

### ***Ejemplo Fe(III) – ortofenantrolina***

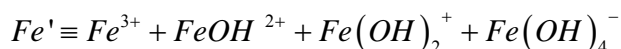
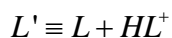
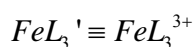
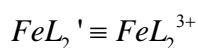
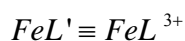
Los datos que conocemos, de la literatura, para este sistema son:

$$\text{Fe(L)}_i^{(+3)}: \log\beta_1 = 6.5, \log\beta_2 = 11.43, \log\beta_3 = 14.1$$

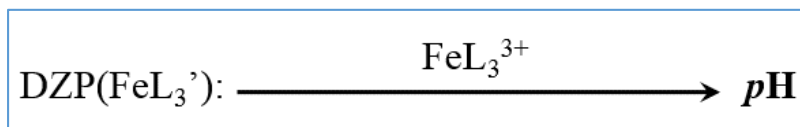
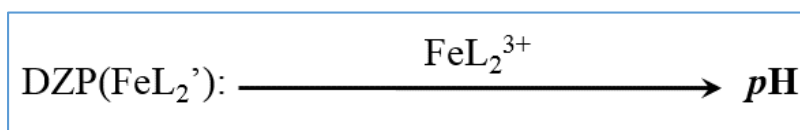
$$\text{Fe(OH)}_i^{(3-i)}: \log\beta_1 = 11.81, \log\beta_2 = 22.33, \log\beta_4 = 34.4$$

$$pK_a(\text{HL})=5.0$$

Según los datos proporcionados, las especies generalizadas en este caso serían:



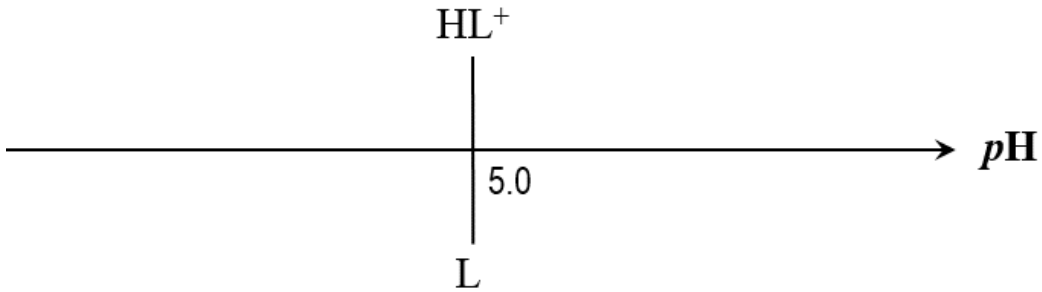
Para saber qué especies predominarán a cada  $pH$  necesitamos los DZP lineales en escala de  $pH$  para las diferentes especies generalizadas. En los casos de  $\text{FeL}^{3+}$ ,  $\text{FeL}_2^{3+}$  y  $\text{FeL}_3^{3+}$ , según la información encontrada, como estas especies nos presentan equilibrios ácido base, los DZP, en escala de  $pH$ , son triviales:



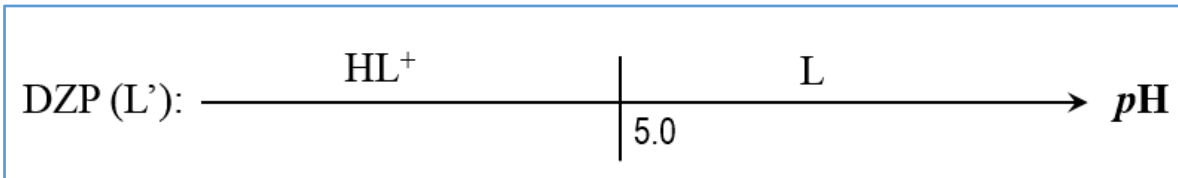
Sin embargo, según la información que tenemos tanto el Fe(II) como la ortofenantrolina presentan equilibrios ácido base. Analicemos primeramente la ortofenantrolina, sabemos que:



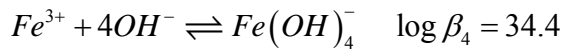
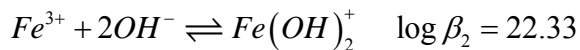
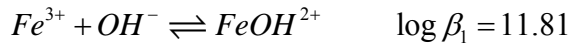
La EPR correspondiente será:



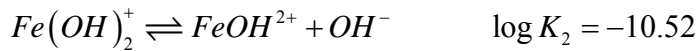
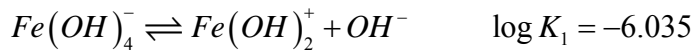
Y como todas las especies presentes pueden predominar, el DZP es:



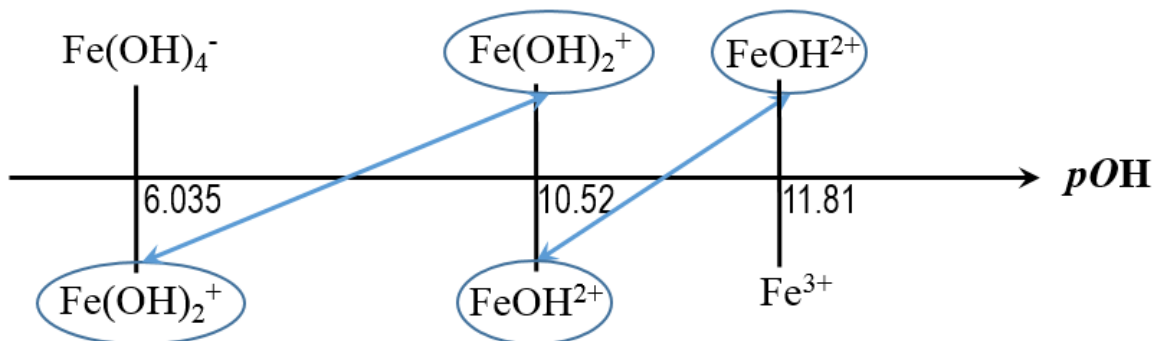
En el caso del hierro (III), la información que tenemos con respecto a sus equilibrios ácido-base es:



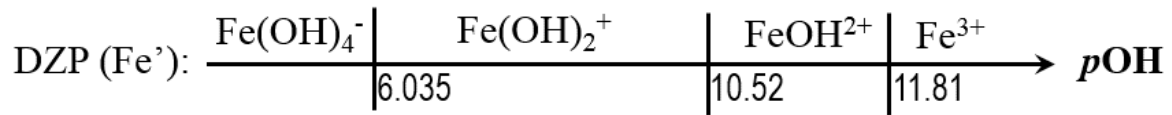
Que podemos transformar, usando ley de Hess en los equilibrios de formación sucesivos:



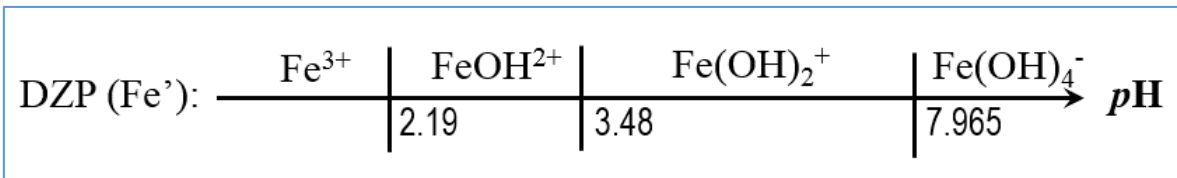
La EPR correspondiente, en escala de  $pOH$ , será:



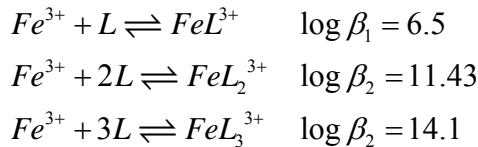
Esta escala nos muestra que todos los anfolitos pueden predominar. De modo que el DZP queda:



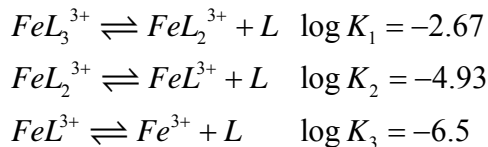
Sin embargo para poder analizar solamente el intercambio de dos partículas (L y H<sup>+</sup>), nos auxiliamos del equilibrio de autoprotólisis del agua para cambiar la escala de este DZP de pOH a pH:



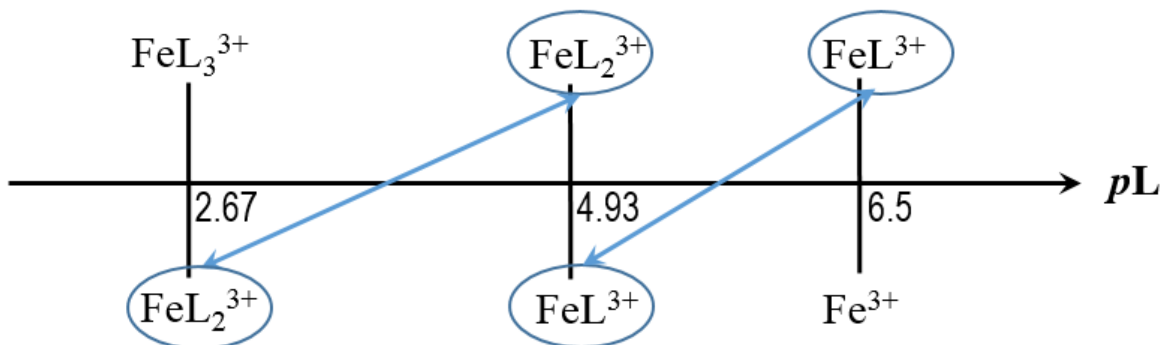
Por otra parte para el acomplejamiento entre Fe(III) y L, la información que tenemos es:



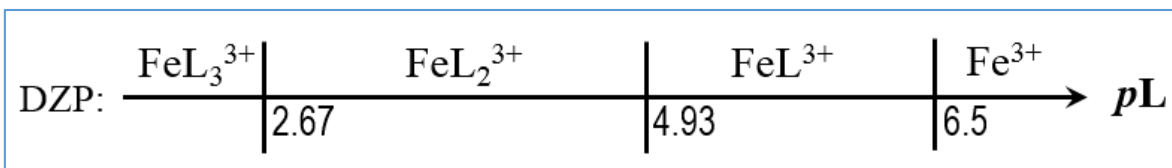
Con lo que podemos obtener, utilizando la ley de Hess, los equilibrios de disociación sucesivas:



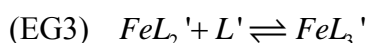
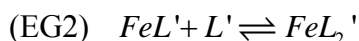
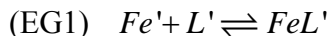
Utilizamos ahora la escala de predicción de reacciones, analizamos si los anfolitos pueden predominar o no:



En esta escala todas las especies presentes pueden predominar, de modo que el DZP queda:



De este DZP podemos definir cuáles serán los equilibrios generalizados, en este caso son tres:



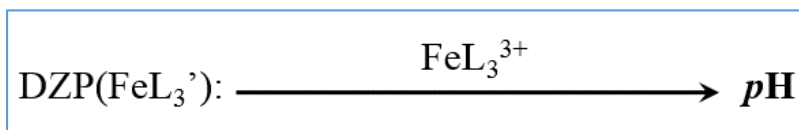
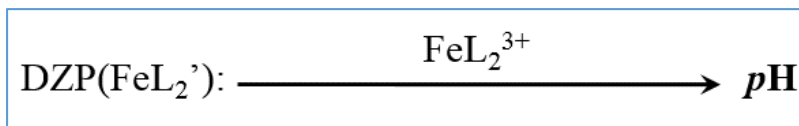
Una vez que tenemos definidos los equilibrios generalizados, y los DZP lineales en escala de  $pH$  para cada especie generalizada, podemos identificar los intervalos relevantes de  $pH$ . Estos son aquellos intervalos en los que hay cambios en cuanto a la especie química (ácido-base) predominante para cualquiera de las especies generalizadas. Regresemos entonces a los DZP:

Para  $\text{FeL}'$ :



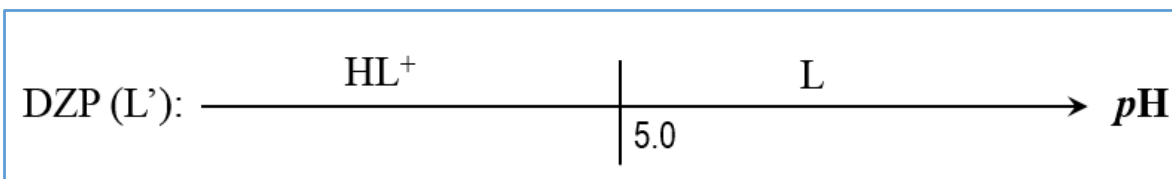
Predomina la misma especie química ( $\text{FeL}_3^{3+}$ ) en todo el rango de  $pH$ .

Lo mismo sucede para  $\text{FeL}_2'$  y  $\text{FeL}_3'$ :



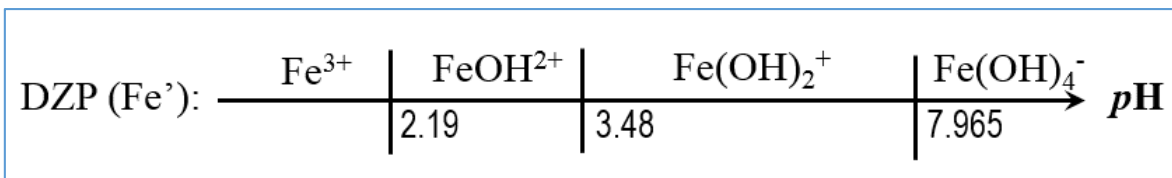
Por lo tanto estos tres DZPs no aportan ningún límite de  $pH$  donde haya cambio de predominio.

Por el contrario para  $\text{L}'$ :



Existe una frontera de predominio a  $pH=5$  por lo que éste será un  $pH$  relevante.

Para  $Fe'$ :



En este caso las fronteras de predominio se corresponden a  $pH=2.19$ ,  $pH=3.48$  y  $pH=7.965$ .

Con esta información podemos entonces definir los intervalos relevantes de  $pH$ . Para el equilibrio generalizado EG1, que involucra a las especies  $Fe'$ ,  $L'$  y  $FeL'$ :

- (I)  $0 \leq pH \leq 2.19$
- (II)  $2.19 \leq pH \leq 3.48$
- (III)  $3.48 \leq pH \leq 5.0$
- (IV)  $5.0 \leq pH \leq 7.965$
- (V)  $7.97 \leq pH \leq 14$

Sin embargo como el equilibrio generalizado EG2 involucra a las especies  $FeL'$ ,  $L'$ , y  $FeL_2'$ , las fronteras de predominio de  $Fe'$  no son importantes y los rangos relevantes de  $pH$  entonces serán:

- (I)  $0 \leq pH \leq 5.0$
- (II)  $5.0 \leq pH \leq 14.0$

Lo mismo ocurre para el equilibrio generalizado EG3 que involucra a las especies  $FeL_2'$ ,  $L'$ , y  $FeL_3'$ .

Ahora necesitamos encontrar las expresiones de  $pL'_{FP}$  para cada uno de los equilibrios generalizados en cada una de estas regiones de  $pH$ , con la aproximación del equilibrio representativo.

**EG1 (I)  $0 \leq pH \leq 2.19$**

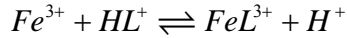
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:

$$FeL' = FeL^{3+}$$

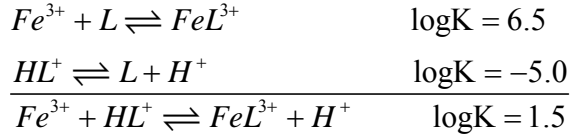
$$L' = HL^+$$

$$Fe' = Fe^{3+}$$

Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + L' \rightleftharpoons FeL'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL^{3+}][H^+]}{[Fe^{3+}][HL^+]}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = \frac{K}{[H^+]} = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe^{3+}][HL^+]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) - \log[H^+]$$

$$\log(K') = 1.5 + pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[FeL^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [Fe^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

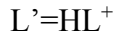
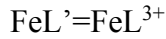
$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 1.5 + pH$$

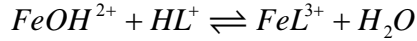
Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo  $0 \leq pH \leq 2.19$ .

### **EG1 (II) $2.19 \leq pH \leq 3.48$**

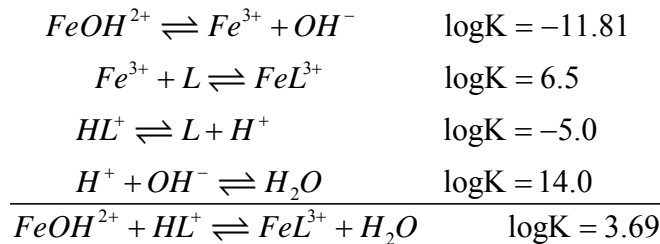
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + L' \rightleftharpoons FeL'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL^{3+}]}{[FeOH^{2+}][HL^+]}$$

que no depende del pH y por lo tanto:

$$K' = K$$

De modo que:

$$\log(K') = \log(K) = 3.69$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[FeOH^{2+}]}{[FeL^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [FeOH^{2+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

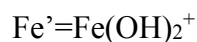
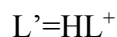
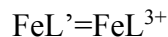
$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 3.69$$

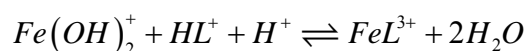
Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo  $2.19 \leq pH \leq 3.48$ .

**EG1 (III)  $3.48 \leq pH \leq 5.0$**

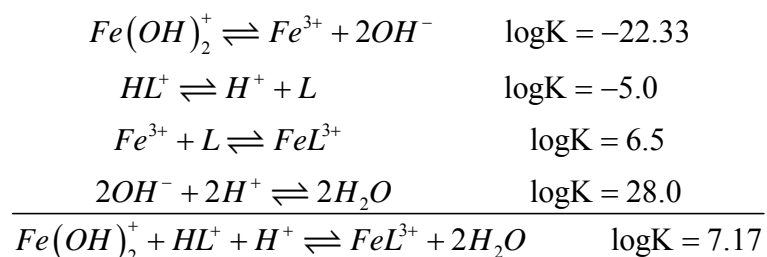
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + L' \rightleftharpoons FeL'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][HL^+][H^+]}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K[H^+] = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][HL^+]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + \log[H^+]$$

$$\log(K') = \log(K) - pH$$

$$\log(K') = 7.17 - pH$$



Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente (que es equivalente al análisis hecho en el intervalo de  $pH$  anterior):

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeL^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [Fe(OH)_2^+]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en

$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 7.17 - pH$$

Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo  $3.48 \leq pH \leq 5.0$ .

### **EG1 (IV) $5.0 \leq pH \leq 7.965$**

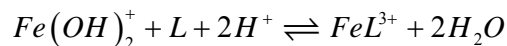
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:

$$FeL' = FeL^{3+}$$

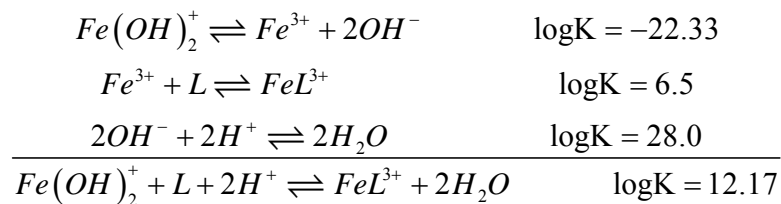
$$L' = L$$

$$Fe' = Fe(OH)_2^+$$

Y consecuentemente el equilibrio representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + L' \rightleftharpoons FeL'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L][H^+]^2}$$

que en condiciones de amortiguamiento de  $pH$  se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K [H^+]^2 = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 2 \log[H^+]$$

$$\log(K') = \log(K) - 2pH$$

$$\log(K') = 12.17 - 2pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente (que es equivalente al análisis hecho en el intervalo de  $pH$  anterior):

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeL^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [Fe(OH)_2^+]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 12.17 - 2pH$$

Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo  $5.0 \leq pH \leq 7.965$ .

### **EG1 (V) $7.965 \leq pH \leq 14$**

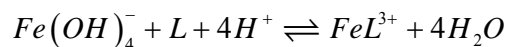
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:

$$FeL' = FeL^{3+}$$

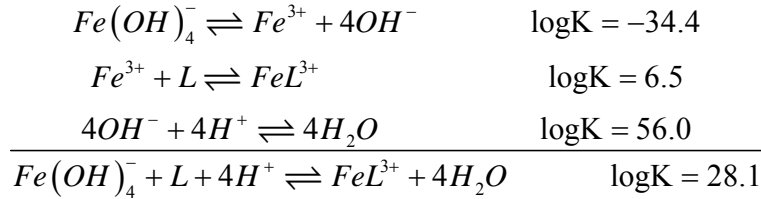
$$L' = L$$

$$Fe' = Fe(OH)_4^-$$

Y consecuentemente el equilibrio representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + L' \rightleftharpoons FeL'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L][H^+]^4}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K[H^+]^4 = \frac{[FeL^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 4\log[H^+]$$

$$\log(K') = \log(K) - 4pH$$

$$\log(K') = 28.1 - 4pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente (que es equivalente al análisis hecho en el intervalo de pH anterior):

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[FeL^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [Fe(OH)_4^-]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \log(K')$$

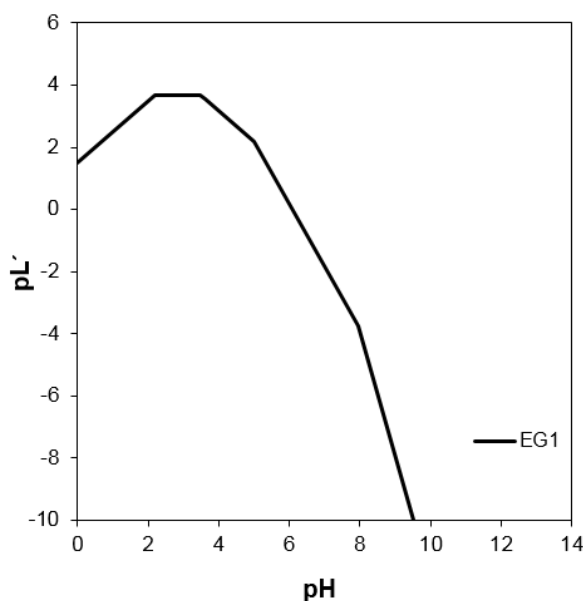
$$pL'_{FP} = 28.1 - 4pH$$

Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo  $7.965 \leq pH \leq 14$ .

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio del equilibrio generalizado EG1:

Intervalos de $pH$	Expresión de $pL'_{FP}$	Evaluación en límites de $pH$
(I) $0 \leq pH \leq 2.19$	$pL'_{FP} = 1.5 + pH$	$pH = 0 \parallel pL'_{FP} = 1.5$ $pH = 2.19 \parallel pL'_{FP} = 3.69$
(II) $2.19 \leq pH \leq 3.48$	$pL'_{FP} = 3.69$	$pH = 2.19 \parallel pL'_{FP} = 3.69$ $pH = 3.48 \parallel pL'_{FP} = 3.69$
(III) $3.48 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = 7.17 - pH$	$pH = 3.48 \parallel pL'_{FP} = 3.69$ $pH = 5.0 \parallel pL'_{FP} = 2.17$
(IV) $5.0 \leq pH \leq 7.965$	$pL'_{FP} = 12.17 - 2pH$	$pH = 5.0 \parallel pL'_{FP} = 2.17$ $pH = 7.965 \parallel pL'_{FP} = -3.76$
(V) $7.965 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 28.1 - 4pH$	$pH = 7.965 \parallel pL'_{FP} = -3.76$ $pH = 14 \parallel pL'_{FP} = -27.9$

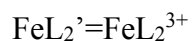
Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del EG1 en el DZP del sistema Fe(III) ortofenantrolina:

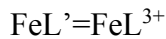
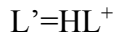


Ahora necesitamos realizar el mismo procedimiento para el equilibrio generalizado EG2:

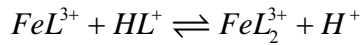
**EG2 (I)  $0 \leq pH \leq 5.0$**

Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:

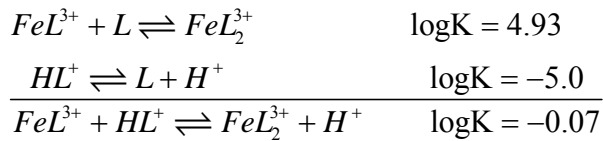




Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $FeL' + L' \rightleftharpoons FeL_2'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_2^{3+}][H^+]}{[FeL^{3+}][HL^+]}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = \frac{K}{[H^+]} = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[FeL^{3+}][HL^+]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) - \log[H^+]$$

$$\log(K') = -0.07 + pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[FeL^{3+}]}{[FeL_2^{3+}]}$$

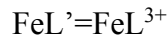
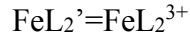
Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [FeL_2^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \log(K')$$

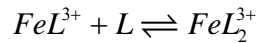
$$pL'_{FP} = -0.07 + pH$$

**EG2 (II)  $5.0 \leq pH \leq 14$**

Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $FeL' + L' \rightleftharpoons FeL_2'$  será:



Del que ya conocemos la constante de equilibrio (4.93), que se corresponde a:

$$K = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[FeL^{3+}][L]}$$

que no depende del pH y por lo tanto:

$$K' = K$$

De modo que:

$$\log(K') = \log(K) = 4.93$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[FeL^{3+}]}{[FeL_2^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL^{3+}] = [FeL_2^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

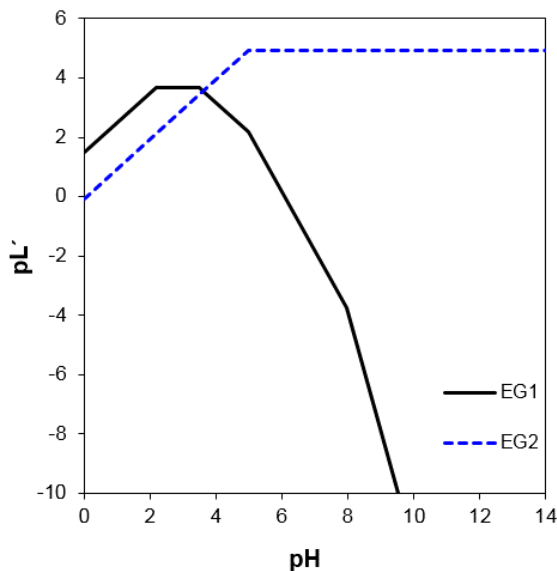
$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 4.93$$

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio del equilibrio generalizado EG2:

Intervalos de $pH$	Expresión de $pL'_{FP}$	Evaluación en límites de $pH$
(I) $0 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = -0.07 + pH$	$pH = 0 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = -0.07 \\ pH = 5.0 \left\  pL'_{FP} = 4.93 \end{array} \right.$
(II) $5.0 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 4.93$	$pH = 5.0 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 4.93 \\ pH = 14 \left\  pL'_{FP} = 4.93 \end{array} \right.$

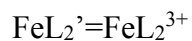
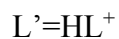
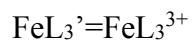
Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del EG2 en el DZP del sistema Fe(III) ortofenantrolina:



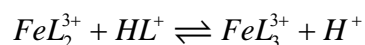
Ahora necesitamos realizar el mismo procedimiento para el equilibrio generalizado EG3:

**EG3 (I)  $0 \leq pH \leq 5.0$**

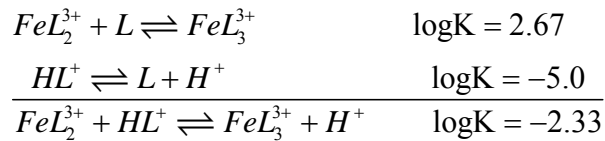
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $FeL_2' + L' \rightleftharpoons FeL_3'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, con la información que tenemos, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_3^{3+}][H^+]}{[FeL_2^{3+}][HL^+]}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = \frac{K}{[H^+]} = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[FeL_2^{3+}][HL^+]}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) - \log[H^+]$$

$$\log(K') = -2.33 + pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usamos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[FeL_2^{3+}]}{[FeL_3^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL_2^{3+}] = [FeL_3^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = -2.33 + pH$$

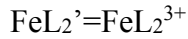
### **EG3 (II) $5.0 \leq pH \leq 14$**

Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:

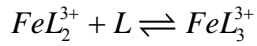
$$FeL_3' = FeL_3^{3+}$$

$$L' = L$$





Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $FeL_2' + L' \rightleftharpoons FeL_3'$  será:



Del que ya conocemos la constante de equilibrio (2.67), que se corresponde a:

$$K = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[FeL_2^{3+}][L]}$$

que no depende del pH y por lo tanto:

$$K' = K$$

De modo que:

$$\log(K') = \log(K) = 2.67$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \log(K') + \log \frac{[FeL_2^{3+}]}{[FeL_3^{3+}]}$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[FeL_2^{3+}] = [FeL_3^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

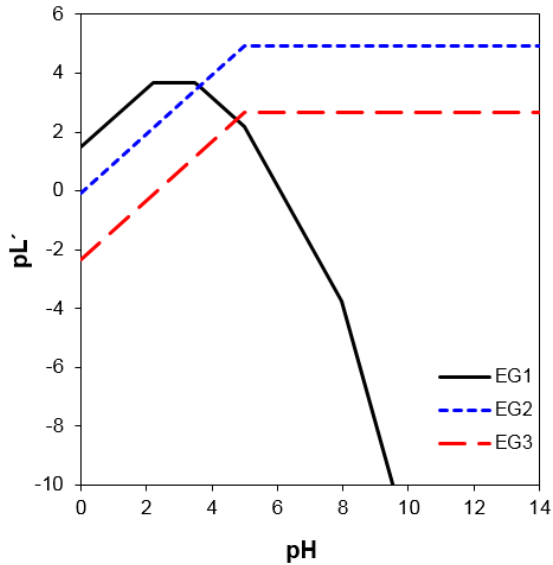
$$pL'_{FP} = \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 2.67$$

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio del equilibrio generalizado EG3:

Intervalos de pH	Expresión de $pL'_{FP}$	Evaluación en límites de pH
(I) $0 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = -2.33 + pH$	$pH = 0 \left  \begin{array}{l} pL'_{FP} = -2.33 \\ pH = 5.0 \left  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 2.67 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(II) $5.0 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 2.67$	$pH = 5.0 \left  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 2.67 \\ pH = 14 \left  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 2.67 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del EG3 en el DZP del sistema Fe(III) ortofenantrolina:



Como podemos ver en la figura anterior hay dos puntos en los que se cruzan las líneas que representan las fronteras de predominio de los diferentes equilibrios representativos. Si analizamos las especies generalizadas que predominan a cada lado de las fronteras de predominio, según las ecuaciones tipo Henderson Hasselbach para los equilibrios generalizados obtenemos un absurdo. El  $Fe'$  debe predominar por encima de la línea correspondiente al EG1 (negra) y el  $FeL'$  por debajo de esta. Por otra parte el  $FeL'$  debe predominar por encima de la línea azul (EG2) y el  $FeL_2'$  por debajo de esta; mientras el  $FeL_2'$  debe predominar por encima de la línea roja (EG3) y el  $FeL_3'$  por debajo de esta. Por lo tanto en la mayor parte de las regiones tenemos conclusiones contradictorias con respecto a las especies generalizadas predominantes. Esto quiere decir que aún nos resta identificar las zonas donde algunas de estas especies no pueden predominar.

El cruce entre los EG1 y EG2 corresponde al punto donde se cortan la tercera recta de EG1 ( $3.48 \leq pH \leq 5.0$ ) y la primera recta del EG2 ( $0 \leq pH \leq 5.0$ ). Para encontrar el punto de corte igualamos las expresiones correspondientes:

$$7.17 - pH = -0.07 + pH$$

Y calculamos el pH al que ocurre la igualdad:

$$7.24 = 2pH$$

$$pH = \frac{7.24}{2}$$

$$pH = 3.62$$

Y el valor de  $pL'$  a este pH será:

$$pL' = 7.17 - 3.62 = -0.07 + 3.62$$

$$pL' = 3.55$$

Y lo que hacemos a continuación es analizar las especies que predominan a valores de  $pH$  menores y mayores que el del punto de corte. Para ello escogemos cualquier valor de  $pH$  menor a 3.62 (por ejemplo  $pH=3$ ) y cualquier valor de  $pH$  mayor a 3.62 (por ejemplo  $pH=4$ ), evaluamos  $pL'_{FP}$  a esos valores de  $pH$  para cada equilibrio generalizado y utilizamos escalas de predicción de reacciones a los valores de  $pH$  escogidos para identificar qué especies pueden predominar y cuáles no.

Veamos el valor de  $pH$  que usaremos para analizar el comportamiento del sistema a valores de  $pH$  menores al del punto de corte. Para esto habíamos escogido  $pH=3$  (menor a 3.62). A este  $pH$  las expresiones de  $pL'_{FP}$  para los diferentes equilibrios generalizados son:

$$EG1: pL'_{FP} = 3.69$$

$$EG2: pL'_{FP} = -0.07 + pH$$

$$EG3: pL'_{FP} = -2.33 + pH$$

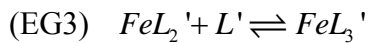
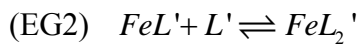
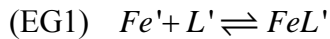
Si las evaluamos para  $pH=3$

$$EG1: pL'_{FP} = 3.69$$

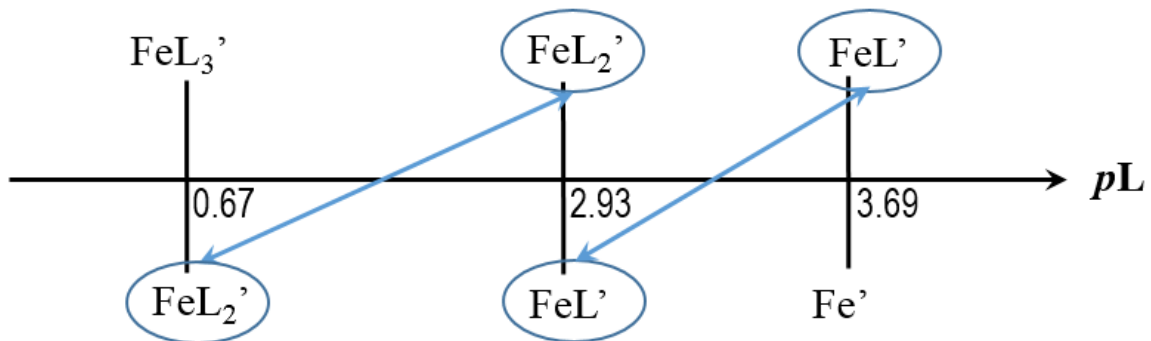
$$EG2: pL'_{FP} = -0.07 + 3 = 2.93$$

$$EG3: pL'_{FP} = -2.33 + 3 = 0.67$$

Recordemos que los equilibrios generalizados son:



Entonces la escala de predicción de reacciones, para las especies generalizadas, a  $pH=3$  quedará:



Lo que nos indica que para valores de  $pH$  menores a 3.62 todas las especies pueden predominar y por lo tanto las expresiones que tenemos para EG1 y EG2 se mantienen válidas en este rango de  $pH$ .

Analicemos ahora que sucede para valores de  $pH$  mayores al del punto de corte. Para esto habíamos escogido  $pH=4$  (mayor a 3.62). A este  $pH$  las expresiones de  $pL'_{FP}$  para los diferentes equilibrios generalizados son:

$$EG1: pL'_{FP} = 7.17 - pH$$

$$EG2: pL'_{FP} = -0.07 + pH$$

$$EG3: pL'_{FP} = -2.33 + pH$$

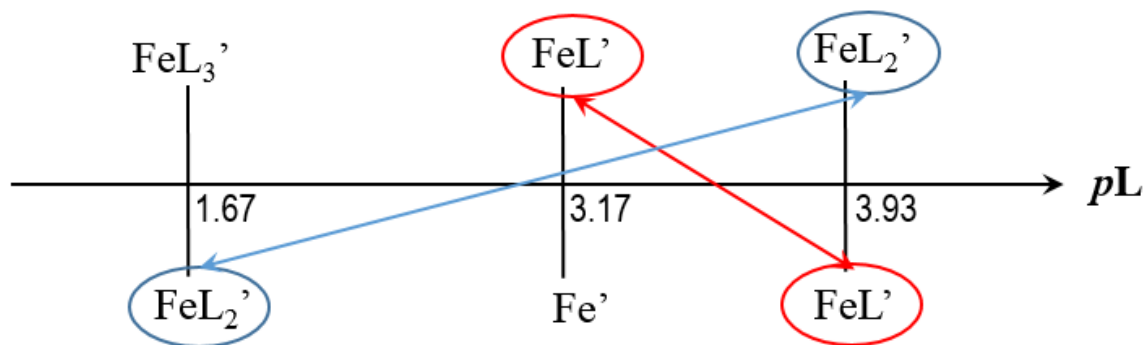
Si las evaluamos para  $pH=4$

$$EG1: pL'_{FP} = 7.17 - 4 = 3.17$$

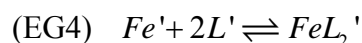
$$EG2: pL'_{FP} = -0.07 + 4 = 3.93$$

$$EG3: pL'_{FP} = -2.33 + 4 = 1.67$$

Entonces la escala de predicción de reacciones, para las especies generalizadas, a  $pH=4$  quedará:



Lo que nos indica que para valores de  $pH$  mayores a 3.62  $FeL_2'$  puede predominar pero  $FeL'$  no. Entonces es necesario eliminar esta especie generalizada y encontrar un nuevo equilibrio generalizado (EG4) para en este rango de  $pH$ . Para ello eliminamos los pares que incluyen a  $FeL'$  y los sustituimos por un nuevo para con donador  $FeL_2'$  y aceptor  $Fe'$  que se corresponderá a EG4:



Ahora necesitamos las expresiones de  $pL'_{FP}$  para este nuevo equilibrio generalizado que, como involucra tanto a  $Fe'$  como a  $L'$  y empieza a ser importante a partir de  $pH=3.62$  en adelante, tendrá los siguientes intervalos relevantes de  $pH$ :

$$(I) \quad 3.62 \leq pH \leq 5.0$$

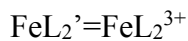
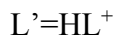
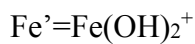
$$(II) \quad 5.0 \leq pH \leq 7.965$$

$$(III) \quad 7.965 \leq pH \leq 14$$

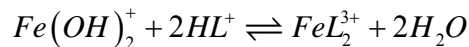
Realizamos entonces el análisis basado en equilibrios representativos para obtener las expresiones correspondientes a cada uno de estos intervalos de pH.

**EG4 (I)  $3.62 \leq pH \leq 5.0$**

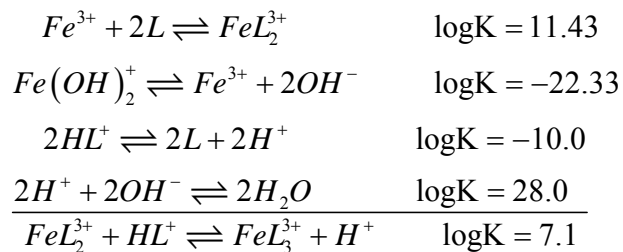
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + 2L' \rightleftharpoons FeL_2'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess, podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][HL^+]^2}$$

que no depende del pH y por lo tanto:

$$K' = K$$

De modo que:

$$\log(K') = \log(K) = 7.1$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \left( \log(K') + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[FeL_2^{3+}]} \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[Fe^{3+}] = [FeL_2^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

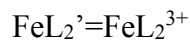
$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \log(K')$$

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} 7.1$$

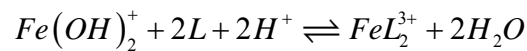
$$pL'_{FP} = 3.55$$

**EG4 (II)  $5.0 \leq pH \leq 7.965$**

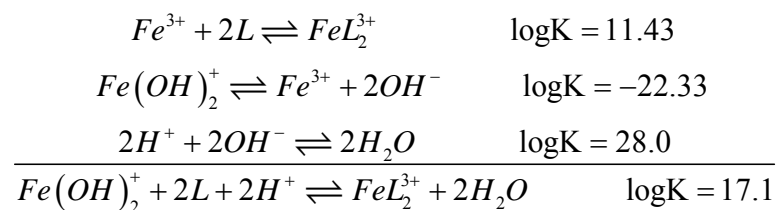
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + 2L' \rightleftharpoons FeL_2'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L]^2[H^+]^2}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K [H^+]^2 = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L]^2}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 2 \log[H^+]$$

$$\log(K') = 17.1 - 2pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \left( \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeL_2^{3+}]} \right)$$

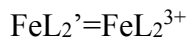
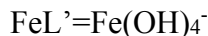
Y como la frontera de predominio corresponde a  $[Fe(OH)_2^+] = [FeL_2^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \log(K')$$

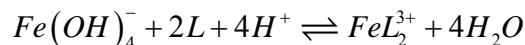
$$pL'_{FP} = 8.55 - pH$$

#### **EG4 (III) $7.965 \leq pH \leq 14.0$**

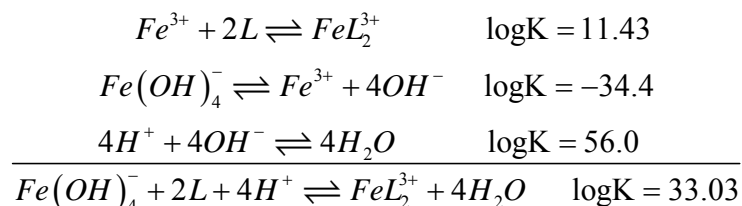
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + 2L' \rightleftharpoons FeL_2'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L]^2[H^+]^4}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K[H^+]^4 = \frac{[FeL_2^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L]^2}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 4 \log[H^+]$$

$$\log(K') = 44.03 - 4pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \left( \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[FeL_2^{3+}]} \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[Fe(OH)_4^-] = [FeL_2^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{2} \log(K')$$

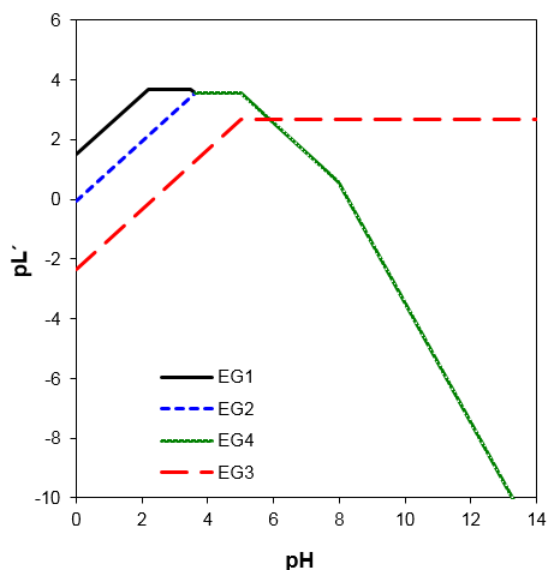
$$pL'_{FP} = 16.515 - 2pH$$

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio del equilibrio generalizado EG4:

Intervalos de pH	Expresión de $pL'_{FP}$	Evaluación en límites de pH
(I) $3.62 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = 3.55$	$pH = 3.62 \parallel pL'_{FP} = 3.55$ $pH = 5.0 \parallel pL'_{FP} = 3.55$
(II) $5.0 \leq pH \leq 7.965$	$pL'_{FP} = 8.55 - pH$	$pH = 5.0 \parallel pL'_{FP} = 3.55$ $pH = 7.965 \parallel pL'_{FP} = 0.585$
(III) $7.965 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 16.515 - 2pH$	$pH = 7.965 \parallel pL'_{FP} = 0.585$ $pH = 14 \parallel pL'_{FP} = -11.485$



Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del EG4 en el DZP del sistema Fe(III) ortofenantrolina. Para hacer el nuevo diagrama ahora usamos estas expresiones para el rango  $3.62 \leq pH \leq 14$ , mientras que para  $0 \leq pH \leq 3.62$  (donde todas las especies generalizadas pueden predominar) mantenemos las expresiones correspondientes a los equilibrios generalizados EG1 y EG2:



En esta gráfica se observa un nuevo cruce, esta vez entre las líneas correspondientes a los equilibrios generalizados EG3 (línea roja) y EG4 (línea verde). Entonces realizamos un procedimiento similar al anterior para este nuevo cruce.

El cruce entre los EG3 y EG4 corresponde al punto donde se cortan la segunda recta de EG3 ( $5.0 \leq pH \leq 14$ ) y la segunda recta del EG4 ( $5.0 \leq pH \leq 7.965$ ). Para encontrar el punto de corte igualamos las expresiones correspondientes:

$$2.67 = 8.55 - pH$$

Y calculamos el pH al que ocurre la igualdad:

$$pH = 8.55 - 2.67$$

$$pH = 5.88$$

Analicemos ahora que sucede para valores de pH mayores a este punto de corte, por ejemplo a  $pH=8$ . A este pH las expresiones de  $pL'_{FP}$  para los equilibrios generalizados son:

$$EG3: pL'_{FP} = 2.67$$

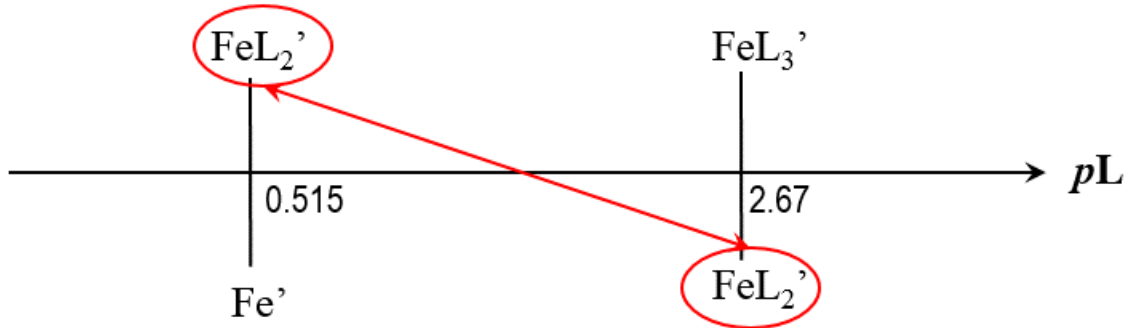
$$EG4: pL'_{FP} = 16.515 - 2pH$$

Si las evaluamos para  $pH=8$

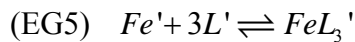
$$\text{EG3: } pL'_{FP} = 2.67$$

$$\text{EG2: } pL'_{FP} = 16.515 - 2pH = 0.515$$

Entonces la escala de predicción de reacciones, para las especies generalizadas, a  $pH=8$  quedará:



Lo que nos indica que para valores de  $pH$  mayores a 5.88  $FeL_2'$  no puede predominar lo que hace necesario eliminar esta especie generalizada y encontrar un nuevo equilibrio generalizado (EG5) para en este rango de  $pH$ . Para ello eliminamos los pares que incluyen a  $FeL_2'$  y los sustituimos por un nuevo para con donador  $FeL_3'$  y aceptor  $Fe'$  que se corresponderá a EG5:



Ahora necesitamos las expresiones de  $pL'_{FP}$  para este nuevo equilibrio generalizado que, como involucra tanto a  $Fe'$  como a  $L'$  y empieza a ser importante a partir de  $pH=5.88$  en adelante, tendrá los siguientes intervalos relevantes de  $pH$ :

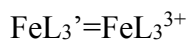
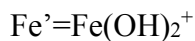
$$\text{(I) } 5.88 \leq pH \leq 7.965$$

$$\text{(II) } 7.965 \leq pH \leq 14$$

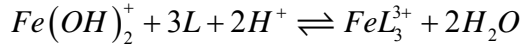
Realizamos entonces el análisis basado en equilibrios representativos para obtener las expresiones correspondientes a cada uno de estos intervalos de  $pH$ .

### **EG5 (I) $5.88 \leq pH \leq 7.965$**

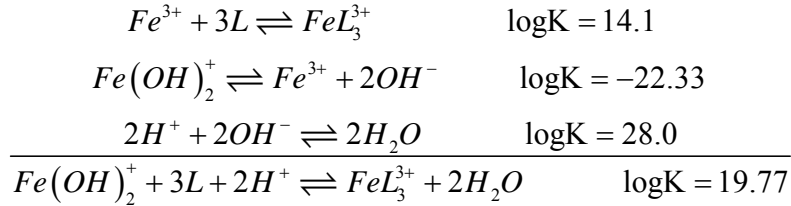
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + 3L' \rightleftharpoons FeL_3'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L]^3[H^+]^2}$$

que en condiciones de amortiguamiento de pH se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K[H^+]^2 = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[Fe(OH)_2^+][L]^3}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 2\log[H^+]$$

$$\log(K') = 19.77 - 2pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \left( \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[FeL_3^{3+}]} \right)$$

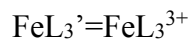
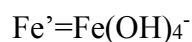
Y como la frontera de predominio corresponde a  $[Fe(OH)_2^+] = [FeL_3^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \log(K')$$

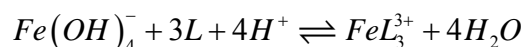
$$pL'_{FP} = 6.59 - \frac{2}{3} pH$$

**EG4 (II)  $7.965 \leq pH \leq 14.0$**

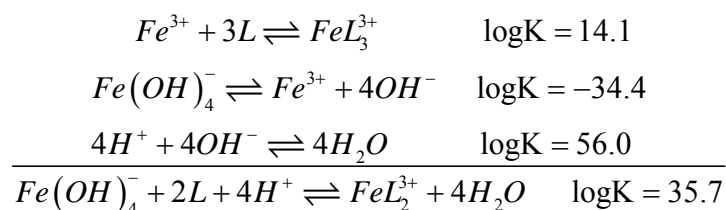
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de  $pH$  podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo para el equilibrio generalizado  $Fe' + 3L' \rightleftharpoons FeL_3'$  será:



Y utilizando la Ley de Hess podemos obtener el valor de la constante de equilibrio correspondiente:



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L]^3[H^+]^4}$$

que en condiciones de amortiguamiento de  $pH$  se puede transformar en la constante condicional:

$$K' = K[H^+]^4 = \frac{[FeL_3^{3+}]}{[Fe(OH)_4^-][L]^3}$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) + 4 \log[H^+]$$

$$\log(K') = 35.7 - 4pH$$

Para obtener  $pL'_{FP}$  usemos la ecuación tipo Henderson Hasselbach correspondiente:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \left( \log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[FeL_3^{3+}]} \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a  $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = [\text{FeL}_3^{3+}]$ , en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

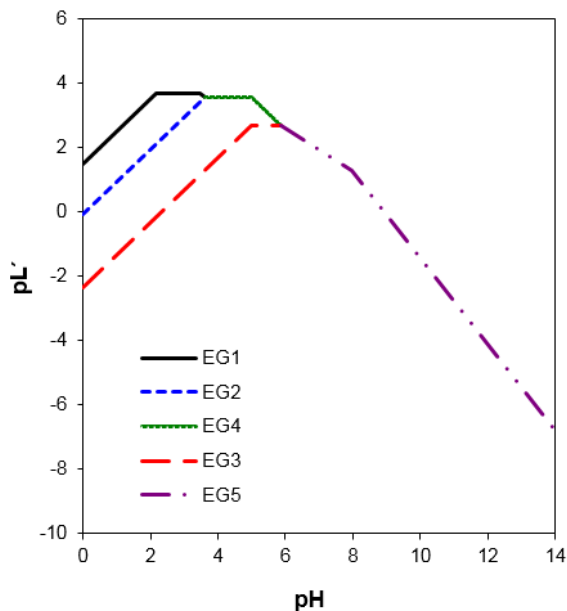
$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \log(K')$$

$$pL'_{FP} = 11.9 - \frac{4}{3} pH$$

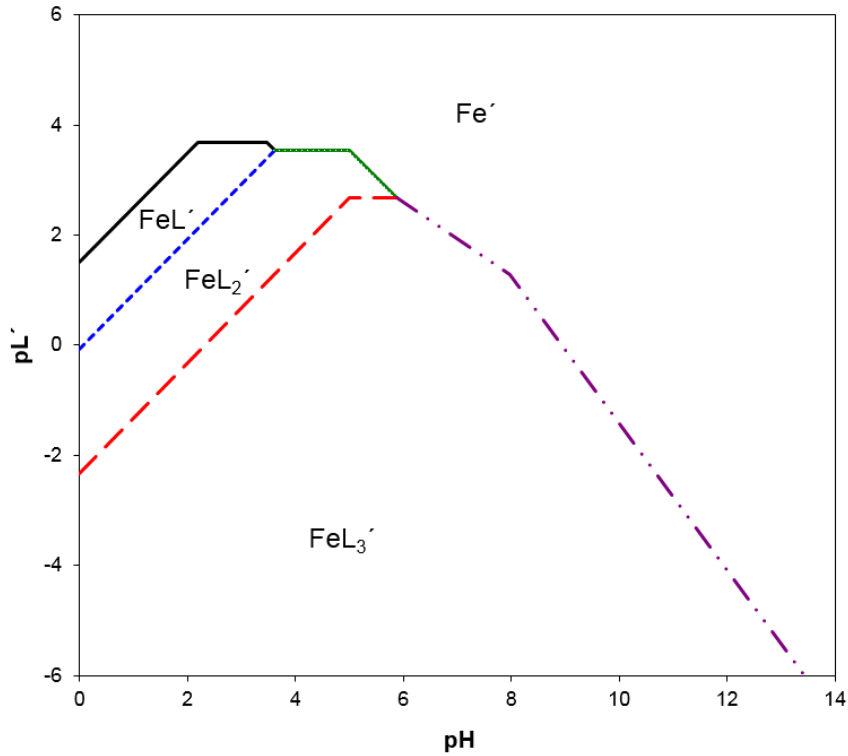
De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio del equilibrio generalizado EG5:

Intervalos de $pH$	Expresión de $pL'_{FP}$	Evaluación en límites de $pH$
(II) $5.88 \leq pH \leq 7.965$	$pL'_{FP} = 6.59 - \frac{2}{3} pH$	$pH = 5.88 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 2.67 \\ pH = 7.965 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 1.28 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(II) $7.965 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 11.9 - \frac{4}{3} pH$	$pH = 7.965 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = 1.28 \\ pH = 14 \left\  \begin{array}{l} pL'_{FP} = -6.76 \end{array} \right. \end{array} \right.$

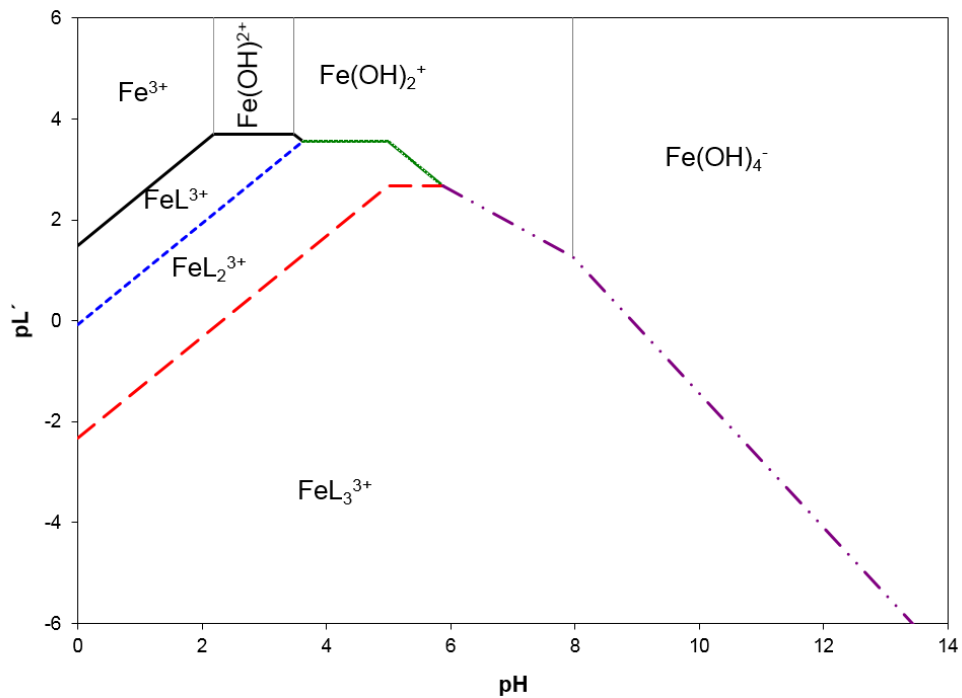
Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del EG5 en el DZP del sistema Fe(III) ortofenantrolina. Para hacer el nuevo diagrama ahora usamos estas expresiones para el rango  $5.88 \leq pH \leq 14$ :



En este nuevo diagrama ya no hay cortes, por lo que solamente queda asignar las regiones de predominio de las diferentes especies generalizadas:

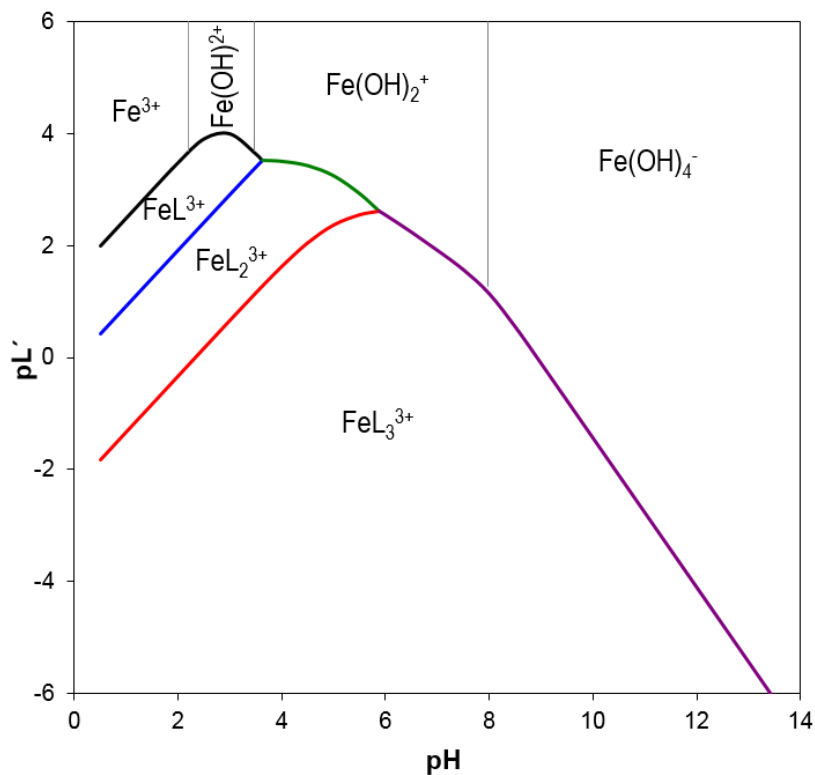


Que en función de las especies químicas queda como:



Este diagrama se puede construir también utilizando coeficientes de acomplejamiento. O sea sin las aproximaciones inherentes al algoritmo de equilibrios representativos, de forma

análoga a como ya se mostró para el sistema Fe(II)-ortofenantrolina. En este caso el DZP quedará como:



## Tarea:

Obtenga el DZP usando la aproximación de equilibrios representativos y también la de coeficientes de acomplejamiento para el sistema:

Los datos que conocemos, de la literatura, para este sistema son:

