

10530 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“Alpha: Una herramienta computacional para la elaboración de diagramas de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas y de existencia-predominio, aplicados a la Química Analítica.”

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

P R E S E N T A :

HÉCTOR ALEJANDRO BECERRIL GARCÍA

ASESORA: DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2008

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Q. MA. DEL CARMEN GARCIA MIJARES
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Alpha: Una herramienta computacional para la elaboración de diagramas de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas y de existencia-predominio, aplicados a la Química Analítica.

que presenta el pasante: Héctor Alejandro Becerril García,
con número de cuenta: 9755468-6 para obtener el TITULO de:
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautilán Izcalli, Edo. de Méx., a 05 de Abril de 2001

PRESIDENTE

Q.M. Cecilia González Ibarra

VOCAL

Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

SECRETARIO

Dra. Adriana Morales Pérez

PRIMER SUPLENTE

M. en C. Julio Cesar Botello Pozos

SEGUNDO SUPLENTE

Q. Pablo Hernández Matamoros

Agradecimientos

A Dios, por las oportunidades con que me ha bendecido y las capacidades que me ha
concedido

A mi madre, por su diario apoyo incondicional e infatigable

A mis amigos, por los buenos ratos

A mis "profes", por aguantarme.

Indice

AGRADECIMIENTOS	III
INDICE	IV
INTRODUCCIÓN	VI
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	XI
Objetivo General	XI
Objetivos Particulares	XI
Hipótesis	XII
JUSTIFICACIÓN	XIII
RESUMEN GENERAL	XV
1. ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS	2
1.1 Nomenclatura de los sistemas estudiados	2
1.1.1 Sistemas de dos componentes M-X	3
1.1.2 Sistemas de tres o más componentes M-L-X	4
1.1.3. Sistemas que involucran fases condensadas	8
1.2 Conjuntos de equilibrios químicos de interés especial.	11
1.2.1 Equilibrios globales de formación	12
1.2.2 Equilibrios sucesivos de formación	13
1.2.3. Equilibrios de dismutación	14
1.3 Especies y equilibrios generalizados	17
1.3.1 Amortiguamiento químico.	18
1.3.2 Especies generalizadas	19
1.3.3. Definición aproximada	22
1.3.4. Definición formal.	26
1.3.5 Coeficientes de complejación	30
1.3.6. Equilibrios generalizados y representativos.	35
1.4. Resumen	42

2. ELABORACIÓN DE DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP) 45

2.1	Planteamiento del problema	46
2.2	Datos necesarios para la construcción del DZP.	46
2.3	Tratamiento Aproximado	47
2.3.1.	Definición de especies generalizadas a primer orden	49
2.3.2	Planteamiento de los equilibrios generalizados	50
2.3.3	Planteamiento de los equilibrios representativos	50
2.3.4.	Obtención de las trayectorias de predominio	52
2.3.5.	Graficar trayectorias de predominio y resolver dismutaciones	54
2.3.6	Imponer una condición de amortiguamiento en el componente Acetatos	62
2.3.7.	Definir las especies generalizadas que involucran al componente EDTA.	64
2.3.8	Plantear el equilibrio generalizado y los equilibrios representativos del sistema de cuatro componentes	65
2.3.9.	Obtener y graficar las trayectorias de las fronteras de predominio	67
2.4	Tratamiento Formal	71
2.4.1	Definición de especies generalizadas	72
2.4.2	Planteamiento de los equilibrios generalizados	73
2.4.3	Graficar las trayectorias y resolver las dismutaciones	75
2.4.4.	Definir las especies generalizadas que involucran al EDTA	83
2.4.5.	Planteamiento del equilibrio generalizado y generación del DZP	85
2.5.	Resumen	88

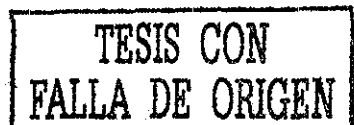
3. UTILIZAR α ALPHA PARA CONSTRUIR LOS DIAGRAMAS DEL MÉTODO DE ESPECIES Y EQUILIBRIOS GENERALIZADOS. 91

3.1.	Comentarios acerca de la creación de α Alpha	91
3.2.	Diagramas de zonas de predominio	94
3.3.	Diagramas de distribución de especies	108
3.4.	Diagramas de fases condensadas	111
3.5	Diagramas de existencia-predominio	114
3.6	Tutorial de α Alpha.	118
3.7	Resumen	119

CONCLUSIONES 120

EPIÍLOGO 123

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y HEMEROGRÁFICAS. 124



Introducción

El estudio del comportamiento químico de los sistemas multicomponentes, multirreaccionantes y multifásicos es un problema complejo de gran actualidad, que interesa a la academia e industria por igual. Los beneficios académicos e incluso económicos que se obtienen cuando se comprende la manera en que un sistema químico se comporta son enormes, sobre todo si el conocimiento tiene la solidez suficiente para emplearse con fines predictivos

A lo largo de los años se han desarrollado diversas escuelas de pensamiento químico que persiguen como meta principal el desarrollo de modelos teóricos que se puedan utilizar en la caracterización de los sistemas químicos. Muchos de estos modelos son fragmentarios y frecuentemente sería necesario hacer acopio de varios modelos distintos para estudiar diferentes aspectos de un solo sistema químico. Esta situación resulta poco didáctica y no es un método eficiente para la enseñanza de la química analítica. Por ello la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán ha incorporado como columna vertebral de sus programas de estudio la enseñanza del Método de Especies y Equilibrios Generalizados. Este constituye un marco teórico formal que permite estudiar una extensa variedad de sistemas químicos multicomponentes, mononucleares, polinucleares, de reparto entre fases, de precipitación, de óxido reducción, etc., resultando extremadamente útil al profesional y al estudiante de la Química Analítica. Se enseña a los alumnos de las licenciaturas de Química Industrial, Química, Ingeniería Química y Químico Farmacéutico Biólogo a utilizar dicho método para la comprensión y el modelado de sistemas químicos

El método es extremadamente sólido y autoconsistente y permite a los estudiantes realizar predicciones teóricas acerca del comportamiento de un sistema químico real, evaluar, fundamentar y optimizar técnicas analíticas existentes, desarrollar nuevas técnicas, calcular constantes de equilibrio desconocidas, y muchas aplicaciones más. Los cursos están diseñados de tal forma que al mismo tiempo que se enseñan estos aspectos teóricos se atiende el factor experimental. Dentro de las sesiones de laboratorio de las materias de Química Analítica se ofrecen al estudiante oportunidades para contrastar sus propias predicciones teóricas, construidas utilizando el método, con los resultados

experimentales propios y de los compañeros. De esta manera el alumno adquiere una confirmación práctica de la teoría, lo cual representa una retroalimentación positiva hacia el estudiante, pues le infunde confianza en sus capacidades como profesional de la química.

Tal como se enseña a nivel licenciatura, el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* consiste en la elaboración de representaciones gráficas unidimensionales o bidimensionales de los sistemas químicos de interés, utilizando como datos las constantes de los equilibrios químicos involucrados. Tales representaciones o diagramas permiten al ojo bien entrenado, descubrir la gama completa de las interrelaciones entre las diversas especies químicas que integran el sistema estudiado, sea que se encuentren en solución o en fases puras condensadas, en equilibrio termodinámico con la solución. Un análisis detenido de uno de tales diagramas permite obtener gran capacidad de control y predicción acerca del estado del sistema representado. Desafortunadamente es frecuente que la cantidad de cálculos necesarios para la construcción de los diagramas resulte elevada, o que el procedimiento resulte demasiado laborioso como para ser utilizado con la frecuencia que debería, puesto que muchas veces el estudio completo de un sistema químico con restricciones múltiples requiere la realización de varios diagramas, que deben combinarse después en un diagrama generalizado. El estudiante interesado en desarrollar o justificar una técnica analítica para un proyecto propio pronto se ve desanimado ante la gran cantidad de cálculos que debe preparar a fin de poder llegar a comprender verdaderamente todos los pasos de la técnica, y decidir acerca de las condiciones óptimas en que se debe llevar a cabo la experimentación. Dado lo anterior, es normal que el estudiante se encuentre dedicando la mayor parte de su tiempo a la construcción de los diagramas, y no a su interpretación, por lo que se llega a ver el diagrama como un fin, más que como un medio, y su potencial predictivo y analítico es desaprovechado.

Dentro de este contexto surge en el autor de este trabajo la inquietud de desarrollar una herramienta computacional que agilice el proceso de construcción de los diagramas más importantes y frecuentemente utilizados del método. La idea principal es contar con un programa computacional autónomo, capaz de recibir como datos las estequiometrías de los distintos complejos que se harán reaccionar, así como sus constantes de reacción, y

que a partir de tales datos el programa generase instantáneamente los diagramas requeridos. El programa ha sido creado y ha recibido el nombre de α Alpha, y satisface con creces las expectativas del autor; siendo el primer programa computacional compilado y autónomo que utiliza los algoritmos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para la generación de los diagramas. Se desea recalcar que con la creación de α Alpha no se pretende liberar al estudiante de la responsabilidad de aprender a construir los diagramas, sino más bien se busca una optimización del tiempo, y una maximización del aprendizaje. El estudiante que utilice esta herramienta podrá centrar su atención en los aspectos puramente interpretativos de los diagramas, con lo que su comprensión del comportamiento y de las estrategias de control de los sistemas se verá enriquecida. A este respecto cabe enfatizar que los diagramas generados con el programa son intencionalmente incompletos en el sentido de que las zonas de predominio representadas no están etiquetadas, obligando al usuario, a utilizar sus conocimientos teóricos del método así como su criterio químico, y en algunos casos realizar unos cuantos cálculos para correlacionar una zona de predominio con la especie química correspondiente. Parfraseando un adagio conocido, no se pretende dar un pescado a nadie, ni tampoco enseñar a pescar a nadie, sino más bien la meta es aprovechar la tecnología existente para retirar la caña de pescar de las manos del estudiante y ponerle al mando de un buque pesquero.

La creación de la herramienta computacional α Alpha, objeto de esta tesis, ha sido un ejercicio muy interesante y gratificante, aunque existieron horas oscuras cuando no parecía ser así. Se hizo necesario integrar los conocimientos de las materias Taller de Computación I y II de la carrera de Química Industrial, donde se enseña programación en lenguajes de alto nivel y entornos visuales. Además fue necesario hacer una extensa recopilación de información técnica especializada y profundizar en el conocimiento del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

El soporte conceptual de α Alpha recae de lleno en el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, el cual es un desarrollo teórico del científico mexicano Alberto Rojas Hernández, químico egresado de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM. Este método ha sido presentado a la comunidad científica y académica nacional e internacional en diversas publicaciones, entre las que destacan los trabajos del propio

equipo de investigación de *Rojas-Hernández*¹⁻⁴. En estos trabajos el lector interesado podrá documentarse de manera más rigurosa acerca de los conceptos del método utilizados en esta tesis, o revisar aquellos aspectos del método que no se enseñan a nivel licenciatura. Como ejemplos interesantes de este último caso se puede mencionar el tratamiento de sistemas que presentan fases gaseosas, o sistemas con especies polinucleares.

Por otro lado, la selección del lenguaje de programación es un asunto de suma importancia y el resultado final estuvo fuertemente influenciado por varios factores entre los que se podría mencionar la envergadura y complejidad del proyecto en sí mismo, que exigían un lenguaje modular, la necesidad de garantizar de manera amplia la compatibilidad con el sistema operativo Microsoft Windows® en sus versiones 95 y posteriores, la necesidad de crear una interfase gráfica amigable, el interés de reducir el tiempo de desarrollo y el deseo de aprovechar las ventajas del paradigma de programación orientada a objetos, componentes y tecnologías ActiveX en general para optimizar el producto final. El lenguaje utilizado es el Visual Basic® de Microsoft®, debido a que cumple con los requisitos arriba mencionados. La referencia bibliográfica más útil fue de *Microsoft Press*^{5,6}, así como la ayuda en línea del compilador. En estos materiales se encontraron, además de la información técnica necesaria, valiosas guías y sugerencias acerca del diseño de la interfase gráfica, de manera que resultara lo más semejante posible al entorno estándar de Windows®, con el fin de favorecer a los usuarios de este ambiente.

Una vez seleccionado el lenguaje, el desarrollo de algoritmos eficientes, la adaptación de los algoritmos propuestos por *Rojas-Hernández*⁴, la selección de las mejores implementaciones, y el análisis del desempeño de los algoritmos finales, fue una labor donde tuvo particular importancia el trabajo de *Brashard*⁷, donde se discuten y contrastan de manera rigurosa los fundamentos de diferentes enfoques de algoritmia, como son algoritmos voraces, algoritmos de fragmentación del caso problema, programación dinámica, etc. y se analiza la eficiencia, ventajas y desventajas de cada uno de ellos. La construcción del analizador lexicográfico, que permite al usuario final la introducción y cálculo de fórmulas dentro del programa en un formato muy similar al de una hoja de cálculo comercial, se apoya de manera importante en el trabajo de *Lemone*⁸.

Durante la fase de prueba y depuración del software se utilizaron los datos de constantes termodinámicas de equilibrios químicos reportadas en *Ringbom*⁹ y *Smith*¹⁰, así como diagramas terminados, construidos durante los cursos de Química Analítica I y II, o reportados en los trabajos de *Rojas-Hernández*^{2,4}.

Es deseo sincero del autor que este trabajo beneficie a la comunidad estudiantil de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, en especial a aquellos que cursan las materias que imparte la Sección de Química Analítica

HABG

Objetivos e Hipótesis

Este trabajo de tesis trata de cómo surgió en autor la idea de crear un programa de cómputo que construyera de manera sencilla y rápida los diagramas más importantes del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*; de como este programa utiliza los conceptos del método para generar los diagramas, y de cuáles son las ventajas que el programa ofrece. Este programa no enseña a nadie a construir los diagramas, únicamente los elabora más rápido. Dado que se trata de una tesis del área química, se discuten casi exclusivamente los aspectos químicos relacionados con el programa y su forma de trabajar, y no se menciona la forma en que el programa fue creado. Baste saber que el autor de este trabajo escribió el programa byte por byte, en lenguaje Visual Basic® 5.0. Si se desea obtener alguna información en específico acerca del programa, se puede contactar al autor en halbeg@starmedia.com

Objetivo General

Crear una herramienta computacional que elabore representaciones gráficas o diagramas de los sistemas químicos mononucleares en solución, sin cambio en los estados de oxidación, de acuerdo con los algoritmos y principios del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, a fin de que el usuario pueda centrar su atención en el análisis de la información química que el diagrama aporta, más que en la construcción misma del diagrama.

Objetivos Particulares

➤ Revisar los conceptos más importantes del Método de Especies y Equilibrios Generalizados que permiten la construcción de los diagramas, distinguiendo entre el Tratamiento Aproximado y el Tratamiento Formal.

- Crear una herramienta computacional que elabore diagramas de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas y de existencia predominio.
- Crear un programa de ayuda en línea para la autoenseñanza de la utilización del software creada
- Demostrar la equivalencia de los diagramas construidos por el programa creado (Tratamiento Formal) con los diagramas construidos mediante la metodología enseñada en el salón de clases (Tratamiento Aproximado).
- Demostrar la manera de utilizar el programa creado para construir los diagrama mencionados, así como para manipular los archivos, exportar los datos e imprimir los resultados
- Poner a disposición de la comunidad estudiantil y académica interesada el programa creado, a través de su instalación en equipos para ello designados de la sección de química analítica de la FES-Cuautitlán.

Hipótesis

El contar con una herramienta computacional para la elaboración de diagramas de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas, y de existencia-predominio, beneficiará a la comunidad estudiantil de las licenciaturas de Química Industrial, Química, Ingeniería Química y Químico Farmacéutico Biólogo, quienes habiendo previamente aprendido en sus materias de Química Analítica los conceptos medulares de la construcción de los diagramas mencionados, podrán utilizar el programa desarrollado para construir los mismos diagramas; entonces enfocarán sus esfuerzos en la comprensión de la información química ahí plasmada y muchos de ellos desarrollarán una visión verdaderamente analítica de la química.

Justificación

El presente trabajo de tesis se contextúa en el marco de una inquietud personal del autor de simplificar el trabajo necesario de realizar para obtener las representaciones gráficas de los sistemas químicos mononucleares multirreaccionantes. Este tipo de sistemas es profusamente estudiado a nivel licenciatura en las materias que imparte la sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. El modelo teórico que fundamenta el estudio de dichos sistemas es el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, desarrollado por el Dr. Alberto Rojas Hernández, egresado de la FESC. Dicho modelo propone una serie de herramientas conceptuales que se relacionan a por medio de algoritmos químicamente autoconsistentes; a través de ellos el método permite generar representaciones gráficas que caracterizan de manera completa y exacta el comportamiento químico de sistemas multicomponentes.

Dado que el proceso de construcción de los diagramas mencionados arriba es laborioso, el objetivo general de esta tesis consiste en desarrollar un programa computacional que sea capaz de servir como una herramienta auxiliar en la construcción de dichos diagramas. El programa creado ha sido denominado α Alpha, y puede construir, imprimir, exportar y guardar cuatro tipos diferentes de diagramas: de zonas de predominio, de distribución de especies, de interconversión de fases y de existencia-predominio, que son a juicio del autor los diagramas más frecuentemente utilizados en clase y el laboratorio. Este programa ha sido creado utilizando los estándares actuales de lenguajes de programación, con la finalidad de garantizar su compatibilidad a largo plazo. α Alpha es una herramienta que puede construir en menos de 5 minutos un diagrama de zonas de predominio que a mano tomaría más de dos horas en ser elaborado. Su principal propósito es servir como una herramienta didáctica interactiva que permita liberar al estudiante de la pesada tarea de construir los diagramas, y le permite enfocar su atención en interpretar el contenido de los mismos. Se pretende que los estudiantes puedan ver incrementada su comprensión del método, su creatividad y su disposición de utilizar el método para analizar por ese medio las técnicas analíticas que se les presentan a lo largo de la carrera. Utilizando α Alpha y un libro con datos de constantes de formación de complejos el estudiante podrá determinar con exactitud cuáles son las especies predominantes presentes en cada paso de una técnica, y calcular los valores de las

constantes de reacción correspondientes. Se podrán simular los efectos de modificaciones en las técnicas, tales como la variación en la concentración de algún componente, o la sustitución/adición de distintos reactivos. Eventualmente este conocimiento permitirá que los estudiantes diseñen rápidamente sus propias técnicas analíticas, las cuales podrán aplicar en los diversos proyectos experimentales de las materias de la sección de Química Analítica, e inclusive en otras secciones. Todo ello redundará en un mejor entendimiento de las manipulaciones químicas de las sustancias y los sistemas.

Resumen General

El primer capítulo de este trabajo es un breve repaso teórico de algunos de los aspectos fundamentales del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. La primera parte se ocupa del tratamiento aproximado de los sistemas y presenta el método tal cual se enseña en el salón de clase. En esta parte se introducen los conceptos de especie generalizada, amortiguamiento químico y equilibrios generalizado y representativo. La segunda parte del capítulo hace una recapitulación acerca de la definición del concepto de especie generalizada, con lo que se obtiene el tratamiento formal, que aunque es equivalente al tratamiento aproximado presenta algunas diferencias metodológicas importantes que lo hacen especialmente interesante para el cumplimiento del objetivo de este trabajo de tesis. La última parte del capítulo analiza junto con el lector las diferencias entre los dos métodos, las ventajas y desventajas de cada uno, y proporciona los criterios que se siguieron para elegir al tratamiento formal como parte integral del programa α Alpha.

A lo largo del segundo capítulo se presenta un problema práctico de la Química Analítica, y se expone la manera en que puede ser resuelto utilizando los diagramas del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Se aborda la construcción de los diagramas necesarios mediante el tratamiento aproximado y el tratamiento formal, con la finalidad de que el lector tenga un terreno de comparación adecuado de las dos metodologías implicadas. Indiscutiblemente los resultados de ambos tratamientos son equivalentes para todo fin práctico. Dado que el tratamiento aproximado apela constantemente a la utilización del criterio químico del estudiante, se considera que es el que idealmente se debe utilizar cuando se desea enseñar o aprender los fundamentos del método, y cuando se requiere realizar el estudio de los sistemas sin la ayuda de computadoras o calculadoras programables. Por otro lado, el tratamiento formal es conceptualmente más simple que el aproximado, y por ello es más fácil de transformar en algoritmos entendibles por una computadora, aunque tiene la desventaja de que es muy demandante en cálculo. Por esta razón no es adecuado para ser utilizado en clase, ya que resulta fácil perderse entre la cantidad de funciones matemáticas exponenciales y logarítmicas que deben evaluarse. Sin embargo la complejidad de los cálculos involucrados en el tratamiento formal no representa ningún problema para una computadora, y ello ha permitido que se

utilizaran algoritmos de tratamiento formal en la programación de α Alpha. Esta es la principal razón de presentar al lector con el tratamiento formal, siendo que se trata de un tema que no es enseñado a nivel licenciatura.

El tercer capítulo tiene por objeto servir como un sencillo manual de usuario del programa α Alpha. En él se presentan ejemplos prácticos de cómo se deben crear nuevos archivos, introducir los datos necesarios, guardar los archivos e imprimir y/o exportar los datos y diagramas calculados. Se presenta un ejemplo de cada tipo de diagrama, utilizando sistemas que son familiares a los estudiantes, de manera que el aprendizaje pueda ser fijado más fácilmente. Al terminar de leer este capítulo, el estudiante podrá construir diagramas en α Alpha en tres pasos:

- 1 - Crear un nuevo archivo de diagrama del tipo requerido
- 2 - Introducir las constantes necesarias
- 3 - Hacer click para ver el diagrama

Una vez que se ha construido el diagrama este se puede guardar, imprimir, copiar, etc. Adicionalmente α Alpha también pone a disposición del estudiante los resultados de los cálculos efectuados, para que puedan ser exportados y graficados o analizados con otros programas.

Capítulo 1

Especies y Equilibrios Generalizados

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Especies y Equilibrios Generalizados

La finalidad del capítulo es repasar aquellos conceptos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* que resultan esenciales para la construcción de los diagramas objeto de esta tesis. La presentación de los conceptos y en general esta tesis, queda limitada a los sistemas químicos mononucleares debido a la simplicidad de su tratamiento y a la uniformidad de las representaciones gráficas existentes. Por otro lado los sistemas químicos polinucleares involucran consideraciones químicas y matemáticas de mayor complejidad, existiendo varios tipos de representaciones gráficas de estos sistemas, razón por la cual actualmente no son estudiados dentro de los programas de licenciatura de la Sección de Química Analítica de la Facultad Al lector que desee hallar un tratamiento formal y exhaustivo de los conceptos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* que se repasan en esta tesis, o desee profundizar en el estudio de sistemas químicos polinucleares, se sugiere revisar la tesis doctoral de *Rojas-Hernández*⁴ que se encuentra disponible en la biblioteca de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

A lo largo de todas las secciones de este capítulo se hace uso de representaciones generales de las especies químicas, denotándolas con letras mayúsculas en negrillas, tales como *M*, *L*, *Y*, *Z*, *X*, etc. las cuales representan especies químicas estrictamente diferentes. Los subíndices son letras minúsculas, también en negrillas, que se han colocado para indicar de manera general las estequiometrías de los componentes en los diferentes complejos formados. Con el fin de no sobrecargar la notación y conservarla amigable para el lector, se han omitido intencionalmente las expresiones de las cargas eléctricas de las especies representadas.

