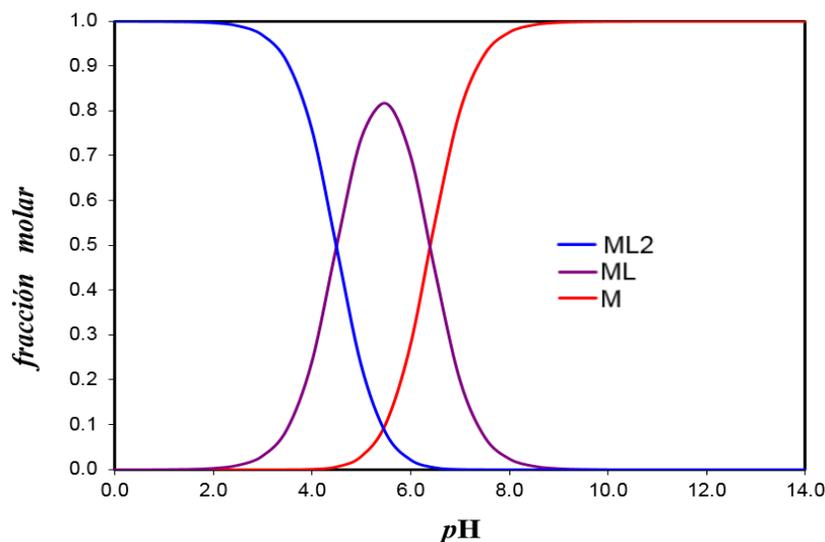


Diagramas de zonas de predominio.

Para un sistema hipotético:



Tenemos el siguiente diagrama de distribución:

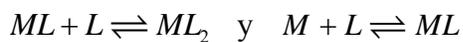


Este diagrama nos permite obtener los valores de pL_1 y pL_2 que son los que corresponden a fracciones molares idénticas de ML_2 y ML , y de ML y M , respectivamente (o sea $pL_1 = 4.5$ y $pL_2 = 6.4$).

Es importante recordar que:

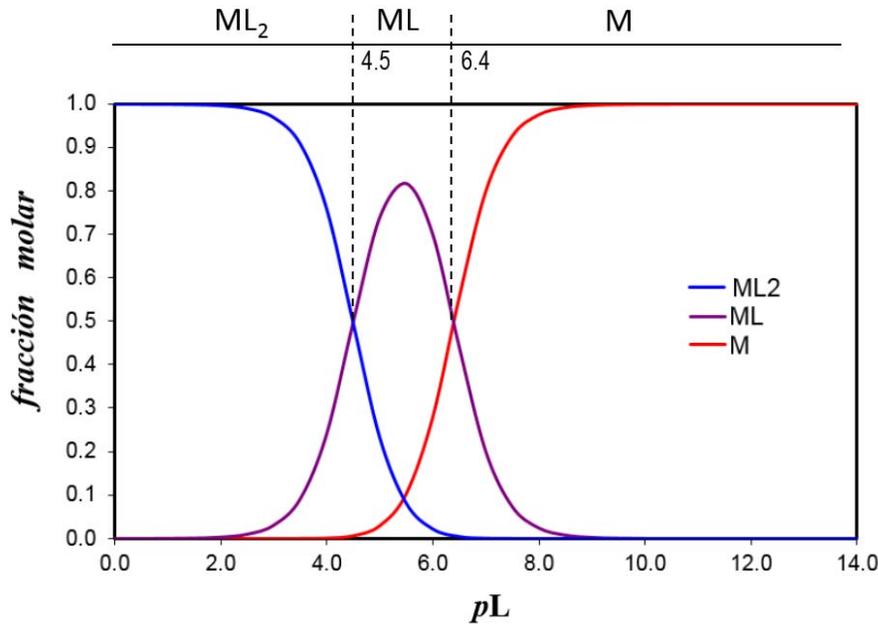
$$pL_1 = \log\left(K_{ML_2}^{ML,L}\right) \quad \text{y} \quad pL_2 = \log\left(K_{ML}^{M,L}\right)$$

donde $K_{ML_2}^{ML,L}$ y $K_{ML}^{M,L}$ son las constantes de equilibrio de las reacciones:

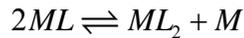


Por lo tanto para el caso de ácidos estos puntos corresponden a los pK as.

En el diagrama de distribución también podemos identificar las zonas donde predominan las diferentes especies. ML_2 predomina para $pL < 4.5$, ML predomina para $4.5 < pL < 6.4$ y M predomina para $pL > 6.4$.



Para este sistema existe solamente un anfolito (ML), para el cual existe sólo un equilibrio de dismutación:



Al cual le corresponde la siguiente constante de dismutación:

$$K_{ML_2, M}^{2ML} = \frac{[ML_2][M]}{[ML]^2}$$

El anfolito ML puede predominar solamente si

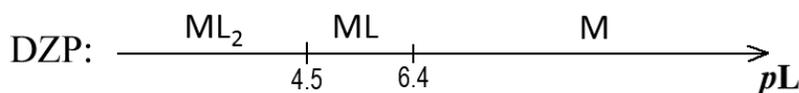
$$K_{ML_2, M}^{2ML} < 1$$

O lo que es lo mismo, si:

$$\log(K_{ML_2, M}^{2ML}) < 0$$

Para sistemas más complejos (ML_n) donde un mismo anfolito puede participar en más de un equilibrio de dismutación, cada anfolito ML_j podrá predominar si, y solo si, todas sus constantes de dismutación son < 1 . Si al menos una de sus constantes de dismutación es > 1 el anfolito no podrá predominar.

La información de predominio de especies mostrada en la figura anterior puede representarse de manera mucho más simplificada en lo que se conoce como diagramas de zona de predominio (DZP) y que corresponden a la parte superior de dicha figura:



Escala de predicción de reacciones

Con la información de los DZP se puede construir lo que se conoce como escala de predicción de reacciones (EPR) que es un recurso muy útil para analizar el comportamiento de sistemas químicos en equilibrio.

