²⁻ + NH ₃ = Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻ + H ₂ O	12.11 ≤ pH	16.12 - pH
Zn(NH ₃)' + NH ₃ ' = Zn(NH ₃) ₂ '	Zn(NH ₃) ²⁺ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ₂ ²⁺ + H ⁺	pH ≤ 8.64	-6.78 + pH
	2H ₂ O + Zn(NH ₃) ²⁺ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃)(OH) ₂ + 3H ⁺	8.64 ≤ pH ≤ 9.13	-24.06 + 3pH
	Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃)(OH) ₂ + H ₂ O	9.13 ≤ pH ≤ 9.27	3.32
	H ⁺ + Zn(NH ₃)(OH) ₃ ⁻ + NH ₃ = Zn(NH ₃)(OH) ₂ + H ₂ O	9.27 ≤ pH	12.59 - pH
Zn(NH ₃) ₂ ' + NH ₃ ' = Zn(NH ₃) ₃ '	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ₃ ²⁺ + H ⁺	pH ≤ 8.64	-6.97 + pH
	H ⁺ + Zn(NH ₃) ₂ (OH) ₂ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ₃ ²⁺ + 2H ₂ O	8.64 ≤ pH ≤ 9.27	10.31 - pH
	2H ⁺ + Zn(NH ₃) ₂ (OH) ₂ + NH ₃ = Zn(NH ₃) ₃ ²⁺ + 2H ₂ O	9.27 ≤ pH	19.58 - 2pH
Zn(NH ₃) ₃ ' + NH ₃ ' = Zn(NH ₃) ₄	Zn(NH ₃) ₃ ²⁺ + NH ₄ ⁺ = Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ + H ⁺	pH ≤ 9.27	-7.06 + pH
	Zn(NH ₃) ₃ ²⁺ + NH ₃ = Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	9.27 ≤ pH	2.21

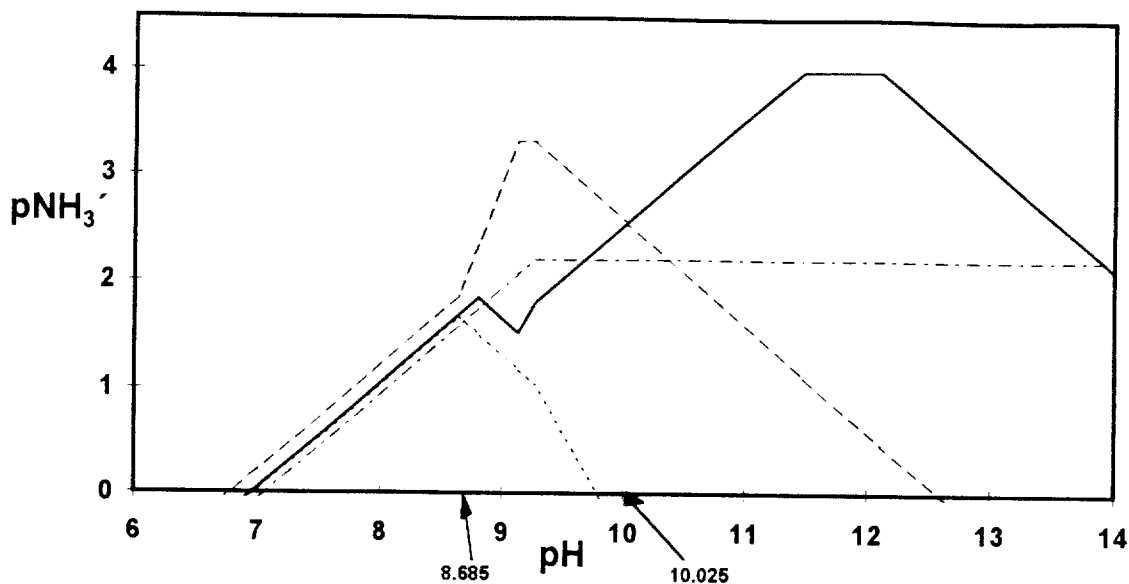


Figura A2.16. Gráfica de las funciones aproximadas $\log K_{Zn(NH_3)_i}^{NH_4^+} = f_i(pH)$ para $i \in \{1,2,3,4\}$ en el espacio pNH_3^-/pH . La línea continua (—, $i=1$) indica que $[Zn^+] = [Zn(NH_3)^+]$; la línea discontinua (- - -, $i=2$) indica que $[Zn(NH_3)^+] = [Zn(NH_3)_2^+]$; la línea punteada (- · - · -, $i=3$) indica que $[Zn(NH_3)_2^+] = [Zn(NH_3)_3^+]$; y la línea de puntos y rayas (- · - · - · -, $i=4$) indica que $[Zn(NH_3)_3^+] = [Zn(NH_3)_4^+]$. Nótese el gran parecido de esta figura con la figura A2.7.

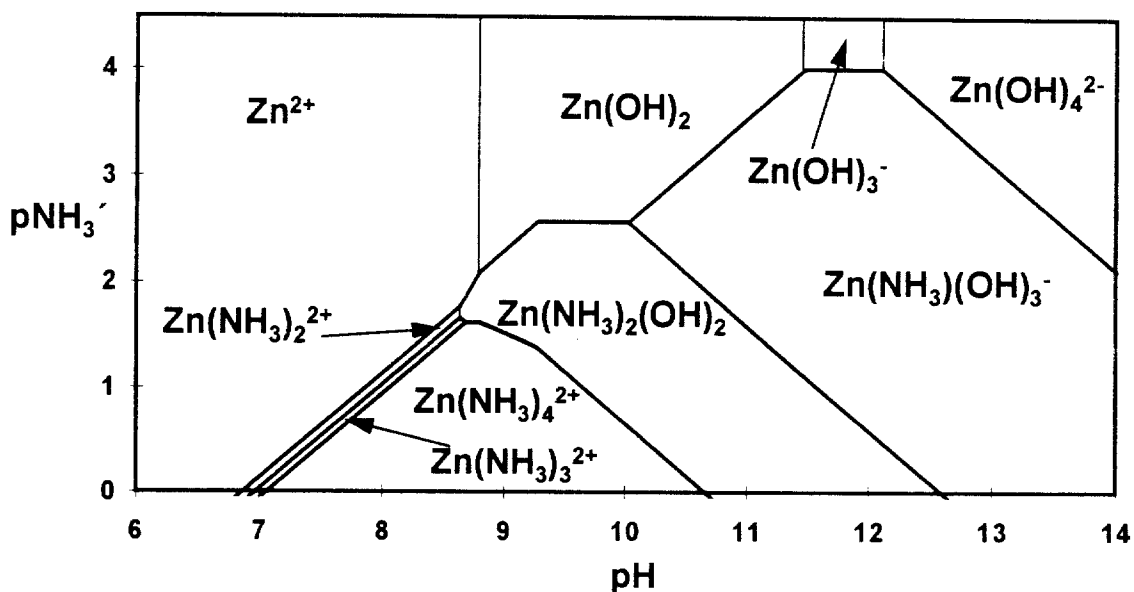


Figura A2.17. DZP aproximado para el sistema Zn(II)-amoníaco- H_2O en el espacio pNH_3^-/pH . Para construirlo se utilizó como base el conjunto de constantes condicionales aproximadas mostrado en la tabla A2.3 y el mismo método de eliminación de trayectorias descrito en la sección A2.2 para el mismo sistema. Hay que notar el gran parecido de esta figura con el DZP de la figura 2.1.

A2.3.3. Algunos comentarios adicionales.

Es fácil apreciar, en la tabla A2.3 y en las figuras A2.16 y A2.17, que las trayectorias correspondientes a las constantes condicionales están constituidas por varios segmentos de recta, en el espacio $p\text{NH}_3'/\text{pH}$ (o en el espacio pL'/pX , para el caso general de los sistemas ternarios M-L-X). Esto lleva a un cierto error en el cálculo de las fronteras de predominio para las especies generalizadas.

Los valores de pH a los cuales se intersectan las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de formación también presentan error. La trayectoria correspondiente a la formación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)'$ se intersecta con la correspondiente a la formación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2'$ para $\text{pH} = 10.025$, en tanto que el valor obtenido utilizando los coeficientes de complejación es $\text{pH} = 10.036$ (el error cometido es muy pequeño). Sin embargo, la trayectoria correspondiente a la formación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3'$ se intersecta con la correspondiente a la formación de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'$ para $\text{pH} = 8.685$, en tanto que el valor obtenido utilizando los coeficientes de complejación es $\text{pH} = 8.321$ (un error absoluto de 0.364 unidades de pH; o sea, un error relativo de 4.37%).

El error cometido con la aproximación de especies predominantes y equilibrios representativos, es mayor en la vecindad de los vértices que unen dos rectas y que definen aproximadamente una misma trayectoria para un proceso generalizado; esto es, en las fronteras de predominio de las especies químicas (simples) de los DZP lineales (en escala de pX) que definen cada una de las especies generalizadas. Esa vecindad es del orden de ± 0.3 unidades de pX para tener un error absoluto de ese mismo orden de magnitud en las trayectorias obtenidas con la aproximación de especies predominantes y equilibrios representativos con respecto a las obtenidas por coeficientes de complejación.

Por lo tanto, el error es relativamente pequeño en cuanto a las herramientas que utiliza el método de Charlot, tales como predicción de reacciones, estimación de propiedades fisicoquímicas, estimación de la estabilidad de especies químicas y estimación de la cuantitatividad de reacciones. (Ver apéndice 1.)

Así, la definición aproximada de especies y equilibrios generalizados —mediante las ecuaciones A2.10 a A2.12— genera un algoritmo rápido y sencillo para la construcción de DZP en estos sistemas, sobre todo cuando se combina con el método de selección de trayectorias.

Este método aproximado es ideal para la enseñanza de la química de soluciones a nivel licenciatura, lo que se ha demostrado a través de una experiencia docente de varios años en las asignaturas de Química Analítica (del plan de estudios de la carrera de Químico) del Departamento de Química de nuestra Universidad, y en los cursos correspondientes

(de los planes de estudio de las carreras de Químico, Ingeniero Químico y Químico Farmacéutico Biólogo) de la Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán de la UNAM

Para una mayor revisión del método aproximado, pueden consultarse los libros de Trejo (1993) y Rojas-Hernández (1991).

A2.4. Significado físico de los coeficientes de complejación y diferentes representaciones matemáticas equivalentes de los mismos y de las constantes condicionales.

Schwarzenbach (1957) propuso los coeficientes α , o de complejación, como una forma de incorporar los efectos de las reacciones laterales de una especie química (X, bajo condiciones de amortiguamiento) sobre un equilibrio principal del tipo $M + L = ML$.

En principio, Schwarzenbach sólo consideró estos efectos sobre el catión (M) al tomar en cuenta sus reacciones de complejación con X.

Entonces, si se define $M' \equiv M + MX + \dots + MX_n$, también se puede definir el *coeficiente de complejación de M que depende de X* ($\alpha_{M(X)}$), de manera que:

$$\alpha_{M(X)} = 1 + K_{MX}^X [X] + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n = \sum_{i=0}^n K_{MX_i}^{iX} [X]^i \quad [A2.13]$$

donde $K_{MX_0}^{0X} \equiv 1$

Coefficientes como éste son, precisamente, los que aparecen en el conjunto de ecuaciones 2.1.

A2.4.1. Significado físico de los coeficientes de complejación y de las especies generalizadas

Como se puede deducir fácilmente, el intervalo de valores que pueden tomar los coeficientes de complejación es $1 \leq \alpha_{M(X)}$; cuando la especie M predomina en el sistema, su coeficiente de complejación es casi igual a 1; a medida que M se va complejando más con X su coeficiente va creciendo. Es por ello que se les ha dado el nombre de coeficientes de complejación.

Por otra parte, cuando se amortigua el pX del sistema a un cierto valor, los coeficientes de complejación también toman valores constantes. Así, dado que:

$$[M'] = [M] \alpha_{M(X)} \quad [A2.14]$$

se puede observar que la diferencia entre la concentración molar de la especie generalizada M' y la de la especie química M (que le da nombre a M' y que constituye la parte explícita de la fórmula de la especie generalizada) es solamente una constante de proporcionalidad (que depende del valor del pX impuesto). Es gracias a esta proporcionalidad directa que a las especies "primadas" se les ha llamado *especies generalizadas*.