1.1. Nomenclatura de los sistemas estudiados.

Antes de estudiar cualquier sistema químico es necesario llevar a cabo una clasificación que imponga orden al método de estudio, y que eficiente el esfuerzo intelectual, identificando todos aquellos casos que bajo ciertas consideraciones pueden resultar equivalentes, y por tanto susceptibles de tratamientos similares o idénticos. Clasificar los

sistemas químicos entre mononucleares y polinucleares es demasiado general para permitir hablar de un estudio adecuado y un esfuerzo eficiente. Es necesario introducir criterios de clasificación adicionales que permitan tener un modelo más específico de los sistemas a estudiar. Todo sistema químico, mononuclear o polinuclear puede clasificarse en función del número y del tipo de los componentes que lo integran. Determinar el número correcto de componentes presentes en un sistema químico dado no siempre es fácil, pero es un dato esencial para poder estudiarlo correcta y eficazmente

Al analizar las especies químicas presentes en un sistema en busca de componentes debe recordarse que el número de componentes es el número mínimo de especies independientes necesario para definir la composición de todas las fases en el sistema (*Atkins*¹²) Por tanto, una buena idea para buscar componentes es identificar en el sistema a todas aquellas especies químicas que no reaccionan, o que reaccionan como una entidad unitaria, y se combinan con otras para formar especies más complejas. Un ejemplo clásico es el anión sulfato, SO_4^{2-} , que en solución reacciona con el agua para dar HSO_4^- . El sistema químico completo contiene a las siguientes especies: H_2O , H_3O^+ , HSO_4^- y SO_4^{2-} , sin embargo, el sistema contiene sólo dos componentes: H_2O y SO_4^{2-} . En esta sección se analizan algunos de los sistemas químicos más simples que pueden existir para luego extender los resultados hacia sistemas de mayor complejidad. Como ya se mencionó anteriormente, en todos los casos se considera la restricción de que todas las especies presentes en el sistema deben ser mononucleares, es decir, que en los sistemas que se estudian a continuación no está permitida la coordinación de un componente consigo mismo.

1 1 1 Sistemas de dos componentes M-X

Este es el sistema químico mononuclear más simple que puede existir en solución. Es tan simple que puede considerarse casi hipotético, pero los conceptos que se derivan de su estudio son generalizables a otros sistemas de mayor complejidad e interés aplicativo. El sistema quede definido como sigue:

Sea un sistema químico mononuclear de dos componentes, **M** y **X**, donde **M** es una especie química capaz de aceptar la coordinación de una o más moléculas de la especie

química diferente llamada X , y que no se compleja consigo misma. Sea $n \in \mathbb{N}\{0,1,2,3, \dots, +\infty\}$ el número máximo de coordinación de M con X . Llámese X una especie química capaz de coordinarse con M , pero no consigo misma. El sistema químico formado contiene de manera exclusiva $n+2$ especies enumeradas de la forma:



La nomenclatura de las especies del sistema tiene las siguientes reglas:

- Si $n=1$, M se denomina receptor, y MX se denomina donador
- Si $n=2$ M es llamado birreceptor y MX_2 es llamado bidonador
- Si $n>2$ M recibe el nombre de polireceptor y MX_n se llama polidonador
- Las especies con MX_i , donde $0 < i < n$ se denominan en conjunto anfolitos
- Cuando $n=1$ no existen anfolitos en el sistema
- Los anfolitos pueden actuar como donadores o receptores de X
- En todos los casos, X se denomina partícula intercambiada

¡Quién hubiera imaginado que tan sólo dos componentes darían origen a tantas especies! Sin pérdida de generalidad, se puede considerar que todos los equilibrios químicos posibles dentro de este sistema son reacciones de intercambio de una o más partículas X . Por ejemplo, una familia de equilibrios químicos apropiada para describir la formación de las especies de este sistema sería:



El conjunto de equilibrios generados a partir del equilibrio [2] se denominan *equilibrios globales de formación*. Este conjunto de equilibrios químicos y algunos otros conjuntos que son relevantes a todos los sistemas que se analizan en esta tesis se estudian más adelante en la sección 1.2

1.1.2 Sistemas de tres o más componentes M-L-X

El estudio de un sistema químico mononuclear de tres componentes comienza a tener relevancia en aplicaciones del mundo real, principalmente para el estudiante de química,

al tiempo que demuestra la manera en que se realizan las generalizaciones de los modelos utilizados dentro del Método de Especies y Equilibrios Generalizados. Es indispensable que se comprenda cómo se llevan a cabo estas generalizaciones, si es que se pretende estudiar el comportamiento de sistemas químicos con cualquier número de componentes.

En un sistema químico mononuclear de tres componentes **M-L-X**, donde no existe saturación de fases, ni cambio en el estado de oxidación de ninguno de los componentes, ni equilibrios de reparto entre distintas fases, el número de especies químicas distintas que pueden generarse dentro de tal sistema es grande, y depende de varios factores químicos tales como la concentración de los componentes iniciales, las constantes de formación de las distintas especies y la estabilidad intrínseca de cada una de las especies una vez que se han formado, entre otros. La forma general de estas especies es:



[3]

Donde:

- j puede valer 1 o cero, (especies mononucleares). Si j vale 1 entonces:
- n y m son números enteros mayores o iguales que cero, y donde $n+m$ corresponde al número máximo de coordinación de **M**
- Si j vale cero entonces:
- m vale 1 y n es un número entero que toma valores entre cero y el número máximo de coordinación de **L** con **X**, para dar especies de la forma LX_n
- De manera general, la especie **M** es un catión metálico, y se denomina receptor, bireceptor o polireceptor de acuerdo con el valor de m
- Generalmente la especie **L** es un ligando mono-, bi-, o polidentado, capaz de coordinarse con **M** y posiblemente con **L**.
- Generalmente la especie **X** es un ligando monodentado, capaz de formar complejos tanto con **M** como con **L**, aunque pudiera formar complejos con tan solo uno de ellos. En la mayoría de los casos, el componente **X** se identifica con el agua, por lo que puede tratarse de un protón o de un hidroxilo
- Una especie que contiene tanto a **M**, **L**, y **X** se denomina **complejo mixto** o **complejo ternario**

A primera vista, el estudio formal del comportamiento de este sistema de tres componentes exige que se planteen equilibrios químicos donde exista intercambio de dos partículas, L y X . La forma matemática de tales equilibrios es compleja y lleva a sistemas de ecuaciones de distintos grados de complejidad, por lo que normalmente deben resolverse de manera iterativa utilizando herramientas computarizadas. Afortunadamente el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* propone una estrategia de estudio distinta, que sin pérdida de formalidad se apega más a la intuición química que a la voracidad matemática. Una de las aportaciones más importantes del método consiste en haber demostrado que al imponer condiciones de restricción química sobre la concentración de una de las partículas, X por ejemplo, el tratamiento matemático del sistema completo se reduce al caso de un sistema de dos componentes. Introducir una restricción química sobre la concentración de la especie X significa que por algún medio químico, se garantiza que la concentración de la misma no variará de manera relevante dentro del sistema estudiado. El componente X ha quedado amortiguado en el sistema. Una definición más amplia de *amortiguamiento químico* se presenta en la sección 1.3.1.

Volviendo al sistema de tres componentes, el solo hecho de introducir el amortiguamiento químico de la especie X no reduce por sí mismo la complejidad matemática del sistema, pero sí sienta las bases para la utilización de otro concepto fundamental del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, a saber, el concepto de *Especie Generalizada*. Esta es la herramienta conceptual más poderosa del método y la que permite la simplificación del tratamiento matemático de los sistemas. En un sistema de tres componentes, M, L, X , amortiguado en X , se define una especie generalizada ML' , como el conjunto que agrupa, contiene, o representa a todas las especies presentes en el sistema con estequiometría 1:1 en M y L , independientemente de su estequiometría en X . Así, las especies $ML, MLX, MLX_2, \dots, MLX_n$ quedan todas ellas representadas mediante la *especie generalizada de primer orden ML'* . Se llama de primer orden porque involucra el amortiguamiento de un componente químico, X en este caso, el cual no se escribe de manera explícita. El orden o número de amortiguamientos implícitos en una especie generalizada se indica mediante tildes o primas que se colocan en la parte superior derecha del nombre de la especie. De la misma manera se debe definir una especie generalizada M' , que agrupe a todas las especies químicas simples que contienen a M y a X (el componente implícito) independientemente de su estequiometría. Las especies

químicas simples MX_n , quedan todas incluidas dentro de la especie generalizada M' . Para ser congruentes en la utilización del método, es preciso definir la especie generalizada a primer orden L' , que incluye a todas las especies químicas simple que responden a la forma LX_n . El concepto de especie generalizada se analiza con mayor profundidad en la sección 1.3.2

Una vez que se han implementado estos conceptos, se puede considerar sin pérdida de generalidad que todos los equilibrios posibles dentro del sistema químico de tres componentes M , L y X , amortiguado en X , son equilibrios de intercambio de una sola partícula, que es L . Con ello se ha logrado mantener la forma matemática de los equilibrios que se utilizarán para estudiar el sistema, y lo más importante, se ha desarrollado un enfoque químico racional, sencillo y elegante que permite resolver más eficiente y provechosamente el problema del sistema multicomponente y multirreaccionante. Para corroborar esta afirmación se presentan los equilibrios de formación global de las especies generalizadas a primer orden ML_m' del presente sistema.



Donde m tiene el significado ya expuesto en esta sección. Nótese que esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación [2]. En este momento cabe hacer una reflexión acerca del poder del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Al pasar de un sistema de dos componentes a uno de tres, se ha incrementado la complejidad real del problema al menos en un 50%, y sin embargo al considerar un amortiguamiento del componente X , la complejidad de los cálculos involucrados en el estudio del sistema permanece inalterada!

De manera natural, estas conclusiones son generalizables a cualquier número de componentes. Si el sistema tiene más de tres componentes, se considera que los nuevos componentes serán de naturaleza semejante a L , esto es, serán ligandos monodentados, bidentados, o polidentados capaces de formar complejos con M y con X , e incapaces de formar complejos consigo mismos ni con L . En este trabajo de tesis nos limitaremos a sistemas de cinco componentes como máximo, los cuales denominaremos M , L , Y , Z y X .

Las especies presentes en un sistema de este tipo son:

- $MX_nL_mY_pZ_q$, donde n , m , p y q son números enteros mayores o iguales que cero, y donde $n+m+p+q$ corresponde al número máximo de coordinación de M
- LX_i , donde i es un número entero mayor o igual que cero
- YX_j , donde j es un número entero mayor o igual que cero
- ZX_k , donde k es un número entero mayor o igual que cero.

Es evidente que en un sistema de cinco componentes, es necesario definir tres condiciones de amortiguamiento (X , L y Y), con el fin de preservar la forma matemática de los equilibrios de formación de especies. Las especies generalizadas que contienen de manera implícita la información de tres componentes amortiguados se denominan **especies generalizadas a tercer orden**, y en este sistema tendrían la forma MZ_q escribiéndose con tres primas

1 1 3 Sistemas que involucran fases condensadas

Hasta este momento se han presentado algunas generalidades acerca de la nomenclatura de sistemas químicos mononucleares, invariantes en su estado de oxidación, imponiendo además la restricción de que no deben existir fases condensadas en equilibrio con la solución. En esta sección se extienden estos conceptos para abarcar aquellos sistemas químicos donde se presenta la formación de una o más fases condensadas, en equilibrio con las especies en solución. Los sistemas que adicionalmente presentan variaciones en el número de oxidación de alguna o varias de las especies involucradas, y los sistemas que presentan reparto entre fases acuosas y orgánicas no se estudian en este trabajo. por lo que queda abierta la posibilidad de desarrollar herramientas computacionales que permitan el estudio de estos sistemas basándose en los algoritmos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*

Considérese un sistema químico mononuclear de dos componentes $M-L$, donde sí existe saturación de fases. Ello significa que algunas de las especies formadas ML_n , mostrarán una fuerte tendencia a precipitar en el seno de la solución cuando el producto de las concentraciones de M y L se aproxime al valor del producto de solubilidad asociado, de acuerdo con la ecuación siguiente:



La dinámica de este equilibrio implica que cuando el producto de las concentraciones de **M** y **L** es menor que la **K_{ps}**, la velocidad de formación del precipitado es inferior a la velocidad con que se redissuelve, dando como resultado un sistema soluble en el equilibrio. Si por el contrario el producto de las concentraciones de **M** y **L** es mayor que la **K_{ps}**, entonces el precipitado se forma más rápidamente de lo que se redissuelve, por lo que aparece una fase condensada de composición **ML_n**, que aumenta en cantidad hasta que las concentraciones de **M** y **L** en solución descienden de tal forma que su producto se iguala con **K_{ps}**. En ese momento, la velocidad de formación y la velocidad de redisolución de la especie **ML_n** se igualan y el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, donde la concentración de todas las especies solubles involucradas, y la cantidad de precipitado permanecen invariables con respecto al tiempo. De la ecuación [5] se deduce fácilmente que las únicas especies que serán capaces de mostrar este comportamiento serán aquellas que tengan una **K_{ps}** menor que la unidad. Dentro de este simple esquema resulta evidente que si la especie **ML_i** y la especie **ML_j** con $i \neq j$, tienen **K_{ps}** menores que 1, generalmente precipitará primero o será menos soluble aquella que tenga un mayor valor de la relación **K_{ps}/coeficiente en L**.

En todo caso que un sistema químico de dos componentes **M** y **L** sea capaz de formar una fase condensada se puede definir un *equilibrio de solubilidad intrínseca o molecular* de la forma:



Este equilibrio permite estudiar las condiciones bajo las cuales la fase condensada **ML_m** pasa a la solución. Cuando se tiene un sistema químico capaz de formar **w** fases condensadas, se podría estudiar definiendo **w** equilibrios con la forma de la ecuación [6], pero este tratamiento lleva irremediablemente a la creación de un sistema de **w** ecuaciones, que debe resolverse de alguna manera antes de poder llegar a conclusiones útiles acerca del comportamiento del sistema químico de dos componentes. Nuevamente el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* propone una vía alterna que permite

atacar el problema utilizando criterios químicos que simplifican grandemente la matemática involucrada. Químicamente es posible demostrar que en todo sistema donde existe la posibilidad de que se forme más de una fase condensada, ocurren procesos de transformación de una fase condensada en otra termodinámicamente más estable, que como ya se mencionó arriba, generalmente será aquella que tenga un mayor valor de la relación *Kps/coeficiente en L*. Los equilibrios que permiten estudiar este tipo de fenómeno tienen la forma:



Estos equilibrios son llamados de *interconversión de fases*. El definir estos equilibrios permite estudiar las condiciones que permiten que una de las dos fases predomine sobre la otra, o la coexistencia de ambas. Utilizando estos equilibrios se puede llegar a definir una *fase condensada generalizada M'↓* a primer orden en este caso, puesto que sólo lleva implícita la escritura del componente *L*. A diferencia de las *especies generalizadas solubles* que se introdujeron en la sección 1.1.2, la *fase condensada generalizada* no agrupa, contiene ni representa la combinación de todas las fases condensadas que contienen a *M* y a *L*, sino que se limita a proporcionar información acerca de la fase condensada más insoluble. Como es natural, al variar las condiciones del sistema, la composición de la fase condensada más insoluble sufrirá modificaciones, debido a procesos de interconversión de fases, pero siempre se podrá recurrir a la *fase condensada generalizada M'↓* para obtener información acerca de cuál es la fase condensada que predomina sobre las demás y por tanto, coexiste en equilibrio termodinámico con la solución. En conclusión se obtiene que todo sistema químico de dos componentes *M* y *L*, que potencialmente puede formar más de una fase condensada puede ser estudiado mediante un solo *equilibrio generalizado de solubilidad*, siempre y cuando se imponga un amortiguamiento en el componente *L*. El equilibrio generalizado de solubilidad de que se habla tiene la siguiente forma:



¡Nótese que el equilibrio [8] tiene la misma forma el equilibrio [6]. ¡Queda demostrando una vez más que a pesar de que el problema se ha complicado de manera efectiva, las

herramientas conceptuales del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* permiten seguir aplicando modelos matemáticos simples para su resolución. De la misma manera que en el caso de los sistemas con especies solubles, es posible extender este tratamiento a sistemas con un mayor número de componentes, sin complicar la forma matemática del modelo. Así, para estudiar un sistema de cinco componentes M , L , Y , Z y X , basta imponer amortiguamientos químicos en cuatro componentes, para obtener así un equilibrio generalizado de solubilidad a cuarto orden, con la forma de la ecuación [8], que relacione las especies M_4 y M . Con un equilibrio de este tipo se pueden obtener diagramas que permitan explicar la coexistencia de fases y que permitan identificar de forma sencilla la composición de las mismas.

1.2. Conjuntos de equilibrios químicos de interés especial.

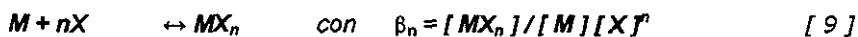
Se presentan ahora de manera concreta los conjuntos de equilibrios más importantes utilizados dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, para el estudio de los sistemas y la construcción de los diagramas asociados. Es importante que se comprenda adecuadamente el tipo de información que cada uno de estos conjuntos de equilibrios contiene, y las diferencias entre cada uno de ellos.

El entendimiento de las diferencias y de la manera en que la información aportada por un conjunto de equilibrios es complementada por otro conjunto, es fundamental para el desarrollo de la metodología que lleva a la construcción de los diagramas que son objeto de este trabajo. Durante el desarrollo del software α Alpha, que construye diagramas utilizando estos conjuntos de equilibrios, fue particularmente necesario para el autor llegar a comprender la manera de transformar un conjunto de equilibrios en otro, debido a que dicho programa debe ser capaz de generar y calcular todos los equilibrios necesarios para elaborar un diagrama dado, sin requerir al usuario que reordene los datos o que introduzca datos adicionales al enfrentarse a situaciones de dismutación, interconversión de fases, etc. Es por ello que se procura que la definición de cada conjunto sea clara y libre de ambigüedad, tratando de no introducir una formalidad excesiva que resultaría prohibitiva para el lector de nivel licenciatura.

1.2.1 Equilibrios globales de formación

Cuando se pretende describir la formación de una especie química es posible hacerlo de distintas maneras, dependiendo de la selección de especies precursoras. No es difícil imaginar que puede formarse la especie MX_r , partiendo de MX_{r-1} , pero también es cierto que se puede partir de MX_{r-s} , si $r \geq s$. Existen al menos $r+1$ especies precursoras posibles para un equilibrio de formación de tipo aditivo, donde el componente X se incorpora en diversas estequiometrías a la especie precursora. También se puede utilizar equilibrios de tipo disociativo para llegar a la formación de la especie MX_r , partiendo de especies de la forma MX_{r+s} . Queda claro que algunos de los muchos equilibrios de formación posibles para llegar a MX_r , son más adecuados que otros. Además, cuando se requiere explicar la formación de especies similares, de la forma $MX, MX_2, MX_3 \dots MX_{r-1}, MX_r$, algunos de los equilibrios planteados serán equivalentes entre sí, por lo que se obtendrá un conjunto de equilibrios redundante que no permitirá el estudio adecuado del sistema. Al realizar el estudio de un sistema químico el primer paso es la selección de un modelo adecuado, constituido por un conjunto de equilibrios químicos linealmente independientes entre sí, es decir, que no se puedan obtener unos a partir de otros utilizando la *Ley de Hess*. Existen al menos dos conjuntos de equilibrios de formación que cumplen con la condición de independencia lineal requerida. El primero de ellos es el conjunto de **equilibrios globales de formación** que se repasa en esta sección; mientras que el segundo se llama conjunto de **equilibrios sucesivos de formación** y se presenta en la sección 1.2.2.

El conjunto de equilibrios globales de formación está integrado por todos aquellos equilibrios químicos que describen la formación de una especie química a partir de sus componentes más simples, de acuerdo con la definición de componente dada en la sección 1.1. La forma general de los equilibrios de este conjunto es:



Donde n toma valores enteros entre cero y el máximo número de coordinación de M con X . De acuerdo con la IUPAC, la constante termodinámica de un equilibrio de formación global recibe el nombre especial de "Beta" (β). Cuando n es igual a cero, el equilibrio es trivial y su constante asociada, β_0 es igual a la unidad

Este tipo de equilibrios es frecuentemente utilizado en la literatura para describir la formación de especies químicas que son producto de reacciones de complejación o quelatación. Además, los equilibrios globales de formación son los más fácilmente adaptables a algoritmos de cálculo automatizado, pues parten siempre de los componentes químicos básicos del sistema, y han sido extensamente utilizados por el autor en la programación de α Alpha. Siendo un conjunto de equilibrios linealmente independientes, se garantiza que la información que contiene es máxima, y que ningún equilibrio considerado es irrelevante para el comportamiento del sistema, evitando trabajo extra al estudiar el sistema.

1.2.2. Equilibrios sucesivos de formación

El segundo conjunto de equilibrios de formación linealmente independientes se llama conjunto de equilibrios sucesivos de formación y es complementario del presentado en la sección anterior. Se puede utilizar para describir la formación de las mismas especies, pero el punto de partida es distinto, y generalmente más complejo. La información que ofrece este conjunto es distinta, y resulta de utilidad práctica directa en algunos casos. El conjunto queda definido como sigue:



Donde n toma valores enteros entre cero y el máximo número de coordinación de M con X . La constante de un equilibrio de este tipo se denomina *constante sucesiva de formación*, y se representa con la letra K . Al igual que en el caso de los equilibrios globales de formación, cuando n es igual a cero, el equilibrio es trivial, y su constante K es igual a la unidad. Adicionalmente, se cumple que para $n = 0$ y $n = 1$ el equilibrio de formación sucesiva correspondiente es enteramente idéntico al equilibrio de formación global correspondiente. Se puede demostrar también mediante la *Ley de Hess*, que es posible convertir el conjunto de equilibrios de formación sucesiva en el conjunto de equilibrios de formación global, y viceversa. Las constantes de cada conjunto también se obtienen utilizando la *Ley de Hess*, y se cumple que $\beta_n = K_0 K_1 K_2 \dots K_{n-1} K_n$. Esta posibilidad

de conversión no destruye la independencia lineal de los equilibrios *dentro de sus propios conjuntos*

Este conjunto de equilibrios no es apropiado para realizar cálculos automatizados porque su punto de partida es cambiante, implicando un tiempo de proceso adicional en cada paso y complicando los algoritmos. Este conjunto de equilibrio no se utiliza directamente en la programación de α Alpha, sino que cuando es necesario se genera a partir de los equilibrios globales de formación que son más fácilmente manipulables y eficientes en tiempo de cálculo. Por el contrario, cuando se trata de cálculos manuales los equilibrios de formación sucesiva son los más recomendados, pues son intuitivamente más simples y apegados al concepto del intercambio de partículas, punto es central en la metodología utilizada. Como nota informativa se debe resaltar que si se toma el equilibrio [10] y se escribe en orden inverso se obtiene la definición del conjunto de equilibrios de disociación, que en la literatura se utilizan para describir el comportamiento ácido-base de las sustancias.

