

## ***Solubilidad y doble amortiguamiento***

### **Conceptos generales**

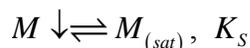
Solubilidad: para cualquier especie química la solubilidad es la cantidad máxima de una sustancia que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente, bajo ciertas condiciones. También se puede identificar con la concentración de la solución saturada de esa especie en un solvente dado y en condiciones específicas de presión y temperatura. Si se cambian estas condiciones (P, T o solvente) la solubilidad de la especie cambia, ya que se alteran las condiciones de saturación.

Fase: se considera una fase a cada porción homogénea del sistema (es uniforme tanto en su estado físico como en su composición química). Esto quiere decir que para cada fase las propiedades macroscópicas intensivas son constantes. Cada compuesto que precipita constituye una fase diferente.

Componente: cada especie química independiente presente en el sistema.

Solución: todos los componentes y el disolvente forman una sola fase.

Fases condensadas: sólidos o líquidos en equilibrio con la solución saturada. Su solubilidad intrínseca o molecular se corresponde al equilibrio:



Y la constante de solubilidad puede expresarse como ley de acción de masas según:

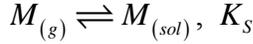
$$K_s = \frac{[M]_{sat}}{a_{M\downarrow}}$$

Pero como la actividad de  $M\downarrow$  es igual a 1 (si está presente en el sistema), la expresión anterior queda como:

$$K_s = [M]_{sat}$$

O sea que  $K_s$  es igual a la concentración de la solución saturada, o sea a la solubilidad.

Fases gaseosas: gas o vapor en equilibrio con la solución saturada. En este caso



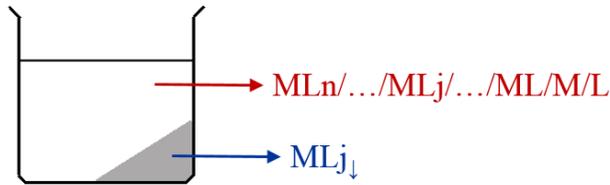
Y usando la Ley de Henry:

$$K_S = \frac{[M]_{sat}}{P_{M(g)}}$$

Donde  $P_{M(g)}$  representa la presión parcial del gas.

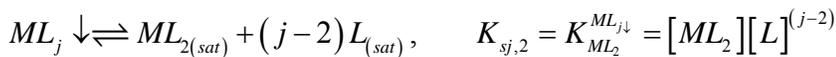
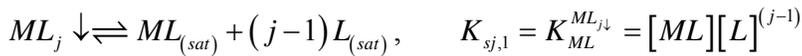
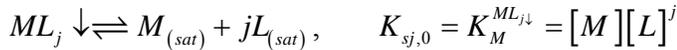
### Equilibrios químicos con fases condensadas

Para un sistema que presenta una fase condensada en equilibrio con la solución saturada:



Dicha fase puede estar involucrada en diferentes equilibrios químicos con otras de las especies presentes en el sistema. Por ejemplo:

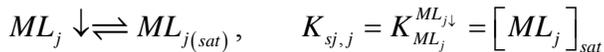
-equilibrios tipo producto iónico (escritos en el sentido de la disociación)



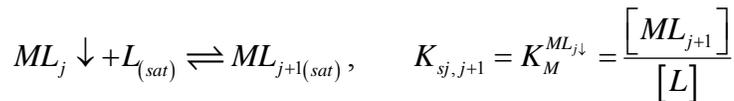
⋮

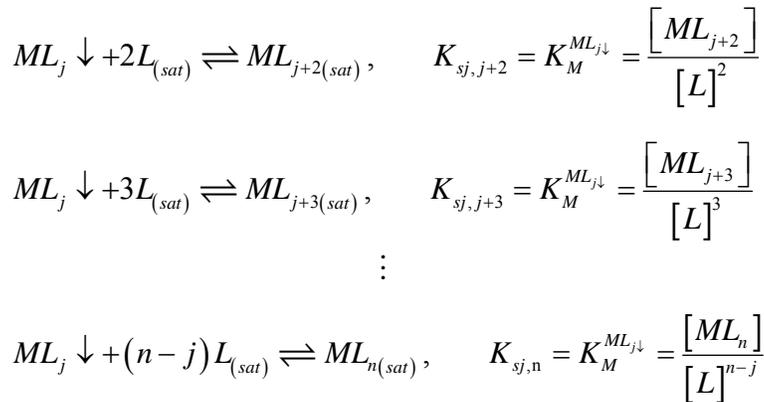


-equilibrio de solubilidad intrínseca:



-equilibrios tipo “cociente iónico” (escritos en el sentido de la formación):





Cuando se estudian sistemas donde hay equilibrios químicos y fases condensadas hay que considerar tres aspectos:

- 1) La regla de las fases.
- 2) La condición de electro-neutralidad de cada fase.
- 3) La relación de la solubilidad de cada una de las fases con respecto a las concentraciones de los diferentes componentes del sistema.

### **Regla de las fases**

Esta regla establece el número de grados de libertad (L) para un sistema cerrado, en equilibrio, en términos del número de fases separadas (F) y el número de componentes químicos (C) según:

$$L = C - F + 2$$

Es importante recordar que el número de grados de libertad representa el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar completamente el estado de un sistema (P; T y composición).