Para construir la EPR se utiliza la convención de Charlot:

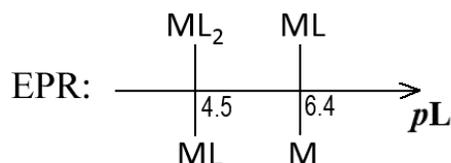
- La escala es lineal en pL
- Cada par corresponde a los equilibrios de disociación sucesivos
- Los pares conjugados donador aceptor se ubican en la escala en los puntos donde $[ML_i] = [ML_j]$, o sea en los valores donde:

$$pL = \frac{1}{j-i} \log(K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L}) = -\frac{1}{j-i} \log(K_{ML_i, (j-i)L}^{ML_j})$$

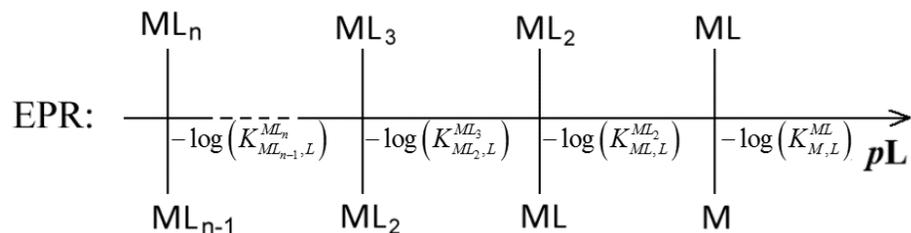
(para los ácidos, en escala de pH , los valores de pL se corresponden a sus $pKas$)

- Para cada par conjugado donador aceptor se ubica el donador arriba y el aceptor abajo.

Ejemplo: Para el sistema hipotético ML_2 analizado anteriormente la EPR se escribiría como:



Y en general para un sistema ML_n :



Esta escala permite identificar cuando hay especies que no predominan. En estos casos la escala se simplifica de modo que solamente incluya a las especies que predominan.

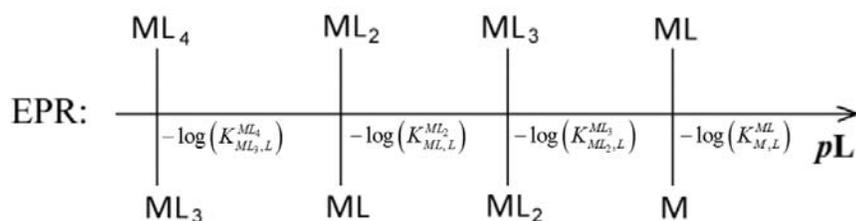
Identificando si los anfolitos pueden predominar o no

Para identificar qué especies predominan analizamos los valores de las constantes de dismutación de los anfolitos (que son las especies que pueden no predominar).

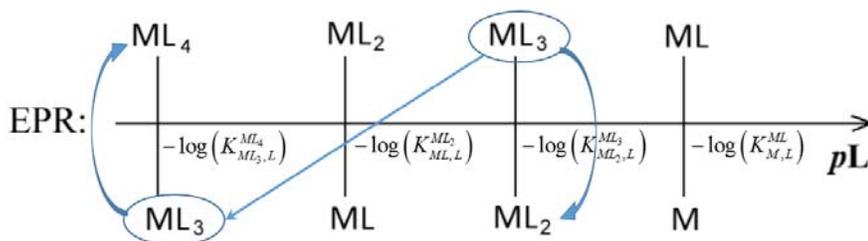
Ejemplo: Para un sistema hipotético



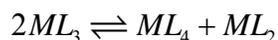
Con:



Los anfolitos son: ML_3 , ML_2 y ML . Analicemos primeramente a ML_3 . Para ello identificamos la ubicación del anfolito en la EPR (lo encerramos en un círculo tantas veces como aparezca) y conectamos con una flecha en la dirección donador \rightarrow aceptor. En la figura queda entonces encerrado en círculos el anfolito (reactivo en la reacción de dismutación) y sus pares serán los productos (final de las flechas curvas que empiezan en el anfolito).



De modo que la reacción de dismutación en que estamos interesados en este caso es:



Al cual le corresponde la siguiente constante de dismutación:

$$K_{ML_4,ML_2}^{2ML_3} = \frac{[ML_4][ML_2]}{[ML_3]^2}$$

Y los equilibrios de cada par donador/aceptor (escritos como de disociación sucesiva) son:



Con constantes de equilibrio:

$$K_{ML_3,L}^{ML_4} = \frac{[ML_3][L]}{[ML_4]} \quad \text{y} \quad K_{ML_2,L}^{ML_3} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]}$$

De modo que

$$K_{ML_4,ML_2}^{2ML_3} = \frac{K_{ML_2,L}^{ML_3}}{K_{ML_3,L}^{ML_4}}$$

Comprobamos que es cierto sustituyendo las expresiones

$$K_{ML_4,ML_2}^{2ML_3} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]} \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]} = \frac{[ML_4][ML_2]}{[ML_3]^2} = \frac{K_{ML_4,L}^{ML_4}}{K_{ML_2,L}^{ML_3}}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por -1 para obtener los valores sobre el eje pL

$$-\log(K_{ML_4,ML_2}^{2ML_3}) = -\log(K_{ML_2,L}^{ML_3}) - (-\log(K_{ML_3,L}^{ML_4}))$$

Para facilitar análisis, y usando las propiedades de los logaritmos reescribimos como:

$$\log(K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2}) = \log(K_{ML_3,L}^{ML_2}) - \log(K_{ML_4,L}^{ML_3})$$

Con lo que podemos racionalizar que si

$$\log(K_{ML_3,L}^{ML_2}) < \log(K_{ML_4,L}^{ML_3}) \quad \text{o} \quad -\log(K_{ML_3,L}^{ML_2}) > -\log(K_{ML_4,L}^{ML_3})$$

o sea si el par ML_3/ML_2 se encuentra a la derecha del par ML_4/ML_3 en la escala de predicción de reacciones (como sucede en este caso), entonces

$$\log(K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2}) < 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML_3}^{ML_4,ML_2} < 1$$

Lo que quiere decir que ML_3 puede predominar.

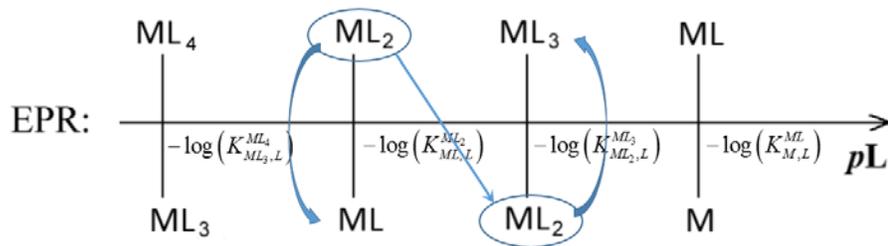
Este análisis puede parecer complejo a primera vista, pero existen estrategias para leer directamente la EPR sin hacer todo el tratamiento matemático.

