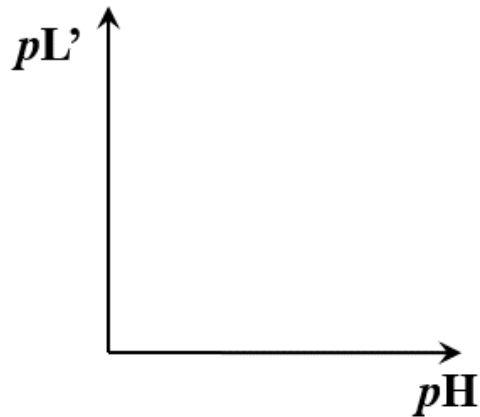


Sistemas amortiguados

Diagramas de zona de predominio

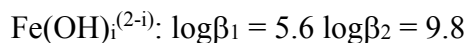
De un modo similar a como construimos diagramas de zona de predominio lineales cuando se intercambia un solo tipo de partícula, se pueden construir diagramas de zona de predominio en dos dimensiones, cuando se intercambian dos tipos de partícula (como por ejemplo L y H⁺). Estos DZP serían del tipo:



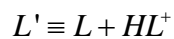
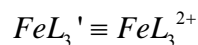
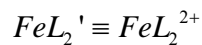
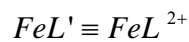
Ejemplo Fe(II) – ortofenantrolina

Para ver como se construye este tipo de diagramas, utilizaremos un ejemplo concreto: el sistema Fe(II) – ortofenantrolina, y nombraremos a esta última L de forma simplificada.

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



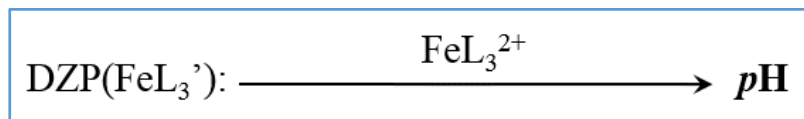
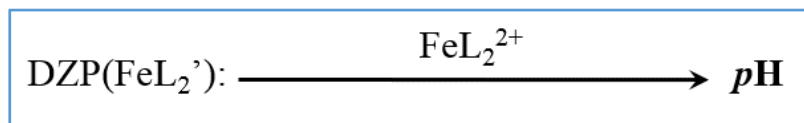
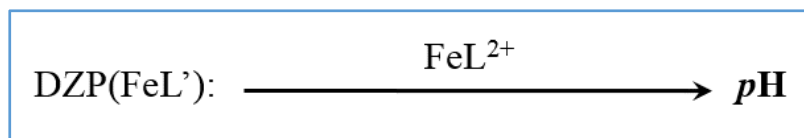
Según los datos proporcionados, las especies generalizadas en este caso serían:



Notemos que los tres primeros casos son triviales en este ejemplo, ya que según los datos disponibles, los complejos FeL^{2+} , FeL_2^{2+} y FeL_3^{2+} no presentan equilibrios ácido-base, por lo tanto para cada uno de estos casos hay una sola especie química posible, que siempre es la misma, independientemente del $p\text{H}$ del medio. Por el contrario, en el caso de la ortofenantrolina (aquí representada como L) hay dos especies químicas posibles la deprotonada y la protonada (L y HL^+), y para el Fe(II) hay tres especies químicas, la sin hidroxilar, la monohidroxilada y la dihidroxilada (Fe^{2+} , FeOH^+ y $\text{Fe}(\text{OH})$).

Si bien todas ellas se incluyen en las definiciones de las correspondientes especies generalizadas, no todas necesariamente pueden predominar. Además de que a cada valor de $p\text{H}$ predominarán especies diferentes.