Cuando se imponen restricciones (R) al sistema estas disminuyen el número de grados de libertad según:

$$L = C - F + 2 - R$$

donde R representa el número de restricciones.

Por ejemplo cada amortiguamiento representa una restricción. Si hay especies cargadas la condición de electro-neutralidad es otra restricción.

Además por cada sustancia saturada en la solución el número de grados de libertad disminuye en uno ya que F aumenta en 1.

Para un sistema cerrado en equilibrio con L=0 (o sea sin grados de libertad), éste no admite cambio en ninguna de sus variables sin salirse del estado de equilibrio.

Para cerrado en equilibrio con  $L=1$  (o sea con un grado de libertad), puede cambiarse una variable y solo una. Con cada variación se va obteniendo un nuevo estado de equilibrio.

### **Sistemas multifásicos y la metodología de especies y equilibrios generalizados**

Para el estudio de equilibrios químicos en sistemas multifásicos utilizando la metodología de Charlot, además de lo que ya sabemos para sistemas en solución, es necesario:

- ⇒ Definir especies generalizadas para las fases condensadas.
- ⇒ Establecer las analogías necesarias entre equilibrios químicos de solubilidad y equilibrios generalizados de solubilidad.
- ⇒ Construir representaciones gráficas análogas a las escalas de predicción de reacciones y los diagramas de zonas de predominio.

Del mismo modo que en condiciones de amortiguamiento de  $L$  podemos definir para la solución:

$$M' \equiv M + ML + \dots + ML_j + \dots + ML_n$$

Puede definirse una especie generalizada de primer orden (con amortiguamiento solo en  $L$ ):

$$M' \downarrow \equiv ML_j \downarrow \text{ (si solamente } ML_j \text{ aparece como fase condensada)}$$

De este modo se definen dos especies generalizadas para  $M$ , una soluble (o sea incluyendo a todas las especies disueltas) y otra insoluble (incluyendo las fases condensadas).

El equilibrio generalizado de solubilidad y su correspondiente constante condicional serán entonces

$$M' \downarrow \rightleftharpoons M'_{(sat)}, \quad K_{M' \downarrow}^{M' \downarrow} = [M' \downarrow]_{sat}$$

La función de  $K_{M' \downarrow}^{M' \downarrow}$  con  $pL$  puede encontrarse entonces tanto por tratamiento aproximado utilizando los equilibrios representativos de solubilidad como por tratamiento formal utilizando los coeficientes de acomplejamiento.

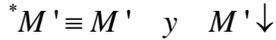
Como  $K_{M' \downarrow}^{M' \downarrow} = [M' \downarrow]_{sat}$ , entonces esta constante es también la solubilidad de  $ML_{j \downarrow}$  en el sistema ( $S_{ML_{j \downarrow}}$ ):

$$S_{ML_{j \downarrow}} = K_{M' \downarrow}^{M' \downarrow} = [M' \downarrow]_{sat}$$

Y podemos definir:

$$-\log(S_{ML_{j \downarrow}}) = pK_{M' \downarrow}^{M' \downarrow} = pM'_{sat}$$

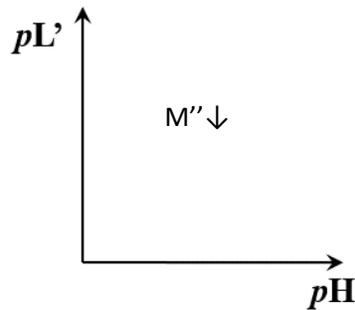
A partir de las especies generalizadas  $M'$  y  $M' \downarrow$  una especie generalizada global ( $*M'$ ) como:



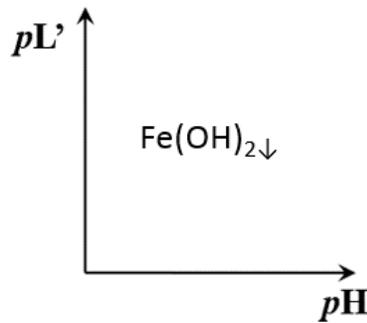
Donde el símbolo (') significa que la escritura tiene implícito al componente amortiguado y (\*) significa que la especie generalizada global tiene implícita, además, la información de todas las fases que coexisten en el sistema y contienen a M.

### Diagramas de fases condensadas (DFC)

Estos diagramas se construyen con los mismos ejes que los DZP:

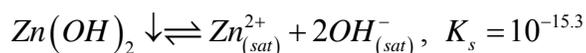
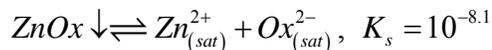


Solamente son necesarios cuando existe más de una fase condensada en el sistema, cuando no es así son triviales. Por ejemplo en el caso del sistema Fe(II) – ortofenantrolina, la única información de fases condensadas reportadas corresponde a  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ , por lo tanto el DFC quedaría como:

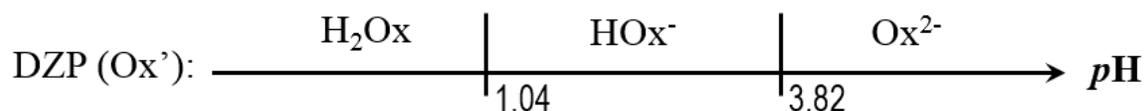


Indicando que para cualquier valor de pH y pL' la única fase condensada que puede predominar es  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ .

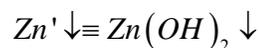
Veamos ahora un ejemplo no trivial, o sea cuando existe más de una fase condensada en el sistema. Para el sistema Zn(II)-oxalatos, en agua, la información de que se dispone para las fases condensadas es:



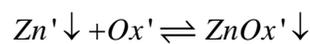
Y además según los valores de pKa del ácido oxálico (pKa1=1.04, pKa2=3.82) el DZP en escala de pH para Ox' es:



De modo que las especies generalizadas en fase condensada a pH amortiguado serán:



Y el equilibrio generalizado de inter-conversión de fases, escrito en el sentido de la formación:



Con la información mostrada anteriormente podemos ahora encontrar los intervalos relevantes de pH, o sea aquellos en los que hay cambios en las especies predominantes:

$$\text{(I)} \quad 0 \leq \text{pH} \leq 1.04$$

$$\text{(II)} \quad 1.04 \leq \text{pH} \leq 3.82$$

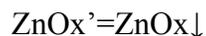
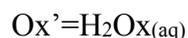
$$\text{(III)} \quad 3.82 \leq \text{pH} \leq 14$$

Y la estrategia a seguir es equivalente a la utilizada para construir los DZP de especies solubles, o sea encontrar los equilibrios químicos representativos para el equilibrio generalizado de inter-conversión de fases en cada uno de los intervalos de pH anteriores.

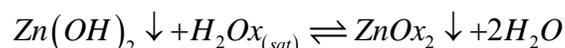
Y para cada uno de ellos las expresiones de pL' que nos dan las fronteras de fronteras de inter-conversión de fases condensadas con las que podemos construir el DFC.

#### (I) $0 \leq \text{pH} \leq 1.04$

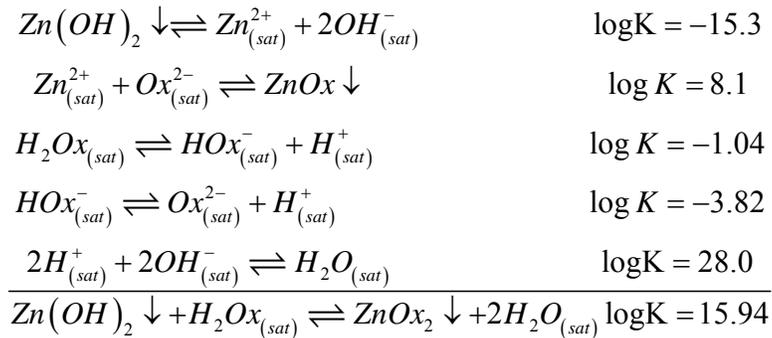
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo del equilibrio generalizado de interconversión de fases será:



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



Como la constante de equilibrio no depende del pH, entonces  $K' = K$ . Entonces, la constante bicondicional del equilibrio generalizado de interconversión de fases es:

$$K'' = \frac{1}{[\text{Ox}']}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por -1 llegamos a:

$$-\log(K'') = -\log\left(\frac{1}{[\text{Ox}']}\right)$$

$$-\log(K'') = \log[\text{Ox}']$$

$$\log(K'') = -\log[\text{Ox}']$$

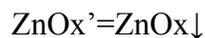
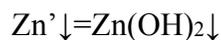
$$\log(K'') = p\text{Ox}'$$

Entonces en este intervalo de pH la expresión de  $p\text{Ox}'$  que necesitamos para construir el DFC será:

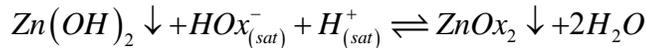
$$p\text{Ox}' = 15.94$$

(II)  $1.04 \leq \text{pH} \leq 3.82$

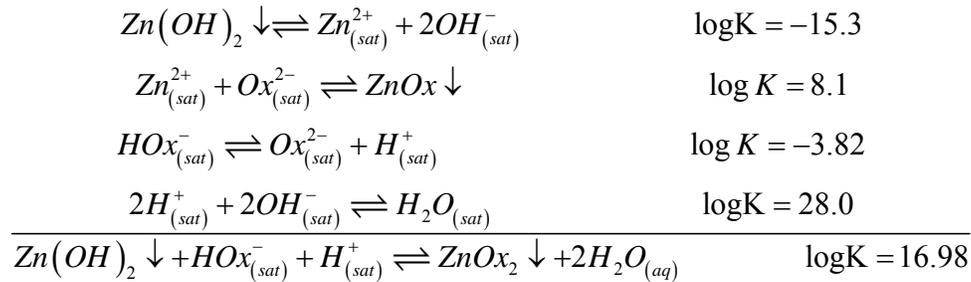
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo del equilibrio generalizado de interconversión de fases será:



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



Como en este caso el equilibrio representativo si depende del pH, K'' no es igual a K', sino que es necesario incluir esta dependencia según:

$$K' = K / [\text{H}^+]$$

Y como ya vimos que:

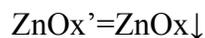
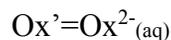
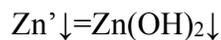
$$\log(K'') = \text{pOx}' - \text{pH}$$

Entonces en este intervalo de pH la expresión de pOx' que necesitamos para construir el DFC será:

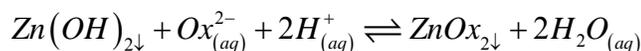
$$\boxed{\text{pOx}' = 16.98 - \text{pH}}$$

## (II) $3.82 \leq \text{pH} \leq 14$

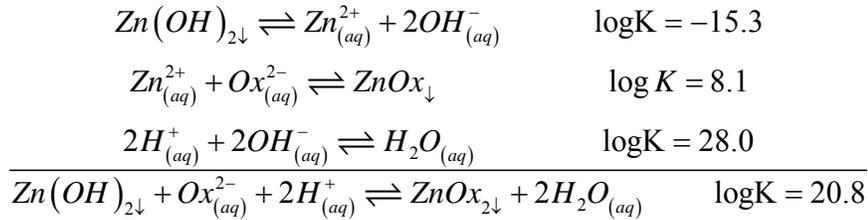
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



Y consecuentemente el equilibrio químico representativo del equilibrio generalizado de interconversión de fases será:



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



Como en este caso el equilibrio representativo si depende del pH, K' no es igual a K, sino que es necesario incluir esta dependencia según:

$$K' = K - 2pH$$

Y como ya vimos que:

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

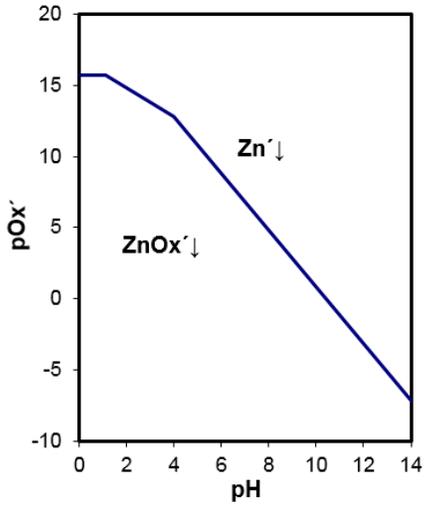
Entonces en este intervalo de pH la expresión de pOx' que necesitamos para construir el DFC será:

$$pOx' = 20.8 - 2pH$$

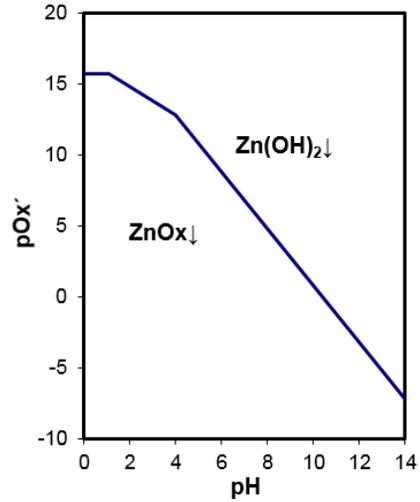
De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para las fronteras de coexistencia de fases condensadas con la solución:

Intervalos de pH	Expresión de pOx'_{FP}	Evaluación en límites de pH
(I) $0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 15.94$	$pH = 0 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 15.94 \\ pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 15.94 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(II) $1.04 \leq pH \leq 3.82$	$pOx'_{FP} = 16.98 - pH$	$pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 15.94 \\ pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 13.16 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(III) $3.82 \leq pH \leq 14$	$pOx'_{FP} = 20.8 - 2pH$	$pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 13.16 \\ pH = 14.0 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = -7.2 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Ahora con estos datos podemos incluir las líneas que representan a las fronteras de predominio del equilibrio generalizado de inter-conversión de fases en el DFC del sistema Zn(II)-oxalatos.



Especies generalizadas



Especies químicas

Lo que era frontera de predominio para solubles, aquí es fronteras de inter-conversión de fases condensadas.

En la región por debajo de la línea hay solo un grado de libertad:

$$L = C - F + 2$$

$$L = 2 - 1 + 2 - 2 \quad (2 \text{ restricciones: } 1 \text{ por amortiguamiento y } 1 \text{ por electroneutralidad})$$

por tanto solo una fase condensada coexiste con la solución, de ahí que en esa región de los diagramas en cada punto la especie condensada es la más insoluble de las posibles

Sobre la línea:

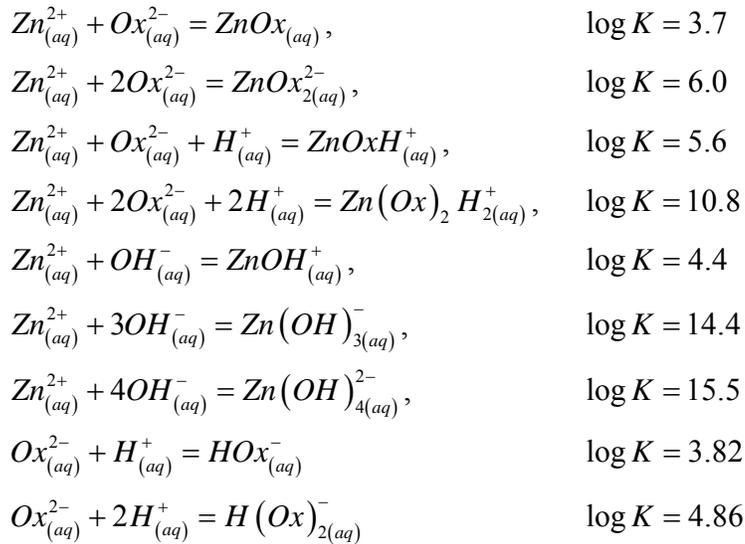
$$L = C - F + 2$$

$$L = 3 - 2 + 2 - 3 \quad (1 \text{ restricciones por amortiguamiento y } 2 \text{ por electro-neutralidad})$$