Hay que señalar también que en un sistema binario $M-X$ (muchas veces abstracto o virtual), la definición de las fracciones molares (f_{ML_j}) de las especies de M en el sistema es:

$$f_M \equiv \frac{[M]}{[M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n]} = \frac{[M]}{[M']} = \frac{1}{1 + K_{MX}^X [X] + K_{MX_2}^{2X} [X]^2 + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n} \quad [A2.15]$$

y

$$f_{MX_j} \equiv \frac{[MX_j]}{[M] + [MX] + \dots + [MX_n]} = \frac{[MX_j]}{[M']} = f_M K_{MX_j}^{jX} [X]^j \quad [A2.16]$$

Es fácil percatarse entonces que el coeficiente de complejación de M dependiente de X en un sistema multicomponente —definido según la ecuación A2.13— es el inverso multiplicativo de la fracción molar de M —definida según la ecuación A2.15— en el sistema binario. (Esto es válido, por supuesto, si y sólo si el conjunto de constantes de equilibrio que aparece en estas definiciones es el mismo en el sistema binario que en el sistema multicomponente.)

Aunque es claro entonces que las constantes condicionales de los conjuntos de ecuaciones 2.2 y 2.3 podrían expresarse en términos de fracciones molares y no de coeficientes de complejación dependientes de X , el cociente de los coeficientes de complejación es isomorfo con el de las constantes de equilibrio; esto es, los coeficientes de complejación de los productos aparecen en el numerador del cociente y los coeficientes de los reactivos en el denominador (elevados a los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos respectivos).

También es interesante hacer notar que la ecuación A2.14 hace a *las especies generalizadas (M') totalmente análogas a los elementos químicos; es decir, los isótopos son a los elementos químicos lo que las especies químicas (simples) son a las especies generalizadas*.

Así por ejemplo, supóngase que las especies químicas M, MX, \dots, MX_n dan lugar a una propiedad fisicoquímica que es una función lineal de las concentraciones de dichas

especies en el sistema (como la absorbancia en sistemas diluidos). La ley que rige el comportamiento de la propiedad (P) podría escribirse entonces en términos de la concentración de la especie generalizada, ya que:

$$\begin{aligned}
 P &= k_M[M] + k_{MX}[MX] + \dots + k_{MX_n}[MX_n] = \\
 &= k_M f_M[M'] + k_{MX} f_{MX}[M'] + \dots + k_{MX_n} f_{MX_n}[M'] = \quad [A2.17] \\
 &= (f_M k_M + f_{MX} k_{MX} + \dots + f_{MX_n} k_{MX_n})[M'] \equiv k_{M'}[M']
 \end{aligned}$$

Hay que notar que el coeficiente de proporcionalidad de la especie generalizada ($k_{M'}$) es un promedio ponderado de los coeficientes de proporcionalidad de cada una de las especies químicas simples. El peso estadístico de cada coeficiente en el promedio es la fracción molar de la especie química correspondiente a ese coeficiente. ¡Exactamente igual que lo son muchas de las propiedades de los elementos químicos en términos de sus isótopos! (Por ejemplo, la masa molar.)

Al igual que en el caso de los isótopos, es necesario el amortiguamiento de X en el sistema para que los pesos estadísticos sean constantes en el mismo.

He aquí una razón más para dar a M' el elegante nombre de *especie generalizada*.

A2.4.2. Diferentes representaciones matemáticas para los coeficientes de complejación y las constantes condicionales.

Este apartado fue publicado previamente por Rojas-Hernández (1994).

En la literatura, la forma tradicional (y prácticamente única) de representar los coeficientes de complejación es la que aparece en las ecuaciones A2.14 y 2.2. Sin embargo, en algunos casos es conveniente considerar representaciones análogas. En esta sección se discuten diferentes representaciones que pueden utilizarse para los coeficientes de complejación, así como sus posibles aplicaciones.

Comúnmente se hace la factorización de la concentración de M, a partir de las constantes de formación globales.

Sin embargo, también es posible realizar la factorización de cualquiera de las especies ML_j , de manera que es posible tener otros coeficientes de complejación; tales que, al combinar las ecuaciones 2 y 3 se tiene:

$$\begin{aligned}
[M'] &= \frac{[MX_j]}{K_{MX_j}^{jX} [X]^j} (1 + K_{MX}^X [X] + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n) = \\
&= [MX_j] \left(\frac{(1 + K_{MX}^X [X] + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n)}{K_{ML_j}^{jX} [X]^j} \right) \equiv [MX_j] \alpha_{MX_j(X)}
\end{aligned}
\tag{A2.18}$$

Así, igualando las ecuaciones A2.14 y A2.18, es posible encontrar la relación:

$$\alpha_{MX_j(X)} = \frac{\alpha_{M(X)}}{K_{MX_j}^{jX} [X]^j}
\tag{A2.19}$$

$\alpha_{MX_j(X)}$, por analogía con la ecuación A2.14, es el *coeficiente de complejación de MX_j dependiente de X* .

En algunos casos conviene realizar factorizaciones diferentes a la mostrada en la ecuación A2.14. Así, es posible optar por cualquiera de las factorizaciones del conjunto de ecuaciones A2.19.

Por ejemplo, para el ácido cítrico (H_4L). Ringbom (1963) reporta en la tabla A.2.e de su libro cuatro constantes de acidez. La última disociación (para HL^{3-}) tiene un valor de pK_a de 16.0. Así, la base L^{4-} debe considerarse como fuerte en agua, prácticamente para cualquier concentración. Aunque en esa misma tabla, para la mayoría de los cationes están reportadas constantes para complejos del tipo ML (además de constantes de complejos protonados del tipo MLH_j), para el ion uranilo sólo reporta valores para los complejos $UO_2(HL)^-$ y $UO_2(HL)_2^{4-}$. Si se desea establecer un programa o una hoja de cálculo electrónica para calcular las constantes condicionales de los equilibrios generalizados $U'(VI) + L' = UL'(VI)$ y $UL'(VI) + L' = UL'_2(VI)$, conviene utilizar la factorización $[L'] = [HL] \alpha_{HL(H)}$, porque entonces las constantes condicionales quedan expresadas como una constante de equilibrio multiplicada, exclusivamente, por coeficientes de complejación dependientes de H .

También con el fin de optimizar cálculos (sobre todo si se desea automatizarlos para crear un programa o una hoja de cálculo electrónica), debe pensarse bien en la estrategia que se desea seguir. Por ejemplo, si se toman como base las ecuaciones 2.1 a 2.4 para realizar esta tarea, se podría pensar que deben alimentarse las constantes de equilibrio sucesivas para la formación de las especies ML_j , y constantes de equilibrio del tipo $ML_j + kX = ML_jX_k$ para realizar la factorización explícita que se muestra en las ecuaciones citadas. Sin embargo, es posible tomar las constantes de equilibrio totales (es decir, tomando a los componentes como reactivos):

$$M + jL + kX = ML_jX_k \quad \text{con} \quad K_{ML_jX_k}^{M,jL,kX} = \frac{[ML_jX_k]}{[M][L]^j[X]^k} \quad [\text{A2.20}]$$

Entonces, despejando las concentraciones de las especies ML_jX_k de la ecuación A2.20 e introduciéndolas en el conjunto de ecuaciones 2.4, se puede demostrar que las constantes condicionales de los equilibrios generalizados sucesivos son iguales a:

$$K_{ML_j'}^{L'} = \frac{[ML_j']}{[ML_{(j-1)}'][L']^j} = \frac{\sum_{k=0}^{n_j} \left(K_{ML_jX_k}^{jL,kX} [X]^k \right)}{(\alpha_{L(X)}) \sum_{k=0}^{n_{(j-1)}} \left(K_{ML_{(j-1)}X_k}^{(j-1)L,kX} [X]^k \right)} \quad [\text{A2.21}]$$

Desde el punto de vista de los cálculos, resulta mucho más eficiente tomar el conjunto de ecuaciones A2.21 que el conjunto de ecuaciones 2.4.

Es así que las ecuaciones A2.21 se han utilizado para programar el cálculo de constantes condicionales para equilibrios generalizados de formación sucesivos (generando a partir de ellas las constantes condicionales de los equilibrios generalizados de dismutación y de otros equilibrios generalizados de formación, no sucesivos) con el fin de auxiliar en la construcción de DZP en sistemas del tipo M-L-X. Esto se ha hecho para la aplicación Excel de *Microsoft* (versión 4.0). Muchas gráficas de este trabajo de tesis han sido elaboradas con hojas de cálculo a través de ecuaciones como las mostradas en este apartado.

APÉNDICE 3

TABLA DE CONTENIDO

A3. SATURACIÓN DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE A PARTIR DE FASES GASEOSAS.	281
A3.1. Estudio gráfico del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O en equilibrio, considerando las especies de la solución, las fases condensadas y la fase gaseosa.	281
A3.1.1. Especies y equilibrios generalizados del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O. (Sin considerar la presencia de CO ₂ gaseoso.) ...	281
A3.1.2. Representaciones gráficas.	283
A3.1.3. Representaciones gráficas del sistema Cu(II)-CO ₂ -H ₂ O considerando la presencia de CO ₂ gaseoso.	285
A3.1.4. Ley de Henry generalizada.	285
A3.1.5. Comentarios y observaciones.	287

A3. SATURACIÓN DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE A PARTIR DE FASES GASEOSAS.

Algunos de los componentes de este tipo de sistemas son volátiles y pueden presentar equilibrio con especies en la fase gaseosa (*p.e.* carbonatos con CO₂, sulfuros con H₂S, nitratos con NO y NO₂, etc.).

Es por ello que resulta conveniente explorar la posibilidad de tomar en cuenta estos equilibrios en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

Entonces, el objetivo del presente apéndice es mostrar que es posible considerar los equilibrios con la fase gaseosa en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, estudiando específicamente el comportamiento de las especies del sistema Cu(II)-CO₂-H₂O, el cual resulta de complejidad suficiente para esta finalidad por la posible formación de fases condensadas como la malaquita (Cu₂(OH)₂CO_{3(s)}) y la azurita (Cu₃(OH)₂(CO₃)_{2(s)}). Los avances mostrados en este apéndice fueron reportados previamente por Rojas-Hernández (1993d).

A3.1. Estudio gráfico del sistema Cu(II)-CO₂-H₂O en equilibrio, considerando las especies de la solución, las fases condensadas y la fase gaseosa.

Con el objeto de presentar este estudio en el orden sugerido en esta tesis, primero se presentarán las diferentes representaciones gráficas que pueden obtenerse con la teoría desarrollada en el capítulo 5, realizando después la inclusión del CO₂ gaseoso.

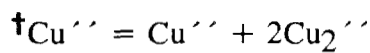
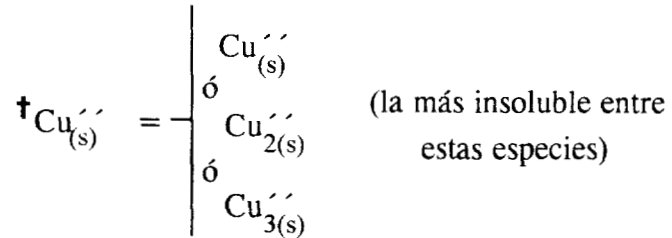
A3.1.1. Especies y equilibrios generalizados del sistema Cu(II)-CO₂-H₂O. (Sin considerar la presencia de CO₂ gaseoso.)

En este sistema, al mantener el amortiguamiento en pH y pCO₃′, pueden definirse las siguientes especies generalizadas:

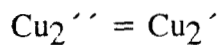
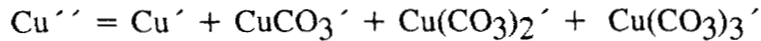
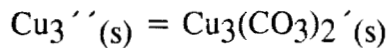
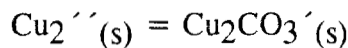
- Con respecto a la saturación de fases:

$$*Cu'' = \begin{cases} \dagger Cu_{(s)}'' & \text{si } -\log C_{Cu} > -\log S_{Cu} \\ \dagger Cu'' & \text{si } -\log C_{Cu} < -\log S_{Cu} \end{cases}$$

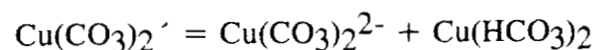
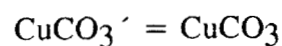
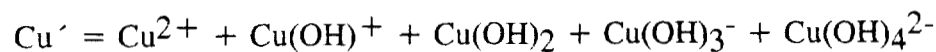
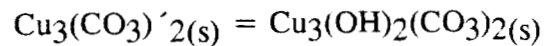
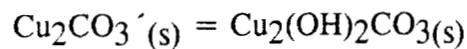
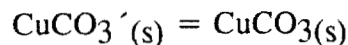
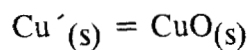
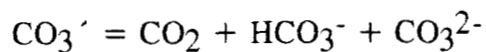
- Con respecto a la polinucleación:

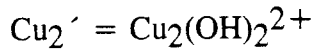
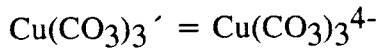


- Con respecto a los carbonatos (CO_3'):



- Con respecto al protón (H^+) y al oxhidrilo (OH^-):





Con la definición anterior de especies generalizadas, es posible definir los equilibrios generalizados correspondientes, junto con sus constantes condicionales.