Finalmente, cabe mencionar que existen equilibrios de formación que no pertenecen a los conjuntos de equilibrios sucesivos, ni a los globales, por lo que pueden considerarse como equilibrios de formación mixtos. Algunos equilibrios de este tipo se utilizan dentro del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

1.2.3 Equilibrios de dismutación.

Una vez que se han definido los principales equilibrios de formación de especies en un sistema químico, es importante cuestionarse qué pasa con las especies una vez que han sido formadas. El comportamiento químico de las especies químicas dentro de un sistema dado está influenciado por diversos factores, y es natural pensar que el factor más importante que determinará la permanencia de una especie química formada es la existencia dentro del sistema de otras especies con las cuales podrá reaccionar y transformarse. En realidad este criterio es solo parcialmente cierto, pues se cumple únicamente para las especies que se encuentran "en los extremos del sistema", o dicho de otro modo, para el polirreceptor M , para el polidonador ML_n y para la partícula L . Para todas las demás especies presentes en el sistema, que como se menciona en la sección

1.1.1 reciben el nombre de **anfolitos**, el principal factor que determina su permanencia dentro del sistema se denomina **Estabilidad Intrínseca**, y tiene que ver con la capacidad que tiene un anfolito de reaccionar consigo mismo en lo que se conoce como un proceso de **Dismutación** o desproporcionamiento. Debido a que los equilibrios de dismutación pueden causar el no predominio de algunos anfolitos e incrementar la concentración de otros, son sumamente importantes en el estudio de los sistemas químicos. El número de estos equilibrios está estrechamente relacionado con el número de anfolitos presentes en el sistema y *Rojas-Hernández*⁴ ha calculado que el número total de procesos de dismutación diferentes (**NPD**) está dado por la expresión:

$$NPD = \frac{A(A^2 - 1)}{6} \quad [11]$$

Donde **A** es el resultado de sumar la unidad al número de anfolitos presentes en el sistema. De hecho, en un sistema $MX_n / MX_{n-1} / \dots / MX / M$ existen **n-1** anfolitos distintos, y cada anfolito MX_x puede participar en $x(n-x)$ equilibrios de dismutación distintos. Esto es así porque existen en el sistema x especies antes del anfolito ($M, MX, \dots, MX_{(n-x)}$) y $(n-x)$ especies después de él ($MX_{(x+1)}, MX_{(x+2)}, \dots, MX_n$). La ecuación [11] resulta del desarrollo de la sumatoria del número de procesos de dismutación en que pueden participar cada uno de los **n-1** anfolitos presentes en el sistema.

Para ilustrar la importancia del conjunto de equilibrios de dismutación, considérese un sistema químico hipotético de dos componentes **M** y **L**, formado por las especies $ML_4 / ML_3 / ML_2 / ML / M / L$; es claro que existen tres anfolitos, y por tanto **A=4**. De acuerdo con la ecuación [11] resulta que existen diez equilibrios de dismutación entre anfolitos, comparados con únicamente cuatro equilibrios de formación de especies; Claramente se aprecia que el potencial que tienen los equilibrios de dismutación para modificar la composición de un sistema es enorme. Los equilibrios de dismutación tienen la forma general:



Donde $0 \leq h < j < k \leq A$, y su constante de equilibrio también se puede calcular utilizando:

$$K = \frac{[ML_k]^{y-h}[ML_n]^{k-j}}{[ML_i]^{k-h}} \quad [13]$$

De acuerdo con la ecuación [12], en este sistema hipotético, los diez equilibrios de dismutación posibles son:



Afortunadamente, solo las constantes de dismutación que tienen valores mayores que la unidad son relevantes para el estudio de los sistemas químicos, puesto que implican que el anfolito asociado es *intrínsecamente inestable*, y no predomina en el sistema. El equilibrio de dismutación correspondiente debe tomarse en cuenta por ser espontáneo. El *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* incorpora algunas consideraciones gráficas que permiten identificar aquellos procesos de dismutación que tienen una constante mayor que la unidad, por lo que no es necesario calcular todas las constantes *a priori*. Se utilizó una adaptación de este método gráfico llamado de selección de trayectorias (que se explica en la sección 2.4.3), para la detección de los procesos de dismutación importantes y el cálculo de sus constantes dentro del programa α Alpha; de esta manera el programa es capaz de crear diagramas con un significado físico correcto, donde los efectos de los procesos de dismutación han sido contemplados. Esta característica de reconocer y evaluar correctamente los procesos de dismutación importantes es una de las muchas ventajas que α Alpha, ofrece sobre cualquier aplicación de cálculo automatizado que se desarrolle utilizando calculadoras programables, hojas de cálculo o paquetes de simulación como Mathematica®, pues en todos los casos los diagramas que pudieran generarse necesariamente deberían ser corregidos por efectos

de dismutación y dicha corrección requeriría modificación manual del programa, lo que resulta en pérdida de tiempo, elevada susceptibilidad de cometer errores, e implica una adaptación del algoritmo general original al caso particular analizado

1.3. Especies y equilibrios generalizados.

Los conceptos de especie generalizada y equilibrio generalizado sustentan el desarrollo del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Es a partir de ellos que se derivan muchos, o quizás todos los formalismos del método, y es sobre la hipótesis de su validez que el método se sostiene y enseña. Estos conceptos pueden ser implementados en la práctica al menos en dos maneras distintas, que dan origen a dos grandes estrategias de tratamiento o estudio de los sistemas químicos; ambas estrategias de estudio se enseñan a nivel licenciatura, pero el *Tratamiento Aproximado* es indiscutiblemente mucho más empleado que el *Tratamiento Formal*. La existencia de estos dos enfoques no debe hacer suponer al lector que las conclusiones derivadas del estudio de un sistema dependen del enfoque utilizado para realizar el estudio, o que una estrategia es adecuada para el estudio de ciertos sistemas y no lo es para otros. De manera general y desde un punto de vista práctico se puede considerar que ambos tratamientos son equivalentes y que las conclusiones del estudio de cualquier sistema son independientes del tratamiento utilizado; aunque sí se debe reconocer que como el propio nombre lo indica, el tratamiento formal es más exacto que el aproximado. En esta sección se muestran las diferencias y similitudes entre estas dos formas de estudiar los sistemas químicos, y se discuten brevemente las ventajas y desventajas de cada uno de ellos. La equivalencia de los resultados de ambos tratamientos se demostrará en el Capítulo 2.

La importancia de conocer ambos enfoques reside en lo siguiente: El tratamiento formal es más exacto y es el único que ofrece la capacidad de cálculo continuo que es esencial o al menos muy deseable en toda aplicación de cálculo automatizado. α Alpha utiliza exclusivamente el tratamiento formal para el cálculo y construcción de los diagramas. Debido a que el uso del tratamiento aproximado es mucho más popular entre los estudiantes de la Sección de Química Analítica de la Facultad, es sumamente importante que el lector repase esta sección, a fin de poder comprender la manera en α Alpha es capaz de realizar las tareas que se aprenden en los cursos de teoría.

1.3.1 Amortiguamiento químico

Antes de poder hablar de especies y equilibrios generalizados, es necesario introducir el concepto de amortiguamiento químico. Este concepto ha sido utilizado por diversos autores, siendo el profesor Ringbom⁹ el principal entre ellos. El amortiguamiento químico es incorporado desde la raíz del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* y a partir de él y de la escala de predicción de reacciones del profesor Charlot¹³ florecen las grandes ideas y conceptos unificadores del método de Rojas-Hernandez⁴. El amortiguamiento químico permite no sólo simplificar la forma matemática de los cálculos involucrados en el estudio de un sistema multicomponente, sino que de acuerdo con el método, también permite transportar los diagramas creados a espacios bidimensionales o tridimensionales, que son relativamente fáciles de generar e interpretar. A manera de reflexión conviene recordar que de no existir este concepto, un sistema de cinco componentes tendría que ser graficado sobre un espacio tetradimensional, y dicha gráfica se generaría mediante la resolución de múltiples ecuaciones de quinto orden. Un diagrama así no sería práctico, puesto que ni siquiera se podría representar sobre un papel o una maqueta, y no tendría utilidad alguna a pesar de la enorme cantidad de información química que pudiera contener y de lo complicado de los cálculos que se realizaron para construirlo.

Afortunadamente este diagrama puede transportarse a otros espacios de menor orden de dimensionalidad imponiendo restricciones químicas sobre la concentración de uno o más de los componentes involucrados. A este proceso se le denomina **Amortiguamiento químico**, y es precisamente lo que el profesional de la química realiza cuando desea controlar el comportamiento químico de algún sistema multicomponente y multireaccionante. De manera más precisa, se dice que existe amortiguamiento químico sobre una especie Q cuando la concentración de tal especie se mantiene prácticamente constante a lo largo de un proceso químico dado; y esto se logra mediante la introducción de soluciones amortiguadoras, también llamadas soluciones amortiguadoras o soluciones reguladoras. Estas soluciones amortiguadoras generalmente contienen especies químicas conjugadas, que al reaccionar entre sí intercambian la especie Q . La existencia de una constante de reacción entre estas especies permite preparar soluciones que mantengan

la concentración deseada de Q . Una vez que se han definido amortiguamientos químicos es posible hablar de especies y equilibrios generalizados, donde la escritura del componente amortiguado se omite por considerarse implícito, debido a que ningún equilibrio químico entre las demás especies del sistema puede modificar la concentración de Q .

1.3.2. Especies generalizadas.

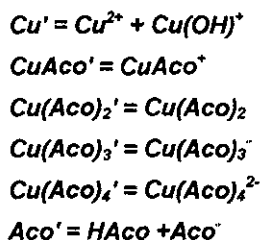
El mérito principal del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* consiste en que permite el estudio de sistemas químicos multicomponentes y multirreaccionantes utilizando modelos matemáticos accesibles, valiéndose de la implementación de restricciones químicas sobre los sistemas estudiados. En contraste los métodos que normalmente se utilizan para caracterizar este tipo de sistemas son intensivos en elementos matemáticos y demandan necesariamente la utilización de facilidades automatizadas de cálculo, léase computadoras personales, lo que resulta fuera de contexto (al menos en México) en ámbitos tan familiares como el salón de clase, que es donde normalmente se deben enseñar las bases teóricas del estudio de dichos sistemas de interés analítico. Como una desventaja adicional de los métodos tradicionales se presenta el hecho de que estos demandan un mínimo de criterios químicos de parte del que ejecuta el estudio ¡Es como si fueran métodos diseñados para matemáticos que no saben casi nada de química! Por otro lado el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* es un método desarrollado sobre criterios químicos, que permite caracterizar sistemas muy complejos, y al mismo tiempo desarrollar un criterio analítico que tiene un alto valor didáctico para el estudiante y el profesional de la química. La primera y más importante de las ideas químicas que vino a revolucionar la manera de enfrentar los sistemas químicos complejos es la idea de la existencia de las *especies generalizadas*.

Una especie generalizada es una especie química hipotética que existe en un sistema químico desde el momento en que se impone una condición de amortiguamiento en algún componente. Esta especie hipotética representa a todas las especies químicas simples del sistema que tienen la misma estequiometría en cuanto a sus componentes no amortiguados, y que difieren únicamente en las estequiometrías del o los componentes

amortiguados en el sistema Dado que la concentración de los componentes amortiguados en el sistema no varía en ningún momento, ya que ningún equilibrio es capaz de modificarla, los componentes amortiguados se omiten en la escritura de los equilibrios, y también se omiten en la escritura de las especies químicas simples, reemplazando cada componente amortiguado con una prima en la parte superior derecha de la especie. Por esta razón, cuando se tienen especies químicas simples que tienen la misma estequiometría en cuanto a los componentes no amortiguados, y sólo difieren en los componentes amortiguados, al ser estos últimos reemplazados por primas, resulta que varias especies químicas simples tienen el mismo nombre primado. Por ejemplo, considérese el sistema de tres componentes Cobre(II)-Acido acético-Agua. Sin considerar la formación de fases condensadas, las especies químicas simples que pueden existir en este sistema, de acuerdo con las constantes de formación de complejos reportadas por Ringbom (1963) son:



Donde Aco⁻ representa al anión orgánico acetato. Si en este sistema se impusiera una condición de amortiguamiento sobre el pH, entonces los componentes amortiguados H⁺ y OH⁻ ya no se indican de manera explícita, y es posible definir las siguientes especies generalizadas:



Las nuevas especies generalizadas agrupan o combinan a las especies químicas simples que tienen la misma estequiometría con respecto a los componentes no amortiguados, y llevan una coma o prima (') en la parte superior derecha para indicar que contienen de manera implícita la información de un componente amortiguado. A través de ellas las especies químicas simples del sistema se han generalizado en:

manera implícita la información de un componente amortiguado. A través de ellas las especies químicas simples del sistema se han generalizado en:



Cada una de las especies generalizadas anteriores es una abstracción conceptual que permite simplificar la descripción del sistema químico, pues permiten estudiar el sistema de tres componentes $\text{Cu-Aco-H}_2\text{O}$ como si fuese un sistema de sólo dos componentes: Cu^{\dagger} - Aco^{\dagger} . Las especies generalizadas anteriores han sido definidas de acuerdo con la ecuación [2], que describe la formación de especies en sistemas de dos componentes

Supóngase ahora que se amortigua la concentración de Acetatos en el sistema, digamos utilizando una solución buffer de acetato de sodio y ácido acético. En este caso, el sistema consiste en una única especie generalizada a segundo orden Cu^{\ddagger} que agrupa a todas las especies que tienen la misma estequiometría en el componente no amortiguado Cobre.



La especie generalizada anterior lleva dos primas para indicar que en el sistema se han impuesto dos amortiguamientos: $[\text{H}^{\dagger}]$ y $[\text{Aco}^{\dagger}]$. En todos los sistemas en solución acuosa donde se amortigue la concentración de un componente con propiedades ácido-base, se estará amortiguando indirectamente la concentración de protones en el sistema.

Surgen ahora las interrogantes ¿de qué manera las *especies generalizadas* representan a las especies químicas simples presentes en el sistema? y ¿qué criterios cuantitativos se utilizarán para realizar los cálculos de los equilibrios que involucren a las *especies generalizadas*? En otras palabras, ¿tienen igual peso todas las especies químicas simples dentro de la estructura de la especie generalizada, o representa esta a unas mejor que a otras? y ¿qué constantes de formación se utilizan para realizar los cálculos cuando el complejo que se va a formar es un "complejo difuso", o "complejo generalizado", que agrupa varias estequiometrías en varios componentes, cada uno dependiente de distintos amortiguamientos? El lector atento habrá intuido que ambas interrogantes son interdependientes y que al responder a una de ellas inevitablemente se está respondiendo

a la otra. En efecto, el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* propone dos posibles respuestas a estas preguntas, a partir de las cuales se interpreta el significado físico de las especies generalizadas y la manera en que han de ser utilizadas en los cálculos correspondientes. Estas respuestas se conocen como *Definición Aproximada* y *Definición Formal*.

1.3.3 Definición aproximada

Habiendo introducido de manera cualitativa el concepto de especie generalizada, ahora es indispensable conferirle una dimensión cuantitativa, a fin de que pueda ser utilizado por el profesional de la química en la resolución de problemas prácticos. Se ha de precisar la forma en que distintas especies químicas simples participan en la integración de una especie generalizada, asignando a cada una de las especies químicas simples un peso específico dentro del nuevo todo. La primera idea que salta a la mente creativa es utilizar el concepto de promedio ponderado, o dicho en lenguaje químico, utilizar la fracción molar de cada una de las especies simples involucradas, como factor de ponderación de sus propiedades respectivas, a fin de poder combinarlas en una especie generalizada cuyas propiedades sean una representación adecuada y proporcional de las propiedades de las especies que la integran. ¡Esta es en realidad una buena idea, pero su desarrollo riguroso tiene algunas desventajas prácticas! Se discutirá un enfoque aproximando de esta misma idea, con el que se consiguen grandes ventajas sin detrimento de la precisión cuantitativa; en la sección siguiente se retoma el enfoque del promedio ponderado y las fracciones molares de manera rigurosa.

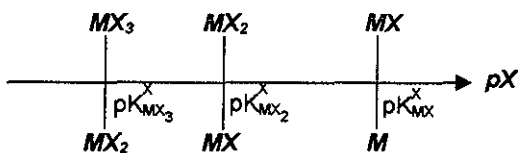
Con el fin de comprender en qué consiste el enfoque o definición aproximada de una especie generalizada, considérese un sistema químico mononuclear de dos componentes M y X , de tal manera que las especies X , M , MX , MX_2 , MX_3 , ..., MX_n son las únicas especies químicas simples que pueden existir dentro del mismo. Supóngase ahora que se amortigua en el sistema la concentración de X , de manera que permanece constante, independientemente de cualquier proceso que pueda ocurrir en el seno del sistema.

Sea el operador pG que se lee "pe de G", donde G puede ser la concentración de una especie química, o cualquier número real mayor que cero. Este operador se define como

$pG = -\log G$. Aplicando este operador es evidente que a valores altos de pX , cuando el sistema alcance el equilibrio, la concentración de aquellas especies que tienen una mayor estequiometría en el componente X será menor en comparación con la concentración de aquellas especies que tienen menores estequiometrías en el mismo componente X . En otras palabras, al aumentar pX la concentración de X disminuye, por lo que aquellos complejos con altos porcentajes constitutivos de X tenderán a desaparecer, y predominarán en el sistema los complejos que incluyen menores valores de X en su fórmula molecular. Cuando el valor de pX disminuye, la situación se invierte debido a que la concentración de X aumenta en el sistema, y se favorece la formación y el predominio de complejos que incorporen en su estructura dicho componente en mayor grado.

De acuerdo con lo anterior, debe ser posible identificar valores puntuales de pX donde la concentración de dos complejos MX_r y MX_{r+1} , con $r+1 \leq n$, sea idéntica. Aquellos valores de pX donde se cumpla tal condición serán llamados **fronteras de predominio** de las especies, y corresponden al negativo del logaritmo decimal de la constante sucesiva de disociación que relaciona las especies MX_r y MX_{r+1} ($pK_{MX_r}^X$)

La representación gráfica de este razonamiento constituye uno de los conceptos más elegantes de la química analítica del siglo XX, y recibe el nombre de **Escala de Predicción de Reacciones** del profesor Charlot. Para demostrar su aplicación y suponiendo por brevedad que $n=3$, se presenta a continuación la escala de predicción de reacciones del presente sistema:



Gráfica 1 Escala de predicción de reacciones de un sistema de dos componentes M-X

La línea horizontal representa una escala continua de valores de pX que aumentan de izquierda a derecha. Las líneas verticales se colocan sobre los valores de pX que corresponden a los valores negativos de los logaritmos decimales de las constantes

asociadas a los equilibrios sucesivos de disociación que describen al sistema. Estos valores de pX son las fronteras de predominio mencionadas más arriba. La escala se interpreta considerando que las especies localizadas en la porción superior de las líneas verticales predominan hacia el lado izquierdo de la línea, es decir a menores valores de pX . De manera complementaria, las especies localizadas en la parte inferior de las líneas verticales predominan a la derecha de la línea, o a valores de pX mayores que el valor frontera. La escala muestra que al imponer un amortiguamiento sobre el componente X , el valor de pX correspondiente permite localizar una **especie predominante** en el sistema. En aquellos casos en que el valor de pX amortiguado corresponda exactamente con el valor de una frontera de predominio, existen dos especies predominantes en el sistema, ambas con la misma concentración, por lo que asignación de cualquiera de ellas como especie predominante es correcta.

Hasta ahora todo lo expuesto es rigurosamente demostrable y no existe aproximación alguna en las conclusiones derivadas del análisis anterior. Se ha visto que al imponer un pX amortiguado en el sistema irremediablemente favorece el predominio en concentración de una sola especie química simple sobre todas las demás especies presentes en el sistema. La aproximación que el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* realiza para poder definir a la especie generalizada, consiste en suponer que la especie predominante generalmente tiene un predominio tan marcado sobre todas las demás especies del sistema que verdaderamente se constituye en la **especie representativa** del sistema, debido a que por causa de su mayor concentración, las propiedades que exhiba el sistema serán para todo efecto práctico las propiedades de la especie representativa. Se deduce por tanto que la especie generalizada se puede identificar aproximadamente con la especie representativa del sistema, para un valor de pX dado. De manera natural, una modificación en el pX puede conllevar un cambio de especie representativa, y entonces la especie generalizada deberá cambiar. La siguiente ecuación constituye una definición matemática del modelo aproximado de especie generalizada. Nótese que se trata de una función escalonada o discontinua, lo que refleja el carácter cambiante de la especie representativa.

$$M \cong \begin{cases} M & \text{cuando } pK_{MX}^X \leq pX \\ MX & \text{cuando } pK_{MX_2}^X \leq pX \leq pK_{MX}^X \\ MX_2 & \text{cuando } pK_{MX_3}^X \leq pX \leq pK_{MX_2}^X \\ \dots & \dots \dots \\ MX_n & \text{cuando } pX \leq pK_{MX_n}^X \end{cases} \quad [15]$$

Esta es pues la **definición aproximada de especie generalizada**; a partir de ella se pueden aplicar los conceptos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para caracterizar los sistemas químicos, predecir su comportamiento y hacer posible su control. El lector atento habrá notado que es precisamente esta aproximación la que se enseña en las clases de Química Analítica de la Facultad a nivel licenciatura. Cabe señalar que esta es una muy buena aproximación y que puede ser comprobada experimentalmente por los propios estudiantes de la Facultad en sus cursos de Laboratorio de Química Analítica. La introducción de esta aproximación es sumamente importante porque permite caracterizar un sistema rápidamente, construyendo escalas de predicción de reacciones para identificar las especies representativas, y luego trabajar sobre ellas, todo lo cual requiere un mínimo de cálculos matemáticos. Además estos cálculos son tan simples que pueden ser incluso realizados mentalmente si se recuerdan las leyes de los exponentes y los logaritmos, así como unos cuantos logaritmos de números pequeños ¡Qué gran contraste con aquellos métodos que "estudian" los sistemas químicos resolviendo ecuaciones simultáneas! Sin embargo, es importante recordar que se trata de una aproximación, y que es propensa a errores, que pueden ser insignificantes, pequeños, o incluso moderados, especialmente cuando se estudian valores de pX cercanos a una frontera de predominio. Todos los estudios que se realicen tomando como base esta definición aproximada de especie generalizada se denominan **tratamiento aproximado**, y su validez está sujeta a la validez de la aproximación inicial. El tratamiento aproximado es perfectamente útil en la gran mayoría de las aplicaciones prácticas, y sus resultados son tan precisos que generalmente el error experimental introducido por el estudiante es

mayor que el error del método en sí. De cualquier forma, en aquellos casos donde la aplicación del estudio demande un tratamiento con la mayor exactitud posible, se recomienda trabajar con la definición formal de especie generalizada, que es el tema de la siguiente sección

1.3.4. Definición formal

Se ha demostrado como a partir de un concepto abstracto y una aproximación inteligente, el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* es capaz de generar un modelo matemático poderoso que es efectivamente aplicable a la gran mayoría de los sistemas químicos de interés analítico. No obstante lo anterior, tanto éxito con las aproximaciones no debe servir para fomentar en el lector una actitud de menosprecio por el tratamiento riguroso y exacto que aun queda por explorar. Como se había anticipado, esta sección se encarga de desarrollar una definición matemáticamente continua, formal, elegante y exacta de lo que es una especie generalizada, y de comentar brevemente las ventajas y desventajas que el tratamiento formal de los sistemas presenta frente al tratamiento aproximado.

Considérese el mismo sistema químico hipotético de la sección anterior, integrado por dos componentes, M y L , capaz de dar origen a las $n+2$ especies X , M , MX , MX_2 , MX_3 , ..., MX_n y sólo a ellas. Sea $[MX_t] = f_t(pX)$ el símbolo que representa la dependencia de concentración de la especie MX_t en el sistema con respecto al valor de pX , donde $0 \leq t \leq n$. Impóngase ahora un amortiguamiento en el componente X dentro del sistema. Sea el símbolo $[M]_{Total} = M'$ la especie generalizada a primer orden, que equivale a la combinación lineal de todas las especies con idéntica estequiometría en M , y en todos los componentes no amortiguados, de acuerdo con la expresión:

$$[M]_{Total} = M' = \sum_{t=0}^n ([MX_t] = f_t(pX)) \quad [16]$$

En donde la función $f_t(pX)$ no es otra cosa que la ley de acción de masas del equilibrio de formación global de la especie MX_t , expresada en función del pX . Queda claro que la ecuación [16] implica que todas las especies presentes en el sistema que contienen a M ,

ya sea libre o en cualquier grado de complejación con X , serán tomadas en cuenta dentro de la especie generalizada M' . Al introducir la ley de acción de masas del equilibrio de formación global de cada especie, y escribirla como una función de pX , en realidad se está calculando la concentración de la especie en el sistema para ese valor particular de pX . Esto se aprecia de manera explícita en la siguiente ecuación:

$$[M]_{Total} = M' = \sum_{i=0}^n (\beta_i [M] 10^{-ipX}) \quad [17]$$

Donde β_i es la constante de formación global de la especie MX_i ; $[M]$ es la concentración inicial de la especie M , y el término 10^{-ipX} se construye utilizando $[X]^i = [10^{-pX}]^i$. Estas ecuaciones establecen que al igual que en el caso aproximado, las naturalezas y propiedades de la especie generalizada M' pueden variar a lo largo de la escala de pX , pero ahora se toman en cuenta todas las contribuciones de todas las especies involucradas, sin importar cual de ellas es la predominante, o cual de ellas se halla en cantidades del orden de trazas dentro del sistema. La especie generalizada así definida es exacta, y es puntual, y su composición puede y debe ser calculada punto a punto, en intervalos tan próximos como se desee o sea necesario para caracterizar el sistema en estudio. Esta exactitud infinitesimal es posible debido a que la forma matemática de la definición es una función continua e integrable. En contraste la especie generalizada definida de forma aproximada no es continua, y existe de manera invariable dentro de intervalos discretos de pX , por lo que solo es indispensable calcular su composición en los valores extremos de dichos intervalos, y cualquier cálculo para un valor de pX que se halle dentro de algún intervalo no aportará ni información ni precisión adicional acerca de la composición de la especie generalizada aproximada.

Cuando se utiliza la definición formal de especie generalizada se puede dar al sistema de interés un tratamiento formal y tan exacto como sea necesario; de hecho el tratamiento formal permite hablar fácilmente de grados de exactitud que son experimentalmente inalcanzables. Lo que es más, el tratamiento es tan exacto que las desviaciones experimentales que puedan observarse en un sistema con respecto a la predicción teórica son más bien consecuencia directa de las aproximaciones efectuadas dentro del cálculo de las constantes de equilibrio que se utilizaron como datos para el estudio del sistema.

Dichas desviaciones de la predicción teórica muy probablemente desaparecerán o disminuirán en forma importante, en el momento en que dentro de la ecuación [17] las **concentraciones** de las especies involucradas sean sustituidas por las **actividades** correspondientes.

Al comparar la forma y la complejidad relativa de las ecuaciones [15] y [17] queda clara la razón por la que el tratamiento formal de los sistemas químicos es poco utilizada en los cursos de Química Analítica en el nivel licenciatura. De hecho la definición formal de especie generalizada no es presentada al estudiante como una vía alterna para el tratamiento y estudio de los sistemas, sino que se enseña únicamente como una herramienta auxiliar para la creación de los diagramas más simples que genera el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, que son los *Diagramas de Distribución de Especies (DDE)*. Los *DDE* son diagramas de fracción molar pues describen la variación que tienen con respecto del pX las fracciones molares de las distintas especies presentes en un sistema de dos componentes M y X . El tratamiento aproximado no es aplicable para la creación de *DDE* debido a que para poder calcular la fracción molar de una especie es preciso evaluar las concentraciones de todas las especies presentes en el sistema, y la especie generalizada aproximada no contiene tal información.

La Tabla 1 resume las diferencias existentes entre la definición aproximada y la definición formal del concepto de especie generalizada.

Tabla 1 Diferencias entre las definiciones formal y aproximada del concepto de especie generalizada.

Definición Formal	Definición Aproximada
<ul style="list-style-type: none"> • Es exacta • Proporciona información acerca de todas las especies involucradas. • Es una función continua. • Su cálculo es laborioso 	<ul style="list-style-type: none"> • Es suficientemente buena para casi cualquier aplicación experimental. • Proporciona información acerca de la especie representativa • Es una función discreta. • Se calcula de manera simple

El tratamiento aproximado presenta además una muy importante ventaja práctica frente al tratamiento formal en lo que respecta a la construcción de los diagramas del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*. Cuando se utiliza el tratamiento aproximado en la construcción de diagramas analíticos, la naturaleza discontinua de la función asociada permite obtener el perfil completo del diagrama calculando únicamente aquellos valores de pX que corresponden a las fronteras de predominio de que se habló en la sección anterior, y uniendo los valores resultantes de estos cálculos con líneas rectas. En contraste el tratamiento formal requiere que se calculen tantos valores como sea posible a fin de obtener un perfil suave que refleje fielmente las variaciones infinitesimales en las concentraciones de las distintas especies a lo largo de toda la escala de pX . Los diagramas obtenidos en ambos casos son equivalentes. ¡El tratamiento aproximado simplifica entonces no sólo el tipo de cálculo necesario para estudiar los sistemas, sino que también reduce al mínimo el número de cálculos que se requieren para la caracterización completa del sistema! Esta puede ser la razón fundamental por la que se utiliza casi exclusivamente en la enseñanza de la Química Analítica en la Facultad en el nivel licenciatura.

Por otro lado la implementación del tratamiento aproximado en el cálculo automatizado no es eficiente. Un programa computacional de aplicación general, que pretendiera utilizar las especies generalizadas definidas de manera aproximada sería mucho más grande y complejo y lento que uno que utilizara la definición formal. Esto es así porque en el primer caso se requiere elaborar algoritmos que localicen las fronteras de predominio entre las distintas especies representativas de acuerdo con el equilibrio [15], algoritmos que ordenen de forma ascendente o descendente las fronteras de predominio halladas, algoritmos que de manera exhaustiva seleccionen las combinaciones válidas de especies representativas y algoritmos que utilicen aproximaciones gráficas para poder "cortar" los diagramas a un valor de pX dado cuando se requiere adicionar al sistema un nuevo componente. Todas estas operaciones son superfluas cuando se trabaja con la definición formal porque permite la creación de un algoritmo continuo y recursivo. Si se creara el programa basado en la definición aproximada, el resultado sería un diagrama compuesto por un bonito conjunto de rectas idénticas a las que se pueden obtener de manera manual. El programa creado con base en el tratamiento formal de las especies generalizadas permite obtener el mayor provecho posible de los recursos de una computadora porque permite llevar a cabo cálculos puntuales a intervalos tan pequeños

como se desee (en intervalos de 10^{-308} en computadoras de 32 bits), y esta característica se puede aprovechar al realizar acercamientos computacionales sobre el diagrama (Zoom), o al exportar los datos del diagrama

Por todas estas ventajas α Alpha es un programa computacional creado utilizando la definición formal de especie generalizada, de ahí la necesidad de presentar de manera tan extensa este concepto.

Es de capital importancia que el lector se familiarice con las ecuaciones [16] y [17], y los conceptos subyacentes, a fin de que se halle en posición de comprender de que manera trabaja α Alpha. El contenido de esta sección y la siguiente son indispensables para lograr este propósito

1.3.5. Coeficientes de complejación.

Se pretende ahora mostrar de qué manera la definición formal de especie generalizada de primer orden, que es la que se presentó en la sección anterior, es fácilmente generalizable a órdenes superiores, sin perder su simplicidad conceptual ni su forma matemática.

Sea un sistema químico mononuclear de dos componentes M y X , similar al utilizado en la sección anterior para derivar la ecuación [16]. Se desea ahora adicionar un tercer componente L , de tal manera que puedan formarse las especies:

- LX_i
- MX_n
- ML_m
- MX_nL_n

Al imponer un pX al sistema, de acuerdo con la ecuación [16], las especies generalizadas a primer orden son:

$$\begin{aligned}
M' &= \sum_{n=0}^n [MX_n] & ; & & ML' &= \sum_{n=0}^n [MLX_n] \\
ML_2' &= \sum_{n=0}^n [ML_2X_n] & ; & & ML_2' &= \sum_{n=0}^n [ML_2X_n] \\
&\dots & ; & & \dots & \\
ML_{m-1}' &= \sum_{n=0}^n [ML_{(m-1)}X_n] & ; & & ML_{m-1}' &= \sum_{n=0}^n [ML_{m-1}X_n]
\end{aligned}
\tag{18}$$

Donde se observa nuevamente que la especie generalizada a primer orden ML_m' es la combinación lineal de todas las especies que tienen la estequiometría 1:m en M y L respectivamente, independientemente de la estequiometría que puedan tener en el componente X . Se desea ahora imponer una condición de amortiguamiento sobre el componente L . El sistema queda completamente descrito mediante la especie generalizada a segundo orden que a continuación se define:

$$M'' = \sum_{m=0}^m ML'_m = \sum_{m=0}^m \sum_{i=0}^n ML_m X_n
\tag{19}$$

La nomenclatura del método exige que la especie generalizada a segundo orden M'' se escriba utilizando dos primas en la parte superior derecha del nombre de la especie, estas primas son para indicar que existen dos componentes amortiguados, que se hallan implícitamente involucrados en la definición de esta especie. La ecuación anterior explica que la especie generalizada a segundo orden M'' es la combinación lineal de todas las especies generalizadas a primer orden. De acuerdo con ella se observa que la definición de la especie generalizada a segundo orden es una variante recursiva de la definición a primer orden, lo cual es bastante conveniente desde el punto de vista conceptual, pues demuestra que el método es completamente generalizable y autoconsistente; resulta también altamente provechoso desde el punto de vista del cálculo automatizado, pues es bien sabido que la recursividad es una de las herramientas más poderosas de que disponen los algoritmos computacionales en la resolución de problemas. De manera análoga a la ecuación [19] se pueden definir especies generalizadas de cualquier orden

que sea necesario para el estudio de algún sistema químico. Es muy importante observar que si las especies se definen de la manera correcta, la forma matemática de las definiciones no se complica ni cambia en modo alguno al aumentar el orden, lo cual es una ventaja y una característica esencial del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*.

Se ha demostrado hasta el momento la manera en que se definen formalmente las especies generalizadas de cualquier orden, lo cual en principio debería bastar para estudiar y caracterizar los sistemas químicos de n componentes, y construir los diagramas correspondientes. Se demostrará ahora la manera en que se utiliza este concepto de forma práctica en el estudio de las reacciones que ocurren dentro de los sistemas, y de los aspectos cuantitativos relacionados. Se tratará el caso de la formación de una especie generalizada a primer orden ML' que existe dentro del sistema de tres componentes M , L y X , amortiguado en el componente X . Por razones didácticas se considerará que M puede formar complejos con L y con X , pero que L y X no pueden formar complejos entre sí. La razón de esta restricción se hará evidente más adelante. Las especies que pueden existir en este sistema son:

- M' , que incluye todos los complejos de M con X , sin L
- L' , que incluye a todos los complejos de L con X , o sea solo a L
- ML' , que incluye a todos los complejos con estequiometría $1:1$ en M y L , y con cualquier estequiometría en X

Considérese el equilibrio de formación de ML' , que involucra a las tres especies generalizadas de primer orden:



Un equilibrio como el anterior recibe el nombre de *equilibrio generalizado* porque sus reactivos y sus productos son especies generalizadas en vez de especies químicas simples, y se caracteriza por que el valor de su constante de equilibrio es función de la concentración de los componentes amortiguados. Dado que se estudia la formación de la especie ML' es necesario entonces establecer bajo que condiciones el equilibrio anterior

es espontáneo, con una constante de equilibrio mayor que la unidad y bajo que condiciones no lo es. Se tiene entonces el problema de hallar aquellos valores de pX para los cuales la formación de la especie ML' es posible. Para resolver el problema utilizando los conceptos presentados en este capítulo, se desarrolla a continuación la expresión de la ley de acción de masas para el equilibrio [20], especificando en ella de manera explícita las especies químicas simples comprendidas dentro de cada especie generalizada:

$$K' = \frac{[ML']}{[M'][L']} = \frac{[ML] + [MLX] + [MLX_2] + \dots + [MLX_m]}{([M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n])([L])} \quad [21]$$

De acuerdo con la ecuación [16], es posible reemplazar cada una de las concentraciones de las especies simples que contienen al componente amortiguado X , y en su lugar colocar funciones que indiquen como varía la concentración de tales especies en función de la concentración de X . Tal como se ha explicado con anterioridad, estas funciones son precisamente las expresiones de ley de acción de masas correspondientes a la formación de cada especie; cuando se realiza esta sustitución en la ecuación anterior se obtiene:

$$K' = \frac{[M][L] + K_{MLX}^X [X][M][L] + K_{MLX_2}^{2X} [X]^2 [M][L] + \dots + K_{MLX_n}^{nX} [X]^n [M][L]}{[M] + K_{MX}^X [X][M] + K_{MX_2}^{2X} [X]^2 [M] + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n [M]} [L] \quad [22]$$

Debe observarse que debido a que el componente L no forma complejos con X , su concentración no depende de la de X . Agrupando términos semejantes se logra la expresión siguiente:

$$K' = \frac{[M][L](1 + K_{MLX}^X [X] + K_{MLX_2}^{2X} [X]^2 + \dots + K_{MLX_n}^{nX} [X]^n)}{[M](1 + K_{MX}^X [X] + K_{MX_2}^{2X} [X]^2 + \dots + K_{MX_n}^{nX} [X]^n)[L]} \quad [23]$$

El segundo miembro de la ecuación anterior muestra un hecho interesante, al aplicar el concepto de especie generalizada para el cálculo de la constante de equilibrio se obtiene una expresión que no depende de las concentraciones de M , ni de L , sino únicamente depende de la concentración del componente amortiguado X , tal y como se había

anticipado. Con el fin de simplificar la notación, el segundo miembro de la ecuación [23] ha sido reescrito en [24] introduciendo un nuevo símbolo, α "alfa", el cual representa al factor entre paréntesis que multiplica a la concentración de los componentes de las especies dependientes de X . Este símbolo recibe el nombre de **Coefficiente de complejación**. Los subíndices mostrados representan a los componentes asociados al coeficiente de complejación, y el componente indicado entre paréntesis es obviamente el componente que se ha amortiguado en el sistema. De acuerdo con lo anterior, el símbolo $\alpha_{ML(X)}$ se lee "el coeficiente de complejación de la especie ML dependiente de X ". Los coeficientes de complejación utilizados en la ecuación [24] son **monocondicionales**, puesto que sólo dependen del amortiguamiento en X y son independientes de las concentraciones iniciales de M y L .

$$K' = \frac{[M][L]\alpha_{ML(X)}}{[M]\alpha_{M(X)}[L]\alpha_{L(X)}} = \frac{\alpha_{ML(X)}}{\alpha_{M(X)}\alpha_{L(X)}} \quad [24]$$

Es fácil ver que los **coeficientes de complejación** son funciones matemáticas que se derivan directamente de la definición formal de especie generalizada, por lo que contienen toda la información química de las contribuciones de cada una de las especies químicas simples. Sin embargo, la interpretación física del significado del coeficiente de complejación no es la misma que la del concepto de especie generalizada; al evaluar un coeficiente de complejación utilizando el valor de la concentración amortiguada de X se obtiene un número, el cual será siempre igual o mayor que la unidad. Si el coeficiente de complejación de una especie es igual a la unidad significa que la especie no se compleja con la partícula amortiguada, como es el caso de L en este ejemplo. Un coeficiente mucho mayor que la unidad implica que existe un grado de complejación importante, lo que lleva implícito una fuerte dependencia con la partícula amortiguada.

De manera general se puede enunciar que cuando se introduce más de una condición de amortiguamiento, se obtienen por desarrollos semejantes al anterior los coeficientes de complejación bicondicionales, tricondicionales o multicondicionales. Para ejemplificar esta situación supóngase ahora que en el sistema de tres componentes M , L y X se impone una condición de amortiguamiento en X y otra en L . De acuerdo con la ecuación [19] es

posible definir una especie generalizada a segundo orden M'' , y entonces el *coeficiente de complejación bicondicional* se define como:

$$M'' = [M]\alpha_{(L,X)} = [M']\alpha_{(L)} = [M]\alpha_{(L)}\alpha_{(X)} \quad [25]$$

Nuevamente es fácil apreciar que al igual que en el caso de las especies generalizadas, la aplicación de la definición de coeficiente de complejación es recursiva, y que un coeficiente de complejación n -condicional es equivalente al producto de los n coeficientes monocondicionales involucrados.

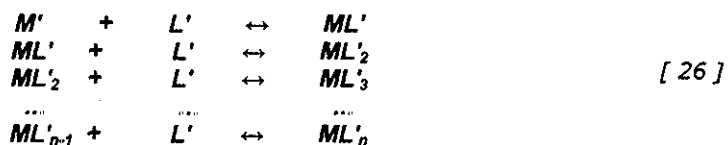
Debido que en las clases de Química Analítica de la Facultad se hace gran énfasis en el tratamiento aproximado de los sistemas, el concepto de coeficiente de complejación puede parecer nuevo o extraño a muchos estudiantes. A este respecto cabe aclarar que los coeficientes de complejación son utilizados cotidianamente por los estudiantes, aunque quizás de manera inadvertida, para la construcción de los *DDE*. La comprensión adecuada del concepto de coeficiente de complejación y sus implicaciones es vital para el lector que desee comprender la manera en que el programa α Alpha utiliza los coeficientes de complejación para generar todos sus diagramas.

1 3 6 Equilibrios generalizados y representativos

Toda descripción del comportamiento químico de una sustancia irremediamente estará relacionada con la existencia de equilibrios químicos que describan las reacciones de la sustancia descrita. Las reacciones pueden ser de formación, descomposición, complejación, disociación, dismutación, etc y deben ser plenamente identificadas y comprendidas en sus estequiometrías y espontaneidades a fin de poder tener un alto potencial predictivo acerca del comportamiento de la sustancia en condiciones particulares. Los equilibrios químicos son entonces la base para comprender la reactividad o comportamiento químico de las sustancias y los conjuntos de sustancias, llamados también sistemas, y son ellos los que aportan la información que permite predecir en que momento o bajo cuales circunstancias una especie química podrá predominar en un sistema.

Sin embargo, frecuentemente la complejidad del sistema es tal que requiere que se consideren demasiados equilibrios para caracterizarlo. En las secciones 1.1.1 y 1.1.2 se han estudiado los sistemas en base al número de sus componentes y se ha puesto de manifiesto que mientras que un sistema de dos componentes es relativamente sencillo de caracterizar, un sistema de tres componentes M , L y X , puede llegar a ser bastante complejo de describir, si se considera la posibilidad de que se formen varias familias o grupos de complejos distintos: complejos de M y L , complejos de M y X , complejos de L y X , además de los complejos mixtos. Cada uno de estos grupos de complejos deberá ser descrito por un conjunto de equilibrios de formación que cumpla con las restricciones de independencia lineal estipuladas en la sección 1.2.1, y además cada uno de los anfolitos dentro de cada grupo deberá contar con uno o varios equilibrios de dismutación asociados, que permitan determinar si el anfolito es intrínsecamente estable, y si no lo es, averiguar cuantitativamente en que se transforma. ¡Definitivamente son muchos equilibrios!!

Afortunadamente, la introducción de restricciones químicas sobre el sistema, como las definidas en la sección 1.3.1, y la implementación del concepto de especie generalizada, introducido en las secciones 1.3.2 a 1.3.4 permiten reducir enormemente la cantidad de equilibrios requeridos para caracterizar el sistema. En efecto, basta con definir un solo **equilibrio generalizado** para la estudiar la formación de cada uno de las especies generalizadas de mayor orden en el sistema. En un sistema de tres componentes, M , L y X , esto significa que al introducir una condición de amortiguamiento en X , se tienen las especies generalizadas a primer orden: M' , L' , ML' , ML'_2 ... ML'_{n-1} , ML'_n . Esta condición permite el estudio del sistema como si se tratara de un sistema normal de dos componentes, M y L . De acuerdo con la sección 1.1.1 un conjunto de equilibrios apropiado para caracterizar un sistema de dos componentes es el de equilibrios de formación sucesiva, que en el presente caso toma la forma:



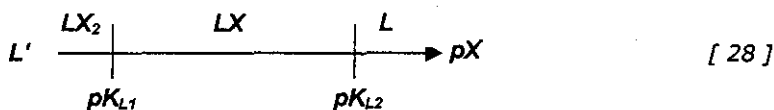
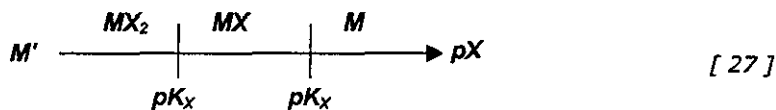
Nótese que los equilibrios de este conjunto involucran especies generalizadas en lugar de especies químicas simples. Esta es una característica esencial de los **equilibrios generalizados**. Otra característica es que la constante asociada a estos equilibrios es una constante condicional, que depende de la concentración de los componentes amortiguados en el sistema. Esto significa que es posible desplazar un equilibrio generalizado hacia los productos, o hacia los reactivos, modificando adecuadamente la concentración de los componentes amortiguados, ¡a pesar de que ellos no se escriben de manera explícita en el equilibrio! En el presente caso, las constantes serán monocondicionales puesto que solo se ha definido un amortiguamiento en el sistema.

Un conjunto de equilibrios generalizados como el definido en la ecuación [26] es suficiente para explicar de forma cualitativa la formación de las distintas especies generalizadas en el sistema; no obstante, para abarcar los aspectos cuantitativos y calcular la constante condicional en cada caso, es necesario sustituir en cada uno de ellos las definiciones de las especies generalizadas que participan. Como ya se ha revisado esta operación puede hacerse de dos maneras que resultan equivalentes en la mayoría de los casos. Se tomará el primer equilibrio del conjunto para ilustrar la manera de hacerlo.

Si se utiliza la definición aproximada de las especies generalizadas, estas deben sustituirse por las **especies representativas** correspondientes. Tal y como se revisó en la sección 1.3.3, las especies representativas son válidas exclusivamente dentro de intervalos discretos de pX , dentro de los cuales predominan en el sistema. Cuando un equilibrio generalizado se reescribe utilizando especies representativas debe garantizarse que la selección de dichas especies representativas sea consistente, es decir, únicamente serán válidos aquellos equilibrios cuyas especies representativas puedan predominar simultáneamente.

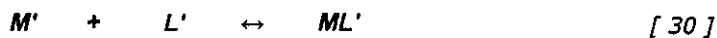
Para identificar los intervalos de pX que satisfacen esta condición ello es necesario contar con un diagrama de zonas de predominio unidimensional (pX) para cada una de las especies generalizadas del equilibrio. Estos diagramas se derivan directamente de la escala de predicción de reacciones estudiada en la sección 1.3.3.

Realizando una particularización del sistema con fines didácticos, se proponen los siguientes diagramas de zonas de predominio unidimensionales para las especies generalizadas a primer orden M' , L' y ML' :



De acuerdo con las escalas anteriores, y observando que $pK_{L1} < pK_{X1} < pK_{ML} < pK_{X2} < pK_{L2}$, se pueden utilizar las especies representativas para obtener los siguientes equilibrios:

El primer Equilibrio Generalizado del conjunto [26]:



Genera los siguientes equilibrios con especies representativas:

- Para todo $pX < pK_{L1}$:



- Para todo $pK_{L1} < pX < pK_{X1}$:



- Para todo $pK_{X1} < pX < pK_{ML}$:



- Para todo $pK_{ML} < pX < pK_{X2}$:



- Para todo $pK_{X2} < pX < pK_{L2}$:



- Para todo $pX > pK_{L2}$:



Los equilibrios [31] al [36] reciben el nombre de **equilibrios representativos**, y son aproximaciones del equilibrio generalizado [30] en el mismo sentido en que las especies representativas empleadas son aproximaciones de las especies generalizadas. Es sumamente importante recordar que cada uno de estos equilibrios tiene una validez limitada a un intervalo discreto y distinto de pX donde todas sus especies representativas pueden predominar. No pueden existir dos equilibrios representativos con intervalos de pX idénticos o traslapados. Además de lo anterior también es fundamental notar que en

los equilibrios representativos el componente amortiguado si se escribe, por lo que al escribir la ley de acción de masas correspondiente queda especificada de manera explícita la forma matemática de la dependencia que tiene la constante con respecto del componente amortiguado. Esta es la manera de utilizar equilibrios generalizados con el tratamiento aproximado. Se aprecia que el algoritmo es laborioso, pero los cálculos son sencillos pues involucran especies químicas simples. Una vez mas se observa que el tratamiento aproximado es ideal para aplicaciones prácticas de cálculo manual

Si por el contrario se desea utilizar la definición formal de las especies generalizadas, para dar un tratamiento formal a los equilibrios representativos, el procedimiento es mucho más simple, aunque los cálculos se complican. Ello se debe a que ahora es necesario sustituir en el equilibrio generalizado [30] cada una de las especies generalizadas por los coeficientes de complejación respectivos. Con ello se obtiene el siguiente equilibrio:



Como se puede anticipar dado el carácter continuo de los coeficientes de complejación, el equilibrio anterior es válido en toda la escala de pX , por lo que resulta muy adecuado para ser utilizado en el cálculo automatizado. Esta es la manera en que α Alpha utiliza los coeficientes de complejación para calcular las constantes condicionales de los equilibrios generalizados.

Por último, es deseable repasar en esta sección el principio fundamental que soporta la construcción de los diferentes diagramas de zonas de predominio, utilizando para ello los equilibrios generalizados. Considérese nuevamente el equilibrio generalizado [30]. El *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* establece que a partir de la ley de acción de masas del equilibrio anterior es posible obtener el valor de pL' que equilibra las concentraciones de M' y ML' en el sistema; dicho de otra manera, al igual que en el caso de las especies químicas simples, existe un valor de pL' que define una frontera de predominio entre las especies generalizadas M' y ML' . Este valor puede ser hallado reescribiendo la expresión de K' , de la siguiente manera:

$$[L'] = \frac{[ML']}{[M']K'_1} \quad [38]$$

Y aplicando el negativo del logaritmo decimal a ambos miembros se obtiene:

$$pL' = -\log\left(\frac{[ML']}{[M']K'_1}\right) = -\log\left(\frac{[ML']}{[M']}\right) - \log\left(\frac{1}{K'_1}\right) \quad [39]$$

La ecuación [39] puede ser ahora utilizada para hallar el valor de pL' que define la frontera de predominio entre ML' y M' . Para hacerlo basta simplemente con recordar que en la frontera de predominio, las concentraciones de ML' y M' son iguales, por lo que el cociente de ambas es la unidad, y dado que el logaritmo de la unidad es cero, el valor de pL' buscado es:

$$pL' = -\cancel{\log\left(\frac{[ML']}{[M']}\right)} - \log\left(\frac{1}{K'_1}\right) = \log(K'_1) \quad [40]$$

De acuerdo con la ecuación anterior, el valor de pL' que marca la frontera de predominio entre ML' y M' es idéntico al logaritmo de la constante condicional del equilibrio generalizado, y se ha visto en esta sección que el valor de esta constante condicional puede ser calculado de manera formal o aproximada, según convenga. Debe recordarse que el valor de esta constante depende del valor de pX . Así, para cada valor de pX , existirá un valor de K' , y un valor correspondiente de pL' frontera. Se ha obtenido entonces una ecuación que define una trayectoria continua en el espacio bidimensional pL' / pX . Si el pL' del sistema asciende por encima de esa trayectoria, la especie predominante será M' . Si el pL' del sistema se halla por debajo de la trayectoria la especie que predominará en el sistema será ML' . Análisis similares se pueden aplicar a cada uno de los equilibrios del conjunto [26], para obtener múltiples trayectorias de fronteras de

predominio A grandes rasgos, este es el principio que subyace la construcción de los diagramas de zonas de predominio de cualquier tipo.

Como dato interesante cabe mencionar que la ecuación [40] permite hallar el valor de pL' necesario para lograr cualquier proporción fija entre las concentraciones de las especies ML' y M' . Esto significa que si por ejemplo, se desea mantener una relación 2:1 en ML' y M' respectivamente, se puede hallar el valor de pL' necesario sustituyendo la relación de las concentraciones como argumento del logaritmo en la ecuación. Este es también el principio de la preparación de soluciones amortiguadoras de pH, porque permite saber qué valor de pH se puede obtener con cierta relación de concentraciones de ML' y M' (el ácido y la base)

1.4. Resumen.

A lo largo de este capítulo se han repasado varios conceptos del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* que resultan fundamentales para el estudio de las reacciones que ocurren en sistemas químicos multicomponentes y multireaccionantes. Entre ellos destacan los conceptos de:

- Componente.
- Sistema mononuclear multicomponente y multireaccionante
- Nomenclatura de los sistemas
- Amortiguamiento químico
- Especie generalizada.
- Especie representativa
- Coeficiente de complejación
- Constante condicional
- Equilibrios generalizados y representativos.

La metodología a seguir para estudiar un sistema químico comprende al menos las siguientes etapas:

- Correcta clasificación del sistema de acuerdo al número de componentes que lo integran y a la presencia o no de fases condensadas.
- Selección adecuada del conjunto de equilibrios químicos que se usarán para describir la formación de las especies químicas simples
- Establecimiento de restricciones químicas o amortiguamientos
- Definición de especies las especies generalizadas, sea de manera formal o aproximada
- Construcción de los equilibrios generalizados
- Construcción de los equilibrios representativos en el caso del tratamiento aproximado
- Construcción de los coeficientes de complejación en el caso del tratamiento formal.
- Evaluación de las fronteras de predominio entre las especies mediante la manipulación de la ley de acción de masas de los equilibrios generalizados o representativos, según el caso.

Capítulo 2

Elaboración de diagramas de zonas de predominio (DZP)

2. Elaboración de diagramas de zonas de predominio (DZP)

Los *diagramas de zonas de predominio (DZP)* son las herramientas que utiliza el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para estudiar y describir cualitativa y cuantitativamente los sistemas químicos en solución. Un *DZP* es en sentido estricto la representación gráfica de las fronteras de predominio entre las distintas especies químicas simples que integran el sistema químico estudiado. Dichas fronteras de predominio son en realidad funciones matemáticas que describen trayectorias continuas o interconectadas, y que son trazadas en un espacio multidimensional con $c-1$ dimensiones, donde c es el número de componentes presentes en el sistema. Tal y como se menciona en la sección 1.3.1, la introducción de restricciones químicas o amortiguamientos en el sistema permite lograr una simplificación efectiva de su descripción. Cuando un sistema de c componentes y a amortiguamientos es estudiado para construir un *DZP*, este puede ser graficado en un espacio de $c-a$ dimensiones. Este hecho es un recurso teórico común de simplificación, y es a la vez una estrategia experimental de trabajo que permite lograr un mayor control sobre los sistemas.

Este capítulo demuestra la manera de llevar a la práctica los conceptos repasados en el Capítulo 1 en el contexto de la resolución de un problema común de la química analítica. Ello se logra mediante la elaboración de un diagrama de zonas de predominio, que será construido utilizando primeramente el tratamiento aproximado y luego el tratamiento formal. De esta manera se pretende permitir al lector la comparación de los procesos y del resultado final. Se anticipa que los diagramas obtenidos por ambos métodos serán equivalentes a pesar de las notorias diferencias en el grado de complejidad de ambos tratamientos. El sistema químico elegido para el desarrollo de este capítulo es el sistema de cuatro componentes Cobre-Acetatos-Acido Etilendiaminotetraacético (*EDTA*)-Agua. Dicho sistema es ampliamente estudiado y utilizado dentro de los programas de teoría y laboratorio de diversas materias de Química Analítica; su utilización aquí tiene un gran valor didáctico agregado pues proporciona al lector un caso familiar que le permite concentrarse en los aspectos medulares de la presentación. Esto resultará especialmente beneficioso en el caso del tratamiento formal, el cual es poco familiar para la mayoría de los estudiantes.

2.1. Planteamiento del problema.

Supóngase que se desea llevar a cabo la determinación de cobre(II) utilizando una técnica complejométrica con EDTA. Dicha técnica indica que la valoración debe llevarse a cabo a un pH de 5.0, impuesto con un buffer de Acetatos, de concentración 0.5 M, que corresponde a un $pAco = 0.3$. El problema consiste en hallar la reacción de valoración.

Para resolver este problema es necesario poder determinar con toda exactitud cuáles son las especies predominantes en el sistema de valoración cuando las condiciones experimentales son las especificadas en la técnica. Ello se logra utilizando un diagrama de zonas de predominio para el sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, amortiguado en $pAco = 0.3$, en el cual pueden ubicarse las especies que predominan a $pH = 5.0$. Este diagrama es complejo y debe construirse a partir de un diagrama más simple, que incluya únicamente a los componentes Cobre-Acetatos-Agua. Utilizando este diagrama, se define una condición de amortiguamiento en $pAco = 0.3$, luego de lo cual puede introducirse el componente EDTA, para finalmente obtener el DZP del sistema completo.

El resto de este capítulo aborda la construcción del diagrama del sistema Cobre-Acetatos-Agua, y la construcción del diagrama completo Cobre-Acetatos-EDTA-Agua. Ambos diagramas se construirán utilizando las metodologías del tratamiento aproximado y del tratamiento formal, para finalmente comparar los resultados y demostrar su equivalencia.

2.2. Datos necesarios para la construcción del DZP.

Antes de poder comenzar la construcción del DZP del sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, es necesario tener a mano los conjuntos de equilibrios de formación de las diferentes especies que pueden existir dentro del mismo. En las secciones 1.2.1 y 1.2.2 se describen los requisitos que deben cumplir estos conjuntos de equilibrios.

Para el presente estudio se utilizan los equilibrios de formación global; las estequiometrías de dichos equilibrios y las constantes correspondientes se indican en la siguiente tabla:

Tabla 2 Equilibrios de formación global para el sistema Cu-Acetatos-EDTA-Agua. Datos tomados de Day¹¹, Ringbom⁹ y Rojas-Hernández⁴.

Cu ²⁺	OH ⁻	H ⁺	Acetatos	EDTA	Log β
Sub-sistema Cu-Agua					
1	1				6.00
Sub-sistema Acetatos-Agua					
		1	1		4.75
Sub-sistema Cu-Acetatos					
1			1		1.70
1			2		2.70
1			3		3.10
1			4		2.90
Sub-sistema EDTA-Agua					
		1		1	10.20
		1		2	16.50
		1		3	19.20
		1		4	21.20
Sub-sistema Cu-EDTA					
1				1	18.80
1	1			1	21.30
1		1		1	21.80

2.3. Tratamiento Aproximado.

Se demostrará la construcción de un diagrama de zonas de predominio bidimensional que describe adecuadamente al sistema de cuatro componentes Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, utilizando las herramientas del tratamiento aproximado. Para lograrlo es necesario construir como paso intermedio un diagrama de zonas de predominio del sistema de tres componentes Cobre-Acetatos-Agua, y luego utilizar este diagrama para que por medio de una restricción química sobre la concentración del componente acetato se pueda incluir en el diagrama al componente EDTA. A grandes rasgos la construcción del diagrama final requerirá de los siguientes pasos:

Para el DZP del sistema Cobre-Acetatos-Agua:

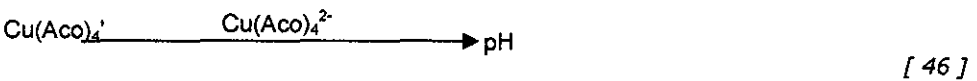
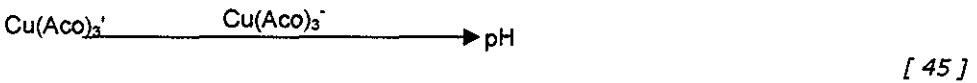
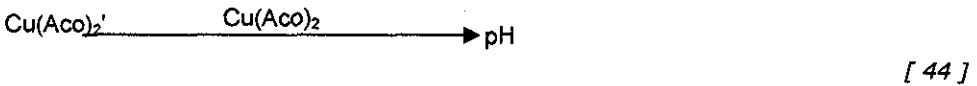
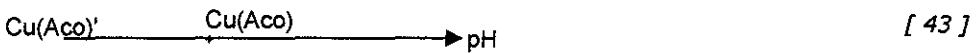
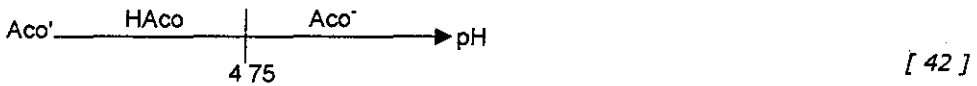
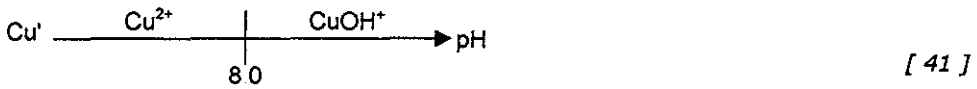
- Definir las especies generalizadas en el sistema que no involucran al EDTA, utilizando para ello los diagramas de zonas de predominio unidimensionales construidos a partir de los datos de la sección 2.2
- Plantear los equilibrios generalizados del sistema de tres componentes Cobre-Acetatos-Agua
- Planteamiento de los equilibrios representativos con sus respectivos intervalos de pH.
- Obtener las trayectorias de predominio entre los complejos Cobre-Acetatos
- Graficar las trayectorias de predominio y resolución de dismutaciones

Para el sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua:

- Utilizar el diagrama construido en el paso anterior, para imponer un amortiguamiento en $pAco=0.3$ y obtener el diagrama de zonas de predominio unidimensional del sistema.
- Definir las nuevas especies generalizadas del sistema, incluyendo ahora al componente EDTA
- Plantear el equilibrio generalizado del sistema de cuatro componentes Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, amortiguado en $pAco$.
- Obtener y graficar las trayectorias de las fronteras de predominio.

2.3.1. Definición de especies generalizadas a primer orden

Abreviando la escritura del componente Acetatos como Aco, las especies generalizadas a primer orden para el sistema Cobre-Acetatos-Agua son:

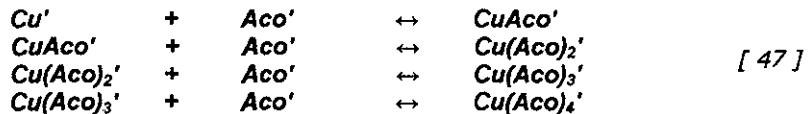


Es importante notar que en el caso de las ecuaciones [41] y [42], la especie generalizada correspondiente combina dos especies químicas simples, por lo que se dice

que la especie generalizada depende del pH. A diferencia de ello, las especies generalizadas definidas en las ecuaciones [43] a la [46] son independientes del pH

2.3.2 Planteamiento de los equilibrios generalizados

Para lograr la descripción de este sistema de tres componentes es posible recurrir al conjunto de equilibrios sucesivos de formación, lo que permite obtener los siguientes equilibrios generalizados:



Se verá a continuación que cada uno de los equilibrios anteriores debe ser analizado en detalle a fin de poder aproximar el valor de su constante de equilibrio.

2.3.3 Planteamiento de los equilibrios representativos

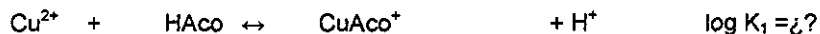
Cada equilibrio generalizado del sistema dará origen a uno o varios equilibrios representativos que son válidos dentro de algún intervalo de pH. Estos equilibrios representativos se construyen utilizando las definiciones de las especies generalizadas dadas en las ecuaciones [41] a [46] y se deben construir suficientes equilibrios para cubrir la escala completa de pH. La manera en que debe realizarse la selección de las especies representativas para la construcción de los equilibrios representativos se detalla en la sección 1.3.6.

Para el primer equilibrio generalizado:

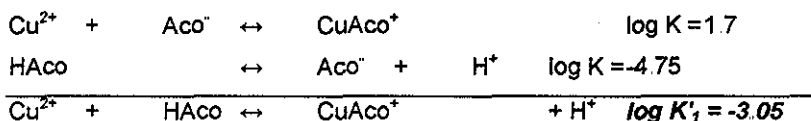


Existen los siguientes equilibrios representativos:

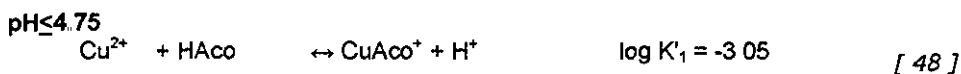
$\text{pH} \leq 4.75$



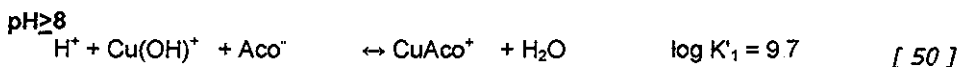
El valor de $\log K_1$ se obtiene por medio de la aplicación de la ley de Hess sobre los datos de equilibrios definidos en la Tabla 2, de la manera siguiente:



El primer equilibrio representativo queda entonces completamente definido:



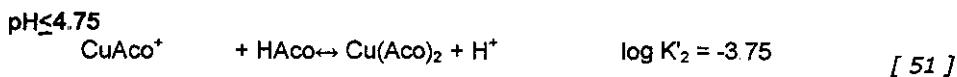
De manera similar se plantean los equilibrios representativos de los siguientes intervalos de pH:

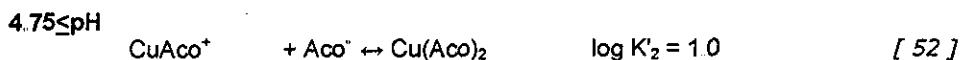


Para el segundo equilibrio generalizado:

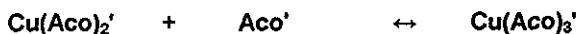


Existen los siguientes equilibrios representativos:

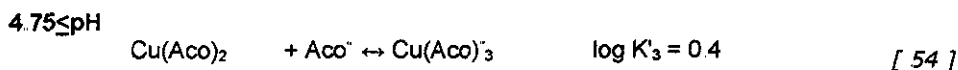
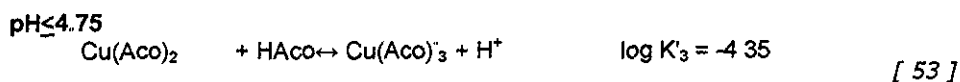




Para el tercer equilibrio generalizado:



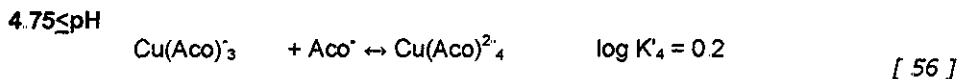
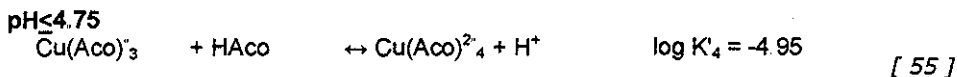
Existen los siguientes equilibrios representativos:



Para el cuarto equilibrio generalizado:



Existen los siguientes equilibrios representativos:



2.3.4. Obtención de las trayectorias de predominio

Una vez que se cuenta con los equilibrios representativos es posible obtener las funciones matemáticas de las trayectorias de predominio de las especies generalizadas de Cobre-Acetatos. Estas trayectorias son funciones matemáticas escalonadas o discretas,

cuya definición involucra segmentos de recta que se obtienen a partir de la ley de acción de masa de cada uno de los equilibrios representativos. La manera en que se obtienen estas funciones se detalla en la sección 1.3.6, por lo que en el presente caso se ejemplificará la obtención de la primera función únicamente.

La primera trayectoria de predominio se basa en el primer equilibrio generalizado, y servirá para conocer las condiciones de concentración de Acetatos ($pAco'$) que permiten la coexistencia de iguales concentraciones de las especies generalizadas Cu' y $CuAco'$. La primera trayectoria estará compuesta por las funciones que se deriven de los equilibrios [48] al [50].

Partiendo del equilibrio [48], y despejando [$HAco$] se obtiene:

$$[HAco] = \frac{[H^+][CuAco^+]}{[Cu^{2+}]K'_1} \quad [57]$$

Aplicando el negativo del logaritmo a ambos miembros de la ecuación anterior, e imponiendo la condición de frontera entre las especies que contienen cobre ($[Cu^{2+}] = [CuAco^+]$) se logra el primer segmento de la primera función de trayectoria:

$$pAco' = pH + \log K'_1 = pH - 3.05 \quad [58]$$

La función completa de la primera trayectoria de predominio es:

$$pAco' = \begin{cases} pH - 3.05 & \text{Si } pH \leq 4.75 \\ 1.7 & \text{Si } 4.75 \leq pH \leq 8.0 \\ 9.7 - pH & \text{Si } 8.0 \leq pH \end{cases} \quad [59]$$

Para la segunda trayectoria de predominio la función completa es:

$$pAco' = \begin{cases} pH - 3.75 & \text{Si } pH \leq 4.75 \\ 1.0 & \text{Si } 8.0 \leq pH \end{cases} \quad [60]$$

Para la tercera trayectoria de predominio la función es:

$$pAco' = \begin{cases} pH - 4.35 & \text{Si } pH \leq 4.75 \\ 0.4 & \text{Si } 8.0 \leq pH \end{cases} \quad [61]$$

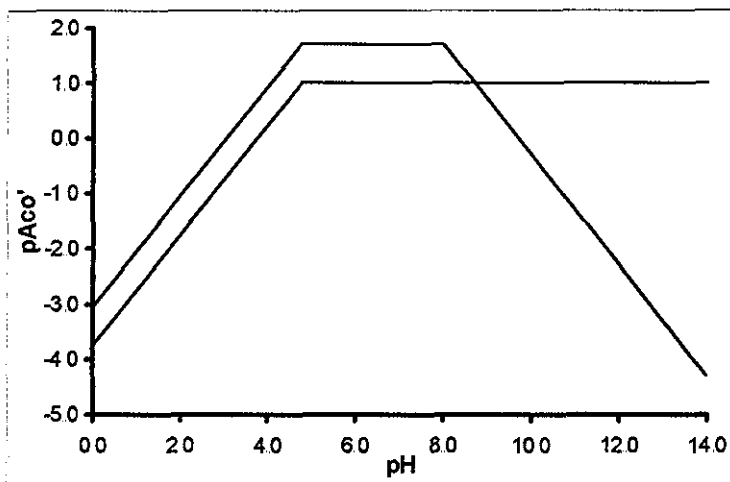
Para la cuarta trayectoria de predominio la función queda:

$$pAco' = \begin{cases} pH - 4.95 & \text{Si } pH \leq 4.75 \\ -0.2 & \text{Si } 8.0 \leq pH \end{cases} \quad [62]$$

Habiendo obtenido la definición explícita de las trayectorias de predominio ahora es posible graficarlas

2.3.5 Graficar trayectorias de predominio y resolver dismutaciones

Las trayectorias de predominio se grafican sobre un espacio bidimensional, donde el eje horizontal representa la variable independiente, que es el pH , y el eje vertical es representa el $pAco'$ del sistema. Esta es la variable dependiente. Un espacio bidimensional con estas características es comúnmente identificado como **espacio $pH/pAco'$** . Por razones que serán evidentes más adelante, la graficación se realiza por partes. A continuación se grafican las dos primeras trayectorias de predominio obtenidas (ecuaciones [59] y [60]):



Gráfica 2 Representación de las dos primeras trayectorias de predominio derivadas de los equilibrios generalizados de formación en el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

En la Gráfica 2 se aprecia que a pH menores que 8.0 se conserva el orden estadísticamente esperado en la aparición de los equilibrios. En otras palabras, la trayectoria derivada del primer equilibrio generalizado aparece por encima de la trayectoria derivada del segundo. Este es el orden estadísticamente esperado debido a que al aumentar la coordenada vertical en la gráfica, la concentración del componente Acetato disminuye ($pAco'$ aumenta), y por ello se favorece la formación de especies que tienen cero o una moléculas de acetato en su fórmula molecular. Al descender sobre la vertical, la concentración de acetatos aumenta, y con ello se estabilizan las especies que tienen dos o más moléculas de acetato en su fórmula molecular. Sin embargo, para valores de pH mayores que 8.0 unidades la trayectoria de predominio del primer equilibrio generalizado adquiere una pronunciada pendiente. Esto provoca que corte y pase por debajo de la segunda trayectorias. La interpretación física de este comportamiento gráfico es que el primer complejo de cobre con acetato, $CuAco^+$ pierde estabilidad frente al hidróxido de cobre, y la pérdida de estabilidad es tal que dismuta y ya no puede predominar en el sistema. Es necesario entonces tomar en cuenta la formación de la siguiente especie, en este caso $Cu(Aco)_2$, no como un evento sucesivo que parte de $CuAco^+$, sino como un evento de formación global, que parte de Cu' y $2Aco'$. Esta primera dismutación se observa en la gráfica a un valor de pH mayor que 8.0 y menor que 10.0, cuando la trayectoria del primer equilibrio corta la trayectoria del segundo. Es

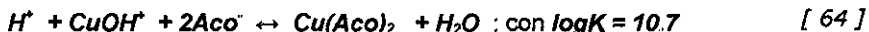
necesario definir un nuevo equilibrio de formación que describa adecuadamente el sistema cuando ha ocurrido este proceso, así como también es necesario identificar el valor exacto de pH al que ocurre la dismutación.

Para determinar el valor exacto de la dismutación, basta con igualar las ecuaciones de recta involucradas, y despejar de ellas el valor del pH. Utilizando las ecuaciones [59] y [60], se buscan los segmentos de recta que son válidos en el intervalo de pH donde ocurre la dismutación. El sistema de ecuaciones queda:

$$pAco' = 1.0 = 9.7 - pH \quad ; \text{ de donde } pH_{Dism} = 9.7 - 1.0 = 8.7 \quad [63]$$

Por lo que se concluye que el pH de la primer dismutación es 8.7. De acuerdo con los diagramas que definen las especies generalizadas del sistema, en estas condiciones de pH, el equilibrio químico que representa lo que ocurre en el sistema es:

$pH \geq 8.7$

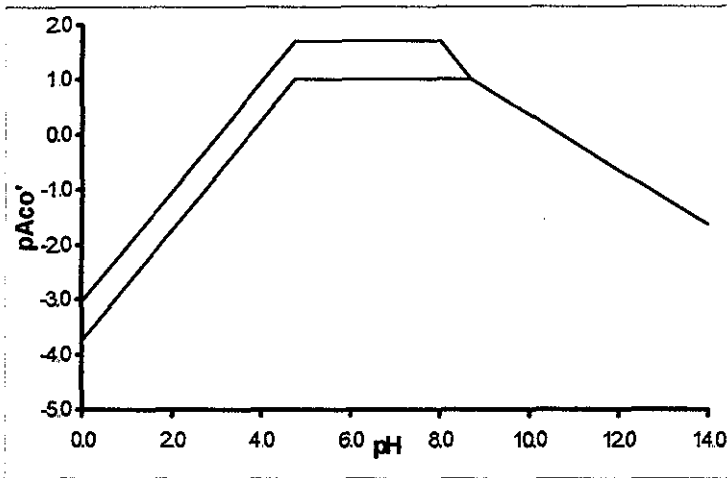


Utilizando la ley de acción de masas del equilibrio anterior, es posible obtener una nueva función matemática que defina una trayectoria de predominio entre las especies $CuOH^+$ y $Cu(Aco)_2$. Debe tenerse muy en cuenta que el equilibrio anterior describe el intercambio de dos partículas, por lo que este coeficiente debe tenerse en cuenta al realizar los despejes. La nueva función, derivada del equilibrio [64] es:

$pH \geq 8.7$

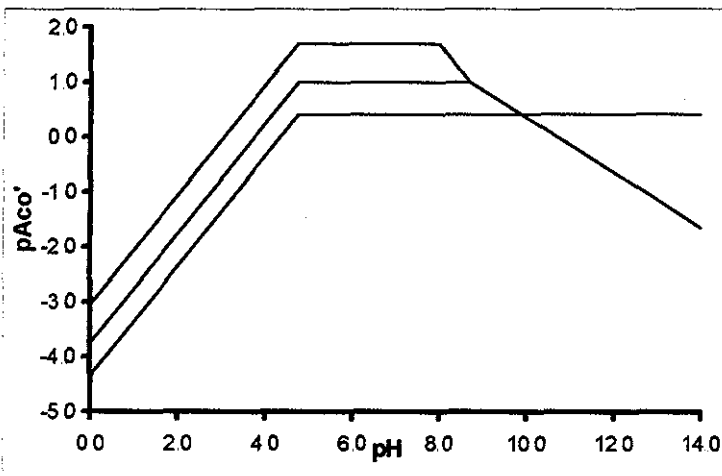
$$pAco' = (10.7)/2 - (1/2)pH \quad [65]$$

Esta nueva función sustituye, para valores de pH mayores que 8.7, a las funciones de la primer y segunda trayectorias que se cruzan. Utilizando esta nueva función, la gráfica se reconstruye:



Gráfica 3 Corrección de la primera dismutación en el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

En la Gráfica 3 se observa que la primera y la segunda trayectorias se unifican a partir del valor de pH de dismutación. Se procede ahora a graficar la trayectoria correspondiente al tercer equilibrio generalizado, especificada en la ecuación [61].



Gráfica 4 Segunda dismutación en el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

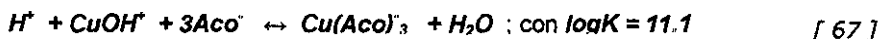
En la Gráfica 4 se observa que a pesar de haber corregido la gráfica tomando en cuenta la primera dismutación, nuevamente existe un cruce de trayectorias. Ello implica la necesidad de tomar en cuenta un proceso de dismutación adicional. La segunda dismutación que se observa en la gráfica ocurre en un valor de pH muy cercano a 10. En ese punto, el complejo $Cu(Aco)_2$ se vuelve intrínsecamente inestable y ya no puede predominar, por lo que la formación del complejo $Cu(Aco)_3^-$ debe proponerse como un equilibrio global que parte de Cu^+ y $3Aco^-$.

El pH exacto de la dismutación se calcula de manera similar al caso anterior, igualando las funciones de las rectas involucradas; en este caso se igualan la ecuación [65] y la segunda función de la ecuación [61]

$$pAco^- = 0.4 = (10.7)/2 - (1/2)pH \quad ; \text{ de donde } pH_{Dism} = 9.9 \quad [66]$$

De lo anterior se concluye que el equilibrio [65] sólo es válido en el intervalo $8.7 \leq pH \leq 9.9$. De manera similar al caso anterior, debe plantearse un nuevo equilibrio que describa al sistema a valores de pH mayores que 9.9. El nuevo equilibrio que describe al sistema en este valor de pH, y su función de trayectoria son:

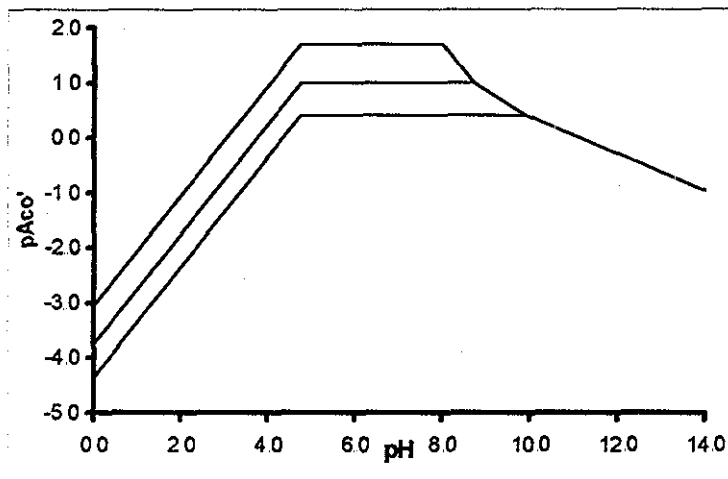
$pH \geq 9.9$



$$pAco^- = (11.1)/3 - (1/3)pH \quad [68]$$

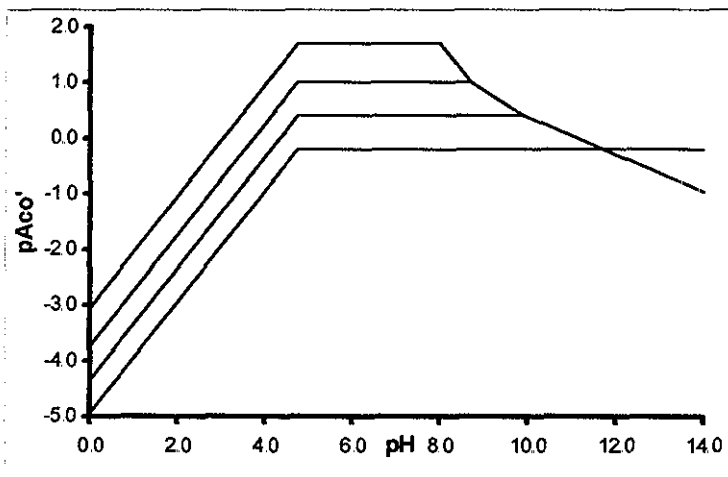
Nótese que debido a que el nuevo equilibrio intercambia tres partículas, la función de trayectoria está afectada por el factor 1/3

Utilizando los nuevos límites para la función de dismutación anterior, así como la nueva función, se reconstruye la gráfica para obtener una trayectoria común después del punto de dismutación



Gráfica 5 Corrección de la segunda dismutación en el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

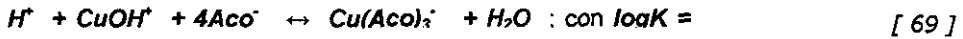
Se grafica ahora la trayectoria asociada al cuarto equilibrio generalizado, que corresponde a la ecuación [62]:



Gráfica 6 Tercera dismutación en el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

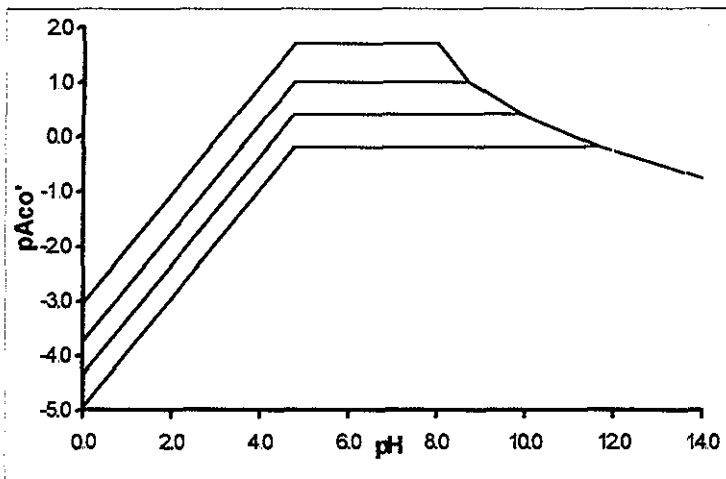
Un análisis rápido de la gráfica anterior muestra que nuevamente ocurre una dismutación, esta vez de la especie $\text{Cu}(\text{Aco})_3^-$. El pH al que ocurre esta dismutación es 11.7, y se calcula igualando la función [68] con la segunda parte de la función [62]. Queda entonces claro que el equilibrio [67] es únicamente válido en el intervalo que corresponde a $9.9 \leq \text{pH} \leq 10.9$; a mayores valores de pH, ni el anfolito $\text{Cu}(\text{Aco})_3^-$ ni ningún otro anfolito puede predominar, por lo que el sistema deberá ser descrito por el equilibrio de formación global que se muestra a continuación:

$\text{pH} \geq 11.7$



$$\text{pAco}' = (10.9)/4 - (1/4)\text{pH} \quad [70]$$

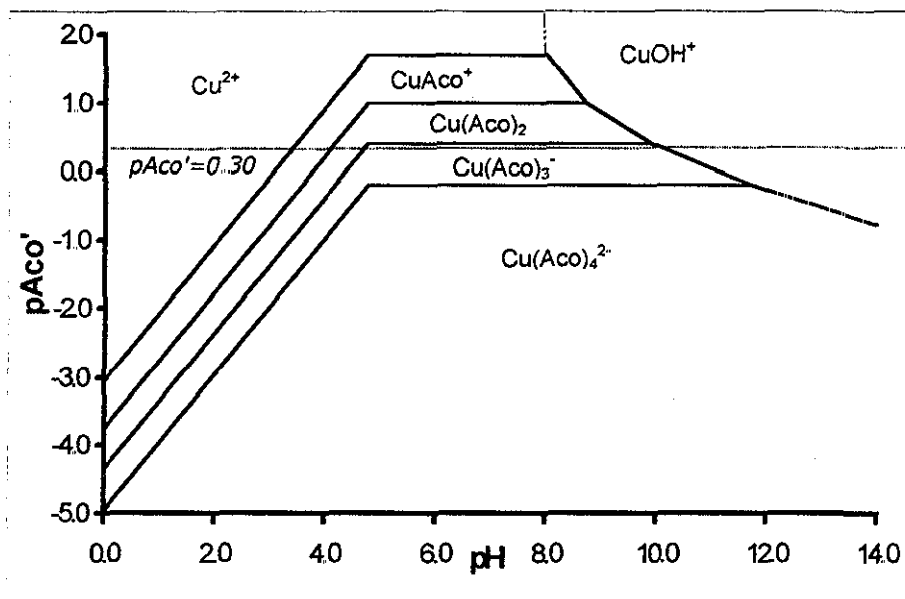
Utilizando la función asociada al nuevo equilibrio, la gráfica se reconstruye:



Gráfica 7 Corrección de la tercera dismutación del sistema Cobre-Acetatos-Agua.

La Gráfica 7 ya no muestra nuevas dismutaciones, por lo que se considera que el diagrama es adecuado para describir al sistema; resta ahora asignar las zonas de predominio graficadas a las distintas especies químicas simples que se hayan presentes

en el sistema Para lograr este objetivo se debe tener en cuenta los comentarios realizados en la sección 1.3.6 acerca del significado físico de las trayectorias graficadas. En resumen debe recordarse que la trayectoria representa el valor de $pAco'$ al que coexisten en concentraciones idénticas las especies relacionadas por el equilibrio que dio origen a la trayectoria. Por encima de dicha trayectoria predominarán los reactivos del equilibrio, y por debajo los productos. Así, utilizando los equilibrios generalizados definidos en la ecuación [47], así como el DZP lineal para el cobre, dado en la ecuación [41], y los equilibrios de dismutación [64], [67] y [69], se obtiene la siguiente asignación de zonas de predominio:



Gráfica 8 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cobre-Acetatos-Agua

La Gráfica 8 es un **DZP** debido a que incorpora no solamente las trayectorias de las fronteras de predominio de las distintas especies, sino que contiene la información pertinente a la zona de predominio que corresponde a cada especie. Es posible utilizar este diagrama para identificar las condiciones de pH y pAco que son necesarias para estabilizar una especie dada dentro del sistema. La línea punteada no es parte del DZP, y se explica su utilidad en la sección siguiente.

2.3.6 Imponer una condición de amortiguamiento en el componente Acetatos

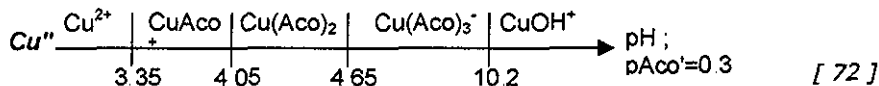
Se mostrará la manera de extender el procedimiento de elaboración de los *DZP* a sistemas con un mayor número de componentes, mediante la introducción de restricciones químicas o amortiguamientos. En el caso particular del ejemplo seleccionado en este capítulo, es necesario introducir una condición de amortiguamiento en el componente Acetatos, a fin de poder estudiar al sistema completo, tomando en cuenta al componente EDTA. La introducción de este amortiguamiento exige la definición de una nueva especie generalizada a segundo orden *Cu*"', que incluirá a todas las especies del sistema, que contengan al componente Cobre, así como a los componentes amortiguados Acetatos, H^+ y OH^- , en cualquier estequiometría. El tratamiento aproximado logra esta definición aplicando un "algoritmo de corte" sobre el *DZP* en cuestión. Supóngase que antes de adicionar el EDTA al sistema, se amortigua la concentración de Acetatos imponiendo un $pAco' = 0.30$ (aproximadamente 0.5 M). Gráficamente, el amortiguamiento se toma en cuenta trazando una "*línea de corte*", paralela al eje horizontal, y cuya coordenada vertical corresponda al valor amortiguado de $pAco'$. La línea punteada trazada sobre el *DZP* de la Gráfica 8 es la línea de corte a $pAco' = 0.3$. Esta línea de corte permite identificar fácilmente las zonas de predominio que tienen mayor relevancia cuando el sistema se amortigua a $pAco' = 0.30$. De acuerdo con el tratamiento aproximado, se puede considerar que de todas las especies presentes en el sistema, predominarán aquellas cuyas zonas de predominio sean atravesadas por la línea de corte, y son esas especies las únicas que se tomarán en cuenta para la definición aproximada de una nueva especie generalizada a segundo orden *Cu*"'. Al igual que las especies generalizadas a primer orden definidas en la sección 2.3.1, la nueva especie generalizada será definida por medio de un diagrama unidimensional de zonas de predominio, que contenga las especies predominantes o representativas del sistema cuando el $pAco'=0.3$. Las especies representativas son tomadas directamente de la Gráfica 8, mientras que las fronteras de predominio entre ellas deben ser calculadas utilizando las funciones correspondientes a los segmentos de recta que son seccionados por la línea de corte, la manera en que esto se hace se ilustra a continuación.