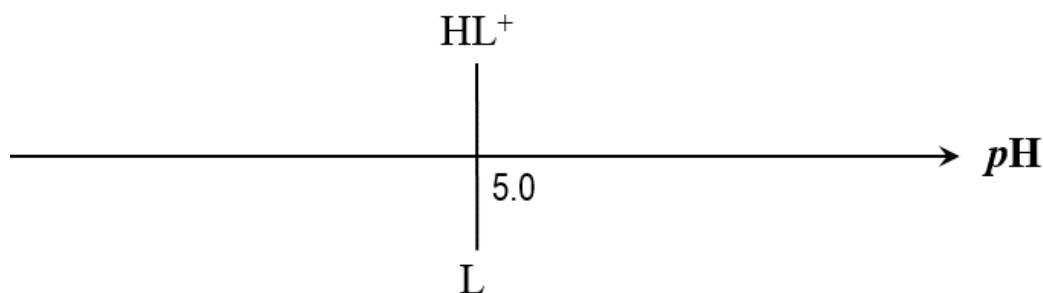
Para obtener esta información necesitamos obtener los DZP lineales en escala de $p\text{H}$ para las diferentes especies generalizadas. En los casos de FeL^{2+} , FeL_2^{2+} y FeL_3^{2+} , según la información encontrada, como estas especies nos presentan equilibrios ácido base, los DZP, en escala de $p\text{H}$, son triviales:



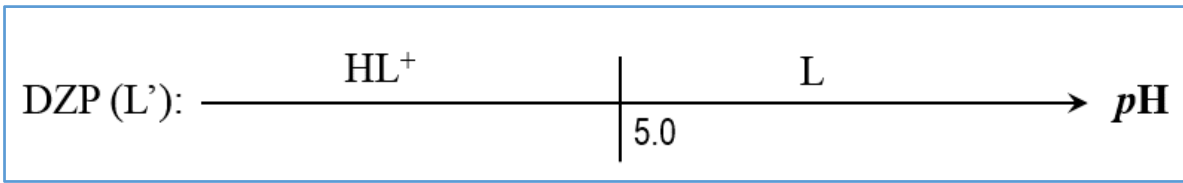
Sin embargo, según la información que tenemos tanto el Fe(II) como la ortofenantrolina presentan equilibrios ácido base. Analicemos primeramente la ortofenantrolina, sabemos que:



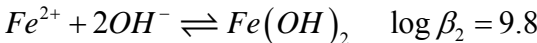
La EPR correspondiente será:



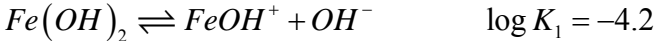
Y como todas las especies presentes pueden predominar, el DZP es:



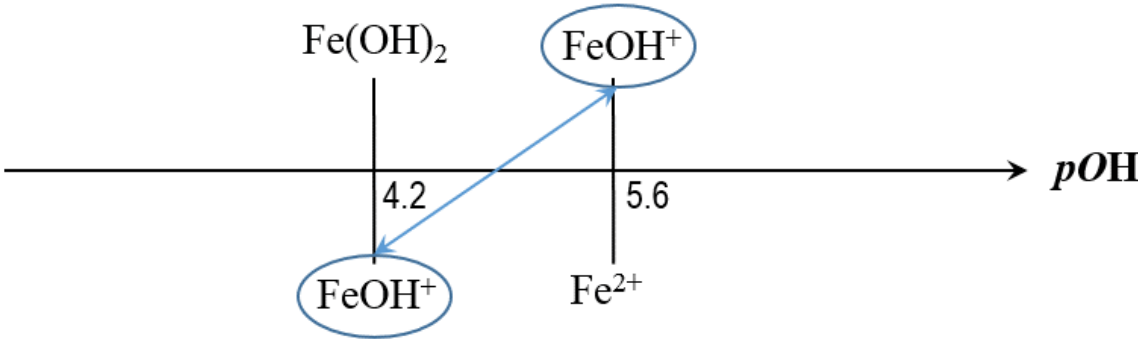
En el caso del hierro (II), la información que tenemos con respecto a sus equilibrios ácido-base es:



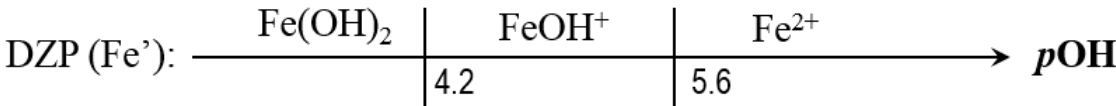
Que podemos transformar, usando ley de Hess en los equilibrios de formación sucesivos:



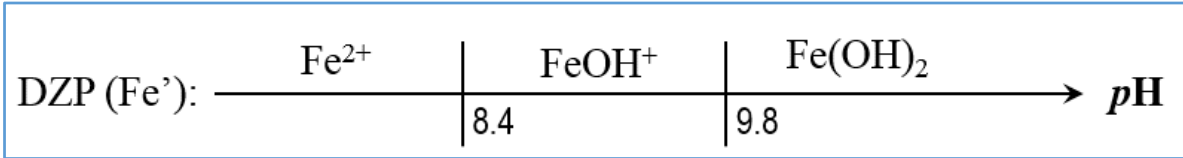
La EPR correspondiente, en escala de pOH, será:



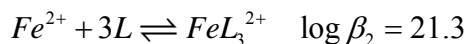
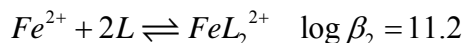
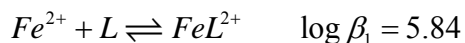
Donde el único anfótero presente puede predominar. De modo que el DZP queda:



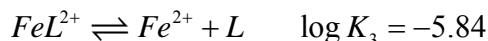
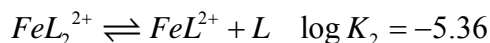
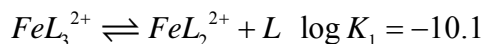
Sin embargo para poder analizar solamente el intercambio de dos partículas (L y H⁺), nos auxiliamos del equilibrio de autoprotólisis del agua para cambiar la escala de este DZP de pOH a pH:



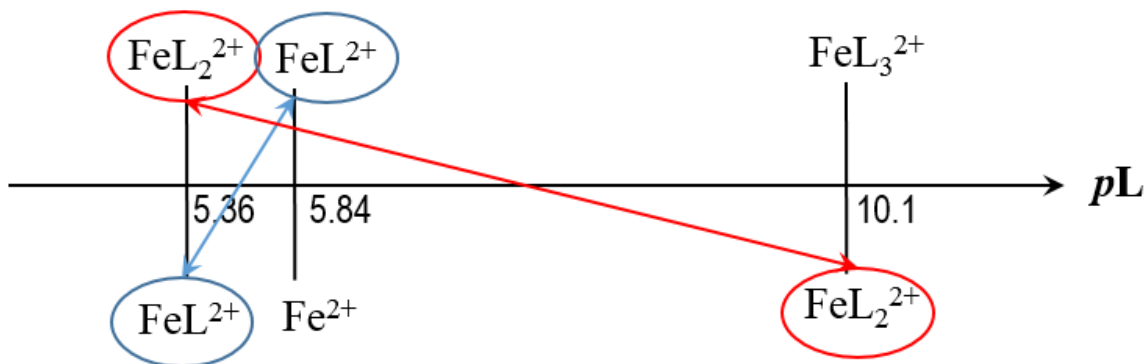
Por otra parte para el acomplejamiento entre Fe(II) y L, la información que tenemos es:



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



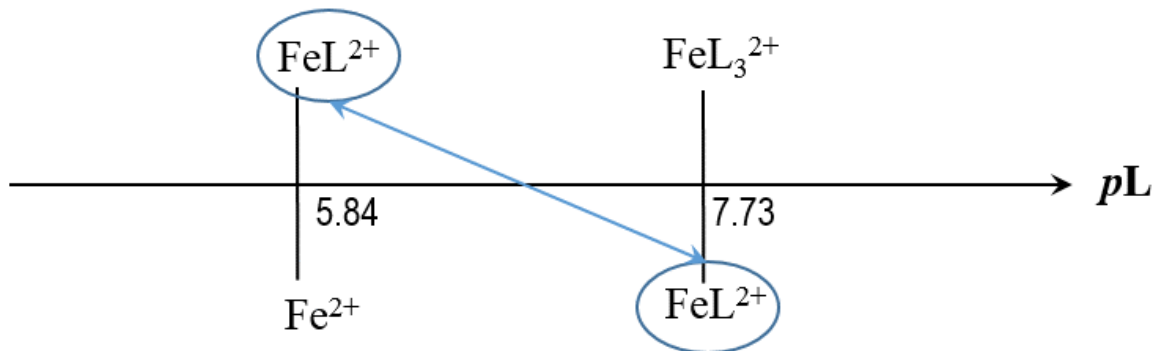
Utilizamos ahora la escala de predicción de reacciones, analizamos si los anfolitos pueden predominar o no:



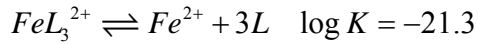
El anfolito FeL^{2+} puede predominar, ya tiene una constante de dismutación <1 ($K_{dism}=10^{-0.5}$), pero el anfolito FeL_2^{2+} no puede predominar porque su constante de dismutación es >1 ($K_{dism}=10^{+4.74}$). Entonces eliminamos a este anfolito de la EPR y ubicamos el nuevo par