El sistema Cu(II)-CO₂-H₂O puede representarse en un espacio tridimensional $-\log C_{\text{Cu total}} (= p^{\dagger}\text{Cu}''')/p\text{CO}_3'/\text{pH}$, generando la superficie que representa la constante bicondicional del equilibrio generalizado totalizado de solubilidad del Cu:

$$f\text{Cu}''(s) = f\text{Cu}''$$

que también se puede considerar como la solubilidad de la fase condensada más insoluble (ver capítulo 5).

Los datos a partir de los cuales se obtuvieron las constantes de equilibrio para las diferentes especies se tomaron de Martell (1975) y Högfeldt (1979) a 25°C de temperatura y a fuerza iónica de 0.

A3.1.2. Representaciones gráficas.

Aunque el diagrama $p^{\dagger}\text{Cu}''/p\text{CO}_3'/\text{pH}$ es la representación más importante de este sistema, porque en él se muestra el predominio y la existencia de las especies más importantes del sistema en sus intervalos respectivos, es posible construir previamente una serie de representaciones gráficas que tienen su propia utilidad, como se ha discutido en los capítulos 2 a 5 de esta tesis.

En la figura A3.1 se muestra el DZP de las especies solubles de Cu'' en el plano $p\text{CO}_3'/\text{pH}$.

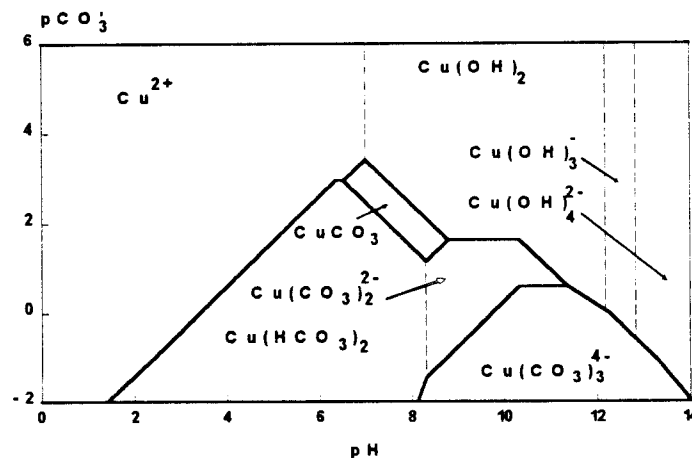


Figura A3.1. DZP de la especie generalizada Cu'' para el sistema Cu(II)-CO₂-H₂O.

En la figura A3.2 se presenta el DFC de las especies insolubles que pueden llegar a coexistir con la solución, en el plano $p\text{CO}_3^-/\text{pH}$. Como el sistema considerado es de tres componentes, puede verse que las trayectorias de interconversión de las fases condensadas son paralelas (ver sección 5.1). Por otra parte, la formación del $\text{CuCO}_3(\text{s})$ requiere concentraciones muy elevadas de carbonatos, por lo que no aparece en el diagrama.

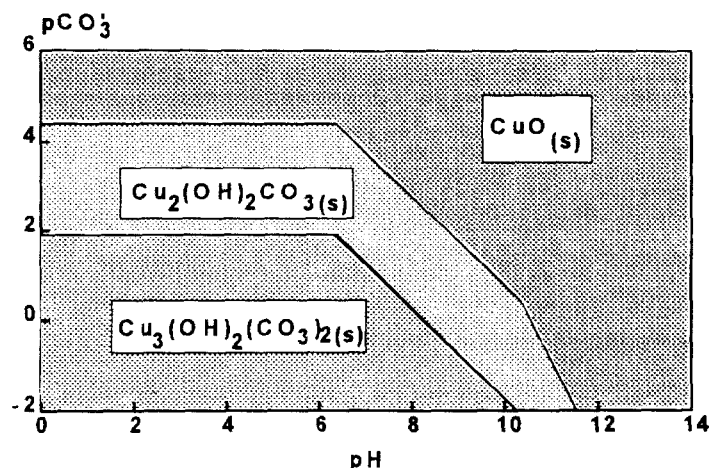


Figura A3.2. DFC de la especie generalizada totalizada ${}^{\dagger}\text{Cu}(\text{s})$ para el sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

En la figura A3.3 se muestra un corte bidimensional del DEP tridimensional $p^{\dagger}\text{Cu}''/p\text{CO}_3^-/\text{pH}$, para $p\text{CO}_3^- = 2.0$. En esta figura se pueden apreciar valores de pH de interconversión de fases condensadas, los cuales pueden explicarse con los argumentos mostrados en el capítulo 5.

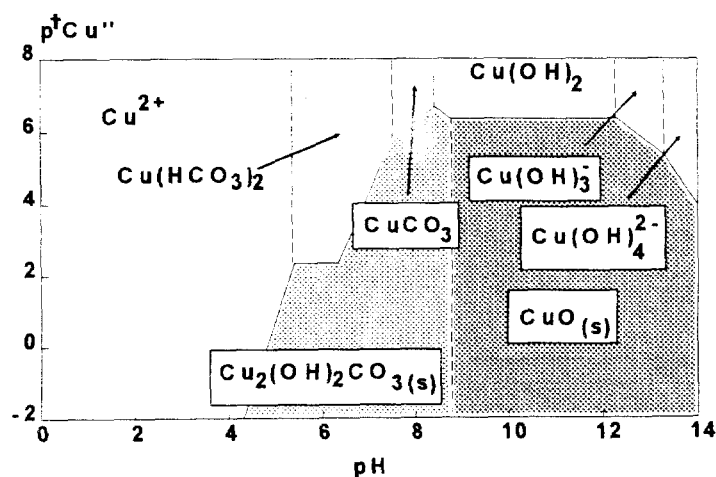


Figura A3.3. DEP de la especie generalizada globalizada ${}^{\ast}\text{Cu}''$ para el sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $p\text{CO}_3^- = 2.0$.

A3.1.3. Representaciones gráficas del sistema Cu(II)-CO₂-H₂O considerando la presencia de CO₂ gaseoso.

En 1968, Schindler (1968) determinó constantes de equilibrio en el sistema de Cu(II)-CO₂-H₂O para diferentes fases condensadas, imponiendo para ello la presión parcial del CO₂(g) en equilibrio con la solución. Asimismo, presentó "diagramas de zonas de predominio" de este sistema ternario. Uno de estos "diagramas de zonas de predominio" se presenta en la figura A3.4.

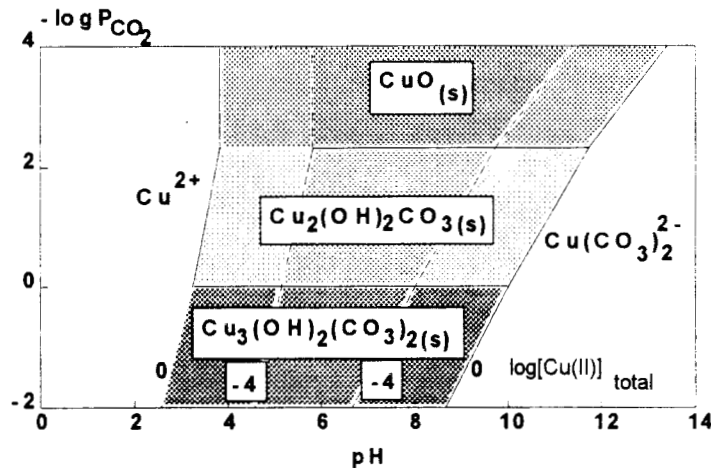


Figura A3.4. DEP para el sistema Cu(II)-CO₂-H₂O considerando el equilibrio con la fase gaseosa. (Tomada de Schindler, 1968.)

Dado que el estudio de Schindler (1968) sí considera la presencia de CO₂(g) en el sistema, no es claro si la figura A3.3 es directamente comparable con la figura A3.4. Así, se procede a considerar el equilibrio del CO₂(g) para poder analizar si la fase gaseosa puede introducirse en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

A3.1.4. Ley de Henry generalizada.

En este sistema es posible definir la especie generalizada para el carbonato, de manera que

$$[\text{CO}_3^-] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] \alpha_{\text{CO}_2(\text{H})} \quad [\text{A3.1}]$$

en donde $\alpha_{\text{CO}_2(\text{H})}$ es el coeficiente de disociación del CO₂ que depende del protón.

Como también se sabe que a temperatura de 25°C la ley de Henry relaciona la concentración del CO₂ con la presión parcial de este gas (P_{CO_2})

con
$$\text{CO}_2 = \text{CO}_2(\text{g}) \quad [\text{A3.2}]$$

$$K_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{CO}_2]} \quad [\text{A3.3}]$$

En equilibrio con la solución se tiene que

$$p\text{CO}_2 = 1.5 - \log P_{\text{CO}_2} \quad [\text{A3.4}]$$

(El valor logarítmico de la constante de Henry para el CO_2 es 1.5 a 25°C cuando la presión está dada en atmósferas y la concentración del CO_2 está dada en mol L^{-1} .)

Combinando las ecuaciones anteriores se tiene que

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_3' + \log(\alpha_{\text{CO}_2(\text{H})}) \quad [\text{A3.5}]$$

y

$$p\text{CO}_3' = \{1.5 - \log(\alpha_{\text{CO}_2(\text{H})})\} - \log P_{\text{CO}_2} \quad [\text{A3.6}]$$

Hay que notar que el término entre llaves $\{1.5 - \log(\alpha_{\text{CO}_2(\text{H})})\}$ puede interpretarse como el logaritmo de una **constante de Henry condicional**, correspondiente al equilibrio generalizado a primer orden:

tal que
$$\text{CO}_3' = \text{CO}_2'(\text{g}) \quad [\text{A3.7}]$$

$$K_{\text{CO}_2'(\text{g})}^{\text{CO}_3'} = \frac{P_{\text{CO}_2'}}{[\text{CO}_3']} = \frac{K_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{CO}_2}}{\alpha_{\text{CO}_2(\text{H})}} \quad [\text{A3.8}]$$

Aunque en este caso la definición de $\text{CO}_2'(\text{g})$ es trivial (porque se observa que $\text{CO}_2'(\text{g}) \equiv \text{CO}_2(\text{g})$), en el caso de gases en que se presentan equilibrios químicos de disociación, la definición debe realizarse de la misma forma que se hace en las soluciones acuosas.

La figura A3.5a representa la relación existente entre $p\text{CO}_3'$ y pH a $-\log P_{\text{CO}_2}$ constante en el sistema, en tanto que la figura A3.5b representa la relación existente entre $-\log P_{\text{CO}_2}$ y pH a $p\text{CO}_3'$ constante. Así, la figura A3.5 muestra que los parámetros

$p\text{CO}_3'$ y $-\log P_{\text{CO}_2}$ no son independientes entre sí. Por lo tanto, es posible seleccionar representaciones análogas del tipo $p^{\dagger}\text{Cu}''/p\text{CO}_3'/\text{pH}$ o del tipo $p^{\dagger}\text{Cu}''/-\log P_{\text{CO}_2}/\text{pH}$.

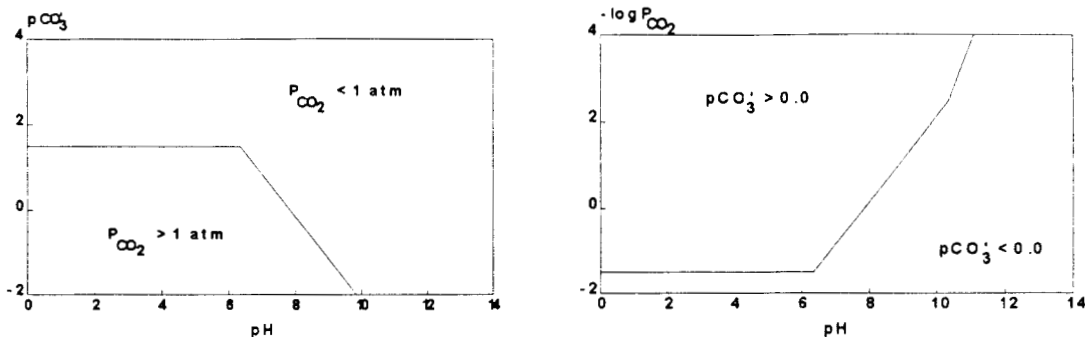


Figura A3.5. Ley de Henry generalizada. a) Trayectoria de saturación para $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$. b) Trayectoria de saturación del $\text{CO}_2(\text{g})$ para $p\text{CO}_3' = 0.0$.

La diferencia entre las figuras A3.3 y A3.4 radica en el hecho de que la figura A3.3 se está tomando en condiciones de amortiguamiento para un valor de $p\text{CO}_3'$ constante; en tanto que la figura A3.4 se está considerando en condiciones de amortiguamiento para un valor de $-\log P_{\text{CO}_2}$ constante. Sin embargo, existe otra diferencia importante entre estas figuras; Schindler (1968) sólo considera como especies solubles del Cu(II) en el sistema al Cu^{2+} y al $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ en tanto que el estudio mostrado en la primera parte de este trabajo considera más especies solubles de Cu(II), como se encuentra reportado en literatura más actualizada. Por último, la figura A3.3 muestra el corte $p^{\dagger}\text{Cu}''/\text{pH}$ a $p\text{CO}_3' = 2.0$, en tanto que la figura A3.4 muestra cortes $-\log P_{\text{CO}_2}/\text{pH}$ a diferentes valores de $p^{\dagger}\text{Cu}''$.

A3.1.5. Comentarios y observaciones.

En este apéndice se muestra que es posible introducir la fase gaseosa en el método de especies y equilibrios generalizados para el sistema de Cu(II)- CO_2 - H_2O , por lo que es posible establecer las condiciones de equilibrio en que se encuentran presentes varias fases -las condensadas y la gaseosa- con la solución multicomponente.

Asimismo, se encuentra la relación entre el trabajo de Schindler (1968) con el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para el sistema Cu(II)- CO_2 - H_2O , mediante la generalización de la ley de Henry para el CO_2 . Cabe aclarar que la existencia de valores de pH de interconversión de fases condensadas (como el de la figura A3.3) es posible si no se amortigua la presión de CO_2 en el sistema, pues en ese caso la interconversión de las fases condensadas depende solamente de esta presión parcial de CO_2 .

Sin embargo, en este sistema sólo se ha considerado un caso muy sencillo, ya que la definición de la especie generalizada en la fase gaseosa es trivial. Sin embargo, la generalización del método aquí propuesto no es tan evidente porque la forma matemática

de la ley de Henry generalizada describe una trayectoria unidimensional en un espacio bidimensional.

Aunque hasta el momento sólo se ha investigado la posibilidad de generalizar la ley de Henry para una sola especie monomérica en la fase gaseosa, este logro no es trivial puesto que en un intervalo reducido de temperaturas y presión generalmente sólo existe una especie química predominante en la fase gaseosa.

De cualquier manera, es necesario realizar más investigación al respecto para estudiar mejor las diferentes ecuaciones que se obtienen al tener más de una especie en la fase gaseosa.

APÉNDICE 4

TABLA DE CONTENIDO

A4. GENERALIDADES DE EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES.	291
A4.1. Equilibrios fundamentales de reparto entre fases.	291
A4.1.1. Reparto simple o ley de distribución de Nernst.	291
A4.1.2. Intercambio simple.	292
A4.1.3. Reparto tipo donador/receptor/partícula.	293
A4.1.4. Reparto tipo polinucleación o polimerización.	293
A4.2. Reparto simple en una etapa.	294
A4.2.1. Sistemas de un componente.	294
A4.2.2. Diagrama de zonas de predominio.	296

A4. GENERALIDADES DE EQUILIBRIOS DE REPARTO ENTRE FASES.

Uno de los problemas a los que se enfrenta el químico analítico en la actualidad, es la separación, la caracterización y cuantificación de una sustancia determinada presente en una mezcla compleja. El primer paso, la separación, representa la parte más importante en la resolución del problema ya que sin una buena separación, la caracterización se hace más difícil y, por lo tanto, su cuantificación.

Entre las técnicas analíticas de separación con las que se cuentan actualmente están las basadas en el reparto entre fases. En este apartado se presentan algunos conceptos fundamentales para este tipo de sistemas.

A4.1. Equilibrios fundamentales de reparto entre fases.

Los equilibrios por medio de los cuales un soluto puede repartirse desde una primera fase (fase 1 y generalmente acuosa) a una segunda fase (fase 2 y generalmente un solvente orgánico) son diversos. En ocasiones, la especie que va a repartirse no necesita de un factor externo para hacerlo; en otras, el reparto se ve dificultado o favorecido bajo ciertas condiciones de pH, o por medio de la interacción con sustancias agregadas para tal efecto.

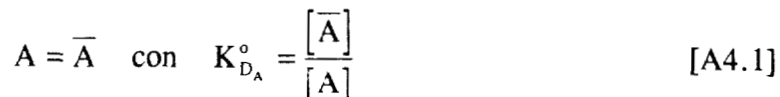
Puesto que generalmente existen varios procesos diferentes que ocurren al mismo tiempo en un sistema y que hay que tomar en cuenta para dar una descripción cuantitativa adecuada del reparto de los solutos entre dos fases, es conveniente hacer una clasificación de los equilibrios de reparto con el objeto de ubicar correctamente esta descripción dentro de un contexto general. Esto es, el universo de interacciones de reparto debe ser completo y adecuado.

Analizando sistemas muy diversos, es posible encontrar cuatro diferentes tipos fundamentales de reparto. Cada una de estas interacciones fundamentales de reparto se estudian a continuación.

A4.1.1. Reparto simple o ley de distribución de Nernst.

En el reparto simple, un soluto **A** que se encuentra en una fase 1 se distribuye a una segunda fase sin cambiar su estructura química. En este caso, el reparto sólo depende de la solubilidad del soluto en una u otra fase (y por lo tanto de la temperatura, la presión y la fuerza iónica); es decir, en el equilibrio de reparto de **A** no se observa explícitamente una dependencia con otras especies ni complicación alguna en la estequiometría del proceso.

Si se representa al soluto que se encuentra en la fase 1 como A y al que se encuentra en la fase 2 como \bar{A} (nomenclatura recomendada por la IUPAC) es posible plantear su equilibrio de reparto de la manera siguiente

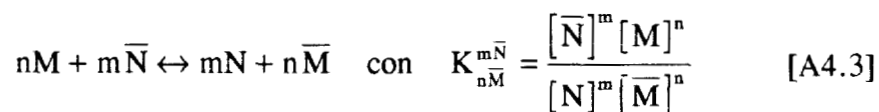


La constante $K_{D_A}^\circ$ se denomina constante de distribución (o de reparto) y es una relación de la actividad de A en ambas fases. Esta constante solamente se utiliza cuando la concentración global de A es muy pequeña en el sistema. En la práctica, en lugar de la constante de reparto se utiliza un coeficiente de reparto, que implica una relación de concentraciones molares. Su expresión matemática es:

$$D_A = \frac{[\bar{A}]}{[A]} \quad [\text{A4.2}]$$

A4.1.2. Intercambio simple.

En el intercambio simple, el reparto de una especie M a la fase 2 se da solamente si otra especie N contenida en ella pasa a la fase 1. Es un reparto obligado al intercambio de especies. Esto se muestra en su equilibrio correspondiente



Este tipo de reparto se presenta básicamente en los procesos de intercambio iónico. En ellos, las cargas de los iones que se intercambian tienen relevante importancia. (Aunque en la mayoría de los casos la posición de equilibrio del "intercambio iónico" también depende de otros procesos.)

Es conveniente señalar que la principal diferencia que permite distinguir el reparto simple del intercambio simple es que, aunque en este último caso también se acostumbra definir los coeficientes de reparto, de manera que:

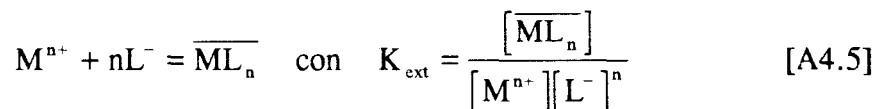
$$D_M \equiv \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad \text{y} \quad D_N \equiv \frac{[\bar{N}]}{[N]} \quad \text{de manera que} \quad K_{\frac{m\bar{N}}{n\bar{M}}}^{\frac{m\bar{N}}{n\bar{M}}} = \frac{(D_N)^m}{(D_M)^n} \quad [\text{A4.4}]$$

si M y N se distribuyen entre las fases por reparto simple, sus coeficientes de reparto son verdaderamente independientes entre sí; pero en el caso del intercambio simple son interdependientes por la ley de acción de masas.

A4.1.3. Reparto tipo donador/receptor/partícula.

En los casos que una especie cargada eléctricamente sufre un reparto a una segunda fase de baja constante dieléctrica, el reparto implica forzosamente que la especie que se forme en la segunda fase se encuentre en su forma neutra, para que éste pueda efectuarse.

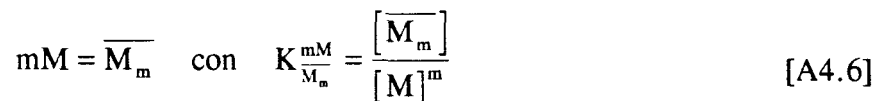
El equilibrio de reparto asociado a dichos sistemas puede ser descrito por la siguiente ecuación



Se ha utilizado el subíndice **ext** en la constante de equilibrio asociada porque es una práctica común hacerlo en los procesos de extracción líquido-líquido.

A4.1.4. Reparto tipo polinucleación o polimerización.

Ocurre cuando la especie extraíble a la fase orgánica sufre una dimerización o incluso una polimerización debido a la disminución de la constante dieléctrica del solvente donde se encuentra. Esto provoca que las interacciones de los monómeros entre sí den lugar a polímeros que se solvatan más en la fase 2, aunque no lo hagan en la fase 1.



Aunque los cuatro tipos de reparto expuestos anteriormente pudieran parecer muy diferentes entre sí, es posible demostrar que, bajo ciertas condiciones de amortiguamiento, los tres primeros pueden derivar a relaciones matemáticas del tipo del reparto simple. Este hecho facilita su estudio, ya que la forma matemática del reparto simple es la descripción más sencilla de todos los procesos de reparto.

Con el objeto de recordar los aspectos cuantitativos más relevantes del reparto simple, se presenta la siguiente sección.

A4.2. Reparto simple en una etapa.

Muchas ecuaciones de los procesos de separación basados en el reparto entre fases suponen la existencia de un reparto de esta naturaleza. Y en todos los casos se hace referencia a las ecuaciones del mismo. Es por ello que la descripción cuantitativa del reparto simple debe conocerse con cierta profundidad.

A4.2.1. Sistemas de un componente.

Supóngase que una cantidad dada de la especie L se encuentra en un volumen v de la fase 1. Al ponerlo en contacto con un volumen \bar{v} de la fase 2 (inmiscible con la fase 1), L puede distribuirse entre ambas fases, de manera tal que:

$$L \leftrightarrow \bar{L} \quad \text{con} \quad D_L = \frac{[\bar{L}]}{[L]} \quad [\text{A4.7}]$$

Las condiciones del reparto de L al equilibrio pueden describirse de la manera siguiente

$$\begin{array}{ccc} L & = & \bar{L} \\ \text{inicio} & vC_0 & \\ \text{equilibrio} & qvC_0 & p\bar{v}C_0 \end{array}$$

donde p es la fracción de L en la fase 2 referida a vC_0 , y q es la fracción de L (referida a vC_0) que permanece en la fase 1. Por lo tanto, es fácil notar que $p + q = 1$, por lo que q y p pueden tomar valores entre 0 y 1.

Sustituyendo las concentraciones al equilibrio en la ecuación A4.7 se tiene:

$$D_L = \frac{\left\langle \frac{p\bar{v}C_0}{\bar{v}} \right\rangle}{\left\langle \frac{qvC_0}{v} \right\rangle} \quad [\text{A4.8}]$$

Si se define $\gamma \equiv \bar{v}/v$; la relación de cantidades de fase 2 a fase 1; así, es posible reorganizar la ecuación A4.8 como

$$D_L = \frac{p\bar{v}C_0}{(qvC_0)\gamma} \quad [\text{A4.9}]$$

y ésta a su vez

$$p = \frac{\gamma D_L}{1 + \gamma D_L} \quad [A4.10]$$

Como puede apreciarse, el valor de p no se ve afectado por la cantidad inicial de L .

Ya que p es la fracción de L en la fase 2, es evidente que también representa la recuperación de L a la segunda fase y, por lo tanto, el rendimiento del proceso de reparto. Así, la ecuación A4.10 expresada en porcentaje define el porcentaje de recuperación de L :

$$\%R_L = p(100) \quad [A4.11]$$

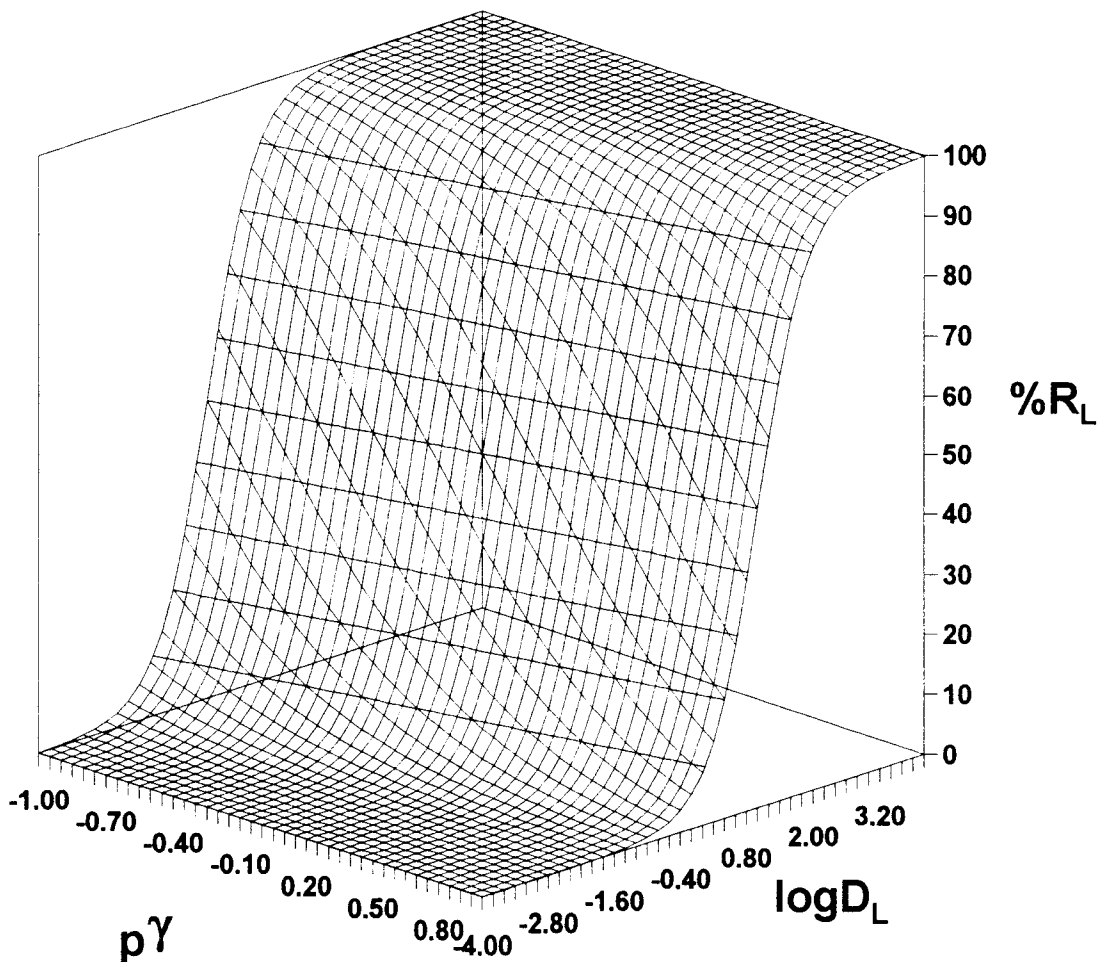


Figura A4.1. Relación entre el porcentaje de recuperación de L , $p\gamma = -\log(\bar{v}/v)$ y $\log D_L$ (logaritmo decimal del coeficiente de reparto).

De la ecuación A4.11 se deduce entonces que los factores que afectan a la recuperación en los procesos de reparto simple son, el coeficiente de reparto de L (D_L) y la relación de volúmenes γ . Por ello, la optimización de un proceso de reparto puede considerar la modificación de alguna de estas variables o de ambas. Sin embargo, experimentalmente no es conveniente manejar valores muy pequeños o muy grandes de γ ya que esto dificulta la separación física de las fases. Por otra parte, si bien es cierto que el valor de D_L varía de acuerdo al tipo de disolvente utilizado, desde el punto de vista práctico los cambios en los valores de D_L no siempre se modifican apreciablemente al variar el tipo de disolvente. De hecho, los valores entre los cuales oscila γ son de 0.1 a 10 y para D_L se tienen valores reportados entre 10^{-6} y 10^6 . En la figura A4.1, se muestra la relación entre el porcentaje de recuperación, $p\gamma$ y $\log D_L$.

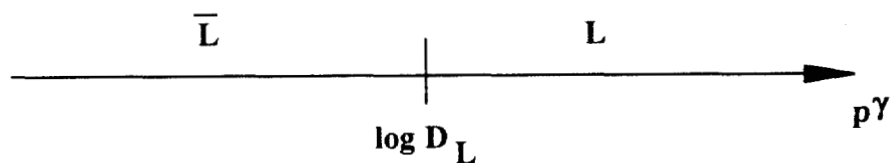
A4.2.2. Diagrama de zonas de predominio.

Considerando las ecuación A4.7 y la definición de γ , es posible obtener la ecuación A4.12, tal que:

$$p\gamma = \log D_L + \log \frac{n_L}{n_{\bar{L}}} \quad [A4.12]$$

donde n_L y $n_{\bar{L}}$ son las cantidades de L en equilibrio en las fases 1 y 2, respectivamente.

Dado que en estas condiciones límite (cuando $K_{D_L}^0 \cong D_L$) el coeficiente de reparto sólo depende de la temperatura, la presión y la fuerza iónica, puede establecerse un DZP tal que:



Hay que enfatizar que el DZP anterior indica predominio de cantidades en cada fase, y no de concentraciones, de acuerdo a la ecuación A4.12.

También es interesante recordar que al producto $\gamma D_L (= [n_{\bar{L}}/n_L] \equiv v_L)$ se le conoce como *factor de capacidad de L*, sobre todo en el ámbito de la cromatografía. Así, de acuerdo a la ecuación A4.12, si $p(\gamma D_L) = p v_L = 0$ se deduce que el sistema tiene la misma cantidad de L en ambas fases.

APÉNDICE 5

TABLA DE CONTENIDO

A5. GENERALIDADES SOBRE LOS EQUILIBRIOS ELECTROQUÍMICOS O REDOX.....	299
A5.1. Ley de Nernst.....	299
A5.1.1. Estados de oxidación.	300
A5.1.2. Convenios de potenciales de electrodo.....	301
A5.1.2.1. Signos de los potenciales de electrodo y definición de ΔG para los procesos fisicoquímicos asociados a las celdas electroquímicas en el Convenio Europeo.	302
A5.1.2.2. Ley de Hess para equilibrios electroquímicos.	303
A5.2. El método de Charlot para equilibrios redox.....	305

A5. GENERALIDADES SOBRE LOS EQUILIBRIOS ELECTROQUÍMICOS O REDOX.

Los procesos redox son aquéllos en los cuales existe el intercambio de electrones entre especies químicas. Es por ello que de acuerdo al método de Charlot (1967) es posible considerar al electrón como partícula para definir los equilibrios de formación sucesivos.

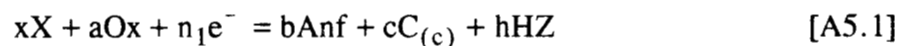
Ya que el electrón (e^-) es una partícula elemental con densidad de carga eléctrica superficial muy elevada, no es posible considerar su solvatación macroscópica en la gran mayoría de los de los disolventes. Esto se debe a que la cantidad de electrones solvatados en un sistema se da en escala microscópica (si verdaderamente la hay) y con tiempos de vida media muy pequeños.

Por esta razón, los equilibrios electroquímicos siempre se estudian macroscópicamente en interfases tales que una de las fases tiene la función de estabilizar a los electrones en la interfase. Por lo tanto, los equilibrios electroquímicos siempre son procesos de un sistema que al menos presenta dos fases (desde el punto de vista macroscópico).

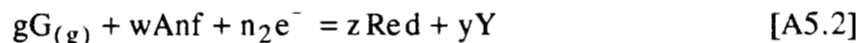
A5.1. Ley de Nernst.

Como tampoco es fácil macroscópicamente asociar una ley de acción de masas a los equilibrios electroquímicos de formación, es preferible utilizar la ley de Nernst, que relaciona el potencial eléctrico de un electrodo (interfase como la descrita anteriormente) con la composición química del sistema.

Así, es posible definir equilibrios electroquímicos (de formación) tales como:



y



a los cuales pueden asociarse las siguientes leyes de Nernst

$$E = E_{Ox/Anf}^o + \frac{2.303RT}{n_1F} \log \left\langle \frac{[Ox]^a [X]^x}{[Anf]^b} \right\rangle \quad [A5.3]$$

$$E = E_{\text{Anf/Red}}^{\circ} + \frac{2.303RT}{n_2 F} \log \left\langle \frac{[\text{Anf}]^w [\text{G}]^g}{[\text{Red}]^z [\text{Y}]^y} \right\rangle \quad [\text{A5.4}]$$

En las ecuaciones y equilibrios A5.1 a A5.4, Ox representa al oxidante o polirreceptor de electrones en el sistema (sustancia en estado de oxidación más alto), Anf al anfolito en el mismo (sustancia en estado de oxidación intermedio) y Red al reductor o polidonador de electrones en dicho sistema; X y Y representan sustancias solubles (generalmente acomplexantes), HZ a un solvente anfiprótico, G(g) a una sustancia gaseosa en equilibrio con la solución y C(c) a una fase condensada, también en equilibrio con la solución. Es conveniente señalar que se aplican casi siempre los convenios termodinámicos más comunes para las diferentes especies químicas tales como solutos, solvente, fases gaseosas y condensadas (Smith, 1987). Es así que se ha considerado que Ox, Anf y Red están disueltos en la solución. También hay que recordar que **R** representa la constante universal de los gases y **F** la constante de Faraday, y que $(2.303RT)/F = 0.05916V \cong 0.06V$ para $T = 298.15K$.

Es claro que para un sistema en particular puede haber más equilibrios electroquímicos sucesivos de formación por la presencia de varios estados de oxidación intermedios o anfolitos. También es posible escribir equilibrios de formación global con otras leyes de Nernst asociadas.

A5.1.1. Estados de oxidación.

Antes que nada debe recordarse que la asignación de estados de oxidación a un elemento en particular forma parte de un convenio que permite manejar fácilmente los procesos redox (Cruz, 1986).

Intuitivamente el estado de oxidación puede identificarse con la densidad de carga asociada a un átomo de un elemento en un compuesto particular, y sólo para un número limitado de casos con la carga eléctrica de las moléculas del compuesto (iones monoatómicos en fase gaseosa o solvatados, por ejemplo). Es en este número limitado de casos en donde la carga eléctrica se constituye como un criterio de valencia del elemento (concibiendo la valencia como la tendencia a reaccionar de las sustancias). Por lo tanto, tomar los términos estado de oxidación y valencia como sinónimos es muchas veces un error conceptual.

Sin embargo, no deben olvidarse los compuestos de valencia mixta, en donde dos átomos del mismo elemento en una molécula pueden tener estados de oxidación diferentes o en donde pueden asignarse estados de oxidación fraccionarios.

Un ejemplo del primer caso es el azufre en el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), donde a un azufre puede asignársele el estado de oxidación VI y a otro el estado de oxidación II. Un ejemplo del segundo caso es el yodo en el triyoduro (I_3^-), donde los tres átomos de yodo tendrían un estado de oxidación de "menos un tercio".

Así, en las ecuaciones A5.1 a A5.4, Ox, Anf y Red representan especies en diferentes estados de oxidación para el mismo elemento químico o para el mismo tipo básico de compuesto.

Así por ejemplo, la *para*-benzoquinona (Q) y la *para*-benzohidroquinona (H_2Q) pueden considerarse como el mismo tipo básico de compuesto en dos estados de oxidación diferentes; arbitrariamente puede asignarse el estado de oxidación cero para Q y el estado de oxidación relativo (II-) para las especies de H_2Q , HQ^- y Q^{2-} (siendo las dos últimas especies, iones producidos por la discociación de H_2Q en agua o en algún otro solvente anfiprótico o básico). Estos convenios de "estados de oxidación moleculares" no han sido formalizados en la literatura hasta el momento, aunque han sido aplicados intuitivamente (Charlot, 1967).

A5.1.2. Convenios de potenciales de electrodo.

Tal vez una de las más grandes controversias en la Química de Soluciones y en la Electroquímica sea el convenio elegido para trabajar los potenciales de electrodo a través de la ley de Nernst.

La imposibilidad física de medir los potenciales absolutos de electrodo (puesta en duda hasta la actualidad por algunos investigadores) llevó a la necesidad de establecer un convenio para elegir el cero de la escala de potenciales de electrodo (que se toma arbitrariamente como el potencial del electrodo estándar de hidrógeno, EEH). Esto permite medir los potenciales dados por las ecuaciones A5.3 y A5.4. Este convenio fue establecido en Europa, por lo que puede ser citado como Convenio Europeo.

Sin embargo, las tendencias educativas imperantes en los Estados Unidos de América en la década delimitada por los años 1960 y 1970 llevaron a la propuesta del ahora llamado Convenio Americano.

Ahora también existen el Convenio de la IUPAC y el Convenio de la ISE (International Society of Electrochemistry, Sociedad Internacional de Electroquímica).

Con tantos convenios que se utilizan actualmente en las diferentes comunicaciones que hacen uso de la ley de Nernst, es necesario ser sumamente cuidadoso para interpretar dichas comunicaciones en forma correcta; porque aunque todos los convenios coinciden en el cero de la escala, no lo hacen en cuanto a la asignación del signo (positivo o negativo) al potencial de electrodo.

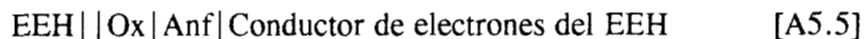
Todos estos convenios incluyen también un punto en el que se define el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) del proceso fisicoquímico asociado a una celda electroquímica (entendida como un arreglo de al menos dos electrodos). Los signos propuestos para los potenciales de electrodo en la celda determinan necesariamente la definición de este ΔG .

Dado que en los ejemplos del capítulo 7 de este trabajo se utiliza el Convenio Europeo, a continuación se recuerdan algunos de los puntos del mismo.

A5.1.2.1. Signos de los potenciales de electrodo y definición de ΔG para los procesos fisicoquímicos asociados a las celdas electroquímicas en el Convenio Europeo.

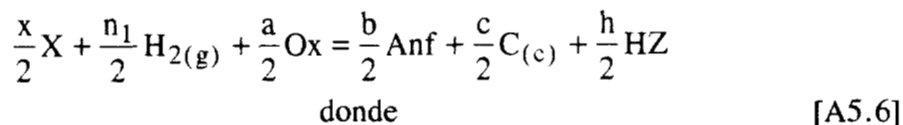
En el Convenio Europeo, los potenciales de electrodo son de reducción y la ley de Nernst para un equilibrio redox en particular se escribe igual, no importa si el equilibrio se escribe hacia el sentido de la oxidación o de la reducción.

Así, el potencial del electrodo (dado por la ley de Nernst A5.3) en donde se encuentra el equilibrio electroquímico A5.1 es igual (en magnitud y signo) a la diferencia de potencial (a corriente nula o "a circuito abierto") de la celda:



La justificación dada por el Convenio Europeo para esta asignación es: *ya que el potencial del electrodo se asocia al equilibrio electroquímico, que es un proceso que se encuentra en equilibrio termodinámico, su signo no puede depender del sentido en el cual se escriba el equilibrio redox.*

Ahora bien, el proceso fisicoquímico asociado a la celda representada en la *cadena* A5.5 (por convenio) es la reducción de Ox a Anf por medio de la oxidación del $\text{H}_2(\text{g})$ a H^+ en condiciones estándar:



$n = \frac{n_1}{2}$ es el número de electrones intercambiados
en el proceso tal como está escrito

Experimentalmente se observa que si el potencial de la celda representada en A5.5 es positivo, al conectar los electrodos directamente se observa que el proceso descrito ocurre espontáneamente; esto es, *el valor del ΔG asociado a dicho proceso es negativo.*

Así, es necesario definir:

$$\Delta G_{\text{redn}} \equiv -nFE \quad [\text{A5.7}]$$

y

$$\Delta G_{\text{oxdn}} \equiv +nFE \quad [\text{A5.8}]$$

siendo ΔG_{redn} el cambio en la energía libre de equilibrios electroquímicos escritos en el sentido de la reducción y ΔG_{oxdn} el cambio en la energía libre de equilibrios electroquímicos escritos en el sentido de la oxidación. Esto se debe a que al invertir la escritura de la cadena de celda A5.5 (lo que implicaría físicamente conectar los electrodos a un potenciómetro en la forma invertida), se asocia a ella (por convenio) el proceso inverso al A5.6.

Cabe aclarar que el proceso A5.6 corresponde al representativo en el sistema; esto es, al que esta constituido por especies predominantes.

Así, en el Convenio Europeo, al escribir un equilibrio en el sentido de la oxidación, se invierte el signo al cambio en la energía libre de Gibbs del proceso asociado a la celda, y no al potencial del electrodo.

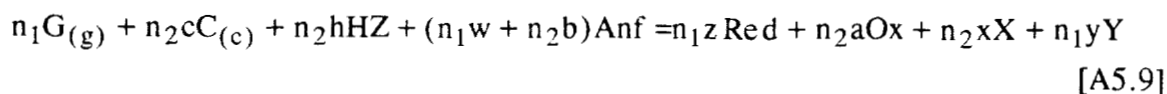
Por último, es necesario recordar que, gracias a que arbitrariamente se establece al EEH el valor de potencial de 0.0000 V, las ecuaciones A5.7 y A5.8 pueden asociarse directamente a los equilibrios electroquímicos A5.1 y A5.2, respectivamente.

A5.1.2.2. Ley de Hess para equilibrios electroquímicos.

Como los potenciales de electrodo son diferencias de potencial eléctrico de celdas electroquímicas, no es posible aplicar la ley de Hess directamente para deducir potenciales de electrodo estándar desconocidos, a partir de otros que sí lo son, sumando equilibrios electroquímicos y químicos.

Sin embargo, la definición de los cambios de energía libre de Gibbs sí permite aplicar la ley de Hess con este fin.

Así, es posible por ejemplo sumar el equilibrio electroquímico A5.2 con el inverso del equilibrio electroquímico A5.1 (cancelando los electrones en dicha suma) para obtener el equilibrio químico de dismutación redox de Anf, tal que:



con

$$\Delta G_{dism} = \Delta G_{n_1wAnf/n_2zRed} - \Delta G_{n_2aOx/n_2bAnf} \quad [A5.10]$$

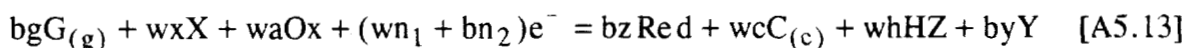
Sustituyendo las ecuaciones A5.3, A5.4, A5.7 y A5.8 en la ecuación A5.10, para las condiciones estándar del proceso de dismutación A5.9, y recordando que para un proceso químico también se cumple que:

$$\Delta G_{eq\ qu\acute{m}} = -2.303RT \log K_{eq} \quad [A5.11]$$

se puede demostrar que:

$$\log K_{dism} = \frac{(E_{Anf/Red}^{\circ} - E_{Ox/Anf}^{\circ})(n_1n_2)F}{2.303RT} \quad [A5.12]$$

Del mismo modo, sumando los equilibrios electroquímicos A5.1 y A5.2 para cancelar Anf, se puede deducir que:



con

$$\Delta G_{waOx/bzRed} = \Delta G_{waOx/wbAnf} + \Delta G_{bwAnf/bzRed} \quad [A5.14]$$

y

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{2.303RT}{(wn_1 + bn_2)F} \log \left\langle \frac{[Ox]^{wa} [X]^{wx} [G]^{bg}}{[Red]^{bz} [Y]^{by}} \right\rangle \quad [A5.15]$$

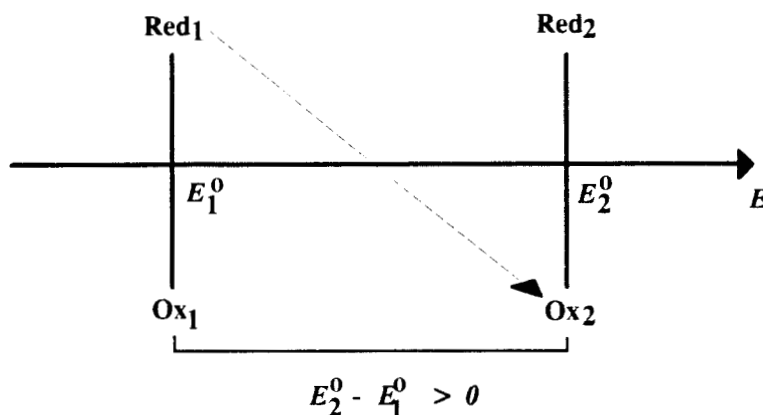
donde

$$E_{Ox/Red}^{\circ} = \frac{bn_2 E_{Ox/Anf}^{\circ} + wn_1 E_{Anf/Red}^{\circ}}{(wn_1 + bn_2)}$$

Así como en estos ejemplos, es posible utilizar la ley de Hess para obtener constantes de equilibrio, combinando equilibrios electroquímicos; o para obtener potenciales estándar a partir de otros potenciales estándar y equilibrios químicos.

A5.2. El método de Charlot para equilibrios redox.

Charlot (1967) incorpora en su método los equilibrios redox, utilizando para las escalas de predicción de reacciones y los DZP escalas de potenciales de electrodo. Las ecuaciones presentadas en la sección anterior demuestran que, si se colocan los pares redox sucesivos en sus valores de potencial estándar, es posible establecer el algoritmo gráfico para la ley de Hess en forma totalmente análoga a la que se ha descrito en el apéndice 1 para equilibrios no redox.



Así, parte de los equilibrios de dismutación de los anfóteros redox, de un mismo elemento o un mismo tipo de sustancia básica, quedan representados en la escala de potenciales de electrodo y se puede analizar entonces su estabilidad intrínseca para seguir un procedimiento de simplificación de la misma que lleva a utilizar sólo los equilibrios electroquímicos que más contribuyen a las condiciones de equilibrio termodinámico de los sistemas bajo estudio (ver apéndice 1).

Por supuesto, también es posible superponer las escalas de predicción de reacciones simplificadas de cada elemento o tipo de sustancia básica para estudiar los procesos químicos redox (o electroquímicos) que pueden ocurrir en un sistema dado.

El hecho de que la distancia de los pares redox en la escala de predicción de potenciales de electrodo representa valores logarítmicos de constantes de equilibrio de procesos químicos, permite extender estas predicciones a sistemas que presentan una sola fase. Este hecho es el responsable, en gran parte, de la gran aplicación y del encanto de los procesos que intercambian electrones.

Es curioso señalar que Charlot decidió colocar a los oxidantes (receptores de electrones) por arriba de la escala de potenciales de electrodo, como puede constatarse en su libro (Charlot, 1967). Sin embargo, si se desea que en la escala de potenciales de electrodo las distancias dirigidas de acuerdo al convenio presentado en el apéndice 1 no cambien de signo, es necesario colocar por arriba de dicha escala a los reductores (donadores de electrones).

CONCLUSIONES

TABLA DE CONTENIDO

CONCLUSIONES GENERALES.	309
Especies y equilibrios generalizados y sus parámetros multicondicionales asociados.	309
Representaciones gráficas.....	311
Principales aportaciones.	313
Temas de investigación que se desprenden de este trabajo.....	314

CONCLUSIONES GENERALES.

Especies y equilibrios generalizados y sus parámetros multicondicionales asociados.

Durante el desarrollo de este trabajo se han presentado los avances del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para el estudio de la termodinámica de soluciones.

Se ha demostrado que es posible definir especies generalizadas en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, las cuales se relacionan a través de equilibrios generalizados, cuyas constantes multicondicionales sólo dependen de los amortiguamientos impuestos en el sistema.

Si el sistema es de $(\tau+2)$ componentes es necesario imponer τ amortiguamientos para poder describirlo a través de ecuaciones análogas a las de sistemas de dos componentes.

Las constantes multicondicionales pueden escribirse como el producto de constantes de equilibrio y coeficientes de complejación con estructura multiplicativa, si es que se presentan especies mixtas o ternarias.

En los sistemas en que aparecen especies polinucleares, es posible recuperar el método de Charlot definiendo el concepto de autopartícula; lo que permite definir equilibrios de dismutación y de formación que relacionan especies generalizadas polinucleares. En sistemas de $(\tau+2)$ componentes es necesario imponer $(\tau+1)$ de ellos para establecer estas mismas formas matemáticas.

En sistemas que presentan equilibrio con fases condensadas, la forma matemática generalizable (en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes bajo condiciones amortiguadas) es la del equilibrio de solubilidad intrínseca, en lugar de la forma matemática del producto iónico. Si bien esto se logra directamente para sistemas con especies mononucleares, en sistemas polinucleares es necesario definir especies y equilibrios generalizados totalizados.

Ahora bien, si las especies generalizadas totalizadas de las soluciones incorporan implícitamente las especies generalizadas polinucleares (y sus equilibrios generalizados correspondientes), las especies generalizadas totalizadas de las fases condensadas incorporan implícitamente a las sustancias insolubles (aun las polinucleares) que se relacionan a través de equilibrios generalizados de interconversión de fases (los cuales sólo dependen de los amortiguamientos químicos impuestos sobre el sistema). Equilibrios

de dismutación que involucran fases condensadas deben ser estudiados sin violar la regla de las fases.

Para tratar los equilibrios de reparto entre fases a través de una forma matemática de reparto simple; es necesario definir especies generalizadas globalizadas, si existe el reparto del extractante además del reparto de la especie generalizada de interés (cuando se tienen especies mononucleares). La definición de especies y equilibrios generalizados globalizados es también necesaria cuando se estudian los intercambios de electrones, para poder incorporar implícitamente los efectos que tienen la formación de fases condensadas y el reparto sobre el poder oxidante o reductor de las sustancias.

Así, las especies generalizadas incorporan implícitamente los efectos de la coordinación de los componentes amortiguados sobre una especie química particular, en tanto que las especies generalizadas totalizadas incorporan además su grado de polinucleación y las especies generalizadas globalizadas incorporan también los efectos que otras fases del sistema tienen sobre ella.

Análogamente, las constantes multicondicionales de los equilibrios generalizados, de los equilibrios generalizados de interconversión de fases y de los equilibrios generalizados totalizados de solubilidad sólo dependen del amortiguamiento; pero las de los equilibrios generalizados globalizados dependen del amortiguamiento, del grado de polinucleación y de la presencia de otras fases en el sistema. En el caso del reparto, los coeficientes de reparto multicondicionales dependen implícitamente de la relación de cantidades de fase cuando existe también, además del reparto de la sustancia de interés, el reparto del extractante y/o de otros componentes.

Las especies y los equilibrios generalizados de orden múltiple permiten describir la química de sistemas reales bajo condiciones de amortiguamiento múltiple como una química de uno o dos componentes; con formas matemáticas totalmente análogas a las de sistemas que de otra forma serían totalmente sobresimplificados (y, por lo tanto, abstractos).

Es de suma importancia señalar que las constantes multicondicionales se expresan formalmente a través de coeficientes multicondicionales (que son inversos a las fracciones molares de especies generalizadas de orden múltiple) y que tienen formas matemáticas multiplicativas con coeficientes de complejación de orden inferior. Sin embargo, su descripción matemática puede aproximarse a través del concepto de equilibrio representativo (formado por especies predominantes). Esto último es posible porque la contribución estadística de las especies predominantes al comportamiento del sistema macroscópico es la más importante. Se ha mostrado que este tratamiento aproximado es ideal para la enseñanza del comportamiento de sistemas bajo condiciones de amortiguamiento múltiple en el nivel licenciatura, aunque se vuelve demasiado laborioso

en sistemas con cuatro o más componentes ya que requiere del estudio exhaustivo de representaciones gráficas sucesivas.

Representaciones gráficas.

La representación gráfica de las especies generalizadas en una solución acuosa (cuando no se presentan especies polinucleares de la sustancia de interés), para sistemas de $(\tau+2)$ componentes, puede hacerse en un *diagrama de zonas de predominio* (DZP) multidimensional de $(\tau+1)$ dimensiones $pL^\tau/\dots/pY'/pX$. Es necesario señalar que el espacio multidimensional está formado por valores logarítmicos inversos de las concentraciones molares de las especies generalizadas de orden diferente. En ese espacio, las fronteras de predominio corresponden con los valores logarítmicos de las constantes τ -condicionales de formación (de equilibrios generalizados de orden τ que involucran la sustancia de interés). La estabilidad intrínseca de los anfólitos generalizados de orden τ sólo depende de los valores de sus constantes τ -condicionales de dismutación cuando el sistema presenta τ condiciones de amortiguamiento (en $pZ^{(\tau-1)}/\dots/pY'/pX$).

Cuando la sustancia de interés presenta especies polinucleares, el DZP se construye en un espacio de $(\tau+2)$ dimensiones. Pueden elegirse diversas representaciones para el último eje (Ψ), que corresponde con la dimensión logarítmica inversa de una especie generalizada de orden $(\tau+1)$: $pM^{(\tau+1)}$ en una representación tipo Charlot, $-\log C^{(\tau+1)}$ utilizando equilibrios generalizados de polinucleación directa, o incluso un eje de $-\log C_{Mtotal}$. También se han encontrado las ecuaciones de transformación que relacionan los tres tipos de variable en estos diagramas. Sin embargo, independientemente la representación elegida, la estabilidad intrínseca de anfólitos generalizados polinucleares de orden $(\tau+1)$ depende de los valores logarítmicos de las constantes $(\tau+1)$ -condicionales de sus equilibrios generalizados de dismutación (que sólo dependen de las $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento impuestas, en $pL^\tau/\dots/pY'/pX$).

Esto es, los sistemas descritos en los dos párrafos anteriores siguen una química, esencialmente, de equilibrios generalizados de formación y dismutación, pero de orden diferente (de orden τ para los primeros y de orden $(\tau+1)$ para los segundos).

En los sistemas que presentan la formación de fases condensadas, el espacio a considerar es, invariablemente, un *diagrama de existencia-predominio* (DEP) de las $(\tau+2)$ dimensiones $\Psi/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ (aunque no se presenten en dichos sistemas especies polinucleares); porque los fenómenos de saturación dependen de las $(\tau+1)$ condiciones de amortiguamiento impuestas y de la concentración de la sustancia de interés. La condición de saturación en ese DEP corresponde a la constante $(\tau+1)$ -condicional de un equilibrio generalizado de solubilidad intrínseca (si no se presentan especies polinucleares) o de un

equilibrio generalizado totalizado de solubilidad intrínseca (si se presentan especies polinucleares).

También invariablemente es posible obtener un *diagrama de fases condensadas* (DFC) que representa las fases condensadas más insolubles en el sistema, cuya dimensionalidad es $(\tau+1)$ ($pL^\tau/\dots/pY'/pX$, aunque se presenten especies polinucleares). Esto se debe a que las líneas múltiples del diagrama (que representan la coexistencia de varias fases con la solución) corresponden a equilibrios generalizados de interconversión de fases de orden τ .

Para sistemas que presentan procesos de extracción líquido-líquido de la sustancia de interés (cuando sólo existen para ella especies mononucleares), es posible realizar representaciones gráficas en un espacio de $(\tau+2)$ dimensiones $p\gamma/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ (siendo γ la relación de cantidades de fase y y^*L^τ la especie generalizada globalizada del extractante), si también se presenta en el sistema el reparto del extractante entre las dos fases. Si el extractante se encuentra disuelto solamente en la fase 2 (orgánica) o en la fase 1 (acuosa), es posible realizar la representación en los espacios $p\gamma/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ o $p\gamma/pL^\tau/\dots/pY'/pX$, respectivamente.

Si sólo se presenta el reparto de la sustancia de interés (y sólo existen para ella especies mononucleares), la frontera de predominio en el espacio multidimensional (entendiendo el predominio en términos de cantidades de esa sustancia de interés entre las dos fases) corresponde con el logaritmo del coeficiente de reparto $(\tau+1)$ -condicional de la especie generalizada $M^{(\tau+1)}$. Sin embargo, si también se presenta el reparto del extractante, la frontera de predominio de cantidades de la sustancia de interés entre las fases corresponde con el logaritmo inverso del factor de capacidad generalizado $(\tau+1)$ -condicional ($v_{M^{(\tau+1)}} = \gamma D_{M^{(\tau+1)}}$).

De los casos que presentan reparto entre solventes, se han mostrado en este trabajo sólo aquéllos en donde se presenta más de una especie en la fase 2 (orgánica) y reparto del extractante. Este hecho debe ser considerado seriamente para revisar valores de constantes de equilibrio que se encuentran reportadas en la literatura, ya que entonces pueden tenerse contradicciones aparentes con la esperanza intuitiva y el comportamiento fisicoquímico del sistema.

Para sistemas que presentan intercambio de electrones, la representación multidimensional puede realizarse en un espacio de $(\tau+2)$ dimensiones $E/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ sólo en el caso que la sustancia de interés (en sus diferentes estados de oxidación) muestre especies mononucleares en una sola fase. En ese *diagrama tipo Pourbaix* (DTP), las fronteras de predominio entre los diferentes estados de oxidación corresponden con

potenciales estándar $(\tau+1)$ -condicionales (que sólo dependen del amortiguamiento). La estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados de orden $(\tau+1)$ sólo depende de sus valores logarítmicos de las constantes $(\tau+1)$ -condicionales de sus equilibrios generalizados de dismutación.

Para sistemas redox que involucran especies polinucleares, fases condensadas coexistentes con la solución o reparto entre fases, el espacio multidimensional del DTP puede tomarse en los espacios multidimensionales $E/-\log C^{(\tau+1)}/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ (para los dos primeros casos) o $E/p\gamma/-\log C^{(\tau+1)}/pL^\tau/\dots/pY'/pX$ (para el último caso). Aquí, las fronteras de predominio (de cantidades de la sustancia de interés) o de coexistencia de fases, para los diferentes estados de oxidación, corresponden con potenciales $(\tau+1)$ -condicionales de equilibrios generalizados totalizados redox (cuando hay especies polinucleares solubles) o de equilibrios generalizados globalizados redox (cuando existen fases condensadas en equilibrio con la solución o reparto entre fases). Como estas representaciones generalmente se dan fuera de las condiciones estándar para la sustancia de interés en sus diferentes estados de oxidación, las distancias de las hipersuperficies de predominio no sólo dependen de las constantes de equilibrio de dismutación $(\tau+1)$ -condicionales, sino también del nivel de concentración de dicha sustancia de interés. Lo mismo pasa con la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados de orden $(\tau+1)$.

Principales aportaciones.

El *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* presentado en este trabajo de tesis, como ya se ha dicho reiteradamente, es una combinación de los métodos de Charlot (1967) y de Ringbom (1963) para el estudio de soluciones en equilibrio bajo condiciones de amortiguamiento. Sin embargo, esto no constituye un obstáculo para que presente características propias, totalmente originales y novedosas.

Las principales aportaciones de este método se resumen a continuación:

- Demuestra que un sistema ideal multicomponente, multirreaccionante y multifásico se comporta como un sistema de uno o dos componentes cuando se realizan los amortiguamientos químicos suficientes sobre el mismo. En la mayoría de los casos esto es cierto sin importar la presencia de especies generalizadas y polinucleares.
- Establece la representación gráfica de estos sistemas en un espacio multidimensional formado por logaritmos de concentración (o actividad) de especies generalizadas de orden creciente. Asimismo, demuestra que en este espacio las fronteras de predominio o las trayectorias de saturación se relacionan con funciones logarítmicas de parámetros multicondicionales de fácil interpretación termodinámica (tales como constantes de equilibrio, potenciales eléctricos o factores de capacidad

multicondicionales). Por lo tanto, es el único método que no se conforma con presentar algoritmos de representaciones gráficas para los sistemas fisicoquímicos, sino que aporta novedosas interpretaciones para explicar su comportamiento.

- Presenta algoritmos de cálculo puntual o de selección de trayectorias, basados en el concepto de dismutación y no solamente en la forma matemática de las ecuaciones. Estos algoritmos también tienen la posibilidad de obtener fácilmente otras representaciones gráficas que se encuentran en la literatura (tales como las del programa SOLGASWATER (Eriksson, 1979) o las del método de Kotrlý (1985)).
- Por lo tanto, es el método más versátil para la construcción de representaciones gráficas y para la interpretación del comportamiento fisicoquímico de sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos, presentado hasta ahora en la literatura.

Temas de investigación que se desprenden de este trabajo.

A pesar de sus aportaciones, es evidente que hay desarrollos inmediatos que deben hacerse dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. En el caso de los procesos de reparto entre fases es necesario analizar los casos en donde aparecen especies polinucleares en ambas fases (por su gran interés a nivel industrial), así como demostrar que el método puede ser extendido a procesos diferentes a la extracción líquido-líquido (como el intercambio iónico). También es necesario generalizar los conceptos esbozados en el apéndice 3, en cuanto a la consideración de las fases gaseosas en equilibrio con la solución. En sistemas redox es conveniente encontrar las representaciones gráficas que utilicen ejes de concentración total de la sustancia de interés.

Por otra parte, puede llamar mucho la atención y hasta sorprender la nomenclatura que se propone en el presente trabajo. Sin embargo, el espíritu que anima este tipo de nomenclatura busca precisar las analogías y diferencias que existen entre los diferentes procesos estudiados. Como en toda nomenclatura, lo realmente imprescindible es lograr la precisión, por oposición a la ambigüedad. Así, es necesario realizar el esfuerzo para que se logre este tipo de precisión en los convenios internacionales.

Conceptos y definiciones tales como especie generalizada, equilibrio generalizado, potencial condicional de un par redox, estados de oxidación moleculares, isotopía molecular, deben ser seriamente revisados y evaluados. Si se demuestra su validez y generalidad, deben ser propuestos a las asociaciones y a los organismos internacionales correspondientes, con el fin de buscar un consenso de aplicación útil para la comunidad científica.

También, es posible vislumbrar la conveniencia de cambiar el orden propuesto en este estudio para el orden en que se incorporan los amortiguamientos y los procesos bajo estudio. El orden sugerido en el presente trabajo, busca como fin último construir DTP, aunque el estudio puede concluirse en etapas previas.

Sin embargo, el objetivo de un estudio particular podría ser la reacción entre dos componentes en un sistema multicomponente bajo múltiples condiciones de amortiguamiento. Esto lleva a replantear la estrategia de construcción de las representaciones gráficas sugerida en esta tesis (incorporando en las etapas previas más convenientes la consideración de procesos tales como polinucleación, reparto entre fases e intercambio de electrones), lo que implica una transformación (muy probablemente no trivial) de los espacios multidimensionales señalados en la página 311 de este trabajo. Tal definición puede llevar a la consideración de procesos generalizados como reacciones de formación y de dismutación entre especies generalizadas totalizadas o globalizadas. Este tema de estudio está totalmente abierto.

También es necesario encontrar las conexiones existentes entre los espacios multidimensionales (señalados en la página 311) y otros espacios de mayor aplicación práctica, tales como: $-\log C_{Mtotal}/-\log C_{Ltotal}/\dots/-\log C_{Ytotal}/pH$. Estos espacios deben considerar nuevas restricciones, que seguramente conllevan transformaciones no triviales.

Por otra parte, en esta época dominada por los desarrollos informáticos y computacionales, es muy necesario pensar en desarrollar herramientas de este tipo que puedan aplicarse en docencia e investigación. Aunque los algoritmos básicos han sido propuestos en este trabajo de tesis (totalmente originales en cuanto a su planteamiento), y aunque ya se han realizado algunos desarrollos (fundamentalmente a través de hojas de cálculo); es necesario avanzar hacia paquetes computacionales portables que puedan compararse con otros ya existentes. Yo pienso que los algoritmos desarrollados son más eficientes que otros reportados en la literatura, lo que podría llevar a paquetes más eficientes e inteligentes.

Además, es conveniente realizar esfuerzos de formalización en dos grandes direcciones. La primera de ellas consiste en encontrar la relación formal entre los parámetros multicondicionales presentados en este trabajo y funciones termodinámicas tales como la energía libre de Gibbs o, mejor aún, con el potencial transformado de Legendre verdaderamente involucrado en la definición de las especies generalizadas simples, totalizadas y globalizadas. La segunda línea de investigación apunta hacia la formalización de estos conceptos dentro de la termodinámica estadística; esto es, estudiar si se pueden describir estos sistemas a través de una función de partición conveniente (dentro de algún formalismo ya establecido o dentro de un nuevo formalismo).

Esto último se conecta con la posibilidad de aplicar algunos de estos conceptos dentro de campos tales como la cinética química y la termodinámica irreversible.

Finalmente, surge otro tema de interés. Las ecuaciones desarrolladas suponen la validez de ecuaciones ideales o de constantes de equilibrio y potenciales estándar verdaderamente constantes a través del control de la fuerza iónica. Sin embargo, cabe la posibilidad de incorporar las desviaciones del comportamiento ideal mediante coeficientes de actividad asociados directamente a las especies generalizadas. Es interesante desarrollar esta línea de investigación para tratar de realizar aportaciones a la comprensión de estas desviaciones a la idealidad.

Esta última línea puede llevar al tratamiento de sistemas de interés biológico o industrial en forma más simple que lo que hasta ahora se puede hacer.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anderegg G, Pure Appl Chem (1982) 54, 2693.
2. Angus, J C and C T Angus, J Electrochem Soc (1985) 132, 1014.
3. Barry, T I, in The Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, S A Newman (Ed) (ACS Symposium Series, Washington DC, 1980) p 681.
4. Baes C F Jr, R E Mesmer, The Hydrolysis of Cations (Wiley, New York, 1976).
5. Bard, A J, R Parsons, R Jordan Standard Potentials in Aqueous Solutions (IUPAC, Marcel Decker, 1985).
6. Becerril-Vilchis, A, Y Meas, A Rojas-Hernández Radiochim Acta (1994)
7. Brook, P A, Corros Sci (1971) 11, 389.
8. Charlot, G, Cours de Chimie Analytique Générale (Masson, Paris, 1967).
9. Crerar, A, Geochim Cosmochim Acta (1968) 32, 853.
10. Cruz, D, J A Chamizo, A Garritz, Estructura Atómica: Un Enfoque Químico (SITESA, México, 1986).
11. Dunsmore, H S , D Midgle, Anal Chim Acta (1974) 72, 121.
12. El-Raghy, S M, M F El-Demerdash, J Electrochem Soc (1989) 136, 3647.
13. Eriksson, G, Anal Chim Acta (1979) 112, 375.
14. Felman H F, W H Simons and D Bienstock, U S Bur Mines Rep Invest (1969) No. 7257 22.
15. Froning, M H, M E Shanley and E D Vernik Jr, Corros Sci (1976) 16, 371.
16. Frost, A. A. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2680-2683.
17. Galicia, L, I González, Y Meas and J G Ibáñez, Electrochim Acta (1990) 35, 209. 09.
18. Garrels, R M and C L Christ, Solutions, Minerals and Equilibria, 1st ed (Freeman, San Francisco, 1965).
19. Gautam, R and W D Seider, AIChE J (1979) 25, 991.
20. González, I y A Rojas, Contactos (1988a) 3 [2] 61.
21. González, I y A Rojas, Contactos (1988b) 3 [3] 39.
22. González, I y A Rojas, Contactos (1989) 4 [1] 18.
23. Harju, L and A Ringbom, Anal Chim Acta (1970) 49, 205.
24. Högfeltdt E, Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part A-Inorganic Ligands, Chemical Data Series 21 (IUPAC, New York, 1979).
25. Ingri, N, L G Kakolowicz, L G Sillén, and B Warnquist, Talanta (1967) 14, 1261.
26. Johansson, S, Talanta (1981) 28, 241.
27. Karpov, I K and L A Kazmin, Geochem Int (1972) 9, 252.
28. Kotrlý S and L š ů cha, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry, (Ellis Horwood, Chichester, 1985).

29. Kragten, J, *Talanta* (1977) 24, 483.
30. Ingri N, W Kakolowickz, L G Sillén and B Warnqvist, *Talanta* (1967) 14, 1261.
31. Laitinen H A and W E Harris, *Chemical Analysis*, (McGraw-Hill, New York, 1975).
32. Latimer W M, *Oxidation Potentials*, 2nd ed.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J., 1952.
33. Legget D J, *Talanta* (1977) 24, 543.
34. Legget D J and A E McBryde, *Talanta* (1975) 22, 781.
35. Leung V W H, B W Darvell, and A P C Chan, *Talanta* (1988) 35, 713.
36. Linkson P B, B D Phillips and C D Rowles, *Corros Sci* (1979a) 19, 613.
37. Linkson P B, B D Phillips and C D Rowles, *Min Sci Engng* (1979b) 11, 65.
38. Martell A E, G Smith, *Critical Stability Constants*, 6 vol (Plenum Press, New York, 1975-1980).
39. Mederos A, S Domínguez, E. China y F Brito en A Paz-Sandoval (Ed) *Memorias del III Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica* (Academia Mexicana de Química Inorgánica, México, 1991) p. 136.
40. Morel F and S Morgan, *Environ Sci Technol.*, (1972) 6, 58.
41. Nagypál, I and M T Beck, *Talanta* (1982) 29, 473.
42. Nancollas G H, Z Amjad, and P Koutsoukos, in *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, E A Jenne (Ed) (ACS, Washington DC, 1979) p 475. 75.
43. Newton, J S, P F Duby, *Nucl Metall* (1976) 20, 95.
44. Osseo-Asare, K and T H Brown, *Hydrometallurgy* (1979) 4, 217.
45. Osseo-Asare, K, *Precious Rare Metals Technologies*, in A E Torma and I H Gundiler (Eds) (Elsevier, Amsterdam, 1989).
46. Páez Hernández, M E Tesis de licenciatura Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán UNAM (1994).
47. Pérez Arévalo, J F Tesis de licenciatura Facultad de Química UNAM (1988).
48. Pérez Arévalo, J F Tesis de maestría Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán UNAM (Por presentarse en 1995).
49. Perrin, D D, *Nature* (1965) 206, p 170.
50. Perrin, D D and I G Sayce, *Talanta* (1967) 14, 833.
51. Perrin, D.D. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part B: Organic Ligands* (IUPAC Chemical Data Series, No. 22), Pergamon: New York, 1979.
52. Pingarrón-Carrazón J M, R Gallego-Andreu, R Prado-Almudi, P. Sánchez-Batanero, *Afinidad* (1987) XLIV, 200.
53. Pourbaix, M, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon Press, Oxford, 1966).
54. Pourbaix, M and A Pourbaix (Eds) *Diagrams of Chemical and Electrochemical Equilibria: Their Setting-up and Applications* (CEBELCOR, Brussels, 1982).
55. Ramis-Ramos, G, M C García Álvarez-Coque and C Mongay-Fernández, *Talanta* (1983) 30, 777.
56. Reilley C N, R W Schmid, *J Am Chem Soc* (1956) 78, 2910.
57. Ringbom, A, *Complexation in Analytical Chemistry* (Wiley-Interscience, New York, 1963).

58. Ringbom, A and E Waninen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I M Kolthoff and P J Elving (Eds) (Wiley, New York, 1959) Vol 2, Part A.
59. Rojas, A and I González, *Anal Chim Acta* (1986) 187, 279.
60. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez Silva *Equilibrio Químico de Soluciones con Medio Amortiguado* (FES-Cuautitlán/UNAM, México, 1991).
61. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, J G Ibáñez and I González, *Anal Chim Acta* (1991a) 246, 435. 35.
62. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, J G Ibáñez and I González, *J Electrochem Soc* (1991b) 138, 365.
63. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, J G Ibáñez and I González, *Anal Chim Acta* (1992) 259, 95. 95.
64. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez and I González *Anal Chim Acta* (1993a) 278, 335.
65. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez and I González *Anal Chim Acta* (1993b) 278, 349.
66. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, I González *Ciencia* (1993c) 44 201.
67. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, I González, en *Memorias del VII Simposio de Estudiantes de Posgrado en Química "Fernando Romo"* (UAM-Iztapalapa, México, 1993d).
68. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, I González, en *Memorias del VIII Simposio de Estudiantes de Posgrado en Química "Fernando Romo"* (UAM-Iztapalapa, México, 1994).
69. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, I González and J Ibáñez *J Chem Educ* (1995a). En prensa.
70. Rojas-Hernández, A, M T Ramírez, I González *Quím Anal* (1995b). En prensa.
71. Rossotti, F J C and H Rossotti, *The Determination of Stability Constants* (McGraw-Hill, New York, 1960).
72. Sabatini, A, A Vacca, and P Gans, *Talanta* (1974) 21, 53.
73. Schindler P, M Reinert and H Gamsjäger. *Helv Chim Acta*, (1968) 51 [8] 1845.
74. Schwarzenbach G *Complexometric Titrations* (Interscience, New York, 1957).
75. Sillén, L G, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I M Kolthoff and P J Elving (Eds) (Wiley, New York, 1959) Vol 1, Part B, p 277.
76. Sillén L G, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication 17 (The Chemical Society, London, 1971).
77. Silverman, D C, in *Electrochemical Techniques for Corrosion*, R Baboin (Ed) *Proc T3-L Symp CORROSION/85* (NACE, Houston, 1985).
78. Smith, W R, *Ind Eng Chem Fundam* (1980) 19, 1.
79. Smith, W R y R W Missen, *Análisis del Equilibrio en Reacciones Químicas: Teoría y Algoritmos* (Limusa, México, 1987).
80. Starý J *Critical Evaluation of Equilibrium Constants Involving 8-hydroxyquinoline and its Metal Chelataes*. (Pergamon, Oxford, 1974).
81. Ting-Po I and G H Nancollas, *Anal Chem* (1972) 44, 1940.

82. Trejo Córdova, G, A Rojas-Hernández, M T Ramírez Silva Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico (UAM-Iztapalapa, México, 1993).
83. Trémillon, B, Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Vol 1, 2 (Masson, Paris, 1993).
84. Truesdell A H and B F Jones J Res U S Geol Surv (1974) 2, 233.
85. Van Zeggren, F and S H Storey, The Computation of Chemical Equilibria (Cambridge University, New York, 1970).
86. Wänninen, E, Acta Acad Abo, Ser B (1969) 21, 17.
87. Wolery, T J and L J Walters Jr, J Int Assoc Math Geol (1975) 7, 99.
88. Zelegnik, F J and S Gordon, Ind Eng Chem (1968) 60, 29.