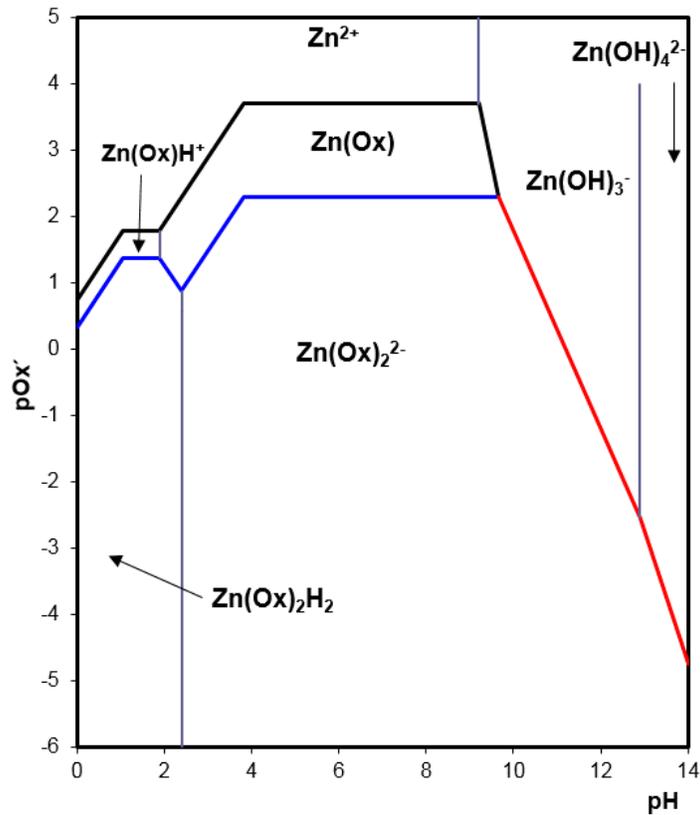
0 grados de libertad

## Diagramas de existencia predominio (DEP)

Con la información obtenida de la literatura para las especies solubles:



Podemos además construir el DZP correspondiente:



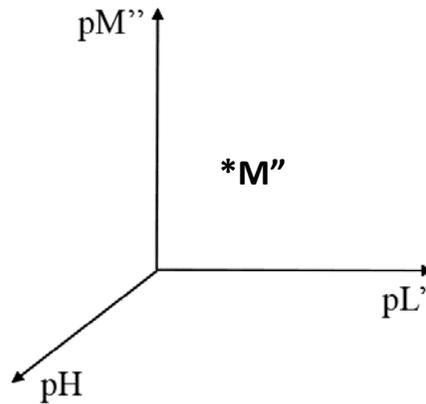
Para esto se utilizaron las siguientes expresiones para las fronteras de predominio:

EG	Intervalos de $pH$	Expresión de $pOx'_{FP}$	Evaluación en límites de $pH$
I	$0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 0.74 + pH$	$pH = 0 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 0.74 \\ pOx'_{FP} = 1.78 \end{array} \right.$
	$1.04 \leq pH \leq 1.9$	$pOx'_{FP} = 1.78$	$pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.78 \\ pOx'_{FP} = 1.78 \end{array} \right.$
	$1.9 \leq pH \leq 3.82$	$pOx'_{FP} = -0.12 + pH$	$pH = 1.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.78 \\ pOx'_{FP} = 3.70 \end{array} \right.$
	$3.82 \leq pH \leq 9.2$	$pOx'_{FP} = 3.70$	$pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 3.70 \\ pOx'_{FP} = 3.70 \end{array} \right.$
	$9.2 \leq pH \leq 9.6\bar{6}$	$pOx'_{FP} = 31.3 - 3pH$	$pH = 9.2 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 3.70 \\ pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
II	$0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 0.34 + pH$	$pH = 0 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 0.34 \\ pOx'_{FP} = 1.38 \end{array} \right.$
	$1.04 \leq pH \leq 1.9$	$pOx'_{FP} = 1.38$	$pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.38 \\ pOx'_{FP} = 1.38 \end{array} \right.$
	$1.9 \leq pH \leq 2.4$	$pOx'_{FP} = 3.28 - pH$	$pH = 1.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.38 \\ pOx'_{FP} = 0.88 \end{array} \right.$
	$2.4 \leq pH \leq 3.82$	$pOx'_{FP} = -1.52 + pH$	$pH = 2.4 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 0.88 \\ pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
	$3.82 \leq pH \leq 9.6\bar{6}$	$pOx'_{FP} = 2.3$	$pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 2.30 \\ pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
III	$9.6\bar{6} \leq pH \leq 12.9$	$pOx'_{FP} = 16.8 - \frac{3}{2}pH$	$pH = 9.6\bar{6} \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 2.30 \\ pOx'_{FP} = -2.55 \end{array} \right.$
	$12.9 \leq pH \leq 14$	$pOx'_{FP} = 23.25 - 2pH$	$pH = 12.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = -2.55 \\ pOx'_{FP} = -4.75 \end{array} \right.$

Y De modo que ahora tenemos dos diagramas separados, el DFC con las fases condensadas, y el DZP con las especies solubles. El siguiente paso lógico es obtener una representación gráfica que contenga toda esta información junta. A este tipo de diagramas los llamaremos de existencia predominio (DEP).