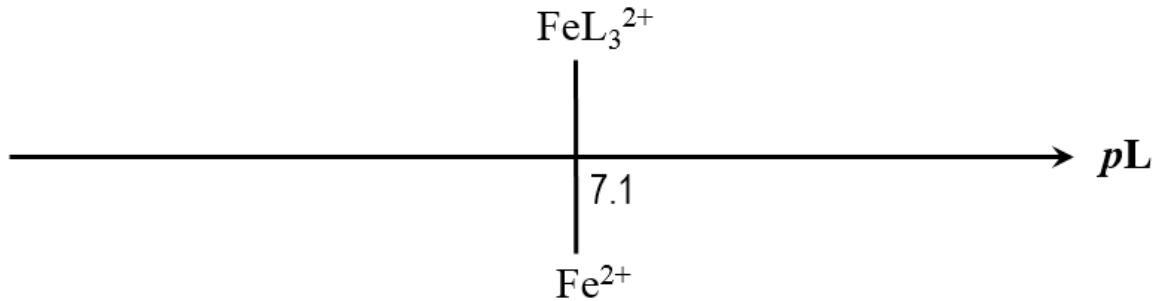
Para ello recordemos que como en el equilibrio anterior se intercambian dos partículas y la escala de la EPR debe ser lineal en pL , este nuevo se ubicará en $(15.46/2)$:



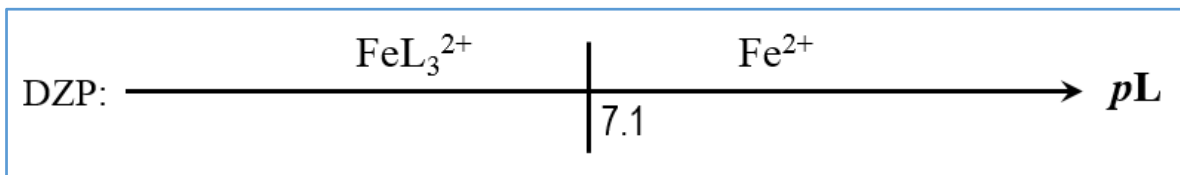
En esta nueva escala el anfólito FeL^{2+} no puede predominar, porque la nueva constante de dismutación ahora es >1 ($K_{dism}=10^{+1.89}$). Entonces lo eliminamos de la EPR y ubicamos en esta el nuevo par:



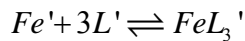
que quedará ubicado en (21.3/3) para mantener la linealidad de la escala:



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

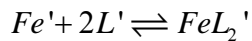
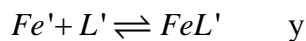


De este DZP podemos definir cuáles serán los equilibrios generalizados, en este caso es uno solo:



No podemos olvidar que la ecuación química que representa a este equilibrio esté ajustada.

Es importante notar además que en este caso podemos usar esta aproximación de ignorar los equilibrios generalizados:

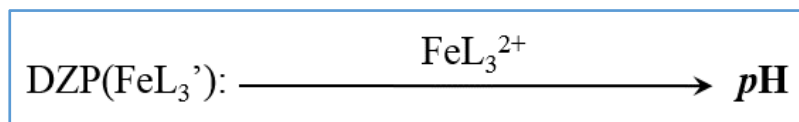


basándonos en el DZP anterior, porque no hay información disponible sobre posibles equilibrios ácido-base para FeL^{2+} y FeL_2^{2+} . De haberla no podríamos excluir el posible predominio de estas especies cuando están protonadas o hidroxiladas y habría que considerar los equilibrios generalizados correspondientes. Esto se debe a que puede suceder que aún cuando un complejo ML_i (solo dos componentes) no predomine, las especies de tres componentes (protonadas o hidroxiladas), que no se incluyen en el análisis anterior, si lo hagan.

Una vez que tenemos definido el equilibrio generalizado, y los DZP lineales en escala de pH para cada especie generalizada, podemos identificar los intervalos relevantes de pH . Estos

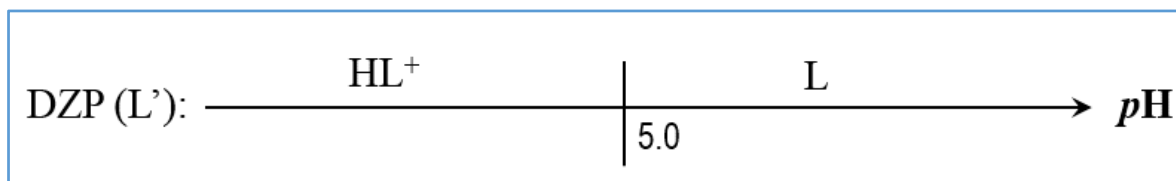
son aquellos intervalos en los que hay cambios en cuanto a la especie química (ácido-base) predominante para cualquiera de las especies generalizadas. Regresemos entonces a los DZP.

Para FeL_3' :



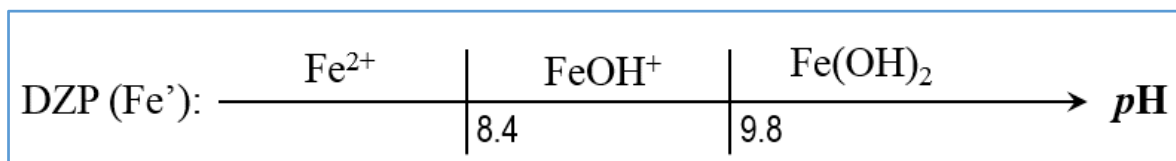
Predomina la misma especie química (FeL_3^{2+}) en todo el rango de pH , por lo tanto este DZP no aporta ningún límite de pH donde haya cambio de predominio.

Por el contrario para L' :



A valores de $\text{pH} < 5.0$, predomina la especie protonada (HL^+), mientras que para $\text{pH} > 5.0$ predomina la especie deprotonada (L). Esto quiere decir que $\text{pH}=5$ será un pH de cambio de predominio y por tanto relevante.

Para Fe' :



En este caso a $\text{pH} < 8.4$ predomina Fe^{2+} , para $8.4 < \text{pH} < 9.8$ predomina FeOH^+ y para $\text{pH} > 9.8$ predomina Fe(OH)_2 . O sea, en este caso, hay dos valores de pH que corresponden a cambios de predominio $\text{pH}=8.4$ y $\text{pH} = 9.8$.

Con esta información podemos entonces definir los intervalos relevantes de pH :

- (I) $0 \leq \text{pH} \leq 5.0$
- (II) $5.0 \leq \text{pH} \leq 8.4$
- (III) $8.4 \leq \text{pH} \leq 9.8$
- (IV) $9.8 \leq \text{pH} \leq 14$

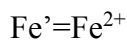
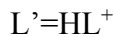
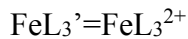
y la estrategia a seguir ahora es identificar el equilibrio representativo en cada uno de estos intervalos de pH . Esto lo haremos escogiendo en cada caso la especie química que mejor representa a cada especie generalizada en cada intervalo de pH , o sea la especie química que predomina dentro del conjunto que define a cada especie generalizada. Esto permitirá hacer simplificaciones a la expresión de la constante de equilibrio condicional del equilibrio generalizado:

$$K_{FeL_3}^{3L'} = \frac{[FeL_3']}{[Fe'][L']^3}$$

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

(I) $0 \leq pH \leq 5.0$:

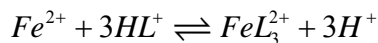
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



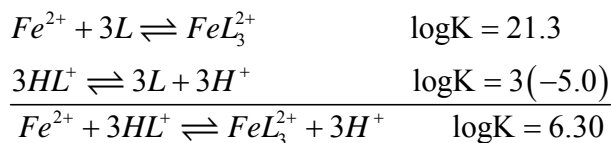
Y consecuentemente el equilibrio representativo para el equilibrio generalizado $Fe' + 3L' \rightleftharpoons FeL_3'$ se obtiene substituyendo las aproximaciones anteriores:



Pero este equilibrio no está escrito correctamente, porque no está balanceado. Su forma correcta será:



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



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_3^{2+}][H^+]^3}{[Fe^{2+}][HL^+]^3}$$

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

$$K' = \frac{K}{[H^+]^3} = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][HL^+]^3}$$

Y aplicando logaritmos:

$$\log(K') = \log(K) - 3\log[H^+]$$

que puede reescribirse como:

$$\log(K') = \log(K) + 3pH$$

Pero lo que necesitamos para el DZP no es $\log(K')$ sino pL'_{FP}

Del mismo modo que para los DZP lineales nos interesaban las fronteras de predominio (o sea los puntos en los que se igualaban las concentraciones del donador y el aceptor), en este caso también nos interesan las fronteras de predominio solo que en lugar de puntos serán líneas donde se igualan las concentraciones de donador y aceptor de L . O sea lo que nos interesa encontrar son los valores de pL' en la frontera de predominio (FP). En este caso particular donde $[FeL_3^{2+}] = [Fe^{2+}]$, que es para este intervalo de pH la condición representativa de $[FeL_3'] = [Fe']$. Para estas condiciones

$$K' = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][HL^+]^3} = \frac{1}{[HL^+]^3}$$

Y aplicando logaritmos:

$$\log(K') = -\log[HL^+]^3 = -3\log[HL^+]$$

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

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

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

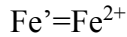
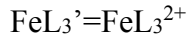
$$pL'_{FP} = \frac{1}{3}(6.30 + 3pH)$$

$$pL'_{FP} = 2.10 + pH$$

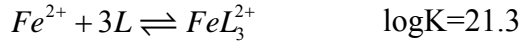
Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo de $pH \leq 5.0$

(II) $5.0 \leq pH \leq 8.4$:

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



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



$$K = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][L]^3}$$

que no depende del pH, por lo que:

$$K' = K$$

Y por lo tanto:

$$\log(K') = \log(K) = 21.3$$

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

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \left(\log(K') + \log \frac{[Fe^{2+}]}{[FeL_3^{2+}]} \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a $[FeL_3^{2+}] = [Fe^{2+}]$, en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

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

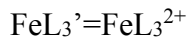
$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} (21.3)$$

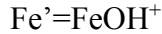
$$pL'_{FP} = 7.1$$

Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo $5.0 \leq pH \leq 8.4$.

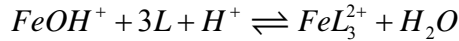
(III) $8.4 \leq pH \leq 9.8$:

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

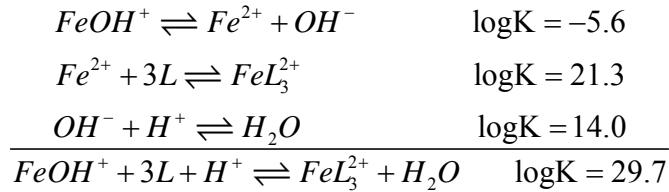




Y consecuentemente el equilibrio representativo para el equilibrio generalizado $Fe' + 3L' \rightleftharpoons FeL_3'$ será:



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



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

$$K = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[FeOH^+][L]^3[H^+]}$$

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

$$K' = K[H^+] = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[FeOH^+][L]^3}$$

Y por lo tanto:

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

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

$$\log(K') = 29.7 - pH$$

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

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \left(\log(K') + \log \left[\frac{[FeOH^+]}{[FeL_3^{2+}]} \right] \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a $[FeL_3^{2+}] = [FeOH^+]$, en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en _

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

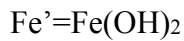
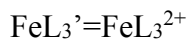
$$pL'_{FP} = \frac{1}{3}(29.7 - pH)$$

$$pL'_{FP} = 9.9 - \frac{1}{3}pH$$

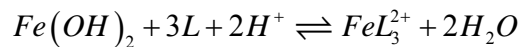
Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo $8.4 \leq pH \leq 9.8$.

(IV) $9.8 \leq pH \leq 14$:

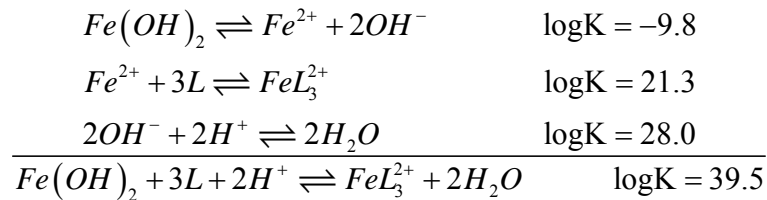
Teniendo en cuenta el predominio de las diferentes especies químicas en este intervalo de pH podemos hacer las siguientes aproximaciones:



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



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



Y la constante de este equilibrio químico representativo será:

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

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

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

Y por lo tanto:

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

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

$$\log(K') = 39.5 - 2pH$$

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

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \left(\log(K') + \log \frac{[Fe(OH)_2]}{[FeL_3^{2+}]} \right)$$

Y como la frontera de predominio corresponde a $[FeL_3^{2+}] = [Fe(OH)_2]$, en estas condiciones la ecuación anterior se convierte en:

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

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} (39.5 - 2pH)$$

$$pL'_{FP} = 13.1\bar{6} - \frac{2}{3} pH$$

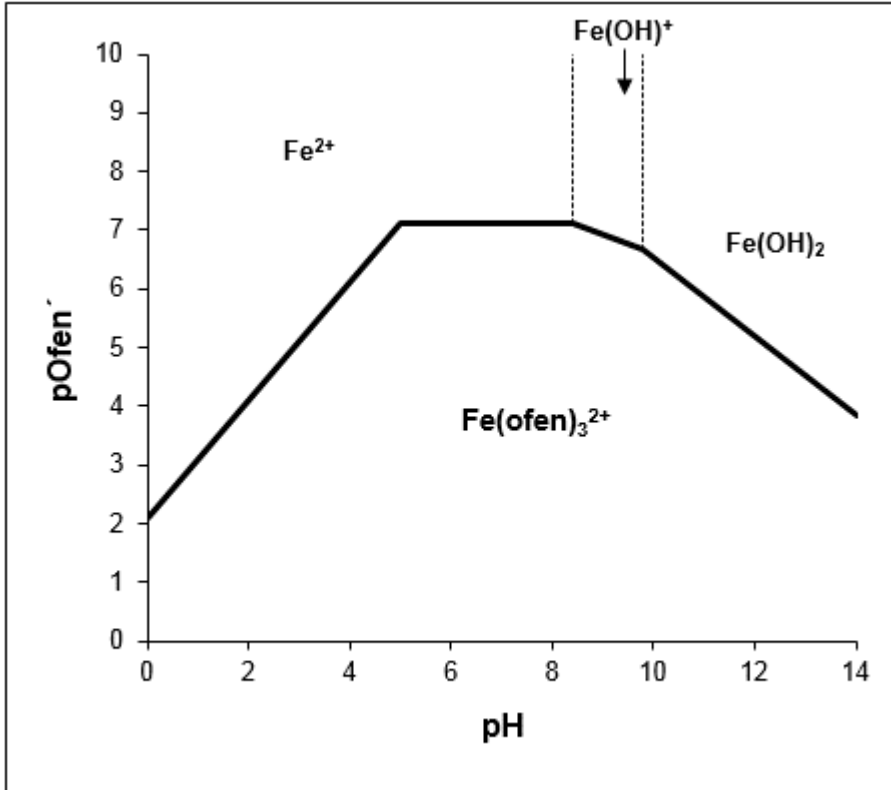
Y esta es la expresión que necesitamos para construir el DZP en el intervalo $9.8 \leq pH \leq 14$.

De modo que ya tenemos todas las expresiones necesarias para la frontera de predominio:

Intervalos de pH	Expresión de pL'_{FP}	Evaluación en límites de pH
(I) $0 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = 2.10 + pH$	$pH = 0 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 2.1 \\ pH = 5.0 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 7.1 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(II) $5.0 \leq pH \leq 8.4$	$pL'_{FP} = 7.1$	$pH = 5.0 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 7.1 \\ pH = 8.4 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 7.1 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(III) $8.4 \leq pH \leq 9.8$	$pL'_{FP} = 9.9 - \frac{1}{3} pH$	$pH = 8.4 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 7.1 \\ pH = 9.8 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 6.\bar{6} \end{array} \right. \end{array} \right.$
(IV) $9.8 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 13.1\bar{6} - \frac{2}{3} pH$	$pH = 9.8 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 6.\bar{6} \\ pH = 14 \left\ \begin{array}{l} pL'_{FP} = 3.8\bar{3} \end{array} \right. \end{array} \right.$

Es necesario checar siempre que en las fronteras los valores de pL'_{FP} coincidan, de modo que no haya discontinuidades en la frontera de predominio.

Ahora con estos datos podemos construir el DZP para el sistema Fe(II) ortofenantrolina, que dentro de la aproximación de equilibrios representativos queda como:



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

Recordemos que la expresión de la constante, escrita en su forma completa, sin simplificaciones por predominio de especies químicas es:

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

Y según los datos de la literatura:

$$10^{21.3} = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][L]^3}$$

$$10^{8.4} = \frac{[Fe^{2+}]}{[FeOH^+][H^+]} \Rightarrow [FeOH^+] = 10^{-8.4} \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]}$$

$$10^{18.2} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe(OH)_2][H^+]^2} \Rightarrow [Fe(OH)_2] = 10^{-18.2} \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2}$$

$$10^{5.0} = \frac{[HL^+]}{[L][H^+]} \Rightarrow [HL^+] = 10^{5.0} [L][H^+]$$

De modo que

$$K_{FeL_3}^{3L'} = \frac{[FeL_3^{2+}]}{\left([Fe^{2+}] + 10^{-8.4} \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]} + 10^{-18.2} \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2} \right) ([L] + 10^{5.0} [L][H^+])^3}$$

$$K_{FeL_3}^{3L'} = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}] \left(1 + \frac{10^{-8.4}}{[H^+]} + \frac{10^{-18.2}}{[H^+]^2} \right) [L]^3 (1 + 10^{5.0} [H^+])^3}$$

$$K_{FeL_3}^{3L'} = \frac{[FeL_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][L]^3} \frac{1}{\left(1 + \frac{10^{-8.4}}{[H^+]} + \frac{10^{-18.2}}{[H^+]^2} \right) (1 + 10^{5.0} [H^+])^3}$$

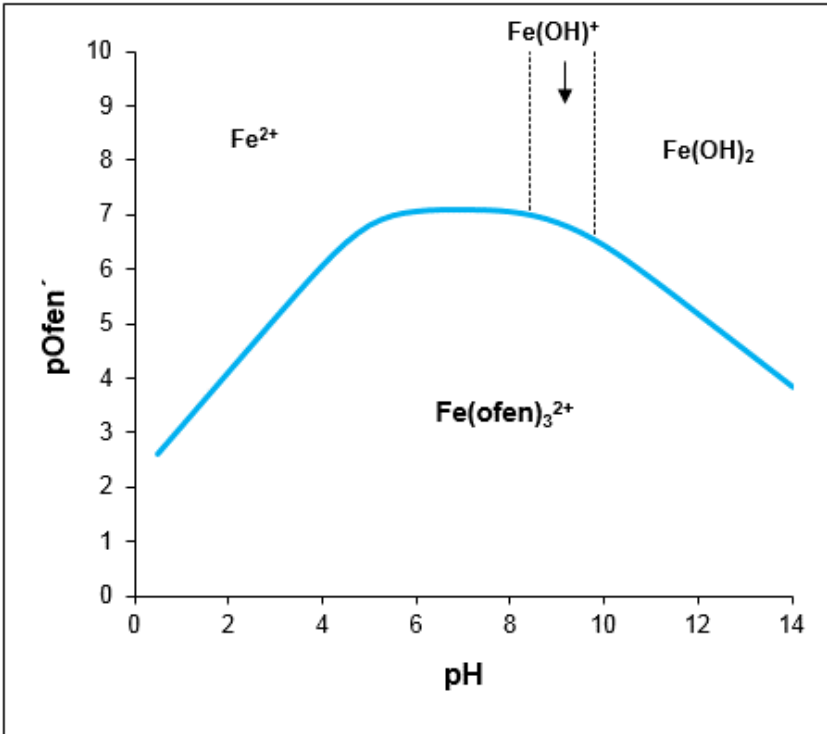
$$K_{FeL_3}^{3L'} = 10^{21.3} \frac{1}{\left(1 + \frac{10^{-8.4}}{[H^+]} + \frac{10^{-18.2}}{[H^+]^2} \right) (1 + 10^{5.0} [H^+])^3}$$

Y como:

$$pL'_{FP} = \frac{1}{3} \log(K_{FeL_3}^{3L'})$$

$$pL'_{FP} = \frac{21.3}{3} - \log \left\{ \left(1 + \frac{10^{-8.4}}{[H^+]} + \frac{10^{-18.2}}{[H^+]^2} \right) (1 + 10^{5.0} [H^+])^3 \right\}$$

Y con esta expresión se puede construir el DZP:



La diferencia entre los dos procedimientos es pequeña y se encuentra mayormente en las zonas cercanas a los pH que limitan los intervalos en la estrategia de los equilibrios representativos:

