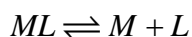


Sistemas amortiguados

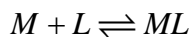
Especies generalizadas y equilibrios generalizados

Hasta ahora habíamos considerado los sistemas químicos en solución con respecto al intercambio de un solo tipo de partícula. Por ejemplo para el sistema hipotético $ML/M/L$ solo considerábamos el intercambio de la partícula L . A pesar de la aparente simplicidad de este sistema, la realidad puede ser mucho más compleja. De hecho si ML , M y/o L participan de equilibrios ácido base, lo que es muy común, estas especies también pueden actuar simultáneamente como donadores o aceptores de otro tipo de partícula distinto a L (o sea de H^+ u OH^-).

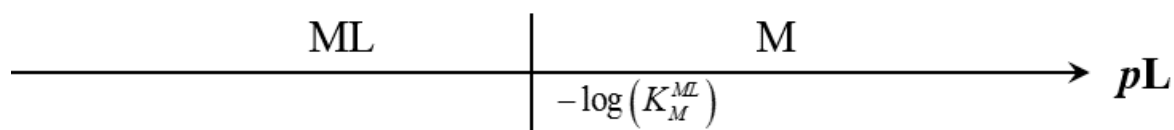
Sigamos con este ejemplo hipotético. Ya sabemos que ML es un monodonador de la partícula L (equilibrio escrito en el sentido de la disociación):



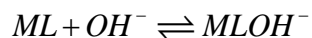
O lo que es lo mismo, que M es un monoaceptor de L (si escribimos el equilibrio en el sentido de la formación):



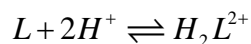
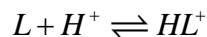
Y para este sistema podemos escribir el diagrama de zonas de predominio lineal, en escala de pL como:



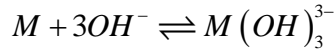
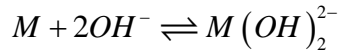
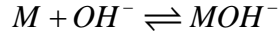
Ahora imaginemos que ML es un monoaceptor de hidroxilos:



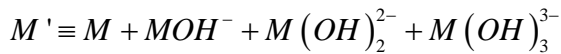
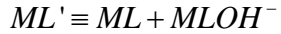
que L puede actuar como un biaceptor de protones



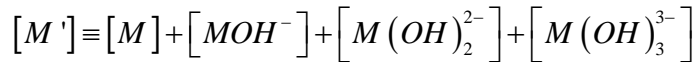
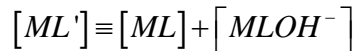
y que M puede actuar como un triaceptor de hidroxilos:



Entonces en condiciones de pH amortiguado, es decir cuando tanto $[H^+]$ como $[OH^-]$ permanecen aproximadamente constantes, se pueden definir las *especies generalizadas*:

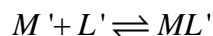


Y en condiciones de volumen constante, se cumple que:

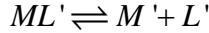


Nota: las especies químicas que conforman cada especie generalizada se diferencian entre sí solo en el número de partículas del componente amortiguado (en este caso H^+ u OH^-). Así en el caso de ML' , ML y $MLOH^-$ se diferencian en el número de grupos hidroxilo (0 y 1, respectivamente); en el caso de L' , L y HL^+ se diferencian en el número de protones (0 y 1, respectivamente); y en el caso de M' , M , MOH^- , $M(OH)_2^{2-}$ y $M(OH)_3^{3-}$ se diferencian en el número de hidroxilos (0, 1, 2 y 3, respectivamente).

Dada la variedad de especies químicas posibles, para escribir el equilibrio $M + L \rightleftharpoons ML$ de forma completa (o sea incluyendo simultáneamente el intercambio de L y H^+ (u OH^-)) tendríamos que tener en cuenta que cuando decimos M (o L , o ML) realmente nos referimos a un conjunto de especies diferentes, relacionadas entre sí mediante equilibrios ácido-base. Una forma de hacer esto es utilizar las especies generalizadas, con las que podemos escribir un *equilibrio generalizado*, que implícitamente incluye el intercambio de protones e hidroxilos:



o como:



dependiendo de que lo escribamos en el sentido de la formación o de la disociación.

Pero esto es porque en este ejemplo hipotético solo existen estas tres especies generalizadas. En muchos casos, sin embargo, existe un número mayor de especies generalizadas. En este caso nuestro sistema donador aceptor con respecto a L no incluye anfolitos, solo al donador (ML) y al aceptor (M). Sin embargo para un sistema donde si existan anfolitos, por ejemplo para el sistema $ML_3/ML_2/ML/M/L$, los anfolitos (ML_2 y ML) también pueden estar involucrados en equilibrios ácido base. De modo que puede haber varios equilibrios generalizados y no solamente uno. Esto lo veremos en detalle en los ejemplos concretos que se expondrán más adelante.

Además, podemos definir una constante condicional para cada equilibrio generalizado. Esta se define en función de las especies generalizadas de la misma manera en que escribimos las constantes de equilibrio, según la ley de acción de masas en función de las concentraciones de las especies químicas. Así por ejemplo para el equilibrio de formación anterior la constante condicional de equilibrio generalizado quedaría como:

$$K_{ML'}^{L'} = \frac{[ML']}{[M'][L']}$$

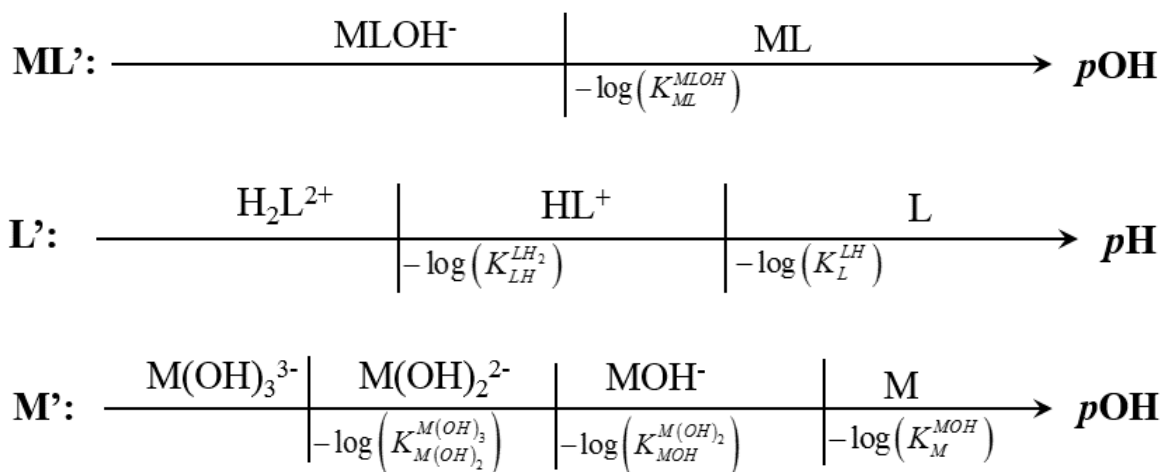
Que también puede escribirse incluyendo explícitamente el intercambio de todas las partículas como:

$$K_{ML'}^{L'} = \frac{([ML] + [MLOH^-])}{\left([M] + [MOH^-] + [M(OH)_2^{2-}] + [M(OH)_3^{3-}]\right) \left([L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}]\right)}$$

Aunque esta expresión se ve muy compleja, como veremos más adelante, dependiendo de las condiciones de amortiguamiento de pH, puede simplificarse según las diferentes especies que predominen.

Este predominio por regiones de pH, como aprendimos en el curso anterior, puede obtenerse para cada una de las especies generalizadas analizando su diagrama de zonas de dominio

lineal en escala de pH (o pOH). En este ejemplo, asumiendo que todas las especies pueden predominar:



Nota: recordemos que la escala puede cambiarse fácilmente de pOH a pH , o viceversa, utilizando el equilibrio de autoprotólisis del agua.

Estos DZps nos permiten reconocer en cada caso, cuales son las especies químicas que predominan, según sea el pH del medio, lo que es muy útil a la hora de escoger equilibrios representativos. En el ejemplo anterior, que como ya comentamos es bastante simple, la existencia de los equilibrios de acidez y basicidad hace que el número de equilibrios posibles para analizar el acomplejamiento sea muy grande (42 equilibrios). Para escoger entre todos ellos el equilibrio representativo tendríamos que utilizar la ley de Hess para obtener las 42 constantes de equilibrio correspondientes y seleccionar como equilibrio representativo al que tenga mayor constante de equilibrio. Por otra parte, si lo que nos interesa es la reacción de formación del complejo, digamos por ejemplo a $pH=3$, identificando cuál de las especies químicas de M' , L' y ML' predominan a este pH se puede reconocer rápidamente el equilibrio químico representativo para el sistema en estas condiciones.

De manera general, dado el sistema $ML_n/ML_{n-1}/\dots/ML/M/L$, para cualquier especie ML_i (con $0 \leq i \leq n$) con m equilibrios ácido-base, se puede definir la especie generalizada:

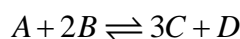
$$ML_i' \equiv \sum_{j=0}^m ML_i H_j \quad \text{o} \quad ML_i' \equiv \sum_{j=0}^m ML_i (OH)_j$$

Dependiendo del tipo de equilibrio (acidez o basicidad) involucrado.

Constantes condicionales

Para un sistema que presenta amortiguamiento en una especie, si esta se encuentra presente en algún equilibrio químico, puede definirse además una constante condicional de especies químicas simples (a partir de la constante de equilibrio escrita como ley de acción de masas) de tal manera que la concentración de la especie amortiguada está implícita en la constante condicional.

De manera general para el equilibrio hipotético:



La constante de equilibrio será:

$$K = \frac{[C]^3 [D]}{[A][B]^2}$$

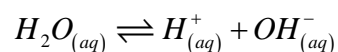
Si el sistema está amortiguado en A, entonces podemos escribir una constante condicional de especies químicas simples:

$$K' = K[A] = \frac{[C]^3 [D]}{[B]^2}$$

Y si estuviera amortiguado en C, por ejemplo, la constante condicional entonces quedaría como:

$$K' = \frac{K}{[C]^3} = \frac{[D]}{[A][B]^2}$$

Esto fue lo que vimos en el curso anterior cuando estudiamos el equilibrio de autoprotonólisis del agua:



Que tiene una constante de equilibrio:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Pero como en solución acuosa la concentración del agua puede considerarse constante ya que es mucho mayor que la de los otros componentes:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

donde K_w se conoce como constante de la autoprotólisis del agua, y es una constante condicional para un sistema amortiguado en $[H_2O]$.