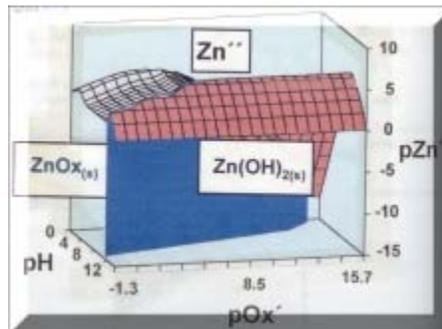
Este tipo de diagramas entonces contiene de manera simultánea la información de los DZP (que no tiene en cuenta la saturación de la solución) y DFC (que supone siempre soluciones saturadas).

Son diagramas tridimensionales, que surgen como combinación de dos bidimensionales (DZP y DFC), de forma general:



Y que contienen la trayectoria de saturación que representa la regla de las fases.

En el caso que nos ocupa (Zn(II)-oxalatos quedaría como:

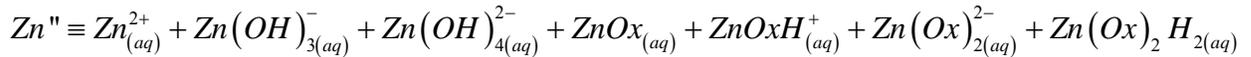
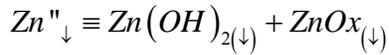


Sin embargo haciendo cortes a valores específicos de  $pOx'$ , que representan amortiguamiento de oxalatos, podemos obtener DEP bidimensionales correspondientes a condiciones de doble amortiguamiento ( $pH$  y  $pOx'$ ).

Por ejemplo imaginamos que queremos el DEP en condiciones de amortiguamiento que garanticen  $[Ox'] = 10^{-2} M$ , o sea a  $pOx' = 2$ .

Para ello utilizamos el DZP y el DFC y hacemos cortes al valor deseado:





Para el equilibrio generalizado de solubilidad la constante condicional será:

$$K_{Zn''}^{Zn''_{\downarrow}} = [Zn'']$$

Y por lo tanto

$$pZn'' = -\log(K_{Zn''}^{Zn''_{\downarrow}})$$

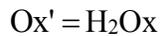
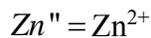
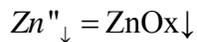
De los DZP lineales en escala de pH podemos identificar los intervalos relevantes de pH:

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| (I) $0 \leq \text{pH} \leq 1.04$      | (V) $3.82 \leq \text{pH} \leq 9.4$          |
| (II) $1.04 \leq \text{pH} \leq 2.12$  | (VI) $9.4 \leq \text{pH} \leq 9.8\bar{6}$   |
| (III) $2.12 \leq \text{pH} \leq 3.52$ | (VII) $9.8\bar{6} \leq \text{pH} \leq 12.9$ |
| (IV) $3.52 \leq \text{pH} \leq 3.82$  | (VIII) $12.9 \leq \text{pH} \leq 14$        |

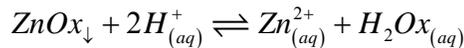
Ahora solo resta encontrar el equilibrio químico representativo del equilibrio generalizado de solubilidad en cada uno de estos intervalos de pH, del mismo modo que lo hemos hecho para otros casos.

#### (I) $0 \leq \text{pH} \leq 1.04$

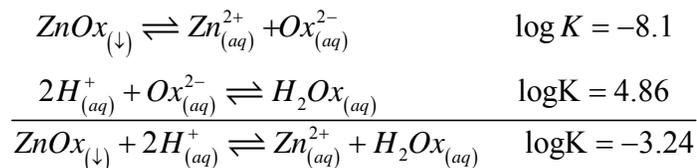
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:



Para este equilibrio representativo la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[Zn^{2+}][H_2Ox]}{[H^+]^2}$$

Y en las condiciones de doble amortiguamiento:

$$K'' = K \frac{[H^+]^2}{[H_2Ox]} = [Zn^{2+}]$$

O de forma general:

$$K'' = [Zn'']$$

Y por lo tanto como ya vimos antes

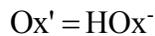
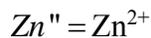
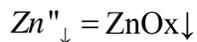
$$pZn'' = -\log(K'')$$

De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

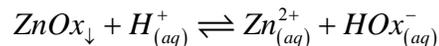
$$pZn'' = 3.24 + 2pH - pOx'$$

(II)  $1.04 \leq pH \leq 2.12$

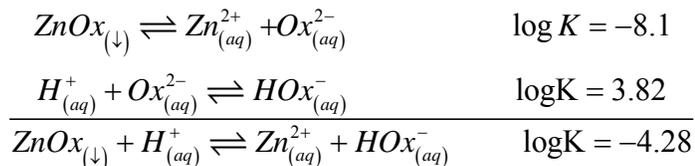
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

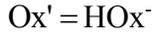
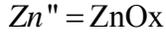
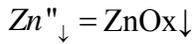