Para ello podemos utilizar uno de los siguientes análisis (siempre después de encerrar en círculos al anfolito y trazar la flecha que conecta en dirección donador \rightarrow aceptor):

- 1) Si el par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfolito actuando como aceptor, el anfolito puede predominar.

- 2) Si la flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en dirección contraria al eje pL , entonces el $\log(K_{\text{dism}})$ es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la $K_{\text{dism}} < 1$ y el anfolito puede predominar.

Analizamos ahora el anfolito ML_2 utilizando estas estrategias. Primeramente localizamos al anfolito en la EPR, lo encerramos en un círculo y trazamos la flecha que los conecta en dirección donador \rightarrow aceptor (recordemos que en la EPR ubicamos en la parte superior al eje a los donadores y en la inferior a los aceptores).



Entonces, según nuestra figura, ML_2 no puede predominar ya que:

$$\log(K_{2ML_2}^{ML_3,ML}) > 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML_2}^{ML_3,ML} > 1$$

Y ya sabemos que basta con que una de las constantes de dismutación de un anfolito sea > 1 para que el anfolito no predomine.

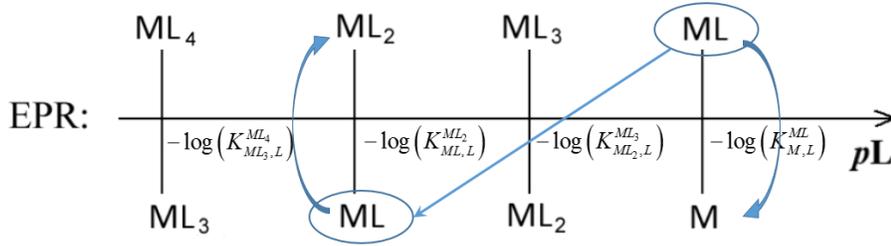
Utilizando cualquiera de las dos estrategias prácticas descritas anteriormente llegamos a la misma conclusión (el anfolito ML_2 no puede predominar) ya que:

- 1) El par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la izquierda del par que contiene al anfolito actuando como aceptor.

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la misma dirección que el eje pL , lo que indica que el $\log(K_{\text{dism}})$ es positivo (igual que la dirección de la flecha), o sea la $K_{\text{dism}} > 1$.

Analizamos ahora el único anfolito que falta (ML). Luego de localizar al anfolito en la EPR, encerrarlo en un círculo y trazar la flecha que los conecta en dirección donador \rightarrow aceptor, obtenemos la siguiente escala:



Que nos indica que el anfólito ML puede predominar ya que:

$$\log(K_{2ML}^{ML_2, M}) < 0 \quad \text{y} \quad \therefore K_{2ML}^{ML_2, M} < 1$$

Utilizando cualquiera de estrategias prácticas descritas anteriormente llegamos a la misma conclusión (el anfólito ML puede predominar) ya que:

- 1) El par que contiene al anfólito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfólito actuando como aceptor.

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la dirección contraria al eje pL , lo que indica que el $\log(K_{\text{dism}})$ es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la $K_{\text{dism}} < 1$.

Nota:

Es importante tener en cuenta que en estos análisis se incluyó solamente un equilibrio de dismutación para cada anfólito. En este caso, los de estequimetría 2:1:1, o sea los de tipo:



Por lo tanto estamos concluyendo si cada anfólito puede predominar o no, basándonos solamente en las constantes de dismutación:

$$K_{ML_{j+1}, ML_{j-1}}^{2ML_j} = \frac{[ML_{j+1}][M_{j-1}]}{[ML_j]^2}$$

En los casos en que con este análisis concluimos que un anfólito ML_j no puede predominar, el resultado es seguro porque basta con que una de sus constantes de dismutación sea > 1 para que no predomine. Sin embargo cuando concluimos que un anfólito puede predominar estamos asumiendo que la dismutación más probable es justamente la de tipo

$2ML_j \rightleftharpoons ML_{j+1} + M_{j-1}$. Esto se cumple siempre, de modo que si analizar los equilibrios de dismutación que surgen de la EPR (cualquiera que esta sea) es suficiente para concluir acerca del predominio de cada especie.

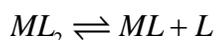
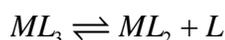
Simplificación de la escala de predicción de reacciones

Cuando luego de terminar el análisis anterior encontramos al menos un anfolito que no puede predominar, es necesario hacer una simplificación de la EPR que nos permitirá construir el diagrama de zonas de predominio correctamente. Como su nombre lo indica en el DZP solo deben aparecer aquellas especies que puedan predominar en algún rango de la escala pL . Esto quiere decir que aquellos anfolitos que no predominan tienen que ser eliminados del DZP.

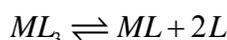
Para ello no basta con quitarlos directamente de la EPR (están involucrados en pares donador/aceptor) y no podemos dejar un extremo del par vacío. De modo que la estrategia a seguir consiste en sustituir los dos pares iniciales por un nuevo par que contiene a las contrapartes que no podemos eliminar. En el caso anterior habría que eliminar los pares ML_3/ML_2 y ML_2/ML y sustituirlos por el par ML_3/ML . De este modo el anfolito ML_2 (que no puede predominar ya no aparecería).

Pero dónde ubicamos el nuevo par?

Lo hacemos utilizando los datos que ya conocemos de los pares que vamos a eliminar:



Para el nuevo par ML_3/ML el equilibrio de disociación será igual a la suma de los dos anteriores:



Y podemos obtener el log de su constante de equilibrio utilizando la ley de Hess como:

$$\log(K_{ML,2L}^{ML_3}) = \log(K_{ML_2,L}^{ML_3}) + \log(K_{ML,L}^{ML_2})$$

Entonces al par ML_3/ML lo ubicamos en la escala de pL en la posición correspondiente a:

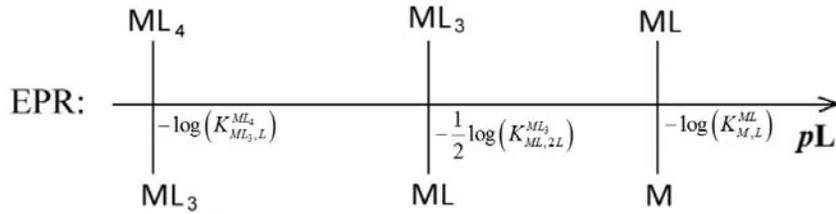
$$-\frac{1}{2} \log(K_{ML,2L}^{ML_3})$$

Dividimos por 2 porque la escala debe ser lineal en pL y en el equilibrio correspondiente al par ML_3/ML se intercambian dos partículas, por lo que tenemos que dividir por el número de partículas intercambiadas para garantizar la linealidad de la escala en la EPR.

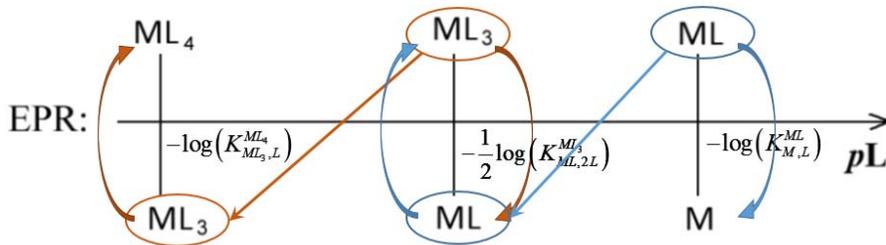
Este nuevo par debe encontrarse en algún punto intermedio entre los pares eliminados, o debe cumplirse que

$$\log(K_{ML,2L}^{ML_3}) < \frac{1}{2} \log(K_{ML,2L}^{ML_3}) < \log(K_{ML,L}^{ML_2})$$

De este modo la nueva escala de predicción de reacciones quedará como:



Una vez obtenida la nueva EPR, se repite el protocolo para identificar si alguno de los anfolitos aun presentes en esta escala no puede predominar. Ahora quedan solamente los anfolitos ML_3 y ML :



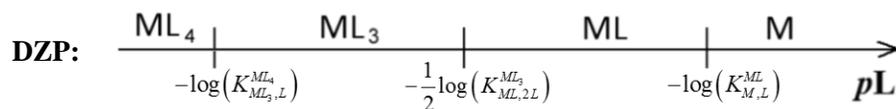
Y ambos pueden predominar ya que:

- 1) El par que contiene al anfolito actuando como donador se encuentra a la derecha del par que contiene al anfolito actuando como aceptor, tanto para ML_3 como para ML .

O bien porque:

- 2) La flecha que indica la dirección de la transferencia de partícula va en la dirección contraria al eje pL , lo que indica que el $\log(K_{\text{dism}})$ es negativo (igual que la dirección de la flecha), o sea la $K_{\text{dism}} < 1$, tanto para ML_3 como para ML .

Entonces, cuando todas las especies presentes en la EPR pueden predominar, utilizamos la información en esta escala para construir los diagramas de zonas de dominio. Para el ejemplo anterior el DZP quedaría como:



De este modo, utilizando la EPR podemos construir DZPs sin necesidad de tener primero los diagramas de distribución.

Ejercicios:

Construya los DZP de:

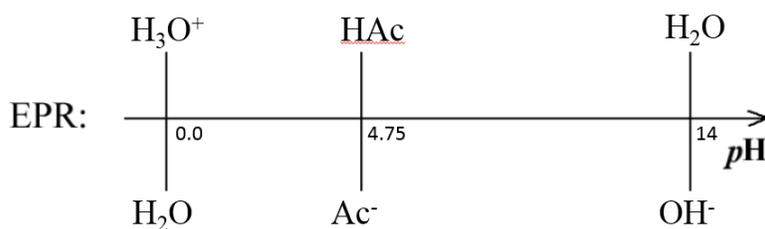
1. Ácido fosfórico ($pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$)
2. Fe(II)-OH⁻ ($\log\beta_1=3.8$, $\log\beta_2=7.2$, $\log\beta_3=8.6$, $\log\beta_4=9.65$)
3. Fe(III)-OH⁻ ($\log\beta_1=11.81$, $\log\beta_2=22.33$, $\log\beta_3=29.44$, $\log\beta_4=34.4$)
4. Fe(II)-NH₃ ($\log\beta_1=1.5$, $\log\beta_2=2.5$, $\log\beta_3=3.0$, $\log\beta_4=3.2$)
5. Ni(II)-NH₃ ($\log\beta_1=2.73$, $\log\beta_2=4.9$, $\log\beta_3=6.9$, $\log\beta_4=7.8$, $\log\beta_5=8.9$, $\log\beta_6=9.0$)

Cálculo de pH y condiciones de equilibrio

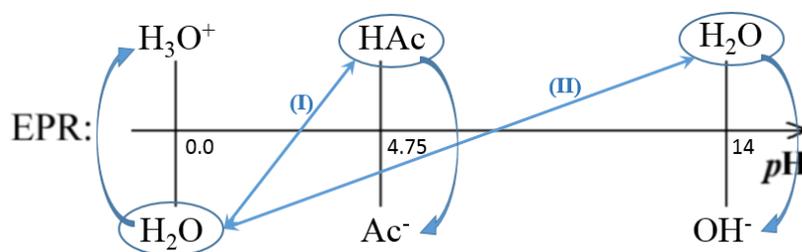
Condiciones iniciales: una sola especie

Otra aplicación de la EPR es para el cálculo de condiciones de equilibrio bajo la aproximación de un solo equilibrio representativo. Esta se base en escoger dentro de los equilibrios posibles para el sistema de interés, aquel que mejor lo representa (el dominante, o más importante, si se quiere). Pero, ¿cómo hacer esta selección? Para eso es que utilizamos la EPR.

Digamos por ejemplo que tenemos una solución de ácido acético en agua, con $[HAc] = 0.01$ M. Y sabemos que el pK_a del HAc es 4.75. En este caso la partícula es el protón por lo que la EPR tendrá escala de pH:



En la EPR encerramos en un círculo las especies presentes, y analizamos todos los equilibrios posibles entre ellas, dibujando flechas en dirección donador aceptor:



El conjunto completo de equilibrios posibles será:

- (I) $HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$
- (II) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- (III) $H_2O + Ac^- \rightleftharpoons HAc + OH^-$
- (IV) $H_3O^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc + H_2O$
- (V) $HAc + OH^- \rightleftharpoons Ac^- + H_2O$

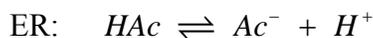
Sin embargo para escoger el equilibrio representativo solo consideramos los dos primeros porque son aquellos correspondientes a las especies presentes al inicio (las encerradas en círculos):

- (I) $HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$
- (II) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Que pueden escribirse simplificada, con el agua implícita, como:

- (I) $HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+ \quad K_a = 10^{-4.75} \text{ M}$
- (II) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14} \text{ M}$

Entonces de estos equilibrios, se escogerá como equilibrio representativo (ER) del sistema aquel que tenga la mayor constante de equilibrio. En este caso el (I). Y hacemos el análisis en las condiciones de equilibrio según:



Inicio: 0.01

Equilibrio 0.01(1- α) 0.01 α 0.01 α

De modo que:

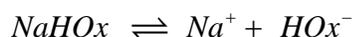
$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{0.01(1-\alpha)}$$

Y resolviendo la ecuación cuadrática correspondiente, obtenemos $\alpha = 10^{-1.38}$.

Por lo tanto en el equilibrio $[H^+] = [Ac^-] = 10^{-3.38} \text{ M}$, $[HAc] = 10^{-1.62} \text{ M}$ y $pH = 3.38$.

Esta estrategia puede aplicarse también cuando la concentración inicial que conocemos no es del donador (ácido acético en el ejemplo anterior) sino de un anfolito o del aceptor y tanto para sistemas monodonadores como polidonadores. Veamos entonces otro ejemplo. Supongamos que tenemos un sistema oxalato ácido de sodio de concentración 0.01 M (los pK_a s del ácido oxálico son 1.25 y 4.3).

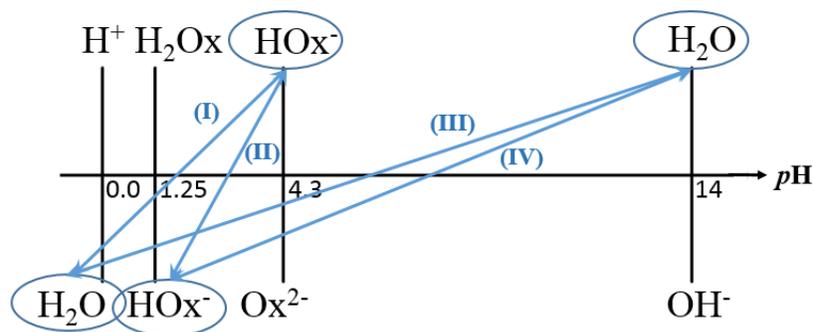
Primeramente consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno). En este caso el oxalato ácido de sodio lo es, por lo tanto:



Inicio: 0.01

Equilibrio ≈ 0 ≈ 0.01 ≈ 0.01

Por lo tanto la EPR en este caso quedaría como:

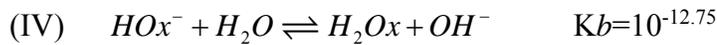


El conjunto completo de equilibrios posibles para este sistema será:

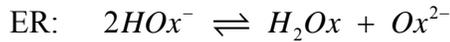
- (I) $HOx^- \rightleftharpoons Ox^{2-} + H^+$
- (II) $2HOx^- \rightleftharpoons H_2Ox + Ox^{2-}$
- (III) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- (IV) $HOx^- + H_2O \rightleftharpoons H_2Ox + OH^-$
- (V) $H_2Ox \rightleftharpoons HOx^- + H^+$
- (VI) $H_2O + Ox^{2-} \rightleftharpoons HOx^- + OH^-$

De este conjunto de equilibrios los 4 primeros son los candidatos posibles para elegir el equilibrio representativo, ya que son los que involucran a las especies presentes en el sistema de interés:

- (I) $HOx \rightleftharpoons Ox^{2-} + H^+$ $K_a=10^{-4.3}$ M
- (II) $2HOx^- \rightleftharpoons H_2Ox + Ox^{2-}$ $K_{dism}=10^{-3.05}$
- (III) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_w=10^{-14}$ M



El equilibrio representativo será entonces el equilibrio (II), o sea el equilibrio de dismutación de HOx^- ya que es el que presenta la mayor constante. Entonces hacemos los cálculos utilizando este equilibrio:



Inicio: 0.01

Equilibrio 0.01(1-2 α) 0.01 α 0.01 α

De modo que:

$$K_{dism} = \frac{[H_2Ox][Ox^{2-}]}{[HOx^-]^2} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{(0.01)^2(1-2\alpha)^2}$$

$$K_{dism} = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$$

$$\sqrt{10^{3.05}} = \frac{\alpha}{(1-2\alpha)}$$

De donde $\alpha=10^{-1.550}$, y por lo tanto:

$$[H_2Ox]=[Ox^{2-}]=0.01\alpha=10^{-3.550} \text{ M}$$

$$[HOx^-]=0.01(1-2\alpha)=10^{-2.025} \text{ M.}$$

Pero como H^+ no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener $[H^+]$ directamente de este análisis y por lo tanto tampoco el pH.

Para ello vamos a necesitar un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



$$Ka_1 = \frac{[HOx^-][H^+]}{[H_2Ox]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{Ka_1 [H_2Ox]}{[HOx^-]}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-1.25} 10^{-3.550}}{10^{-2.025}} = 10^{-2.775} \quad \Rightarrow \quad pH=2.775$$

Del mismo modo podría utilizarse el equilibrio correspondiente a la segunda constante de acidez y el resultado tiene que ser el mismo:



$$K_{a_2} = \frac{[Ox^{2-}][H^+]}{[HOx^-]} \quad \Rightarrow \quad [H^+] = \frac{K_{a_2}[HOx^-]}{[Ox^{2-}]}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-4.3} 10^{-2.025}}{10^{-3.550}} = 10^{-2.775} \quad \Rightarrow \quad pH=2.775$$

Para obtener el único dato que nos falta, la concentración de Na^+ , nos auxiliamos del balance de cargas:

$$[HOx^-] + 2[Ox^{2-}] = [H^+] + [Na^+]$$

$$[Na^+] = [HOx^-] + 2[Ox^{2-}] - [H^+]$$

$$[Na^+] = 10^{-2.025} + 2(10^{-3.550}) - 10^{-2.775}$$

$$[Na^+] = 10^{-2.08} \text{ M}$$

Ejercicios:

Utilizando la aproximación del equilibrio representativo, calcule el pH y las condiciones de equilibrio para las siguientes condiciones iniciales:

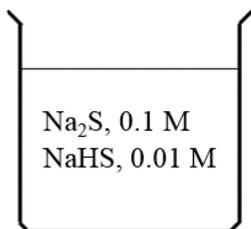
1. $[H_3PO_4]=0.01 \text{ M}$
2. $[NaH_2PO_4]=0.01 \text{ M}$
3. $[Na_2HPO_4]=0.01 \text{ M}$
4. $[H_2PO_4^{3-}]=0.01 \text{ M}$

Datos:

Ácido fosfórico ($pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$)

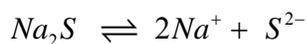
Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de interacción)

La aproximación de un equilibrio representativo puede aplicarse también a sistemas más complejos donde coexista más de una especie. Tomemos como ejemplo el sistema:



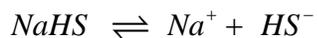
Datos: H₂S ($pK_{a1}=7.1$, $pK_{a2}=12.9$)

Primero consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno). En este caso tanto el sulfuro como el hidrogeno-sulfuro de sodio lo son, por lo tanto:



Inicio: 0.1

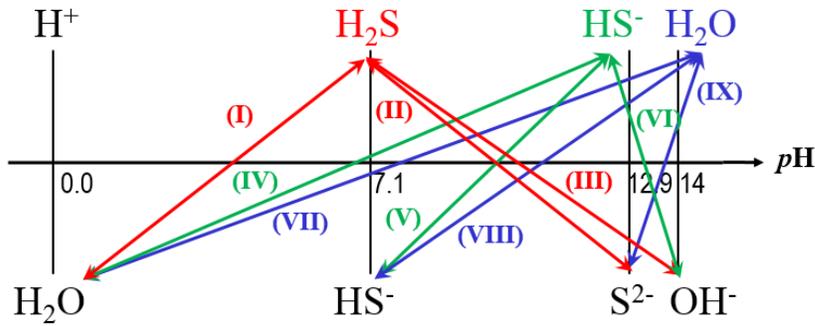
Equilibrio ≈ 0 ≈ 0.2 ≈ 0.1



Inicio: 0.01

Equilibrio ≈ 0 ≈ 0.01 ≈ 0.01

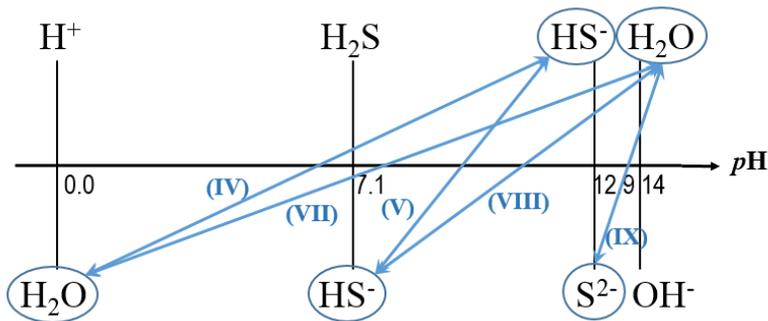
Solamente por esta vez, pensemos por un momento en todos los equilibrios posibles para un sistema como este. Para ello identifiquemos a las diferentes especies que pueden actuar como donadores, por ejemplo, y analicemos todos los equilibrios en los que pueden estar involucrados. Podríamos utilizar igualmente a los aceptores y llegaríamos al mismo conjunto de equilibrios pero escritos en la dirección contraria. Usando los donadores tenemos:



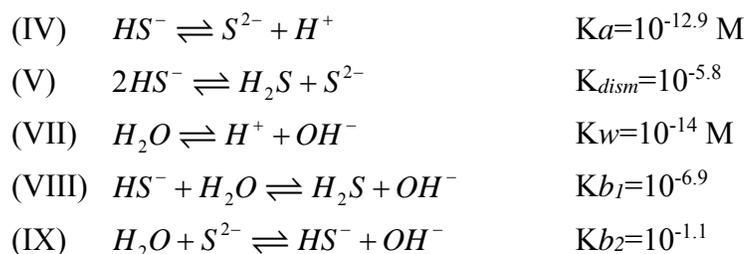
De modo que los equilibrios serían

- (I) $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$
- (II) $H_2S + S^{2-} \rightleftharpoons 2HS^-$
- (III) $H_2S + OH^- \rightleftharpoons HS^- + H_2O$
- (IV) $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$
- (V) $2HS^- \rightleftharpoons H_2S + S^{2-}$
- (VI) $HS^- + OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O$
- (VII) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- (VIII) $H_2O + HS^- \rightleftharpoons H_2S + OH^-$
- (IX) $H_2O + HS^- \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

Sin embargo hay varios equilibrios repetidos, solo que escritos en sentido inverso. El equilibrio V es = - el equilibrio II, el equilibrio VII es = - el equilibrio III, y el equilibrio IX es = - el equilibrio VI. De modo que habría que excluir un equilibrio para cada par de equilibrios repetidos. Además no todos los equilibrios involucran a las especies existentes en nuestro sistema y necesitamos identificar uno de ellos como equilibrio representativo. Utilizando la EPR para representarlos, tendríamos:



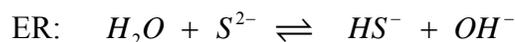
Podemos reconocer entonces que existe un subconjunto de 5 equilibrios que son los candidatos posibles para elegir el equilibrio representativo:



Como las constantes de todos estos equilibrios son <1 , esto hace que el sistema pueda clasificarse como mezcla de interacción. O sea podemos considerar que no hay reacciones entre las especies que forman la mezcla. Basta con que una de las constantes de equilibrio sea >1 para que la mezcla no sea de interacción, sino de reacción.

Una vez identificada la mezcla como de interacción, continuamos con un tratamiento similar al caso de una sola especie.

El equilibrio representativo será entonces el equilibrio (IX), o sea el equilibrio de ya que es el que presenta la mayor constante. Entonces hacemos los cálculos utilizando este equilibrio:



Inicio:	0.1	0.01	
Equilibrio	$0.1(1-\alpha)$	$0.01+0.1\alpha$	0.1α

De modo que:

$$K_{b2} = 10^{-1.1} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]^2} = \frac{(0.01+0.1\alpha)(0.1\alpha)}{0.1(1-\alpha)}$$

Con lo que se llega a la ecuación cuadrática:

$$0.1\alpha^2 + (0.01+10^{-1.1})\alpha - 10^{-1.1} = 0$$

De donde $\alpha = 10^{-0.26}$, y por lo tanto:

$$[S^{2-}] = 0.1(1-\alpha) = 10^{-1.35} \text{ M}$$

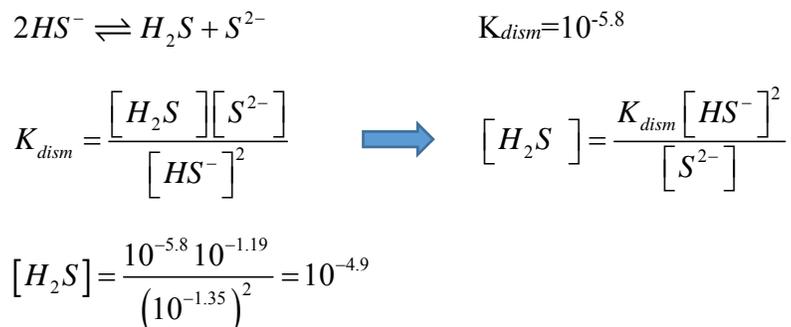
$$[HS^-] = 0.01+0.1\alpha = 10^{-1.19} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 0.1\alpha = 10^{-1.26} \text{ M} \quad \text{y}$$

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-1.26} = 10^{-12.74} \text{ M}$$

Por lo tanto $pH = 12.74$

Como H_2S no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener $[H_2S]$ directamente de este análisis. Para esto necesitamos un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



Por último para obtener la concentración de Na^+ , nos auxiliamos del balance de cargas:

$$[H^+] + [Na^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-]$$

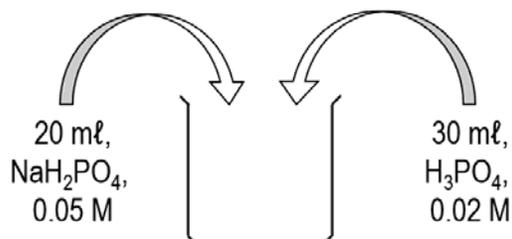
$$[Na^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

$$[Na^+] = 10^{-1.19} + 2(10^{-1.35}) + 10^{-1.26} - 10^{-12.74}$$

$$[Na^+] = 10^{-0.68} \text{ M}$$

Veamos ahora otro ejemplo para el cual lo que sabemos de las condiciones iniciales es la información que tenemos cuando preparamos mezclas en un laboratorio.

Queremos conocer las condiciones de equilibrio de un sistema que se formó mezclando 20 ml de NaH_2PO_4 de concentración 0.05 M con 30 ml de H_3PO_4 de concentración 0.02 M:



Datos: Ácido fosfórico ($pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$)

En este caso lo primero que tenemos que determinar son las concentraciones formales de las diferentes especies una vez mezcladas. Para ello nos auxiliaremos de que sabemos que las cantidades de sustancia no pueden variar. Etiquetemos con 1 las condiciones antes de hacer la mezcla y con 2 las condiciones después de mezclar. Entonces se cumple que:

$$n_1 = n_2$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

De donde podemos conocer las concentraciones de las especies en la mezcla, si conocemos el volumen final como:

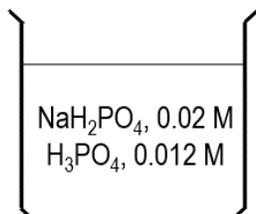
$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

Y considerando que los volúmenes son aditivos (lo que sabemos que es una aproximación), el volumen de la mezcla será la suma de los volúmenes de las soluciones que mezclamos, o sea $V_2 = 50 \text{ mL}$. Por lo tanto en la mezcla:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{C_1(\text{NaH}_2\text{PO}_4)V_1(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V_2} = \frac{20\text{mL} \cdot 0.05\text{M}}{50\text{mL}} = 0.02\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{C_1(\text{H}_3\text{PO}_4)V_1(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V_2} = \frac{30\text{mL} \cdot 0.02\text{M}}{50\text{mL}} = 0.012\text{M}$$

O sea:



Una vez en este punto, realizamos un procedimiento similar al del ejemplo anterior.

Condiciones iniciales: más de una especie (mezclas de reacción)

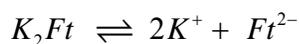
No todas las mezclas son mezclas de interacción, también puede pasar que algunas de las especies de una mezcla puedan reaccionar entre sí. Como vimos antes esto podemos saberlo auxiliándonos de la escala de predicción de reacciones.

Tomemos como ejemplo la siguiente mezcla de ácido ftálico y ftalato de potasio, a los que representaremos con los acrónimos H_2Ft y K_2Ft :



Datos: H_2Ft ($pK_{a1}=2.8, pK_{a2}=5.1$)

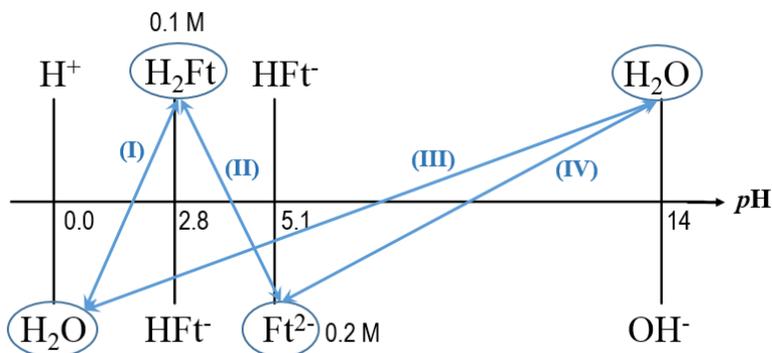
Primeramente consideramos la disociación completa de electrolitos fuertes (si hay alguno). En este caso tanto el K_2Ft lo es, por lo tanto:



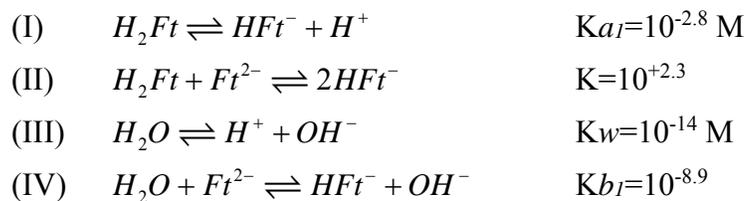
Inicio: 0.2

Equilibrio ≈ 0 ≈ 0.4 ≈ 0.2

De modo que la EPR, incluyendo solamente a los equilibrios que involucran a las especies presentes en nuestro sistema, quedaría como:

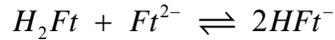


Y el conjunto de equilibrios relevantes para elegir el equilibrio representativo, será:



Como la constante del segundo equilibrio es >1 , esto hace que el sistema se clasifique como mezcla de reacción. Por lo tanto en este caso el tratamiento matemático difiere del que vimos para mezclas de interacción, al menos en la primera parte. Primeramente

utilizamos una aproximación que consiste en considerar que la reacción ocurre completamente. Entonces avanzamos la reacción a un 100% según:

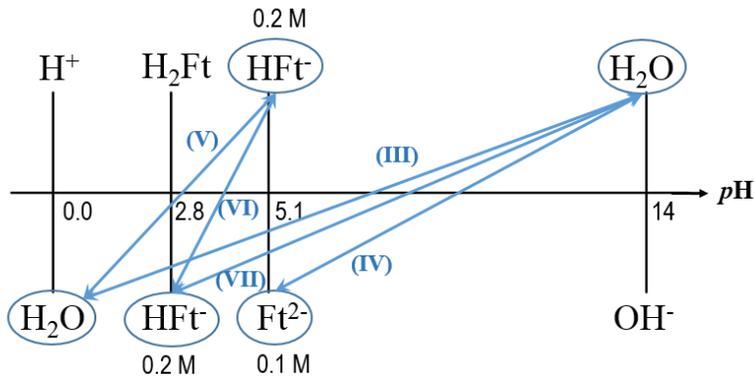


Inicio:	0.1	0.2	
DR1	≈0	0.1	0.2

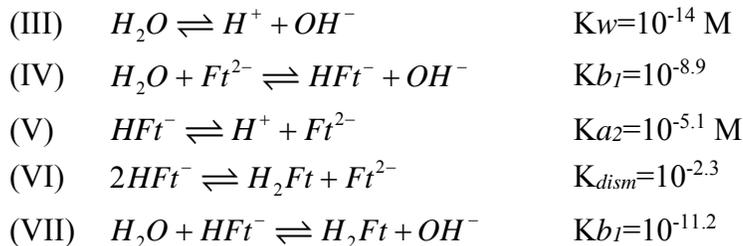
Donde DR1 quiere decir: después de avanzar al 100% la primera reacción que ocurre en el sistema.

Es importante notar que la relación estequiométrica de los reactivos es 1:1 pero sus concentraciones (y por tanto sus cantidades asumiendo volumen constante) no lo son. Por lo tanto hay que identificar la sustancia limitante antes de decidir cuánto de cada especie tendremos al finalizar la reacción. En este caso la sustancia limitante es el H_2Ft , por lo que será el único reactivo cuya concentración será aproximadamente 0 al terminar la reacción.

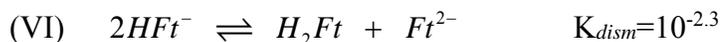
Luego de avanzar la reacción representada en el equilibrio (II) construimos una nueva EPR con las nuevas condiciones:



Y el nuevo conjunto de equilibrios relevantes para elegir el equilibrio representativo, será:



En este punto las constantes de todos los equilibrios son <1 , por lo que el sistema se clasifica como mezcla de interacción. Una vez que llegamos a una mezcla de interacción realizamos el procedimiento ya explicado anteriormente que comienza por identificar el equilibrio representativo que en este caso es:



DR1	0.2		0.1
Equilibrio	0.2(1-2α)	0.2α	0.1+0.2α

De modo que:

$$K_{dism} = 10^{-2.3} = \frac{[H_2Ft][Ft^{2-}]}{[HFt^-]^2} = \frac{(0.2\alpha)(0.1+0.2\alpha)}{[0.2(1-2\alpha)]^2}$$

Con lo que se llega a la ecuación cuadrática:

$$10^{-0.71}\alpha^2 + 10^{-0.98}\alpha - 10^{-3.0} = 0$$

De donde $\alpha=10^{-2.03}$, y por lo tanto:

$$[H_2Ft] = 0.2\alpha = 10^{-2.73} \text{ M}$$

$$[HFt^-] = 0.2(1-2\alpha) = 10^{-0.7} \text{ M}$$

$$[Ft^{2-}] = 0.1+0.2\alpha = 10^{-0.99} \text{ M}$$

Pero como H^+ no aparece en el equilibrio representativo, no podemos obtener $[H^+]$ directamente de este análisis y por lo tanto tampoco el pH. Para ello vamos a necesitar un equilibrio auxiliar donde esta especie sí aparezca explícitamente. Por ejemplo el equilibrio correspondiente a la primera constante de acidez:



$$K_{a1} = \frac{[HFt^-][H^+]}{[H_2Ft]} \quad \longrightarrow \quad [H^+] = \frac{K_{a1}[H_2Ft]}{[HFt^-]}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-2.8} 10^{-2.73}}{(10^{-0.7})} = 10^{-4.83} \quad \text{y por lo tanto}$$

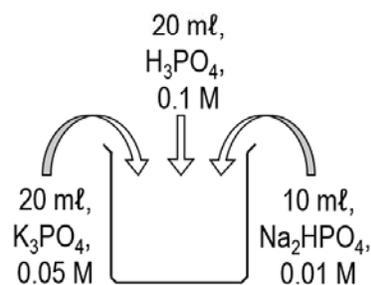
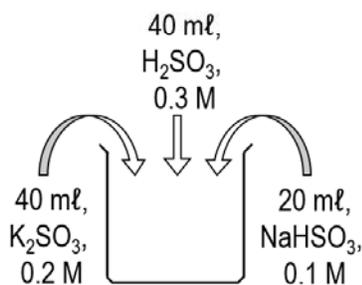
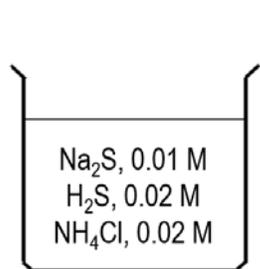
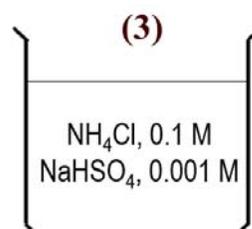
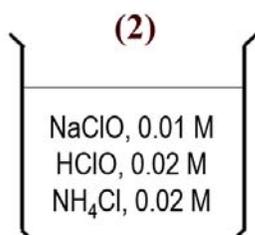
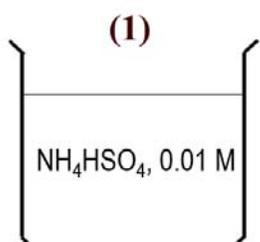
$$pH=4.83$$

Ahora solo falta la concentración de iones hidroxilo. Para obtenerla usamos el equilibrio de autoprotólisis del agua:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.83}} = 10^{-9.17} \text{ M}$$

Ejercicios:

Utilizando la aproximación del equilibrio representativo, calcule el pH y las condiciones de equilibrio para los siguientes sistemas:



(4)

(5)

(6)

Datos:

HSO_4^- ($pK_a=2.1$), NH_4^+ ($pK_a=9.2$), $HClO$ ($pK_a=7.1$), H_2S ($pK_{a1}=7.1$, $pK_{a2}=12.9$),

H_3PO_4 ($pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$), H_2SO_3 ($pK_{a1}=1.9$, $pK_{a2}=7.2$),

H_2Ox ($pK_{a1}=1.25$, $pK_{a2}=4.3$),