

LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO.

UN AUXILIAR EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

DE LAS DISOLUCIONES. Parte 2

Ignacio González Martínez y Alberto Rojas Hernández.
UAM-Iztapalapa. Departamento de Química.

N. de la R. En el primer artículo de esta serie hubo errores las figuras 1 y 4, en donde dice pK_{ML}^L debe decir $\log K_{ML}^L$ y en donde dice $pK_{ML_2}^{2L}$ debe decir $\log K_{ML_2}^{2L}$. También en el pie de la figura 4 y en el texto correspondiente a la figura 4b debe decir $pL = \log K_{ML}^L = \log K_{ML_2}^{2L} = 0.5 \log \beta_2$.

II. Diagramas de zonas de predominio dependientes de dos variables.

A) Sistemas del tipo $L/M/ML$ en presencia de X .

Resumen

En este segundo artículo de la serie se presenta un método de construcción de diagramas de zonas de predominio de especies químicas dependientes de dos variables, para sistemas del tipo $L/M/ML$ bajo condiciones de amortiguamiento en X . Con este fin se definen los conceptos de equilibrio representativo, especie y equilibrio generalizados, constante condicional; además de tomar en consideración las conclusiones del primer artículo de esta serie. Se ilustra con un ejemplo el método de construcción y se analizan algunas aplicaciones de estos diagramas.

Introducción

En un artículo anterior (González, 1986) se ha discutido la construcción de diagramas de zonas de predominio dependientes de una variable, sus alcances y limitaciones, para sistemas del tipo $L/M/ML$ y $L/M/ML/ML_2$.

Aunque estos diagramas tienen aplicaciones en la química de las disoluciones, las condiciones de equilibrio que determinan el predominio de las especies químicas pueden depender muchas veces de más de una variable química.

Así la aparición de precipitados de carbonato de calcio y magnesio en las calderas no sólo de-

pende de la dureza del agua (cantidad equivalente de carbonato de calcio) sino también del pH de la disolución; en la disolución de los cálculos renales de oxalato cálcico es importante tanto el nivel de calcio y oxalato en la orina, así como la concentración de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) suministrada y el efecto del pH fisiológico; la flotación de cationes es posible en procesos de extracción hidrometalúrgica gracias a la acción combinada del colector (xantato por ejemplo), pH de la disolución y naturaleza de otras sustancias que reaccionan con los cationes metálicos.

Esto muestra que no basta un diagrama de zonas de predominio dependiente de una variable para comprender fenómenos de esta naturaleza.

En el presente artículo se estudiará la construcción de diagramas de zonas de predominio dependientes de dos variables, para sistemas del tipo $L/M/ML$ en presencia de X , a partir de la generalización de los conceptos más importantes puestos en evidencia en el artículo anterior (González, 1986).

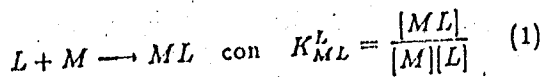
Para llegar a ello se definen los conceptos de amortiguamiento, de equilibrio representativo, especie y equilibrio generalizados; se utiliza la definición de constante condicional (Ringbom, 1967). Posteriormente se ejemplifica el método para la formación de complejos de $Fe(II)$ con especies del ácido 2-hidroxietilendiaminotetracético (HEDTA) considerando el efecto de pH en las disoluciones acuosas diluidas.

Desarrollo

1. Sistemas del tipo $L/M/ML$ en presencia de X .

1.1 Equilibrios químicos presentes en el sistema.

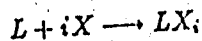
Supóngase que se tiene un sistema en el que se presenta el equilibrio de formación



en presencia de la sustancia X.

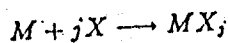
La notación utilizada ha sido explicada anteriormente (González, 1986).

Si L, M y ML pueden reaccionar con X para formar las especies $LX, LX_2, \dots, LX_a, MX, MX_2, \dots, MX_b, MLX, MLX_2, \dots, MLX_c$; en el sistema también se presentan los equilibrios:



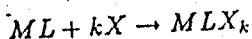
$$\text{con} \quad K_{LX_i}^{iX} = \frac{[LX_i]}{[L][X]^i} \quad (2)$$

siendo $i \in \{0, 1, \dots, a\}$,



$$\text{con} \quad K_{MX_j}^{jX} = \frac{[MX_j]}{[M][X]^j} \quad (3)$$

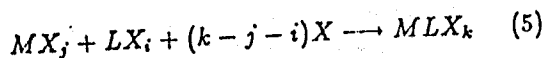
siendo $j \in \{0, 1, \dots, b\}$ y



$$\text{con} \quad K_{MLX_k}^{kX} = \frac{[MLX_k]}{[ML][X]^k} \quad (4)$$

siendo $k \in \{0, 1, \dots, c\}$. (Por definición $LX_0 = L, MX_0 = M, MLX_0 = ML$ y $K_{LX_0}^{0X} = K_{MX_0}^{0X} = K_{MLX_0}^{0X} = 1$).