De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

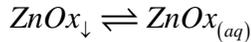
$$pZn'' = 4.28 + pH - pOx'$$

(III)  $2.12 \leq \text{pH} \leq 3.52$

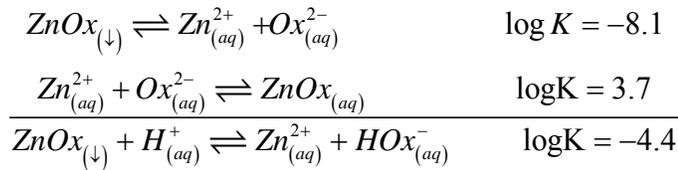
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

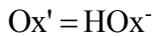
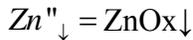


De modo que la expresión de  $p\text{Zn}''$  para este intervalo de pH será:

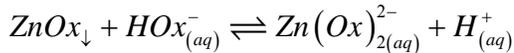
$$p\text{Zn}'' = 4.4$$

(IV)  $3.52 \leq \text{pH} \leq 3.82$

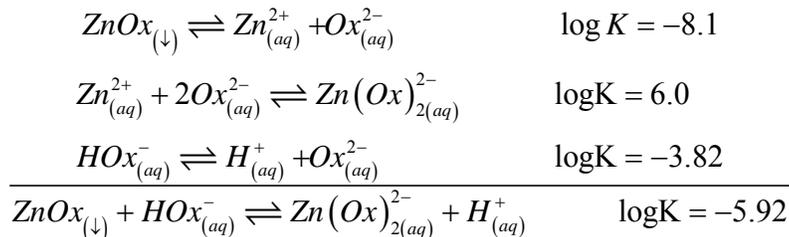
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

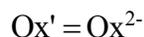
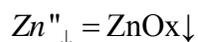


De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

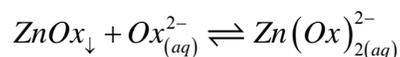
$$pZn'' = 5.92 - pH + pOx'$$

(V)  $3.82 \leq pH \leq 9.4$

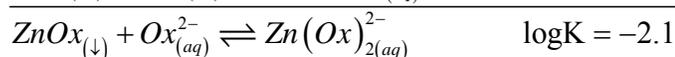
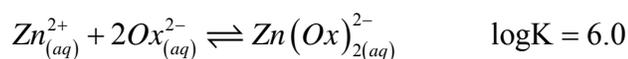
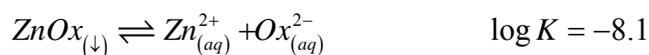
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

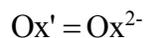
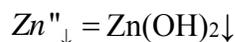


De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

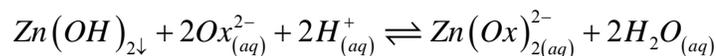
$$pZn'' = 2.1 + pOx'$$

(VI)  $9.4 \leq pH \leq 9.8\bar{6}$

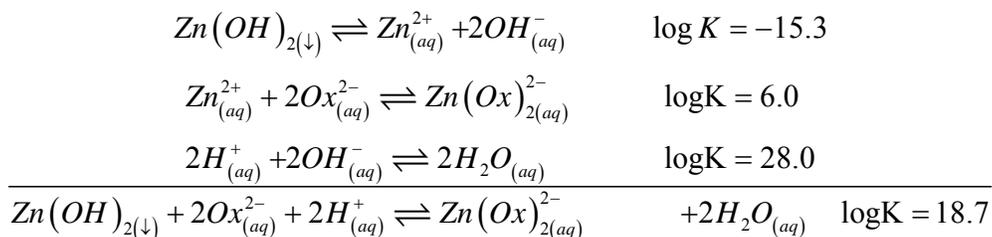
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

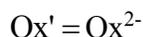
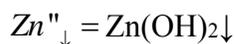


De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

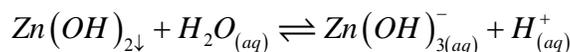
$$pZn'' = -18.7 + 2pH + 2pOx'$$

(VII)  $9.8\bar{6} \leq \text{pH} \leq 12.9$

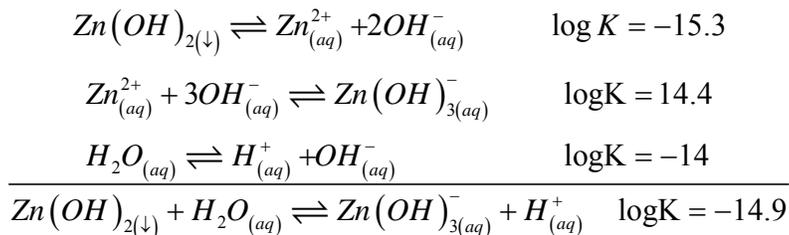
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:

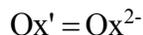
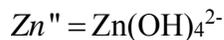
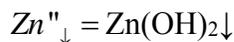


De modo que la expresión de  $pZn''$  para este intervalo de pH será:

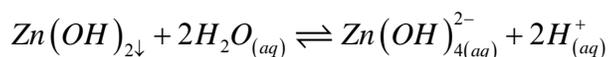
$$pZn'' = 14.9 - pH$$

(VIII)  $12.9 < \text{pH} \leq 14$

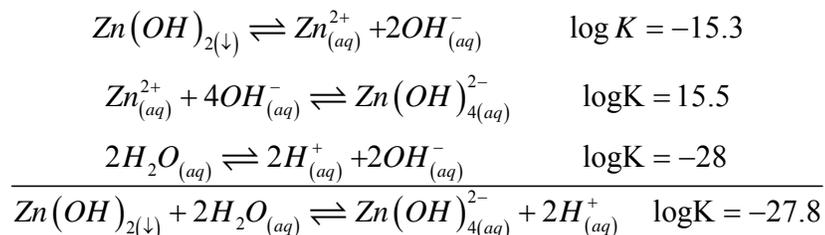
En estas condiciones las especies generalizadas pueden aproximarse a:



Por lo que el equilibrio representativo del equilibrio generalizado de solubilidad es:



Y podemos obtener su constante de equilibrio usando la Ley de Hess:



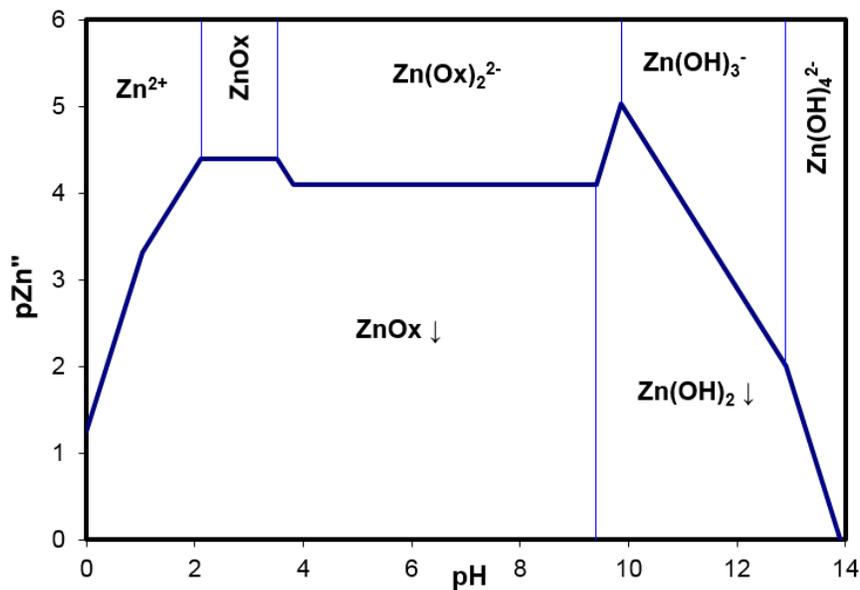
De modo que la expresión de  $p\text{Zn}''$  para este intervalo de pH será:

$$p\text{Zn}'' = 27.8 - 2p\text{H}$$

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para obtener las fronteras de coexistencia de fases condensadas con la solución para el equilibrio generalizado de solubilidad en condiciones de amortiguamiento ( $p\text{Ox}'=2$ ):

Intervalos de pH	Expresión de $p\text{Ox}'_{FP}$	Evaluación en límites de pH
(I) $0 \leq \text{pH} \leq 1.04$	$p\text{Zn}''_{FP} = 3.24 + 2p\text{H} - p\text{Ox}'$	$\text{pH} = 0 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 1.24 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 3.32 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 1.04$
(II) $1.04 \leq \text{pH} \leq 2.12$	$p\text{Zn}''_{FP} = 4.28 + p\text{H} - p\text{Ox}'$	$\text{pH} = 1.04 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 3.32 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 4.4 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 2.12$
(III) $2.12 \leq \text{pH} \leq 3.52$	$p\text{Zn}''_{FP} = 4.4$	$\text{pH} = 2.12 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 4.4 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 4.4 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 3.52$
(IV) $3.52 \leq \text{pH} \leq 3.82$	$p\text{Zn}''_{FP} = 5.92 - p\text{H} + p\text{Ox}'$	$\text{pH} = 3.52 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 4.4 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 4.1 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 3.82$
(V) $3.82 \leq \text{pH} \leq 9.4$	$p\text{Zn}''_{FP} = 2.1 + p\text{Ox}'$	$\text{pH} = 3.82 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 4.1 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 4.1 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 9.4$
(VI) $9.4 \leq \text{pH} \leq 9.8\bar{6}$	$p\text{Zn}''_{FP} = -18.7 + 2p\text{H} + 2p\text{Ox}'$	$\text{pH} = 9.4 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 4.1 \\ p\text{Zn}''_{FP} = 5.0\bar{3} \end{array} \right.$ $\text{pH} = 9.8\bar{6}$
(VII) $9.8\bar{6} \leq \text{pH} \leq 12.9$	$p\text{Zn}''_{FP} = 14.9 - p\text{H}$	$\text{pH} = 9.8\bar{6} \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 5.0\bar{3} \\ p\text{Zn}''_{FP} = 2.00 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 12.9$
(VIII) $12.9 \leq \text{pH} \leq 14$	$p\text{Zn}''_{FP} = 27.8 - 2p\text{H}$	$\text{pH} = 12.9 \left\  \begin{array}{l} p\text{Zn}''_{FP} = 2.00 \\ p\text{Zn}''_{FP} = -0.2 \end{array} \right.$ $\text{pH} = 14$

Ahora con estas expresiones podemos construir las líneas que representan a las fronteras de coexistencia de fases condensadas con la solución para el DEP del sistema Zn(II)-oxalatos bidimensional, correspondiente al sistema amortiguado con  $pOx^{\circ}=2$ .



**TAREA:**

Demostrar que en condiciones de amortiguamiento con  $pOx^{\circ}=0.5$ , el DEP del sistema Zn(II)-oxalatos cambia a:

