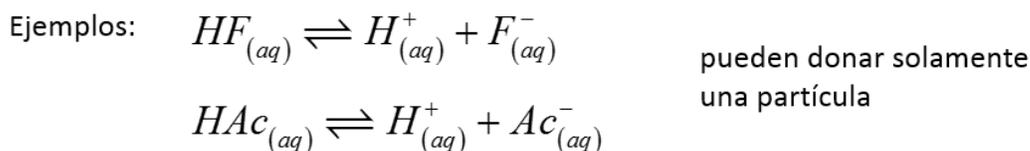
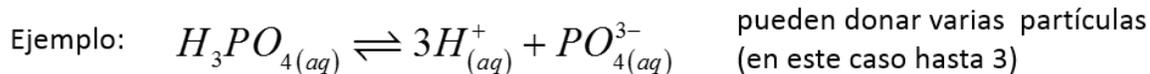


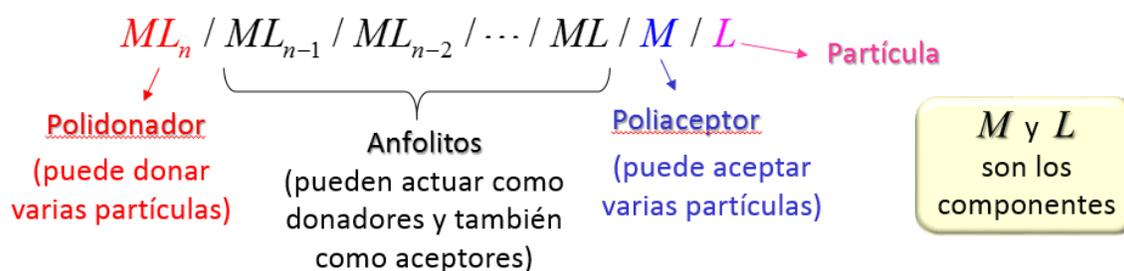
Sistemas monodonadores de partículas



Sistemas polidonadores de partículas



Representación general:



Equilibrios

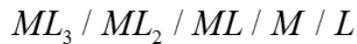
Para describir completamente a un sistema polidonador (ML_n) en equilibrio se necesitan n ecuaciones cualesquiera siempre que sean linealmente independientes. Para este sistema existen un número infinito de equilibrios pero solamente n de ellos son independientes. Cualquier conjunto de n equilibrios independientes puede utilizarse para obtener el conjunto de condiciones que caracterizan al equilibrio.

Equilibrios representativos para sistemas polidonadores:

- Equilibrios de formación sucesivos (se gana solamente una partícula)
- Equilibrios de disociación sucesivos (se dona solamente una partícula)
- Equilibrios de formación globales (los reactivos son siempre los componentes)
- Equilibrios de disociación globales (los productos son siempre los componentes)

Para un sistema polidador hipotético ML_3

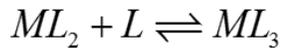
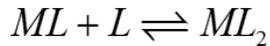
Representación general:



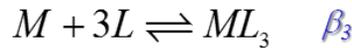
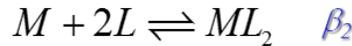
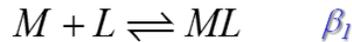
Sus constantes de equilibrio se representan con la letra griega β



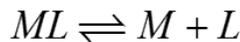
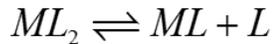
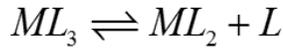
Equilibrios de formación sucesivos



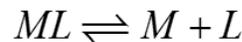
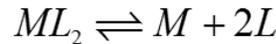
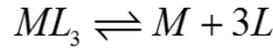
Equilibrios de formación globales



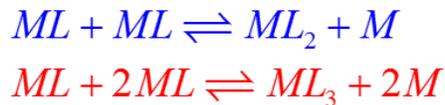
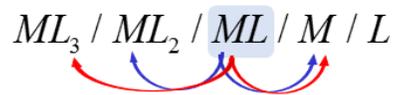
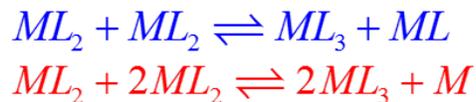
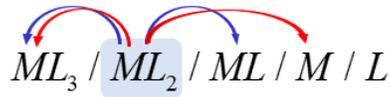
Equilibrios de disociación sucesivos



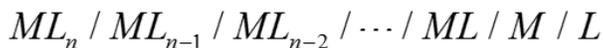
Equilibrios de disociación globales



Además para los anfolitos existen los equilibrios de dismutación:



En general para el sistema polidador



-El número total de anfolitos es: $n - 1$

-El número de dismutaciones para cada anfolito (ML_j) es: $j(n - j)$

-El número total de dismutaciones posibles es:

$$\frac{n(n^2 - 1)}{6}$$

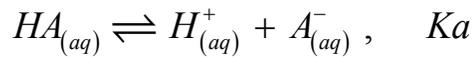
Coefficiente de disociación (α)

$$\alpha = \frac{\text{Número de moléculas (o iones) disociados}}{\text{Número de moléculas (o iones) de partida}}$$

Criterios de fuerza o estabilidad

Para ácidos o bases

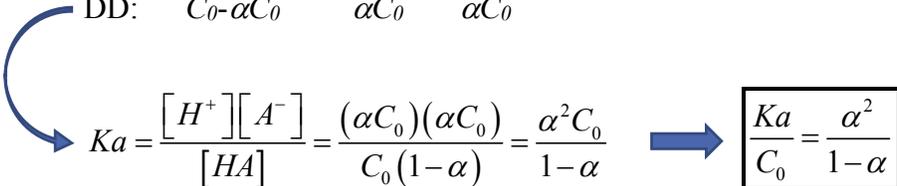
Tomemos como ejemplo el sistema hipotético:



Inicio: C_0

D: $-\alpha C_0$ αC_0 αC_0

DD: $C_0 - \alpha C_0$ αC_0 αC_0


$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(\alpha C_0)(\alpha C_0)}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{1-\alpha} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{K_a}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}}$$

Donde: C_0 = concentración inicial (antes de la disociación); D = disociación y DD = después de la disociación

Para 5% error (95% confianza):

	α	K_a/C_0
Ácido débil	$\alpha \leq 0.05$	$K_a/C_0 \leq 10^{-2.6}$
Ácido de fuerza media	$0.05 < \alpha \leq 0.95$	$10^{-2.6} < K_a/C_0 \leq 10^{1.3}$
Ácido fuerte	$0.95 < \alpha \leq 1$	$K_a/C_0 > 10^{1.3}$

Ejercicio:

Complete la siguiente tabla para 3% error

	α	Ka/C_0
Ácido débil		
Ácido de fuerza media		
Ácido fuerte		

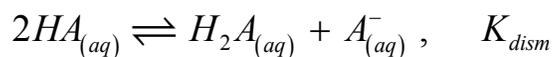
Ejercicio:

Complete la siguiente tabla para 1% error

	α	Ka/C_0
Ácido débil		
Ácido de fuerza media		
Ácido fuerte		

Para anfolitos

Ejemplo:



Inicio: C_0

D: $-2\alpha C_0$ αC_0 αC_0

DD: $C_0 - 2\alpha C_0$ αC_0 αC_0



$$K_{dism} = \frac{[H_2A][A^-]}{[HA]^2} = \frac{(\alpha C_0)(\alpha C_0)}{C_0^2(1-2\alpha)^2}$$



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

Para 5% error (95% certeza):

Anfolito	α	K_{dism}
Intrínsecamente estable	$\alpha < 0.05$	$K_{dism} < 10^{-2.5}$
No predomina (dismuta mucho)	$\alpha > 0.95$	$K_{dism} > 10^{0.05}$

Ejercicio:

Complete la siguiente tabla para 3% error

Anfolito	α	K_{dism}
Intrínsecamente estable		
No predomina		

Ejercicio:

Complete la siguiente tabla para 1% error

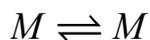
Anfolito	α	K_{dism}
Intrínsecamente estable		
No predomina		

Cálculos de pH y condiciones de equilibrio

Entendemos por *Condiciones de equilibrio*: las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema y además pH.

Recordando que : $pH = -\log[H^+]$

En un sistema polidonor ML_n se tienen $n+2$ especies (los componentes M y L también cuentan). Por lo tanto para obtener todas las condiciones de equilibrio necesito $n+2$ ecuaciones y los equilibrios independientes solo son n ecuaciones ya que los equilibrios



que se corresponden matemáticamente a las ecuaciones de identidad, no son de utilidad.

Entonces necesito utilizar los balances de carga o de masas.

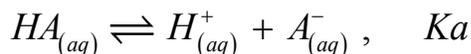
Estrategias para obtener las condiciones de equilibrio

Tomemos como ejemplo el sistema hipotético:



Primeramente hacemos un análisis de Ka/C_0 y decidimos con qué nivel de confianza queremos trabajar (digamos que con 95%), entonces

- Si $Ka/C_0 > 10^{1.3}$, HA es un ácido fuerte y podemos considerar que disocia completamente.
Entonces en el equilibrio $[HA] \approx 0$, $[H^+] = [A^-] = 0.01M$ y $pH=2$
- Si $10^{-2.6} < Ka/C_0 \leq 10^{1.3}$, HA es un ácido de fuerza media y tenemos que considerar su disociación parcial según:



La constante de equilibrio se puede escribir, de forma general, como:

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Aplicando logaritmos:

$$\log Ka = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Reacomodando:

$$-\log[H^+] = -\log Ka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

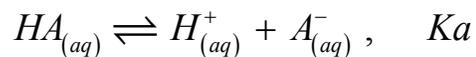
Aplicando la definición del operador p :

$$\boxed{pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}}$$

Ecuación tipo Henderson-Hasselbach

Esta ecuación nos permite calcular el pH , conociendo el pKa del ácido, así como su concentración y la de su base conjugada.

Para conocer la concentración del ácido y la de su base conjugada, necesitamos hacer un análisis de la disociación, como ya aprendimos anteriormente. Para este ejemplo:



Inicio:	0.01		
D:	-0.01α	0.01α	0.01α
DD:	$0.01-0.01\alpha$	0.01α	0.01α

Y la constante de equilibrio se puede escribir como:

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0.01\alpha)(0.01\alpha)}{0.01(1-\alpha)}$$

Si desarrollamos, llegamos a la ecuación cuadrática:

$$0.01(1-\alpha)Ka = (0.01\alpha)(0.01\alpha)$$

$$(1-\alpha)Ka = (\alpha)(0.01\alpha)$$

$$Ka - \alpha Ka = 0.01\alpha^2$$

$$0.01\alpha^2 + \alpha Ka - Ka = 0$$

O de manera general (para cualquier concentración):

$$C_0\alpha^2 + Ka\alpha - Ka = 0$$

Que es una ecuación cuadrática del tipo:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Donde $a=C_0$, $b=Ka$, $c=-Ka$ y $\alpha=x$

Y puede resolverse fácilmente para obtener los valores de x , utilizando:

$$x_1, x_2 = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Que en nuestro caso sería:

$$\alpha_1, \alpha_2 = \frac{-Ka \mp \sqrt{Ka^2 + 4C_0Ka}}{2C_0}$$

Una vez obtenido el valor de α , se puede calcular las concentraciones en el equilibrio según nuestro análisis: $[HA] \approx 0.01(1-\alpha)$, $[H^+] = [A^-] = 0.01\alpha$ y $pH = -\log(0.01\alpha)$.

- Si $Ka/C_0 < 10^{-2.6}$, **HA es un ácido débil** y podemos considerar que prácticamente no disocia. Por tanto $[HA] \approx C_0$ y $[A^-] \approx 0$. Sin embargo no podemos considerar que $[H^+] \approx 0$ porque al estar en solución acuosa sabemos que el agua presente aporta $[H^+] \approx 10^{-7}$ M. En los casos anteriores ignoramos la $[H^+]$ que aporta el agua porque es mucho menor que la que aporta el ácido. Este caso es justamente el contrario, podríamos ignorar la $[H^+]$ que aporta el ácido porque es menor que la que aporta el agua, entonces $[H^+] \approx 10^{-7}$ M y $pH \approx 7$. Si quisiéramos conocer con exactitud el pH de la solución necesitaríamos conocer con exactitud $[H^+]$ y para ello lo que se puede hacer es un procedimiento similar al del caso de ácido de fuerza media para conocer la $[H^+]$ que el ácido aporta al medio y luego se obtiene la $[H^+]$ total como $[H^+]_{tot} = [H^+]_{ácido} + [H^+]_{agua}$ o sea $[H^+]_{tot} = [H^+]_{ácido} + 10^{-7}$.

Modelo de perturbaciones aditivas.

Es muy importante notar la autoprotólisis del agua aporta al medio $[H^+] = [OH^-] \approx 10^{-7}$ y este es un hecho que no siempre puede ignorarse. Otro caso donde esto se hace crucial es para ácidos y bases fuertes que se encuentran a muy bajas concentraciones ($\leq 10^{-7}$ M).

Veamos un ejemplo. Consideremos una solución de $[KOH] \approx 10^{-8}$ M. Como el KOH es un electrolito fuerte que disocia casi completamente podríamos considerar que en el equilibrio: $[KOH] \approx 0.0$, $[K^+] = [OH^-] = 10^{-8}$ M. Lo que implica que $pOH = 8$ y por tanto $pH = 6$. Esto corresponde a un medio ácido y es un resultado **absurdo**, ya que al poner una base fuerte en agua (no importa cuán pequeña sea su concentración) el pH tiene que ser básico (aunque sea ligeramente) nunca ácido. Para hallar la solución correcta tenemos que considerar el

equilibrio de autoprotólisis del agua y calcular la concentración total de iones hidroxilo como: $[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{base} + [OH^-]_{agua}$. De este modo obtendríamos que

$$[OH^-]_{tot} = 10^{-8} \text{ M} + 10^{-7} \text{ M} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M} \text{ y por lo tanto } pOH = 6.96 \text{ y } pH = 7.04.$$

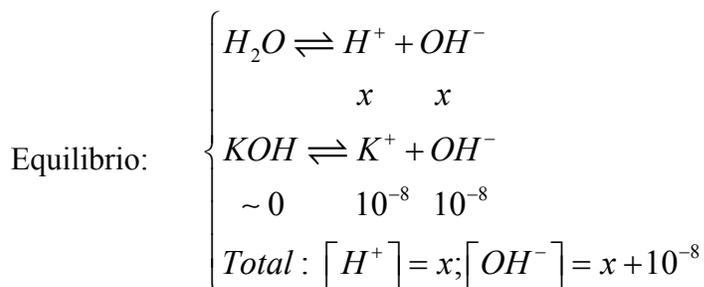
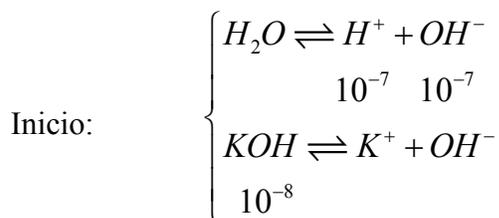
O sea ligeramente básico (*lógico*).

Este procedimiento, si bien conduce a resultados lógicos, sigue siendo aproximado, ya que como sabemos (según el principio de Le Chatelier Braun) aumentar un producto hace que el equilibrio se desplace en la dirección de reactivos). Por lo tanto el valor obtenido de esta manera (ignorando el principio de Le Chatelier Braun) representa el límite superior posible para $[OH^-]_{tot}$ y por lo tanto el límite inferior para pOH (superior para pH). Para hacer el cálculo más exacto consideremos la perturbación que ejerce la disociación del KOH en el equilibrio del agua (que es el que aporta, en este caso, la mayor concentración de OH^-).

Para esto usaremos el balance de cargas:

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

Analizamos ambos equilibrios simultáneamente (las unidades son M):



Usando el equilibrio de autoprotólisis del agua:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$10^{-14} = x(x + 10^{-8})$$

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

$$x_1 = 9.5 \times 10^{-8} \quad \text{tomamos este}$$

$$x_2 = -1.1 \times 10^{-7} \quad \text{este no tiene sentido físico}$$

Por lo tanto:

$$[OH^-] = x + 10^{-8} = 9.51 \times 10^{-8} + 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = x = 9.51 \times 10^{-8}$$

$$pOH = 6.98$$

$$pH = 7.02$$

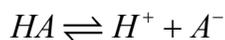
Ejercicios:

Obtenga las condiciones de equilibrio para las siguientes disoluciones:

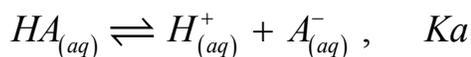
- 1) Ácido acético 0.1 M, $pK_a=4.75$
- 2) Ácido benzoico 0.05 M, $pK_a=4.2$
- 3) Ácido cianhídrico 0.02 M, $pK_a=9.3$

Gráfica de Gordus

Finalmente, también podemos calcular el pH , sin aproximaciones, teniendo en cuenta simultáneamente los equilibrios independientes y como se afectan el uno al otro. Para ello veamos un ejemplo en el que tenemos el sistema monoprótico $HA/A^-/H^+$ en agua, con una concentración inicial del ácido correspondiente a soluciones diluídas. Los equilibrios independientes en este caso son el de acidez de HA y el de autoprotólisis del agua:



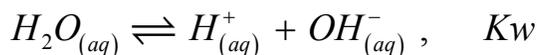
De modo que:



Inicio: C_0

DD: $(1-\alpha)C_0$ αC_0 αC_0

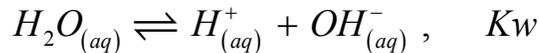
y



Inicio: -

DD: x x

Sin embargo si escribimos nuestro análisis para el agua de este modo x tiene unidades de concentración mientras que α es adimensional. Lo que dificulta hacer comparaciones directas entre las dos disociaciones. Para facilitar el análisis es preferible que la variable que representa la disociación del agua sea también adimensional (llamémosle σ). Por tanto expresaremos x como σC_0 (podría utilizarse cualquier concentración para este propósito, pero se escoge C_0 por conveniencia), quedando:



Y las concentraciones totales de las diferentes especies en el equilibrio quedan como:

$$\begin{aligned} [HA] &= (1 - \alpha) C_0 \\ [H^+] &= (\alpha + \sigma) C_0 \\ [A^-] &= \alpha C_0 \\ [OH^-] &= \sigma C_0 \end{aligned}$$

Además teniendo en cuenta:

- la ecuación de balance del componente A:

$$[HA] + [A^-] = C_0$$

- la electro neutralidad:

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+]$$

- y las leyes de acción de masas para ambos equilibrios:

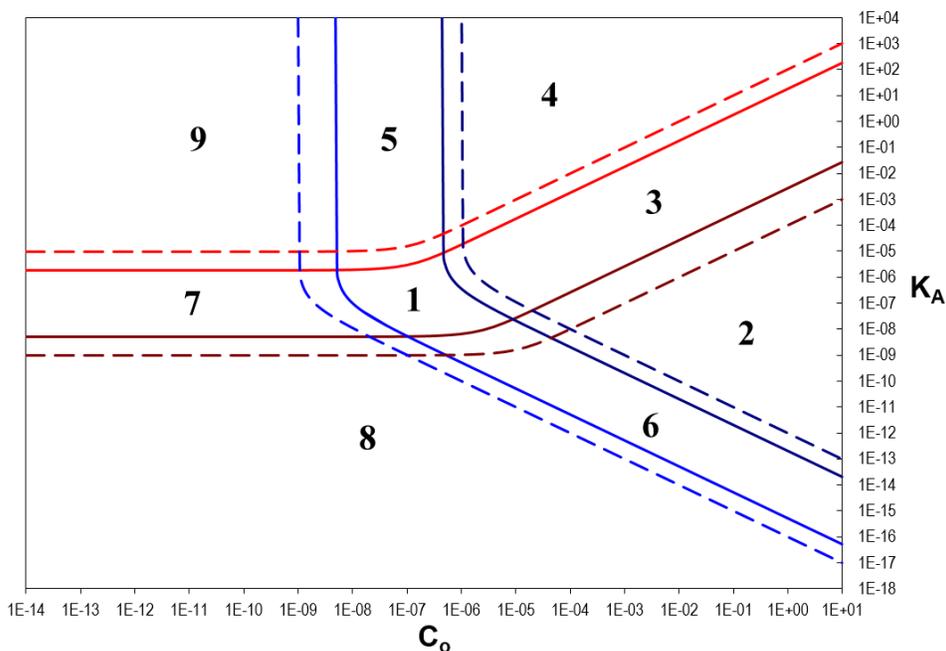
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{y} \quad K_w = [H^+][OH^-]$$

Se puede llegar (Apéndice I) a la siguiente ecuación cúbica:

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a C_0 + K_w) [H^+] - K_a K_w = 0$$

Y de su solución se obtienen los valores de $[H^+]$ y por tanto de pH (también se pueden obtener ecuaciones cúbicas para calcular α o σ).

Si bien esta metodología es exacta también es muy laboriosa. De modo que es importante saber en qué casos pueden hacerse simplificaciones. Para ello se utiliza la gráfica de Gordus, que se construye después de definir con qué % de error estamos dispuestos a trabajar, por ejemplo para un 1% error ($\varepsilon=0.01$). Esta gráfica separa las diferentes regiones (rangos de C_0 y K_A) para los cuales se pueden utilizar ecuaciones más simples que la cúbica mostrada anteriormente. En la siguiente figura se muestra esta gráfica para $\varepsilon=0.01$ (líneas discontinuas) y $\varepsilon=0.05$ (líneas continuas).



La gráfica de Gordus se construye considerando explícitamente ε para dos casos límite con respecto a la importancia relativa de los equilibrios independientes (acidez de HA y autoprotólisis del agua), y dos casos límites para la fuerza del ácido:

Caso límite 1:

Equilibrio de acidez con autoprotólisis despreciable ($\sigma \ll \alpha$). Condición de la aproximación $\sigma \leq \varepsilon \alpha$.

Caso límite 2: Equilibrio de autoprotólisis con acidez despreciable ($\alpha \ll \sigma$).

Condición de la aproximación $\alpha \leq \varepsilon \sigma$.

Caso límite 3:

El ácido se comporta como débil ($\alpha \approx 0$).

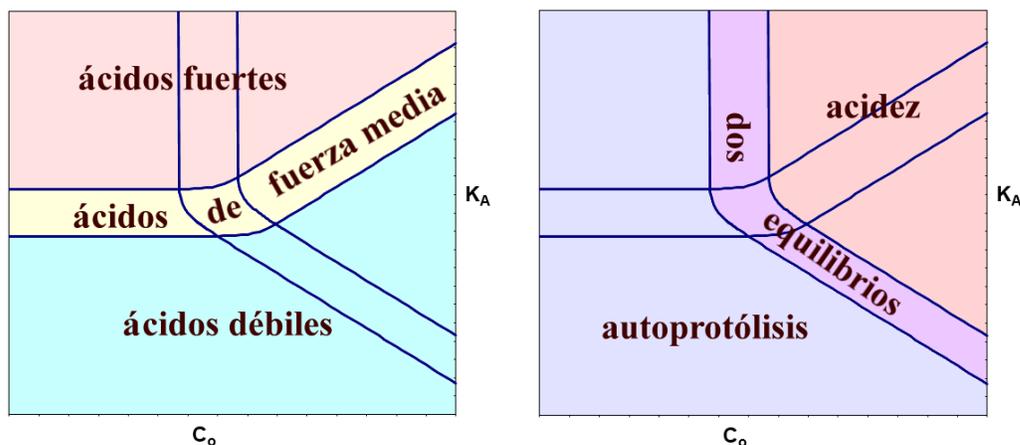
Condición de la aproximación $\alpha \leq \varepsilon$.

Caso límite 4:

El ácido se comporta como fuerte ($\alpha \approx 1$).

Condición de la aproximación $(1-\alpha) \leq \varepsilon$; o $(1-\varepsilon) \leq \alpha$.

Veamos nuevamente la gráfica de Gordus representando las regiones correspondientes a la importancia relativa de los equilibrios independientes a la fuerza del ácido:



Para ver los detalles de cómo se llega a las líneas que delimitan las diferentes regiones de la gráfica de Gordus ver [Educ. Quím. 2010, 21, 306](#). A esta gráfica también se le conoce como Gráfica de Importancia Relativa de Equilibrios y Fuerza de Especies (GIREGFE).

Conociendo K_a y C_0 para un ácido en agua se pueden ubicar estas condiciones en la gráfica y dependiendo de la región en que se ubique utilizar la aproximación adecuada para calcular $[H^+]$ y por lo tanto el pH de la solución.

Región 1: No se pueden hacer aproximaciones para calcular la concentración de equilibrio, por lo que es necesario utilizar la ecuación cúbica para calcular $[H^+]$.

Región 2: Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis y el ácido es débil. Esto hace que el pH se pueda calcular aproximadamente como:

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log(C_0)$$

Región 3: Se pueden realizar una sola aproximación. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left(\sqrt{Ka + 4KaC_0} - Ka \right)$$

Región 4: Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de acidez es más importante que el de autoprotólisis y el ácido es fuerte. Esto hace que el pH se pueda calcular aproximadamente como:

$$pH = -\log(C_0)$$

Región 5: Se pueden realizar una sola aproximación. El ácido es fuerte. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left(\sqrt{C_0^2 + 4K_w} - C_0 \right)$$

Región 6: Se pueden realizar una sola aproximación. El ácido es débil. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_0 + K_w}$$

Región 7: Se pueden realizar una sola aproximación. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

Región 8: Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez y el ácido es débil. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

Región 9: Se pueden realizar dos aproximaciones. El equilibrio de autoprotólisis es más importante que el de acidez y el ácido es fuerte. Esto hace que $[H^+]$ se pueda calcular aproximadamente como:

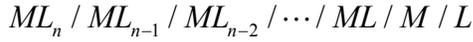
$$[H^+] = 10^{-7}$$

Cuando se aumenta el error las líneas se acercan, lo cual es lógico ya que como vimos anteriormente la región central (1) es en la que no se pueden hacer aproximaciones y es imprescindible utilizar la ecuación cúbica para calcular $[H^+]$

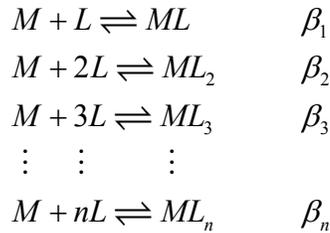
Fracciones molares

Las fracciones molares expresan la proporción en que se encuentran los moles de una especie con respecto a los moles totales.

Para el sistema polidoadador:



Los equilibrios de formación globales serán:



Haciendo balance de masas:

$$[M]_{total} = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

$$[L]_{total} = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]$$

Entonces la fracción molar del poliaceptor es:

$$f_o = f_M = \frac{[M]}{[M]_{total}} = \frac{[M]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

Pero como

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} & \therefore [ML] = \beta_1 [M][L] \\ \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} & \therefore [ML_2] = \beta_2 [M][L]^2 \\ \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} & \therefore [ML_3] = \beta_3 [M][L]^3 \\ \vdots & \vdots \\ \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} & \therefore [ML_n] = \beta_n [M][L]^n \end{array}$$

Entonces:

$$f_0 = \frac{[M]}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_3 [M][L]^3 + \dots + \beta_n [M][L]^n}$$

$$f_0 = \frac{[M]}{[M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n)}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n}$$

$$f_0 = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}$$

Para el resto de las especies:

$$f_1 = f_{ML} = \frac{[ML]}{[M]_{total}} = \frac{[ML]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]}$$

$$f_1 = \frac{[ML]}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_3 [M][L]^3 + \dots + \beta_n [M][L]^n}$$

$$f_1 = \frac{\beta_1 [M][L]}{[M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \dots + \beta_n [L]^n)}$$

$$f_1 = f_0 \beta_1 [L]$$

Y del mismo modo se puede demostrar que para las otras especies:

$$f_2 = f_{ML_2} = f_0 \beta_2 [L]^2$$

$$f_3 = f_{ML_3} = f_0 \beta_3 [L]^3$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$f_n = f_{ML_n} = f_0 \beta_n [L]^n$$

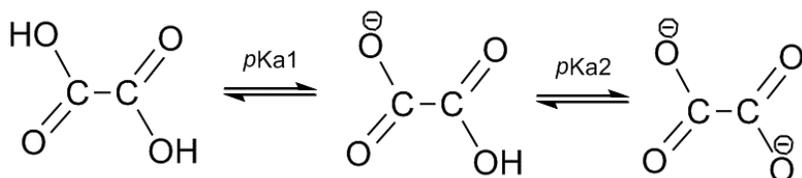
De modo que para cualquier especie ML_j , su fracción molar será:

$$f_j = f_0 \beta_j [L]^j$$

Diagramas de distribución

Una vez conocidas las fracciones molares se pueden construir con éstas los diagramas de distribución donde se grafican las diferentes f_i vs pL (p de partícula). Estos diagramas permiten conocer rápidamente la especie predominante a los diferentes valores de pL (o sea para las diferentes concentraciones de L)

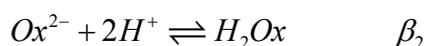
Ejemplo: ácido oxálico ($pK_{a1}=1.25$, $pK_{a2}=4.3$)



Primero necesito obtener los valores de β_1 y β_2 a partir de los de pK_{a1} y pK_{a2} . Para esto recordemos que los pK_a se corresponden a las constantes de acidez (equilibrios de disociación sucesivos):



Mientras que las β son las constantes de equilibrio de formación globales:



Por lo tanto necesito utilizar la Ley de Hess (recordemos que esta ley no es aplicable a las constantes de equilibrio pero sí a sus logaritmos). Entonces los datos que usaremos son:

Ecuación	$\log K$
$H_2Ox \rightleftharpoons H^+ + HOx^-$	-1.25
$HOx^- \rightleftharpoons H^+ + Ox^{2-}$	-4.3

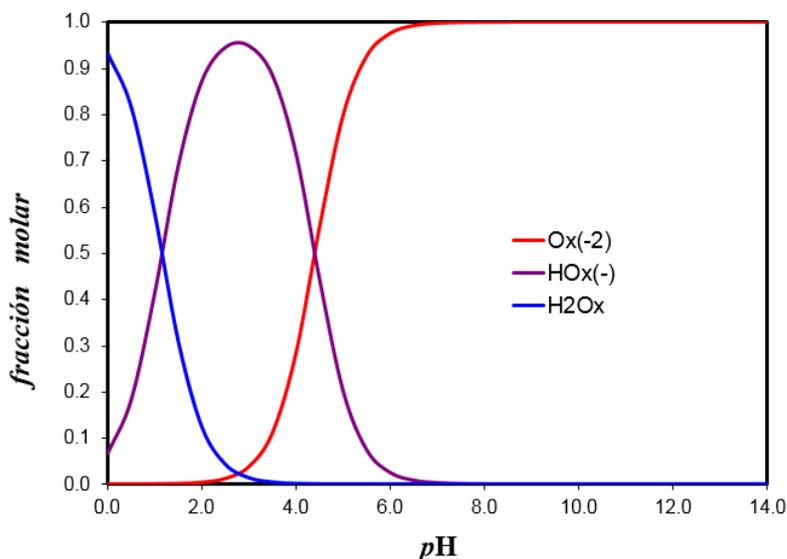
Para obtener β_1 basta con invertir el segundo equilibrio de acidez, de modo que $\log(\beta_1)=4.4$ y por tanto $\beta_1=10^{4.4}$.

Para obtener β_2 es necesario invertir ambas ecuaciones y sumarlas, con lo que obtenemos $\log(\beta_2)=5.55$ y por tanto $\beta_2=10^{5.55}$.

Una vez conocidos los valores de β_1 y β_2 calculamos las fracciones molares a diferentes pHs:

H2Ox	pH	[H+]	Ox(-2) f0	HOx(-) f1	H2Ox f2	
β		0.00	1.00E+00	2.67E-06	5.32E-02	9.47E-01
		0.50	3.16E-01	2.39E-05	1.51E-01	8.49E-01
	2.00E+04	1.00	1.00E-01	1.80E-04	3.60E-01	6.40E-01
	3.55E+05	1.50	3.16E-02	1.01E-03	6.39E-01	3.60E-01
		2.00	1.00E-02	4.24E-03	8.45E-01	1.50E-01
$\log\beta$		2.50	3.16E-03	1.48E-02	9.33E-01	5.25E-02
		3.00	1.00E-03	4.69E-02	9.36E-01	1.67E-02
	4.3	3.50	3.16E-04	1.36E-01	8.59E-01	4.83E-03
	5.55	4.00	1.00E-04	3.33E-01	6.65E-01	1.18E-03
		4.50	3.16E-05	6.13E-01	3.87E-01	2.18E-04
		5.00	1.00E-05	8.34E-01	1.66E-01	2.96E-05
		5.50	3.16E-06	9.41E-01	5.94E-02	3.34E-06
		6.00	1.00E-06	9.80E-01	1.96E-02	3.48E-07
		6.50	3.16E-07	9.94E-01	6.27E-03	3.53E-08
		7.00	1.00E-07	9.98E-01	1.99E-03	3.54E-09
		7.50	3.16E-08	9.99E-01	6.31E-04	3.55E-10
		8.00	1.00E-08	1.00E+00	1.99E-04	3.55E-11
		8.50	3.16E-09	1.00E+00	6.31E-05	3.55E-12
		9.00	1.00E-09	1.00E+00	2.00E-05	3.55E-13
		9.50	3.16E-10	1.00E+00	6.31E-06	3.55E-14
		10.00	1.00E-10	1.00E+00	2.00E-06	3.55E-15
		10.50	3.16E-11	1.00E+00	6.31E-07	3.55E-16
		11.00	1.00E-11	1.00E+00	2.00E-07	3.55E-17
		11.50	3.16E-12	1.00E+00	6.31E-08	3.55E-18
		12.00	1.00E-12	1.00E+00	2.00E-08	3.55E-19
	12.50	3.16E-13	1.00E+00	6.31E-09	3.55E-20	
	13.00	1.00E-13	1.00E+00	2.00E-09	3.55E-21	
	13.50	3.16E-14	1.00E+00	6.31E-10	3.55E-22	
	14.00	1.00E-14	1.00E+00	2.00E-10	3.55E-23	

Y con estos valores construimos el diagrama de distribución:



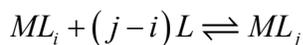
Los puntos donde se igualan las concentraciones de dos especies sucesivas se corresponden a los pK as. Además podemos apreciar las zonas de pH en las que predomina cada especie.

Notas:

- La zona de predominio de cada especie ML_j es aquella en la que la fracción molar de ML_j es mayor que la de cualquier otra especie del sistema.
- Puede haber sistemas para los cuales una determinada especie ML_j no predomine en ningún intervalo de pL .
- Los puntos de intersección para las fracciones molares de ML_j y ML_i corresponden al valor de pL al cual sus fracciones molares se igualan y éste es igual a:

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

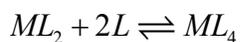
donde $K_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L}$ es la constante de equilibrio de la reacción:



Por ejemplo las fracciones molares de las especies ML_4 y ML_2 se igualan para:

$$pL = \frac{1}{2} \log \left(K_{ML_4}^{ML_2, 2L} \right)$$

donde $K_{ML_4}^{ML_2, 2L}$ es la constante de equilibrio de la reacción:



o sea:

$$pL = \frac{1}{2} \log \left(\frac{[ML_4]}{[ML_2][L]^2} \right)$$

Ejercicios:

1)- Obtenga las constantes de dismutación para el ácido oxálico, sabiendo que $pK_{a1}=1.25$ y $pK_{a2}=4.3$.

2) Para el ácido fosfórico ($pK_{a1}=2.2$, $pK_{a2}=7.2$, $pK_{a3}=12.3$)

- a) Escriba su representación general
- b) Identifique al polidoadador, al poliaceptor, a los anfolitos y a los componentes.
- c) Diga cuantos equilibrios de dismutación presenta cada anfolito y cuantos equilibrios de dismutación totales son posibles.
- d) Escriba todos los equilibrios de formación globales.
- e) Escriba todos los equilibrios de disociación sucesivos.
- f) Calcule todas las constantes de dismutación posibles para el ácido fosfórico.
- g) Escriba las expresiones de las fracciones molares correspondientes a todas las especies.
- h) Construya el diagrama de distribución (ENTREGAR).

Apéndice I

Ecuación de balance del componente A:

$$[HA] + [A^-] = C_0 \quad \text{Ecuación 1}$$

Condición de electroneutralidad:

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+] \quad \text{Ecuación 2}$$

Leyes de acción de masas para ambos equilibrios:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{Ecuación 4}$$

Reescribiendo la ecuación 1 como

$$[A^-] = C_0 - [HA] \quad \text{Ecuación 5}$$

Y la ecuación 2 como:

$$[A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad \text{Ecuación 6}$$

Podemos establecer la igualdad:

$$C_0 - [HA] = [H^+] - [OH^-] \quad \text{Ecuación 7}$$

Despejando $[HA]$ de la ecuación 3 y $[OH^-]$ de la ecuación 4 y sustituyendo en la ecuación 7:

$$C_0 - \frac{[H^+][A^-]}{K_a} = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Ecuación 8}$$

Despejando $[A^-]$ de la ecuación 2 y sustituyendo en la ecuación 8:

$$C_0 - \frac{[H^+]}{K_a} ([H^+] - [OH^-]) = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$C_0 - \frac{[H^+]}{Ka} \left([H^+] - \frac{Kw}{[H^+]} \right) = [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$C_0 - \frac{1}{Ka} \left([H^+]^2 - Kw \right) = [H^+] - \frac{Kw}{[H^+]}$$

$$C_0 [H^+] - \frac{[H^+]}{Ka} \left([H^+]^2 - Kw \right) = [H^+]^2 - Kw$$

$$C_0 [H^+] - \frac{[H^+]^3}{Ka} + \frac{Kw [H^+]}{Ka} = [H^+]^2 - Kw$$

$$C_0 Ka [H^+] - [H^+]^3 + Kw [H^+] = Ka [H^+]^2 - Ka Kw$$

$$\boxed{[H^+]^3 + Ka [H^+]^2 - (Ka C_0 + Kw) [H^+] - Ka Kw = 0}$$