Otros equilibrios en ese sistema son aquellos tales que



con

$$K_{ijk} = \frac{[MLX_k]}{[MX_j][LX_i][X]^{(k-j-i)}}$$

Por otra parte, combinando (1), (2), (3) y (4) se tiene que, para el equilibrio (5)

$$K_{ijk} = K_{ML}^L \frac{K_{MLX_k}^{kX}}{K_{MX_j}^{jX} K_{LX_i}^{iX}} \quad (6)$$

1.2 Equilibrio representativo y constante condicional.

cional.

Dada la gran cantidad de equilibrios y especies presentes en este sistema, puede esperarse una gran complejidad.

Por lo tanto, para abordar su estudio se considerará que se mantiene constante la concentración molar de X en el sistema ($[X] = \text{constante}$). Esto define una condición de amortiguamiento en X.

La imposición de una concentración fija en un sistema se logra a través de disoluciones amortiguadoras, comúnmente conocidas como disoluciones "buffer".

El amortiguamiento en X determina cuáles de las especies de LX_i, MX_j y MLX_k predominan en el sistema (González, 1986). Esto hace que sólo uno de los equilibrios definidos en la ecuación (5) sea el más importante o predominante en cuanto a ese tipo de interacciones. Esto es, el conjunto de equilibrios definidos en (5) a un valor dado de pX puede reducirse aproximadamente a uno solo de ellos, formado exclusivamente por especies predominantes. Es por eso que ese equilibrio recibe el nombre de equilibrio representativo.

Por otra parte, de la definición de constante de equilibrio que se hace en (5), bajo condiciones de amortiguamiento en X, puede definirse una nueva relación:

$$K'_{ijk} = K_{ijk}[X]^{(k-j-i)} = \frac{[MLX_k]}{[MX_j][LX_i]} \quad (7)$$

K'_{ijk} puede depender del valor de $[X]$ impuesto que se mantiene constante bajo condiciones de amortiguamiento en X; en ese caso K'_{ijk} toma la forma matemática de una constante de equilibrio de formación en donde el "donador" de LX_i es MLX_k y su "receptor" conjugado es MX_j . Obsérvese cómo.

$$K'_{ijk} = K_{ML}^L \quad \text{si} \quad i = j = k = 0.$$

Como K'_{ijk} es una función de $[X]$ impuesta recibe el nombre de constante condicional.

1.3 Diagramas de zonas de predominio bajo amortiguamiento en X, utilizando equilibrios representativos.

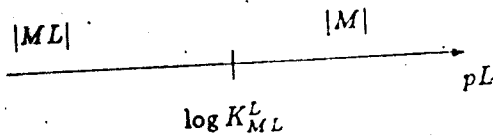
El hecho de que K'_{ijk} tenga una relación matemática similar a la de un equilibrio de formación permite establecer las mismas condiciones suficientes y necesarias para obtener diagramas de zonas de predominio.

Así, para el equilibrio (1)

$$[ML] > [M] \text{ si y sólo si } pL < \log K_{ML}^L$$

$$[ML] < [L] \text{ si y sólo si } pL > \log K_{ML}^L$$

condiciones que se resumen en el diagrama de zonas de predominio:



Entonces, bajo amortiguamiento en X y utilizando el equilibrio representativo del conjunto de equilibrios definidos en (5) y por la ecuación (7)

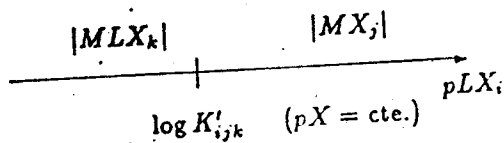
$$[MLX_k] > [MX_j] \text{ si y sólo si } pLX_i < \log K'_{ijk}$$

$$\text{y } pX = \text{constante};$$

$$[MLX_k] < [MX_j] \text{ si y sólo si } pLX_i > \log K'_{ijk}$$

$$\text{y } pX = \text{constante},$$

condiciones que se resumen en el diagrama de zonas de predominio:



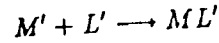
Los alcances y limitaciones de estos diagramas son los mismos que los estudiados anteriormente.

1.4 Especies generalizadas L' , M' y ML' . Equilibrio generalizado de formación con su constante condicional.

Si se consideran diferentes valores de pX impuesto, es común que el equilibrio representativo del conjunto de equilibrios definidos en (5) sea diferente para cada valor de pX estudiado, por el cambio en las especies predominantes de LX_i , MX_j y MLX_k . A pesar de este cambio sería conveniente englobar al conjunto de equilibrios representativos para estudiar de manera continua, los cambios en el amortiguamiento de X en diferentes sistemas.

Con este fin, se vuelve necesario definir las especies generalizadas L' , M' y ML' como las especies predominantes de LX_i , MX_j y MLX_k respectivamente a un valor de pX dado; lo que implica el conocimiento de los diagramas de zonas de predominio de L' , M' y ML' en función de pX .

De esta forma, el conjunto de equilibrios representativos del tipo definido en (5), en su zona de predominio respectiva, define el equilibrio generalizado de formación



$$\text{con } K_{ML'}^{L'} = \frac{[ML']}{[M'][L']} \quad (8)$$

ML' resulta ser el "donador generalizado" de la "partícula generalizada" L' y M' es su "receptor generalizado".

$K_{ML'}^{L'}$ es una función de las K'_{ijk} de los equilibrios representativos correspondientes, dependiente de sus zonas de predominio. También cabe aclarar que $K_{ML'}^{L'}$ es presentada en otros trabajos como la constante condicional del equilibrio (8). Sin embargo, la presentación aquí mostrada constituye una aproximación a dichos tratamientos (Ringbom, 1967).

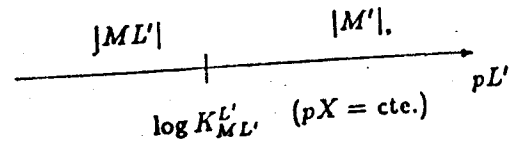
La relación matemática definida en (8) permite obtener las condiciones suficientes y necesarias bajo amortiguamiento en X siguientes

$$[ML'] > [M'] \text{ si y sólo si } pL' < \log K_{ML'}^{L'}$$

y

$$[ML'] < [M'] \text{ si y sólo si } pL' > \log K_{ML'}^{L'}$$

condiciones que pueden resumirse en el diagrama de zonas de predominio



1.5 Diagramas de zonas de predominio dependientes de las variables pL' y pX .

Ya que $K_{ML'}^{L'}$ depende de K'_{ijk} de los equilibrios representativos y estas constantes a su vez son función de pX , entonces puede concluirse que hay una infinidad de diagramas de zonas de predominio de especies generalizadas señaladas anteriormente, como puede resumirse en la figura 1.

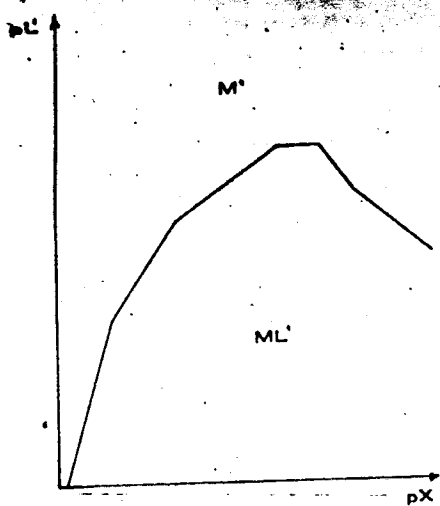


Figura 1. Diagrama de zonas de predominio pL'/pX , para las especies generalizadas ML' y M' . La línea que representa la igualdad $[ML'] = [M']$, corresponde a la función $\log K_{ML'}$.

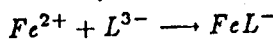
Cabe señalar que la línea que marca el cambio en el predominio de M' a ML' corresponde a la función $\log K_{ML'}$.

La función de $\log K_{ML'}$ con pX depende de los valores de las constantes de equilibrio definidas en las ecuaciones (1) a (4).

2. Ejemplo. Diagrama de $Fe(II) - HEDTA/pH$.

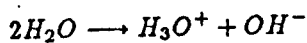
2.1 Equilibrios químicos posibles.

Se sabe que el catión Fe^{2+} forma un complejo con el anión L^{3-} del $HEDTA \equiv H_3L$, en disoluciones acuosas. El equilibrio de formación correspondiente es



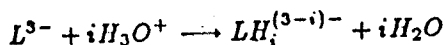
$$\text{con } K_{FeL}^L = \frac{[FeL^-]}{[Fe^{2+}][L^{3-}]}$$

En disoluciones acuosas siempre está presente el equilibrio de autoprotólisis



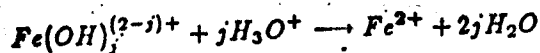
$$\text{con } K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

H_3O^+ y OH^- pueden reaccionar con los iones Fe^{2+} , L^{3-} y FeL^- , dando lugar a los equilibrios químicos siguientes



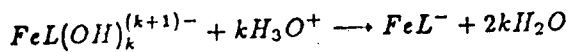
$$\text{con } K_{LH_i}^{iH} = \frac{[LH_i^{(3-i)-}]}{[L^{3-}][H_3O^+]^i}$$

en donde $i \in \{0, 1, 2, 3\}$;



$$\text{con } K_{Fe}^{jH} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe(OH)_j^{(2-j)+}][H_3O^+]^j}$$

en donde $j \in \{0, 1, 2\}$ y



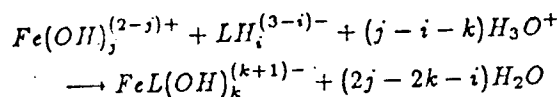
$$\text{con } K_{FeL}^{kH} = \frac{[FeL^-]}{[FeL(OH)_k^{(k+1)-}][H_3O^+]^k}$$

en donde $k \in \{0, 1\}$.

En los dos últimos casos, a pesar de que FeL^- y Fe^{2+} reaccionan con OH^- , es conveniente establecer su dependencia con H_3O^+ para tener una sola variable, $[H_3O^+]$, en las constantes de equilibrio.

La tabla I muestra los equilibrios posibles y los valores de sus constantes de equilibrio reportados en la literatura (Ringbom, 1967).

También existen los equilibrios de formación de complejos



con

$$K_{ijk} = \frac{[FeL(OH)_k^{(k+1)-}]}{[Fe(OH)_j^{(2-j)+}][LH_i^{(3-i)-}][H_3O^+]^{(j-i-k)}}$$

en donde

$$K_{ijk} = K_{FeL}^L \left[\frac{K_{Fe}^{jH}}{K_{LH_i}^{iH} K_{FeL}^{kH}} \right]$$

Nótese cómo esta ecuación difiere de la ecuación (6) porque el Fe^{2+} y el FeL^- reaccionan directamente con OH^- y no con H_3O^+ .

Las tablas II y III muestran todos los equilibrios posibles de formación de los complejos FeL^- y $FeL(OH)^{2-}$, así como el valor de sus constantes de equilibrio correspondientes.

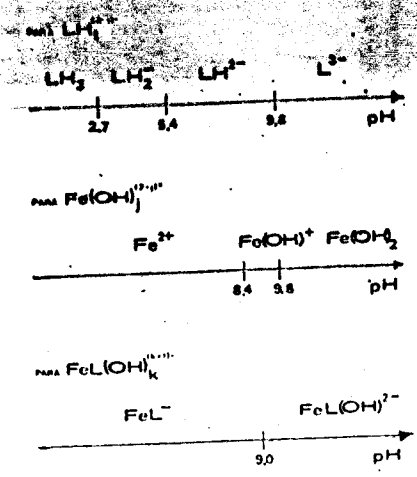


Figura 2. Diagramas de zonas de predominio de las especies $LH_i^{(3-i)-}$, $Fe(OH)_j^{(2-j)+}$ y $FeL(OH)_k^{(k+1)-}$ en función de pH en agua a temperatura de $25^\circ C$. Las especies predominantes de $LH_i^{(3-i)-}$, $Fe(OH)_j^{(2-j)+}$ y $FeL(OH)_k^{(k+1)-}$ pueden identificarse con las especies generalizadas L' , Fe' y FeL' respectivamente.

2.2 Equilibrios representativos y constantes condicionales.

Si se quiere analizar la formación de los complejos FeL^- y $FeL(OH)^{2-}$ en un sistema, considerando su pH , no es necesario utilizar todos los equilibrios químicos posibles reunidos en las tablas II y III, ya que no todos son independientes entre sí (Balzhiser, 1974).

Con ese fin, en este caso deben considerarse los equilibrios representativos de formación de complejos, considerando un pH impuesto. Para ello es necesario conocer los diagramas de zonas de predominio de las especies $LH_i^{(3-i)-}$, $Fe(OH)_j^{(2-j)+}$ y $FeL(OH)_k^{(k+1)-}$ en función del pH . Estos diagramas se muestran en la figura (2), obtenidos a partir de los equilibrios sucesivos de formación deducidos de los datos de la tabla I y con la metodología explicada anteriormente (González, 1988).

Por ejemplo, si se supone que el pH de la disolución se amortigua a un valor de 7.0, entonces las especies predominantes son LH^{2-} , Fe^{2+} y FeL^- ; por lo que, de los veinticuatro equilibrios posibles de formación de complejos de $Fe(II) - HEDTA$, el equilibrio representativo para este tipo de interacciones químicas es el equilibrio (2) de la tabla II.

Para este equilibrio, a $pH = 7.0$ la constante de formación condicional del complejo FeL^- es

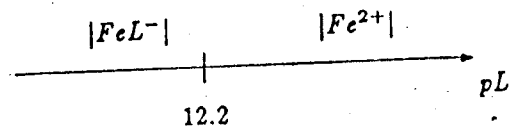
$$K'_{100} = \frac{K_{100}}{[H_3O^+]} = \frac{[FeL^-]}{[Fe^{2+}][LH^{2-}]}$$

Cabe notar que las características químicas de la disolución, a este valor de pH , pueden estudiarse aproximadamente utilizando sólo este equilibrio, ya que es el más importante de los veinticuatro posibles, lo que simplifica considerablemente la comprensión de los estados de equilibrio de la disolución.

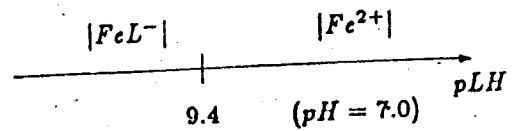
Para otro valor de pH impuesto diferente a 7.0 el equilibrio representativo de formación de complejos de $Fe(II) - HEDTA$ puede ser diferente así como el valor de su constante condicional.

2.3 Diagrama de zonas de predominio bajo amortiguamiento en H_3O^+ , utilizando equilibrios representativos.

Sin considerar el efecto del pH , el diagrama de zonas de predominio del complejo FeL^- y del catión Fe^{2+} es



Debido a que el equilibrio (2) de la tabla II es el representativo de la formación del complejo FeL^- a $pH = 7.0$, entonces el diagrama de zonas de predominio de las especies del $Fe(II)$ en función del pLH a ese valor de pH es



Nótese que este último diagrama de zonas de predominio utiliza LH^{2-} como la partícula intercambiable, por la forma de la constante condicional K'_{100} , ya que es la especie predominante para $LH_i^{(3-i)-}$, por lo que este diagrama da una información más clara que el primero, acerca del predominio de las especies de $Fe(II)$ a $pH = 7.0$.

Para cada valor de pH impuesto existe un diagrama de zonas de predominio característico, en donde la partícula intercambiable puede cambiar

Tabla I. Equilibrios químicos de las reacciones de Fe^{2+} , L^{3-} y FeL^- con H_3O^+ y OH^- . ($LH_3 \equiv HEDTA$)

| Equilibrios Químicos | | $\log K^*$ | $\log K_{LH}^{jH}$, (Ringbom, 1967) |
|----------------------|------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------|
| a) | $L^{3-} + iH_3O^+ \rightarrow LH_i^{(3-i)-} + iH_2O$ | i | |
| | $L^{3-} + 0H_3O^+ \rightarrow LH_0^{3-} + 0H_2O$ | 0 | 1.0 |
| | $L^{3-} + H_3O^+ \rightarrow LH_1^{2-} + H_2O$ | 1 | 9.8 |
| | $L^{3-} + 2H_3O^+ \rightarrow LH_2^- + 2H_2O$ | 2 | 15.2 |
| | $L^{3-} + 3H_3O^+ \rightarrow LH_3 + 3H_2O$ | 3 | 17.9 |
| b) | $Fe(OH)_j^{(2-j)+} + jH_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2jH_2O$ | j | $\log K_{Fe}^{jH} \dagger$ |
| | $Fe(OH)_0^{2+} + 0H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + 0H_2O$ | 0 | 1.0 |
| | $Fe(OH)^+ + H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$ | 1 | 8.4 |
| | $Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + 4H_2O$ | 2 | 18.2 |
| c) | $FeL(OH)_k^{(k+1)-} + kH_3O^+ \rightarrow FeL^- + 2kH_2O$ | k | $\log K_{FeL}^{kH} \dagger$ |
| | $FeL(OH)_0^- + 0H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 0H_2O$ | 0 | 1.0 |
| | $FeL(OH)^{2-} + H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 2H_2O$ | 1 | 9.0 |

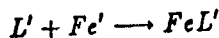
* los valores de las constantes son a temperatura de 25°C

† combinando datos de (Ringbom, 1967) con K_w en forma adecuada se obtienen los valores numéricos mostrados.

de forma según el valor de amortiguamiento en H_3O^+ .

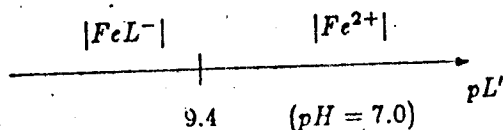
2.4 Especies generalizadas L' , Fe' y FeL' . Equilibrio generalizado de formación de los complejos de $Fe(II) - HEDTA$ y su constante condicional.

Para estudiar el equilibrio de formación de los complejos de $Fe(II)$ con $HEDTA$ como un fenómeno continuo, es más conveniente definir las especies generalizadas L' , Fe' y FeL' relacionadas a través del equilibrio generalizado



$$\text{con } K_{FeL'}^{L'} = \frac{[FeL']}{[Fe'][L']}$$

A pH impuesto de 7.0, por ejemplo, se deben considerar las relaciones $[L'] = [LH^{2-}]$, $[Fe'] = [Fe^{2+}]$ y $[FeL'] = [FeL^-]$. Entonces $K_{FeL'}^{L'} = K'_{100} = 10^{9.4}$ y el diagrama de zonas de predominio de las especies generalizadas Fe' y FeL' en función de pL' resulta ser



Nótese que esta forma de dibujar el diagrama de zonas de predominio es posible por la definición de especies generalizadas.

Si se estudia la formación de la especie generalizada FeL' a diferentes valores de pH impuesto, es necesario establecer los equilibrios representativos de formación de FeL' en los diferentes intervalos en que el pH puede ser impuesto; la selección debe hacerse de tal manera que en cada intervalo sólo predomine una especie química, de cada una de las especies generalizadas correspondientes, apoyándose para esto en los diagramas de zonas de predominio de la figura (2). De esta manera se establecen los equilibrios representativos de formación de FeL' para todo el dominio de pH que se muestran en la tabla IV.

Obsérvese que de los veinticuatro equilibrios posibles de formación de los complejos FeL^- y $FeL(OH)^{2-}$ (tablas II y III) sólo seis (tabla IV) son los que contribuyen más a las condiciones de equilibrio termodinámico en la disolución, considerando todo el intervalo de pH en agua; en tanto que en cada uno de los seis intervalos, uno de ellos se convierte en el equilibrio representativo de formación según el valor de pH impuesto.

El establecimiento de los equilibrios representativos de formación no requiere del conocimiento explícito de todos los equilibrios posibles de este tipo, como se ha hecho en este ejemplo, sino sólo

Tabla II. Equilibrios químicos de formación de FeL^- en presencia de H_3O^+ en agua. ($LH_3 \equiv HEDTA$).

| No. de eq. | $Fe(OH)_j^{(2-j)+} + LH_i^{(3-i)-} + L^3 + L^2 + L^3 \rightarrow FeL^-$ | i | j | k | $\log K_{ijk} \uparrow$ | $\log K'_{ijk} \dagger$ |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-------------------------|
| 1 | $Fe^{2+} + LH^2 - H_3O^+ \rightarrow FeL^- - H_2O$ | 0 | 0 | 0 | 12.2 | 12.2 |
| 2 | $Fe^{2+} + LH_2 - 2H_3O^+ \rightarrow FeL^- - 2H_2O$ | 1 | 0 | 0 | 2.4 | 2.4 + pH |
| 3 | $Fe^{2+} + LH_3 - 3H_3O^+ \rightarrow FeL^- - 3H_2O$ | 2 | 0 | 0 | -3.0 | -3.0 + 2pH |
| 4 | $Fe(OH)^+ + L^3 + H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 2H_2O$ | 3 | 0 | 0 | -5.7 | -5.7 + 3pH |
| 5 | $Fe(OH)^+ + LH^2 + H_3O^+ \rightarrow FeL^- + H_2O$ | 0 | 1 | 0 | 20.6 | 20.6 - pH |
| 6 | $Fe(OH)^+ + LH_2 - H_3O^+ \rightarrow FeL^-$ | 1 | 1 | 0 | 10.8 | 10.8 |
| 7 | $Fe(OH)^+ + LH_3 - 2H_3O^+ \rightarrow FeL^- - H_2O$ | 2 | 1 | 0 | 5.4 | 5.4 + pH |
| 8 | $Fe(OH)_2 + L^3 + 2H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 4H_2O$ | 3 | 1 | 0 | 2.7 | 2.7 + 2pH |
| 9 | $Fe(OH)_2 + LH^2 + H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 3H_2O$ | 0 | 2 | 0 | 30.4 | 30.4 - 2pH |
| 10 | $Fe(OH)_2 + LH_2 - H_3O^+ \rightarrow FeL^- + 2H_2O$ | 1 | 2 | 0 | 20.6 | 20.6 - pH |
| 11 | $Fe(OH)_2 + LH_3 - H_3O^+ \rightarrow FeL^- + H_2O$ | 2 | 2 | 0 | 15.2 | 15.2 |
| 12 | | 3 | 2 | 0 | 12.5 | 12.5 + pH |

*signo negativo en el coeficiente de H_3O^+ . 6 de H_2O equivale a escribirlo con signo positivo en el lado opuesto del equilibrio

†los valores de $\log K_{ijk}$ son a temperatura de 25° C y se obtienen relacionando adecuadamente los datos de la tabla I y $\log K_{000}$ (Ringbom, 1967)

‡ $K'_{ijk} = K_{ijk} [H_3O^+]^{j-i-k}$

Tabla III. Equilibrios químicos de formación de $FeL(OH)^{2-}$ en presencia de H_3O^+ en agua. ($LH_3 \equiv HEDTA$)

| No. de eq. | $Fe(OH)_j^{(2-j)+} + LH_i^{(3-i)+} + L^3 - H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^{k+1} + (2j - 2k - i)H_2O^*$ | i | j | k | $\log K'_{ijk} \uparrow$ | $\log K_{ijk} \uparrow$ |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|---|--------------------------|-------------------------|
| 13 | $Fe^{2+} + L^3 - H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 2H_2O$ | 0 | 0 | 1 | 3.2 | 3.2 + pH |
| 14 | $Fe^{2+} + LH^2 - 2H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 3H_2O$ | 1 | 0 | 1 | -6.6 | -6.6 + 2pH |
| 15 | $Fe^{2+} + LH_2 - 3H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 4H_2O$ | 2 | 0 | 1 | -12.0 | -12.0 + 3pH |
| 16 | $Fe^{2+} + LH_3 - 4H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 5H_2O$ | 3 | 0 | 1 | -14.7 | -14.7 + 4pH |
| 17 | $Fe(OH)^+ + L^3 - \rightarrow FeL(OH)^2 -$ | 0 | 1 | 1 | 11.6 | 11.6 |
| 18 | $Fe(OH)^+ + LH^2 - H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - H_2O$ | 1 | 1 | 1 | 1.8 | 1.8 + pH |
| 19 | $Fe(OH)^+ + LH_2 - 2H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 2H_2O$ | 2 | 1 | 1 | -3.6 | -3.6 + 2pH |
| 20 | $Fe(OH)^+ + LH_3 - 3H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 3H_2O$ | 3 | 1 | 1 | -6.3 | -6.3 + 3pH |
| 21 | $Fe(OH)_2 + L^3 - H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - 2H_2O$ | 0 | 2 | 1 | 21.4 | 21.4 - pH |
| 22 | $Fe(OH)_2 + LH^2 - \rightarrow FeL(OH)^2 - H_2O$ | 1 | 2 | 1 | 11.6 | 11.6 |
| 23 | $Fe(OH)_2 + LH_2 + H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 -$ | 2 | 2 | 1 | 6.2 | 6.2 + pH |
| 24 | $Fe(OH)_2 + LH_3 - 2H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^2 - H_2O$ | 3 | 2 | 1 | 3.5 | 3.5 + 2pH |

*signo negativo en el coeficiente de H_3O^+ ó de H_2O equivale a escribirlo con signo positivo en el lado opuesto del equilibrio

†los valores de $\log K_{ijk}$ son a temperatura de 25° C y se obtienen relacionando los datos de la tabla I y $\log K_{000}$ (Ringbom, 1967)

‡ $K'_{ijk} = K_{ijk} / [H_3O^+]^{(j-i-k)}$

Tabla IV. Equilibrios representativos de formación de la especie generalizada FeL' en todo el dominio de pH en agua. ($LH_3 \equiv HEDTA$)

| No. de equilibrio * | Intervalo de pH | L' | M' | $M'L'$ | $M' + L' \rightarrow M'L' \uparrow$ | $\log K_{M'L'}^L$ |
|---------------------|-------------------|----------|------------|----------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|
| 4 | $0.0 < pH < 2.7$ | LH_3 | Fe^{2+} | FeL^- | $Fe^{2+} + LH_3 + 3H_2O \rightarrow FeL^- + 3H_3O^+$ | -5.7 + 3pH |
| 3 | $2.7 < pH < 5.4$ | LH_2^- | Fe^{2+} | FeL^- | $Fe^{2+} + LH_2^- + 2H_2O \rightarrow FeL^- + 2H_3O^+$ | -3.0 + 2pH |
| 2 | $5.4 < pH < 8.4$ | LH_2^- | Fe^{2+} | FeL^- | $Fe^{2+} + LH_2^- + H_2O \rightarrow FeL^- + H_3O^+$ | 2.4 + pH |
| 6 | $8.4 < pH < 9.0$ | LH_2^- | $Fe(OH)^+$ | FeL^- | $Fe(OH)^+ + LH_2^- \rightarrow FeL^- + H_2O$ | 10.8 |
| 18 | $9.0 < pH < 9.8$ | LH_2^- | $Fe(OH)^+$ | $FeL(OH)^{2-}$ | $Fe(OH)^+ + LH_2^- + H_2O \rightarrow FeL(OH)^{2-} + H_3O^+$ | 1.8 + pH |
| 21 | $9.8 < pH < 14.0$ | $L^3 -$ | $Fe(OH)_2$ | $FeL(OH)^{2-}$ | $Fe(OH)_2 + L^3 - + H_3O^+ \rightarrow FeL(OH)^{2-} + 2H_2O$ | 21.4 - pH |

*El número de equilibrio corresponde a la numeración dada en las tablas II y III según el caso.

† L' , M' y $M'L'$ son las especies generalizadas seleccionadas a partir de los diagramas de predominio de la figura 2.

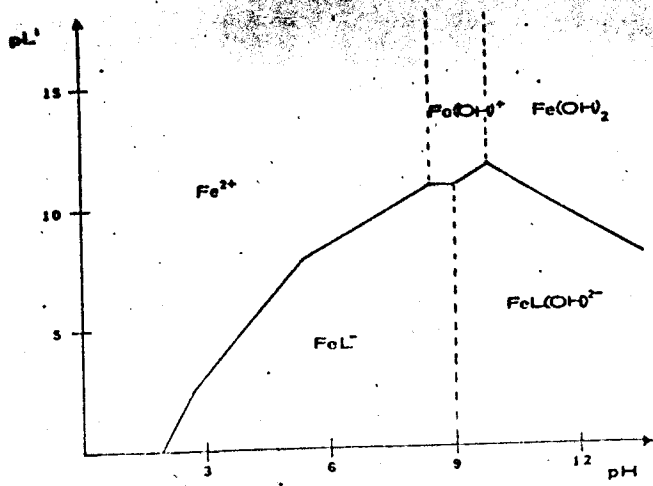


Figura 3. Diagrama de zonas de predominio pL'/pH para el sistema $Fe(II)-HEDTA/pH$ a temperatura de $25^{\circ}C$ ($LH_3 \equiv HEDTA$). La línea continua representa la función $\log K'_{FeL'}$ (ver tabla IV).

de los diagramas de zonas de predominio de cada una de las especies generalizadas en función de la partícula amortiguada; y además del valor de la constante de equilibrio de la formación del complejo ML para conocer los valores de K'_{ML} .

2.5 Diagrama de zonas de predominio pL'/pH para el sistema $Fe(II) - HEDTA$.

Los resultados de la tabla IV permiten construir el diagrama de zonas de predominio bidimensional pL'/pH para el sistema $Fe(II) - HEDTA$ que se presenta en la figura 3.

En esta figura no sólo se marca el predominio de Fe' y FeL' (arriba o abajo de $\log K'_{FeL'}$, respectivamente), como en la figura 1; sino también la forma en que predominan Fe' y FeL' con respecto del pH , como en la figura 2. Esto hace más directa la asignación de las especies químicas predominantes en la disolución en cada condición de pL' y de pH al equilibrio.

El diagrama de zonas de predominio de la figura 3 puede utilizarse con la misma finalidad que los diagramas dependientes de una sola variable pero considerando más efectos.

Por ejemplo, el equilibrio (1) de la tabla II nunca puede ser considerado como equilibrio representativo, por lo que la estabilidad del complejo FeL^{-} siempre es menor que lo predicho por su $\log K'_{FeL} = 12.2$; por el contrario, $\log K'_{FeL'}$ a un valor de pH dado, es un criterio más cercano a la estabilidad real de los complejos FeL^{-} y $FeL(OH)^{2-}$, como se desprende del diagrama

de la figura 3. Supóngase ahora un sistema que contiene $Fe(II)$ en concentración $0.001 M$. ¿Qué concentración de L' asegurará la estabilización de la especie FeL' ? Comúnmente se piensa que la relación ligante metal de 100:1 asegura la formación completa de FeL' ; de acuerdo a ello, debería alcanzarse un valor de L' aproximadamente igual a $0.100 M$ (o $pL' = 1.0$) para este caso. Sin embargo, a partir de la figura 3 se observa que dicha afirmación es válida, en este caso, sólo para disoluciones cuyo valor de pH esté comprendido en el intervalo de 3.0 a 7.0, que marca la existencia exclusiva de FeL' al 1% de error (ya que se requieren $pH \leq 7.0$ y $pL' \leq (\log K'_{FeL'} - 2)$ para hablar de una zona de existencia exclusiva de FeL^{-} (González, 1986)).

Para valores de $pH > 7.0$ la especie $FeL(OH)^{2-}$ cobra importancia a expensas de FeL^{-} en el sistema considerado. Para valores de $pH \leq 3.0$ queda más de 1% de $Fe(II)$ sin transformarse a FeL^{-} , hasta alcanzar un 99% o más en el sistema si el $pH \leq 1.5$, a pesar del exceso del ligante $HEDTA$ con respecto al $Fe(II)$ lo que se explica por la gran cantidad de H_3O^{+} que impide la formación del complejo FeL^{-} .

Observaciones y comentarios

El concepto de equilibrio representativo bajo condiciones de amortiguamiento, junto con la definición de especies y equilibrios generalizados permite abordar, de una manera relativamente sencilla, el estudio de sistemas químicos en disolución que por la cantidad de especies presentes pudiera parecer sumamente complicado, pues lleva a la identificación de las especies y equilibrios más importantes o predominantes del sistema.

El tratamiento aquí presentado resulta aproximado debido a la definición de especies generalizadas a partir de especies predominantes. Esta definición resulta ser más exacta si las especies generalizadas se consideran como una suma de especies químicas (Ringbom, 1967). Sin embargo, este último tratamiento es más abstracto y, por lo tanto, su interpretación es más complicada, por lo que se considera más conveniente el tratamiento aproximado para cursos introductorios del equilibrio químico en disolución.

Aunque este estudio puede ser utilizado con diferentes finalidades, en este trabajo se aplica a la construcción de diagramas de zonas de predo-

minio (pL'/pX); estos diagramas de zonas de predominio, construídos a partir de una suposición de amortiguamiento en X , son válidos para valores de pL' y pX de equilibrio, aun omitiendo la condición de amortiguamiento, lo que amplía el dominio de su aplicación.

La constante de equilibrio K_{ML}^L , que depende de la temperatura, es el parámetro de espontaneidad y equilibrio termodinámicos de la formación de ML ; sin embargo, la presencia de X puede alejar al sistema de las condiciones estándar. Entonces, los cambios en la estabilidad de ML relacionados con X no pueden ser considerados a partir de K_{ML}^L ; en este caso, $K_{ML}^{L'}$ (que no sólo depende de la temperatura, sino también de X) es un parámetro más adecuado para estudiar la estabilidad de ML' .

Diferentes valores de constantes condicionales de equilibrios generalizados, en función de pH , y para aplicaciones al Análisis Químico se presentan ampliamente en (Ringbom, 1967) y (Vicente-Pérez, 1979).

Si el sistema alcanza condiciones de saturación de la disolución para formar compuestos insolubles, sería conveniente marcar, en los diagramas pL'/pX , en qué momento se da su aparición. Se encuentran métodos que presentan condiciones de saturación en diagramas bidimensionales en la literatura (Vicente-Pérez, 1979) y (Kragten, 1978).

Conclusiones

La construcción de diagramas de zonas de predominio dependientes de dos variables es posible debido a la definición de especies y de equilibrios generalizados y sus constantes condicionales asociadas.

Los diagramas de zonas de predominio bidimensionales permiten identificar las especies químicas más importantes en sistemas cuyo estudio se considera tradicionalmente complicado.

La aplicación de este tipo de diagramas a la interpretación de procesos que ocurren en disoluciones de interés práctico, facilita la comprensión de las propiedades fisicoquímicas que de otra manera sería confusa y, algunas veces, contradictoria.

En el último artículo de esta serie se analizarán sistemas del tipo $L/M/ML/ML_2$ en presencia de X .

Referencias bibliográficas

Balzhiser, R. E.; Samuels, M. R. & Eliassen, J. D. *Termodinámica Química para ingenieros*. (Prentice Hall. Madrid. 1974).

González, I. y Rojas, A. *Contactos*. (1988) Vol. III, No. 2.

Kragten, J. *Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution*. (John Wiley. New York. 1978).

Ringbom, A. *Les complexes en Chimie Analytique*. (Dunod. Paris. 1967).

Vicente-Pérez, S. *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos*. (Alhambra. Madrid. 1979).