Examinando el diagrama de la Gráfica 8 se aprecia que las especies representativas a $pAco'=0.3$ son Cu^{2+} , $CuAco^+$, $Cu(Aco)_2$, $Cu(Aco)_3^-$, y $CuOH^+$. Cada una de estas especies predomina dentro de un intervalo de pH que es necesario conocer de manera exacta, por lo que aunque puede ser estimado de la gráfica, es mejor determinarlo llevando a cabo algunos cálculos sencillos. Por otro lado, bajo estas condiciones de $pAco'$ la especie $Cu(Aco)_4^{2-}$ no es predominante en ningún intervalo de pH. La primera recta que es interceptada por la línea de corte es la primera función de la trayectoria definida en la ecuación [59], la ecuación de esa recta es $pAco' = pH - 3.05$. Esta ecuación se iguala con la ecuación de la línea de corte ($pAco' = 0.3$), y se despeja el valor de pH de la ecuación resultante, que corresponderá a la frontera de predominio entre las especies involucradas en la primera trayectoria, a saber Cu^{2+} y $CuAco^+$. La siguiente ecuación demuestra lo anterior:

$$pAco' = 0.3 = pH - 3.05 \quad ; \quad \text{de donde: } pH = 0.3 + 3.05 = 3.35 \quad [71]$$

Es obvio que la ecuación de la recta de corte es válida para cualquier valor de pH, mientras que la ecuación de la primera recta de la trayectoria no lo es. Es por ello que al realizar estos cálculos se debe verificar si el valor de pH encontrado, 3.35 queda dentro del intervalo de pH donde la función utilizada es válida. Al referirse la ecuación [59] el autor encuentra que el intervalo de pH donde la primera recta es válida comprende desde cero hasta 4.75, por lo que el valor frontera hallado en 3.35 es perfectamente congruente, pues se halla dentro del intervalo mencionado. La segunda recta que es interceptada por la línea de corte es la primera función de la trayectoria definida en la ecuación [61]. Cálculos similares al de la ecuación [71] permiten hallar que el valor de pH que sirve de frontera a las especies $CuAco^+$ y $Cu(Aco)_2$ es 4.05. La siguiente intersección es con la primera función de la tercera trayectoria, definida en la ecuación [62], y el pH de intersección 4.65, que sirve de frontera entre las especies $Cu(Aco)_2$ y $Cu(Aco)_3^-$. Finalmente, la última intersección de la línea de corte es con la ecuación [68], que es la trayectoria asociada al equilibrio global que describe la conversión entre las especies $CuOH^+$ y $Cu(Aco)_3^-$. Igualando las ecuaciones correspondientes se halla que el pH frontera entre estas dos especies es 10.2.

Una vez que se han calculado los valores frontera entre las distintas especies representativas es posible construir el siguiente DZP que sirve de definición para la especie generalizada a segundo orden Cu''



Nótese como el diagrama anterior es un diagrama de zonas de predominio unidimensional muy similar a los diagramas de la sección 2.3.1, con la salvedad de que depende de dos condiciones: el pH y el $pAco'=0.3$. Nuevamente queda demostrado que el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* es verdaderamente una metodología general y autoconsistente, y que permite una reducción real de la complejidad de los problemas que plantean los sistemas químicos multicomponentes y multireaccionantes.

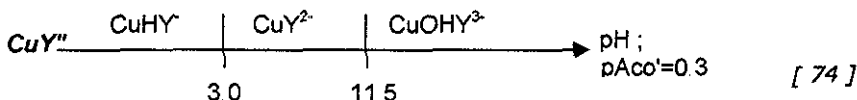
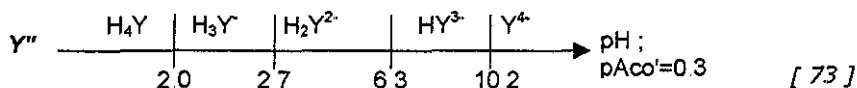
2.3.7 Definir las especies generalizadas que involucran al componente EDTA

A fin de continuar con la metodología presentada es necesario definir las especies generalizadas a segundo orden que existirán en el sistema al imponer un $pAco'=0.3$. En la sección anterior se ha mostrado la manera de definir la especie generalizada a segundo orden Cu'' , que contiene toda la información de las especies representativas del sistema, en función del pH, al valor impuesto de $pAco'$. Además de esta especie, deben definirse las especies generalizadas a segundo orden $EDTA''$ y $CuEDTA''$, que incluyen respectivamente a las especies representativas del EDTA libre y a las especies representativas del EDTA complejado con el Cobre, ambas en función del pH y al valor de $pAco'$ impuesto. Dado que el componente EDTA no forma complejos con el componente Acetatos, se anticipa que la definición de la especie $EDTA''$ no se verá influenciada por el valor de $pAco'$ impuesto. Por otro lado, la formación de los complejos Cobre-EDTA sí está influenciada por el valor de $pAco'$ impuesto, pues en ciertos intervalos de pH depende de la disociación de los complejos Cobre-Acetatos, según se aprecia en el diagrama unidimensional representado en [72]; esta dependencia se hará evidente más adelante.

El EDTA es un ácido tetraprótico, tradicionalmente representado en la literatura como H_4Y , donde Y^{4-} es el anión tetravalente etilendiaminotetracetato. Se utilizará esta representación de aquí en adelante

Es sumamente importante notar que el componente EDTA no forma complejos con el componente Acetato, y por tanto no se verá influenciado por el valor de $pAco'$ impuesto, sin embargo, para ser congruentes con la notación, en la ecuación [73] que define la especie generalizada a segundo orden Y'' , se anota la dependencia que el componente EDTA tiene con respecto del pH, y se especifica la condición de amortiguamiento en $pAco$

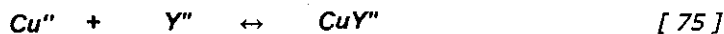
Utilizando los datos mostrados en la Tabla 2 se pueden construir los siguientes diagramas unidimensionales de zonas de predominio que sirven como definición aproximada de las especies generalizadas a segundo orden:



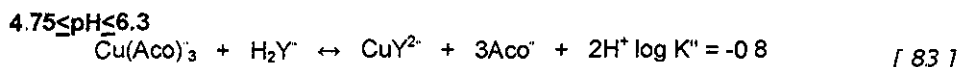
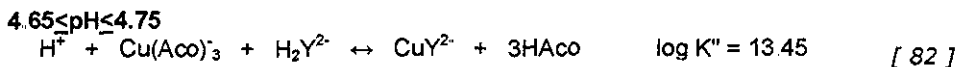
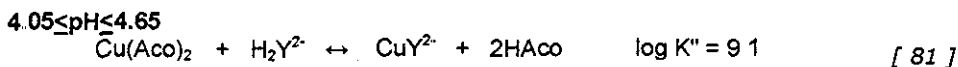
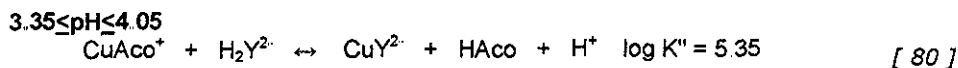
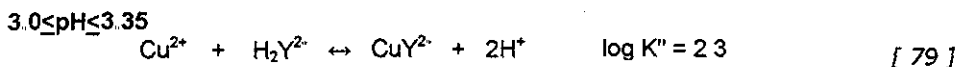
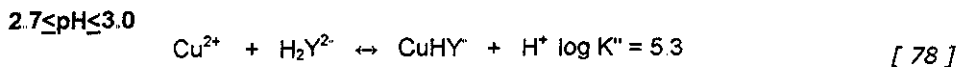
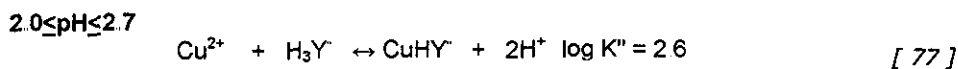
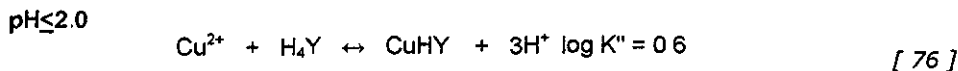
Además de los diagramas unidimensionales anteriores, debe considerarse el diagrama representado en [72] para tener el panorama completo de las especies generalizadas a segundo orden

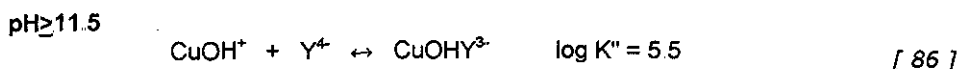
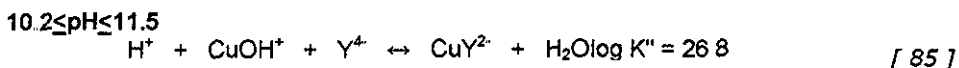
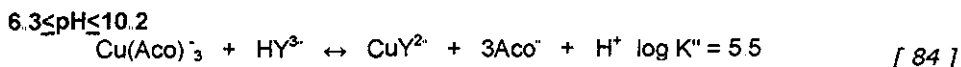
2 3 8 Plantear el equilibrio generalizado y los equilibrios representativos del sistema de cuatro componentes

El equilibrio generalizado a segundo orden que describe el sistema completo de cuatro componentes se construye fácilmente combinando las especies generalizadas a segundo orden definidas en la sección anterior. Dicho equilibrio tiene la forma:



Los equilibrios representativos que corresponden a este equilibrio generalizado se desglosan a continuación:





2.3.9 Obtener y graficar las trayectorias de las fronteras de predominio

De la misma manera que en el caso de los equilibrios generalizados a primer orden que describían la formación de los complejos Cobre-Acetatos-Agua, el equilibrio generalizado a segundo orden que describe la formación de complejos Cobre-EDTA-Acetatos-Agua ha sido descompuesto en una serie de equilibrios representativos, que tienen validez dentro de intervalos discretos de pH. Cada uno de estos equilibrios representativos tiene asociada una constante de reacción bicondicional, que depende del pH y del pAco' del sistema. Utilizando la expresión de la ley de acción de masas para cada equilibrio, es posible hallar la ecuación de una línea recta que establece la frontera de predominio entre las especies de Cobre que no contienen EDTA y las que sí lo contienen.

Con el fin de ejemplificar la forma en que se incorpora la condición de amortiguamiento del componente Acetatos en la obtención de las ecuaciones, se desarrolla el procedimiento para el caso del primer equilibrio representativo [80], que es el primero que involucra al componente amortiguado Acetato. Escribiendo la ley de acción de masas de este equilibrio y despejando $[H_2Y^{2-}]$ se obtiene:

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+][\text{CuY}^{2-}][\text{HAco}]}{[\text{CuAco}^+]K''} \quad [87]$$

Aplicando el negativo del logaritmo a ambos miembros de la ecuación anterior, e imponiendo la condición de frontera entre las especies que contienen cobre ($[CuAco']=[CuY^2]$) se obtiene la ecuación de la recta buscada:

$$pY'' = pH + \log K'' + pAco' = pH + 5.35 + 0.3 = pH + 5.65 \quad [88]$$

En la ecuación anterior, pY'' representa el negativo del logaritmo de la concentración de la especie generalizada Y'' , definida en la sección 2.3.6, mientras que $pAco'$ representa el negativo del logaritmo de la concentración amortiguada de la especie generalizada Aco' ; en este caso, $pAco' = 0.3$

Es sumamente importante notar que este valor de $pAco'$ es el mismo que se utilizó para realizar el "corte" del diagrama de la Gráfica 8, y que a partir de dicho corte, se obtuvo la definición de la especie generalizada de segundo orden Cu'' . Ello implica que si se desea modificar el valor de $pAco'$, entonces la definición de Cu'' , que se muestra en la ecuación [72] irremediablemente deberá ser replanteada, y junto con ella, todos los equilibrios representativos definidos en la sección anterior

Este es un inconveniente del uso del tratamiento aproximado para el estudio de los sistemas químicos. Las ecuaciones obtenidas por este medio son sencillas, pero son particulares a las condiciones de amortiguamiento propuestas al inicio del estudio, y debe generarse un nuevo conjunto de ecuaciones cuando se varía cualquiera de los amortiguamientos involucrados

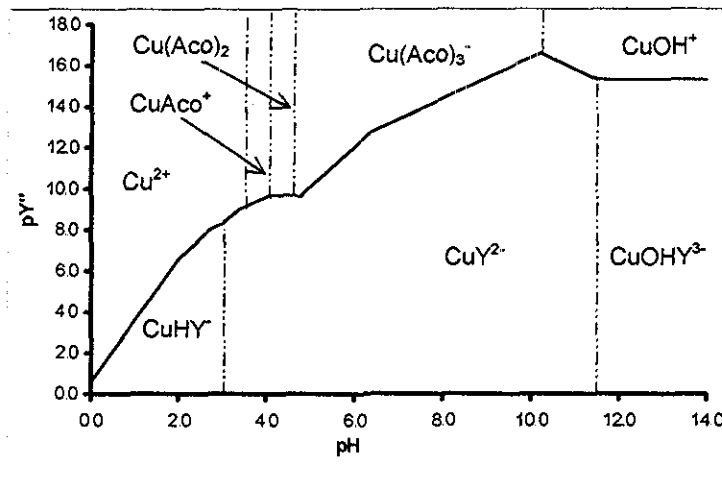
Más adelante se verá que el estudio de los sistemas utilizando el tratamiento formal no presenta este inconveniente

De manera similar al ejemplo anterior se obtienen las ecuaciones de las trayectorias asociadas a cada equilibrio representativo, la función completa de la trayectoria de predominio es:

$$pY'' = \begin{cases} 0.6 + 3pH & \text{Si } pH \leq 2.0 \\ 2.6 + 2pH & \text{Si } 2.0 \leq pH \leq 2.7 \\ 5.3 + pH & \text{Si } 2.7 \leq pH \leq 3.0 \\ 2.3 + 2pH & \text{Si } 3.0 \leq pH \leq 3.35 \\ 5.65 + pH & \text{Si } 3.35 \leq pH \leq 4.05 \\ 9.7 & \text{Si } 4.05 \leq pH \leq 4.65 \\ 14.35 - pH & \text{Si } 4.65 \leq pH \leq 4.75 \\ 0.1 + 2pH & \text{Si } 4.75 \leq pH \leq 6.3 \\ 6.4 + pH & \text{Si } 6.3 \leq pH \leq 10.2 \\ 26.8 - pH & \text{Si } 10.2 \leq pH \leq 11.5 \\ 15.3 & \text{Si } 11.5 \leq pH \end{cases}$$

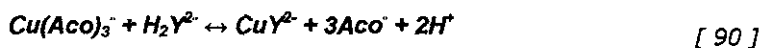
[89]

Al graficar la función anterior en el espacio pY''/pH , se obtiene una trayectoria de predominio entre las especies generalizadas Cu'' y CuY'' . Combinando esta trayectoria con las definiciones de dichas especie generalizadas, dadas en la sección 2.3.7, se obtiene el DZP del sistema de cuatro componentes Cobre-EDTA-Acetatos-Agua, que se muestra a continuación.



Gráfica 9 Diagrama de Zonas de Predominio del sistema de cuatro componentes Cobre-EDTA-Acetatos-Agua, con $pAco' = 0.3$.

El DZP mostrado en la Gráfica 9 es el objetivo final planteado al inicio del estudio por tratamiento aproximado y se puede utilizar para resolver el problema propuesto al inicio del capítulo. Al trazar una línea de corte sobre el diagrama, paralela al eje vertical, y localizada sobre $\text{pH}=5.0$, es posible identificar que las especies de cobre predominantes en el sistema son CuY^{2-} y $\text{Cu}(\text{Aco})_3^-$. Utilizando las ecuaciones [42] y [73] se pueden identificar las especies predominantes a $\text{pH} = 5.0$ de los componentes Aco^- y Y^{2-} respectivamente. La reacción de valoración que se deseaba encontrar es:



En retrospectiva se aprecia que la construcción del diagrama de la Gráfica 9 utilizando el tratamiento aproximado ha probado ser un ejercicio laborioso, y esto pese a que en esta presentación no se han realizado de manera explícita todos los cálculos involucrados. Se han utilizado extensivamente las especies representativas para describir al sistema dentro de los intervalos de pH correspondientes, y ha sido necesario obtener las funciones de trayectorias con estricto apego a los límites impuestos por tales intervalos. Durante este proceso cualquier error sutil es difícilmente detectado antes de trazar las gráficas de las funciones, de manera que si se omite algún intervalo o se cambia inadvertidamente una especie representativa la gráfica obtenida no será continua, y se deberá replantear un gran conjunto de equilibrios y sus funciones de trayectoria correspondientes. La intención del autor de automatizar la elaboración de los DZP tiene por objeto abreviar tiempo y evitar errores.

Al considerar la complejidad conceptual del tratamiento aproximado, rápidamente fue evidente que la programación de esta metodología sería sumamente compleja y computacionalmente poco eficiente, por lo que se analizó el tratamiento formal de los sistemas como una posible alternativa. La metodología implicada en el tratamiento formal probó ser adecuada para la programación, y es por ello que se estudia en este trabajo de tesis.

2.4. Tratamiento Formal.

Se demostrará la construcción del diagrama de zonas de predominio bidimensional del sistema de cuatro componentes Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, pero ahora utilizando el tratamiento formal. Este diagrama se utilizará nuevamente para hallar la reacción de valoración requerida al inicio del capítulo. Durante el desarrollo de esta sección se verá que el tratamiento formal es mucho más poderoso y versátil en su aplicación que el tratamiento aproximado. Como prueba de ello basta mencionar que cuando se utiliza el tratamiento formal **no es necesario construir como paso intermedio un diagrama de zonas de predominio del sistema de tres componentes Cobre-Acetatos-Agua, sino que puede atacarse de manera directa el problema del diagrama de cuatro componentes, amortiguado en Acetatos**. Además, las funciones que se generan con el tratamiento formal son perfectamente generales, por lo que es posible variar el amortiguamiento en Acetatos, y volver a graficar el diagrama completo sin necesidad de volver a construir nuevas funciones, con excepción claro está, de las funciones que involucren dismutaciones. Se verá también que la metodología a seguir es mucho menos compleja que en el caso aproximado. De hecho, la única desventaja del tratamiento formal frente al aproximado es que los cálculos involucrados son más y son bastante más complejos, por lo que no es el método más idóneo para estudiar un sistema sin ayudas de cálculo automatizado.

Con la finalidad de conservar la presentación lo más uniforme posible, y permitir que el lector compare más plenamente los resultados de ambos tratamientos, en esta sección se desarrollará la construcción del DZP Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, amortiguado a $pAco' = 0.3$ construyendo primero el diagrama intermedio Cobre-Acetatos-Agua, aunque como se ha dicho, este paso no es estrictamente necesario. En términos amplios, la metodología implica:

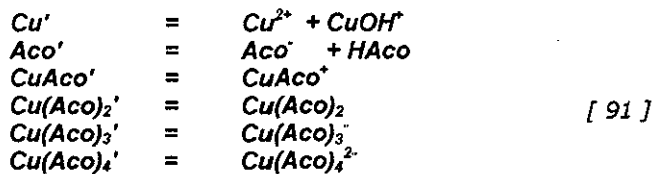
- Definición formal de las especies generalizadas en el sistema que no involucran al EDTA, y planteamiento de sus coeficientes de complejación
- Planteamiento de los equilibrios generalizados del sistema de tres componentes Cobre-Acetatos-Agua, y obtención de las trayectorias de predominio de los equilibrios generalizados

- Graficación de las trayectorias de predominio y resolución de dismutaciones
- Imponer una restricción química sobre el pAco para mantenerlo amortiguado a 0.3 y recalcular el coeficiente de complejación de la especie Acetatos
- Definir las especies generalizadas que involucran al componente EDTA y sus coeficientes de complejación
- Plantear el equilibrio generalizado del sistema de cuatro componentes Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, a pAco=0.3
- Obtención y graficación de las trayectorias de las fronteras de predominio

Para el cálculo de los coeficientes de complejación y de las trayectorias de predominio se utilizará un programa de hoja de cálculo comercial

2.4.1 Definición de especies generalizadas

Utilizando el tratamiento formal, las especies generalizadas a primer orden para el sistema Cobre-Acetatos-Agua son:



Los coeficientes de complejación de las especies generalizadas anteriores se plantean de manera sencilla, sustituyendo las especies químicas simples por las expresiones de ley de acción de masas correspondiente, utilizando los datos de la Tabla 2:

$$\alpha_{Cu} = [Cu^{2+}] + [Cu^{2+}] * 10^6 * [OH] = [Cu^{2+}] (1 + 10^6 * 10^{-(14-pH)}) \quad [92]$$

$$\alpha_{Aco} = [Aco^-] + [Aco^-] * 10^{4.75} * [H] = [Aco^-] (1 + 10^{4.75 - pH}) \quad [93]$$

$$\alpha_{CuAco} = [Cu^{2+}] * [Aco^-] * 10^7 \quad [94]$$

$$\alpha_{Cu(Aco)_2} = [Cu^{2+}] * [Aco^-]^2 * 10^{27} \quad [95]$$

$$\alpha_{Cu(Aco)_3} = [Cu^{2+}] * [Aco^-]^3 * 10^{31} \quad [96]$$

$$\alpha_{Cu(Aco)_4} = [Cu^{2+}] * [Aco^-]^4 * 10^{29} \quad [97]$$

2 4 2 Planteamiento de los equilibrios generalizados

Los equilibrios generalizados son los mismos que en el caso aproximado, que han sido definidos en la ecuación [47] La constante de cada uno de estos equilibrios se calcula utilizando los coeficientes de complejación de las especies involucradas, tal y como si fuesen las concentraciones de las especies respectivas

Para el primer equilibrio se cumple que:

$$K' = 10^{1.7} = \frac{[CuAco']}{[Cu'][Aco']} = \frac{\alpha_{CuAco'}}{\alpha_{Cu} \alpha_{Aco}} = \frac{10^{1.7}}{(1 + 10^{-(14-pH)}) (1 + 10^{4.75-pH})} \quad [98]$$

Por otro lado, dado que en la frontera de predominio, la concentración de las especies CuAco' y Cu' debe ser idéntica, es posible obtener la ecuación de esta trayectoria de predominio:

$$K' = \frac{[CuAco']}{[Cu'][Aco']} = \frac{1}{[Aco']} \quad [99]$$

De la ecuación anterior se puede despejar [Aco'] y aplicarle el operador *p*, para hallar el valor de la concentración de Acetatos que define la frontera de predominio

$$[Aco'] = \frac{1}{K'} = \frac{\alpha_{Cu} \alpha_{Aco'}}{\alpha_{CuAco}} \quad ; \quad pAco' = \log \left(\frac{\alpha_{CuAco}}{\alpha_{Cu} \alpha_{Aco'}} \right) \quad [100]$$

La ecuación anterior define la trayectoria de la frontera de predominio entre las especies generalizadas Cu' y CuAco'; de acuerdo con la definición de los coeficientes de complejación involucrados, la ecuación anterior es una función del pH del sistema, y define una línea continua en el espacio bidimensional *pAco'/pH*. De manera similar se pueden obtener las trayectorias asociadas a los equilibrios generalizados restantes

Para el segundo equilibrio:

$$pAco' = \log \left(\frac{\alpha_{Cu(Aco)_2}}{\alpha_{CuAco} \alpha_{Aco}} \right) \quad [101]$$

Para el tercer equilibrio:

$$pAco' = \log \left(\frac{\alpha_{Cu(Aco)_3}}{\alpha_{Cu(Aco)_2} \alpha_{Aco}} \right) \quad [102]$$

Para el cuarto equilibrio:

$$pAco' = \log \left(\frac{\alpha_{Cu(Aco)_4}}{\alpha_{Cu(Aco)_3} \alpha_{Aco}} \right) \quad [103]$$

Utilizando un programa de hoja de cálculo comercial se pueden calcular los valores de *pAco'* para cada una de las trayectorias, a intervalos de pH tan pequeños como se desee. El diagrama generado estará constituido ya no por rectas, sino por un conjunto de puntos, tan cercanos o separados como se requiera.

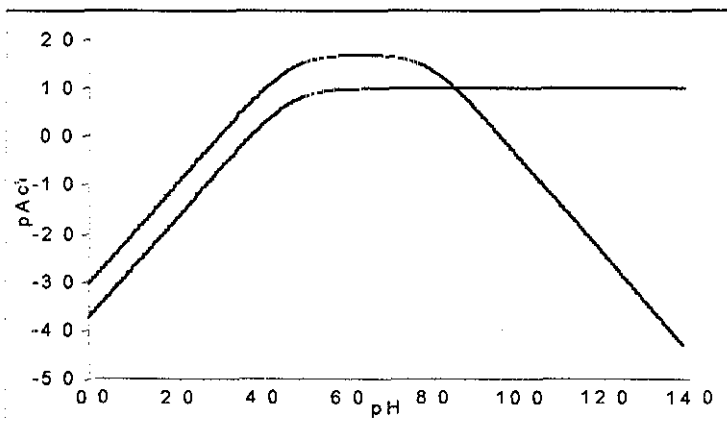
A continuación se muestra un fragmento de una hoja de cálculo a la que se han alimentado estas ecuaciones, y se han realizado los cálculos correspondientes a intervalos de 0.02 unidades de pH:

Tabla 3 Fragmento de hoja de cálculo que muestra los valores de los coeficientes de complejación de cada especie generalizada del sistema Cobre-Acetatos-Agua, en función del pH.

pH	α_{Cu}	α_{AcO}	α_{CuAcO}	$\alpha_{Cu(AcO)_2}$	$\alpha_{Cu(AcO)_3}$	$\alpha_{Cu(AcO)_4}$	Eq. Graf. 1	Eq. Graf. 2	Eq. Graf. 3	Eq. Graf. 4
0.00	1.000	56235.133	50.119	501.187	1258.925	794.328	-3.050	-3.750	-4.350	-4.950
0.02	1.000	53704.180	50.119	501.187	1258.925	794.328	-3.030	-3.730	-4.330	-4.930
0.04	1.000	51287.138	50.119	501.187	1258.925	794.328	-3.010	-3.710	-4.310	-4.910
0.06	1.000	48978.882	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.990	-3.690	-4.290	-4.890
0.08	1.000	46774.514	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.970	-3.670	-4.270	-4.870
0.10	1.000	44669.359	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.950	-3.650	-4.250	-4.850
0.12	1.000	42658.952	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.930	-3.630	-4.230	-4.830
0.14	1.000	40739.028	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.910	-3.610	-4.210	-4.810
0.16	1.000	38905.514	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.890	-3.590	-4.190	-4.790
0.18	1.000	37154.523	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.870	-3.570	-4.170	-4.770
0.20	1.000	35482.339	50.119	501.187	1258.925	794.328	-2.850	-3.550	-4.150	-4.750

2.4.3 Graficar las trayectorias y resolver las dismutaciones

Los valores de los equilibrios generalizados 1 y 2 mostrados en el ejemplo de la Tabla 3 se utilizan para generar la primera gráfica del sistema. Esta se muestra a continuación:



Gráfica 10 Trayectorias de predominio de los dos primeros equilibrios generalizados del sistema Cobre-Acetatos-Agua, según el tratamiento formal.



Lo primero que salta a la vista es el gran parecido de esta figura con la Gráfica 2, que fue creada utilizando el tratamiento aproximado. En efecto ambas figuras describen el mismo sistema, y por ello son casi idénticas. Las diferencias más notorias ocurren en las zonas donde las trayectorias cambian de dirección: En el caso del tratamiento aproximado un cambio de dirección en la trayectoria de predominio es sinónimo de un cambio en al menos una de las especies representativas del sistema. Dado que las especies representativas predominan dentro de intervalos discretos de pH, el cambio es puntual, creando un ángulo entre dos rectas. Por otro lado, el tratamiento formal considera en todo momento a todas las especies presentes en el sistema, y por ello los cambios de dirección de las trayectorias son graduales, indicando que algunas de las especies paulatinamente dejan de tener importancia mientras que otras comienzan a predominar.

Como es natural, en la Gráfica 10 también se aprecia la misma dismutación que en la Gráfica 2, la cual será necesario resolver. Dado que no se han definido equilibrios representativos, debe recurrirse a alguna otra estrategia para poder representar adecuadamente el fenómeno de dismutación que se presenta en el sistema. Existen al menos dos maneras de hacerlo, y son: definir equilibrios generalizados de dismutación, o utilizar el método de selección de trayectorias. Ambos procedimientos son equivalentes en resultado, aunque algo distintos en su aplicación.

Para definir equilibrios generalizados de dismutación basta con observar las trayectorias de la Gráfica 10. Se aprecia que a un pH en los alrededores de 8.6 el anfolito CuAco' se vuelve intrínsecamente inestable, y dismuta, para dar Cu' y $\text{Cu}(\text{Aco})_2'$. El equilibrio generalizado de dismutación deberá relacionar estas especies de manera congruente, tal y como se muestra a continuación:



El valor de la constante de dismutación del equilibrio anterior se calcula utilizando los coeficientes de complejación de las especies involucradas:

$$K_{Dism} = \left(\frac{\alpha_{Cu(Aco)_2} \alpha_{Cu}}{(\alpha_{Cu(Aco)})^2} \right) \quad [105]$$

En el momento en que la expresión anterior sea igual o mayor que la unidad el anfolito CuAco' se tomará inestable, y el equilibrio de dismutación será relevante en el sistema. Dada la complejidad de las ecuaciones involucradas resulta que en la mayoría de los casos no es posible determinar con toda exactitud el pH de dismutación. Ello implicaría poder despejar de manera analítica el pH de una ecuación logarítmica. Generalmente lo que se hace es igualar la ecuación a la unidad y resolverla mediante algún método iterativo para obtener un estimado del pH de dismutación. A partir de ese momento, el sistema deberá ser descrito por un equilibrio generalizado de formación que relacione los productos de la dismutación:



En este caso, el equilibrio que relaciona los productos de la dismutación es un equilibrio de formación global. La trayectoria de predominio asociada a este equilibrio se obtiene y calcula de la misma forma que las trayectorias de los equilibrios generalizados definidos en el conjunto [47]. Dicha trayectoria tiene la forma:

$$pAco' = \log \left(\frac{\alpha_{Cu(Aco)_2}}{\alpha_{Cu} (\alpha_{Aco})^2} \right) \quad [107]$$

La ecuación anterior sustituye a las trayectorias del primer y segundo equilibrios a partir del valor de pH de dismutación estimado. Este método de resolver la dismutación es conceptualmente simple, pero requiere bastante trabajo, por lo que sería poco eficiente de automatizar o programar.

Si por el contrario se desea utilizar el **Método de Selección de Trayectorias** se logra un algoritmo mucho más simple, y se aprovechan los cálculos ya realizados. Este método consiste en obtener la suma de los valores calculados de las trayectorias que dismutan y dividirla por el número de partículas intercambiadas desde la especie receptora de menor estequiometría hasta la especie donadora de mayor estequiometría que intervienen en la dismutación. En el presente caso, es necesario sumar los valores calculados de la primera y segunda trayectorias, a partir del pH donde se detecta la dismutación, y dividir la suma por dos, puesto que son dos partículas las que se intercambian desde la especie receptora de menor estequiometría, Cu' , hasta la especie donadora de mayor estequiometría $Cu(Aco)_2'$, que participan en los equilibrios que dismutan. El valor obtenido sustituye el valor de la primera y segunda trayectorias para ese valor de pH. Al calcular el valor de la primera y segunda trayectorias para el siguiente valor de pH, si la dismutación continúa, se aplica nuevamente el método de selección de trayectorias. Este método es equivalente al anterior, pero es mucho más sencillo, y por ello proporciona la mejor opción cuando se trata de realizar los cálculos de manera automatizada mediante un programa de cómputo. Todo lo que tiene que hacer el programa para detectar las dismutaciones es identificar aquellos puntos donde se viole el orden estadísticamente esperado de las trayectorias, es decir, que la trayectoria asociada al primer equilibrio generalizado tenga un valor de $pAco'$ menor que la trayectoria asociada al segundo equilibrio generalizado. Una vez detectados estos puntos, la dismutación se resuelve promediando los valores, utilizando el número de partículas intercambiadas como divisor. El siguiente fragmento de hoja de cálculo demuestra en detalle la forma en que se aplica el método de selección de trayectorias para las trayectorias asociadas a los equilibrios generalizados 1 y 2:

Tabla 4 Resolución de la primera dismutación del diagrama de zonas de predominio del sistema Cobre-Acetatos-Agua, utilizando el método de selección de trayectorias

pH	Eq. Gral. 1	Eq. Gral. 2	Eq. Gral. 1 Corr.	Eq. Gral. 2 Corr.
8.54	1.049878	0.999930		
8.56	1.034279	0.999933		
8.58	1.018523	0.999936		
8.60	1.002616	0.999939		
8.62	0.986561	0.999941	0.993251	0.993251
8.64	0.970362	0.999944	0.985153	0.985153
8.66	0.954023	0.999947	0.976985	0.976985
8.68	0.937548	0.999949	0.968748	0.968748

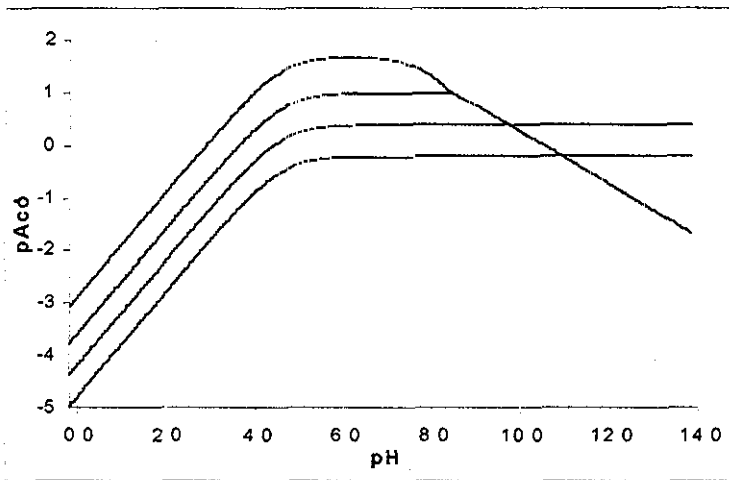
En la Tabla 4 se tabulan valores de pH a intervalos de 0.02 unidades. En las primeras cuatro columnas a la derecha del pH se tabulan los valores de pAcetatos o pAco' calculados para cada una de las trayectorias asociadas a los cuatro equilibrios generalizados del sistema. Se aprecia que a valores de pH menores que 8.62 el valor de pAco' calculado para la trayectoria asociada al equilibrio generalizado 1 es siempre mayor que los valores calculados para las demás trayectorias, lo cual cumple con el orden estadísticamente esperado de los equilibrios generalizados, indicando que a menores concentraciones de partícula, o mayor pAco', predominan las especies asociadas con el primer equilibrio.

En la Tabla 4 se observa también que cuando $\text{pH} = 8.62$ el valor de pAco' calculado para la primera trayectoria es menor que el de la segunda: $0.986561 < 0.999941$. Se concluye que en algún valor de pH entre 8.60 y 8.62 ha ocurrido una dismutación. ***A diferencia del tratamiento aproximado, aquí no es estrictamente necesario determinar el valor exacto del pH de dismutación siempre y cuando el intervalo de cálculo sea suficientemente pequeño, tanto para fines experimentales como para la escala de la representación gráfica.*** En este caso, el intervalo es de 0.02 unidades de pH, que para fines prácticos es bastante pequeño, y es experimentalmente muy difícil de controlar. Al observar nuevamente la tabla se aprecia que en la extrema derecha existen dos columnas, ***Eq. Gral. 1 Corr.*** y ***Eq. Gral. 2 Corr.***, que comienzan a tener valores a partir de $\text{pH} = 8.62$. Es en estas columnas donde se realizan los cálculos para corregir la dismutación. Así, el primer valor de la columna ***Eq. Gral. 1 Corr.*** es $(0.986561 + 0.999941) / 2 = 0.993251$, donde como ya se explicó, el denominador toma en cuenta el intercambio de dos partículas. Dado que se aplica la misma fórmula para el ***Eq. Gral. 2 Corr.***, los valores de ambas trayectorias son idénticos.

Esta manera de estudiar las dismutaciones y corregirlas tiene una enorme ventaja sobre el tratamiento aproximado. Cada valor puntual de pH es examinado y en su caso corregido antes de realizar cualquier otro cálculo, por lo que la dismutación es exacta dentro de los límites del intervalo de cálculo. Cuando se tienen sistemas donde los anfóteros se vuelven inestables y dismutan en valores intermedios de pH, pero se reestabilizan en valores extremos, el tratamiento aproximado exige proponer *a priori* un intervalo de pH donde el equilibrio representativo de la dismutación será válido, lo que

muy fácilmente deriva en que la reestabilización de los anfólitos pueda ser omitida de manera imprudencial

La Gráfica 11 muestra cómo queda el diagrama después de la corrección de la primera dismutación, y muestra también las trayectorias del tercer y cuarto equilibrios generalizados. Estos equilibrios presentan nuevas dismutaciones que se corrigen de la manera que ya se ha demostrado



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

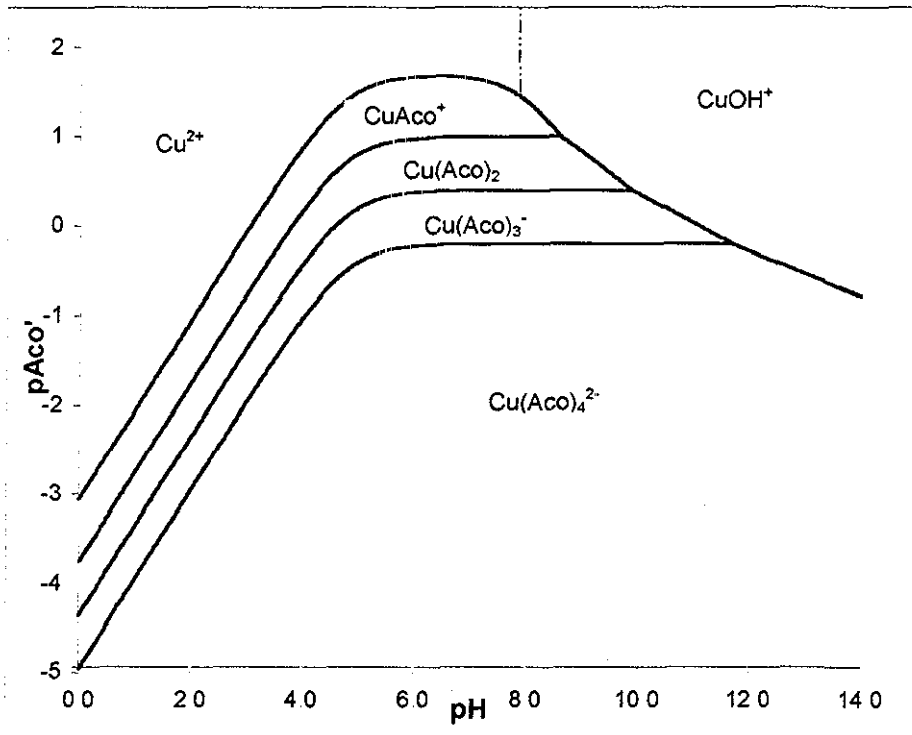
Gráfica 11 Corrección de la primera dismutación del sistema Cobre-Acetatos-Agua, utilizando la selección de trayectorias

Tal como se había anticipado, la Gráfica 11 es completamente equivalente a la Gráfica 3, salvo porque en la Gráfica 11 también se han incluido las trayectorias del tercer y cuarto equilibrios generalizados.

Se detecta ahora que existe una nueva dismutación, entre la trayectoria combinada de *Eq. Gral. 1* y *Eq. Gral. 2* y la trayectoria simple de *Eq. Gral. 3*. Para resolverla y corregirla, nuevamente se suman los valores de $pAcó'$ calculados para *Eq. Gral. 1*, *Eq. Gral. 2* y *Eq. Gral. 3*, y el resultado se divide por tres, debido a que se intercambian tres partículas desde la especie generalizada Cu' hasta la especie generalizada $Cu(AcO)_3'$. Al realizar esta corrección la nueva trayectoria combinada de *Eq. Gral. 1*, *Eq. Gral. 2* y *Eq.*

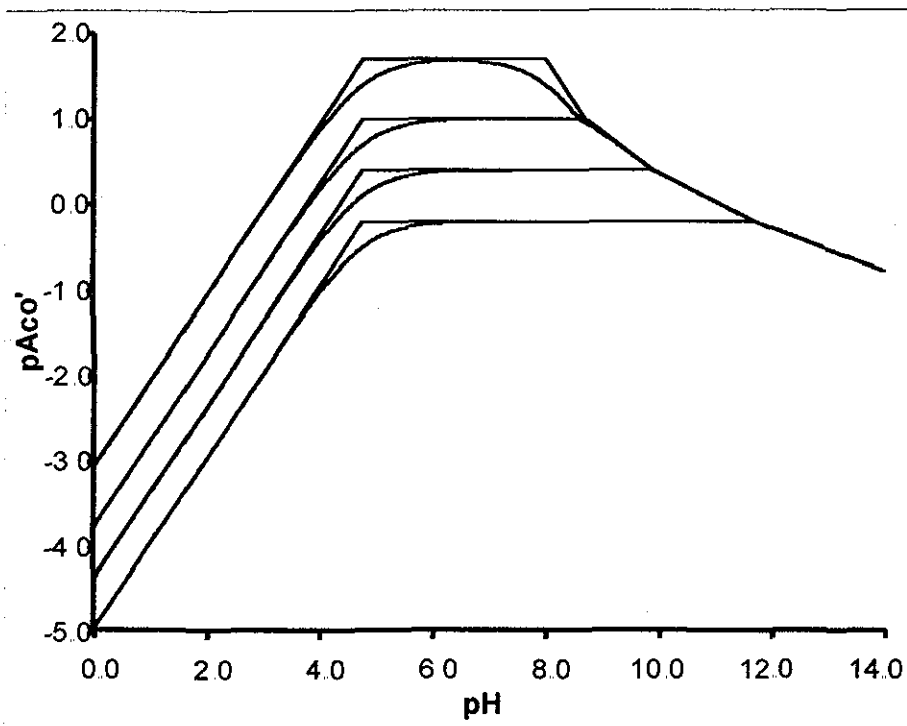
Grál 3 presenta un proceso de dismutación con la trayectoria del **Eq. Grál 4** a valores de pH mayores que 11.70

Esta es la última dismutación en el sistema y se resuelve de manera análoga a las anteriores. Se deja al lector la realización de estos cálculos como un sencillo ejercicio. Finalmente, el diagrama de zonas de predominio completamente corregido del sistema Cobre-Acetatos-Agua se presenta a continuación :



Gráfica 12 Diagrama de Zonas de Predominio para el sistema Cobre-Acetatos-Agua generado por tratamiento formal.

Para demostrar que el diagrama de la Gráfica 12 es equivalente al de la Gráfica 8, que se ha obtenido por tratamiento aproximado, se presenta ahora la superposición de las trayectorias de ambos diagramas:



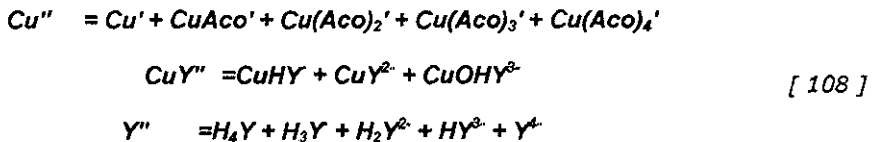
Gráfica 13 Comparación de los diagramas obtenidos por tratamiento formal y aproximado para el sistema Cobre-Acetatos-Agua.

Al observar la Gráfica 13 queda claro que la información contenida en ambos diagramas es equivalente, para fines prácticos, lo que no implica que sea idéntica. Tal y como se había anticipado, los resultados del tratamiento aproximado son óptimos para los valores de pH que corresponden a los segmentos medios de los intervalos de predominio de las especies representativas. Al acercarse a los extremos del intervalo, las trayectorias aproximadas difieren cada vez más de las trayectorias formales. En el caso particular del sistema estudiado en este capítulo, el ejemplo más notorio de este comportamiento es que la trayectoria del primer equilibrio representativo, en el intervalo que va de 4.75 a 8.0 unidades de pH, coincide perfectamente con la trayectoria del primer equilibrio generalizado únicamente en la parte central de dicho intervalo. El tratamiento aproximado considera que cuanto el pH se halla entre 4.75 y 8.0, la especie representativa es CuAco^+ , como se define en el equilibrio [49]. El tratamiento aproximado no considera sin

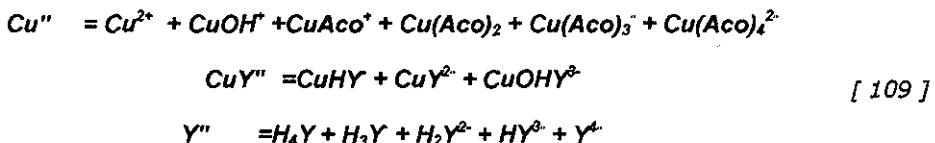
embargo, que la participación de las especies HAco y CuOH^+ se vuelve cada vez más importante a medida que el pH se aproxima a 4.75 y 8.0 unidades respectivamente. El tratamiento formal sí considera este efecto. Las diferencias entre las trayectorias formales y aproximadas son pequeñas en magnitud, y no resultan relevantes salvo cuando se trata de aplicaciones críticas.

2.4.4 Definir las especies generalizadas que involucran al EDTA

Las especies generalizadas a segundo orden para el sistema Cobre-Acetatos-Agua-EDTA, amortiguado en $\text{pAco}' = 0.3$ se definen fácilmente, aplicando de forma recursiva la metodología seguida en la definición de las especies a primer orden. Esto se logra definiendo las especies generalizadas con respecto al componente que se ha amortiguado, considerándolo de manera implícita, como se muestra a continuación:



Algunas de las especies generalizadas a segundo orden contienen especies generalizadas a primer orden. A fin de resolver de manera explícita la dependencia de cada especie con respecto del pH y del pAco, es necesario desarrollar la definición anterior, utilizando únicamente especies químicas simples:



Debe notarse que la especie Y'' no forma complejos con el Acetato, y que no existen complejos ternarios entre Cobre, EDTA y Acetato.

Los coeficientes de complejación de las especies generalizadas anteriores se plantean de la misma forma que en el caso de las especies a primer orden, sustituyendo las especies

químicas simples por las expresiones de ley de acción de masas correspondiente, utilizando los datos de la Tabla 2 Sin embargo, debe recordarse que el componente acetato ahora debe incluir una condición de amortiguamiento La manera de incluir este amortiguamiento es simple: Partiendo de la expresión del coeficiente de complejación a primer orden de Aco' , dado en la ecuación [93], se introduce la restricción de concentración máxima del componente: $[Aco] = 10^{-0.3}$ ($pAco' = 0.3$), después de realizar el álgebra correspondiente, el coeficiente de complejación queda:

$$\alpha_{Aco} = \frac{[Aco^-](10^{-0.3})}{[Cu^{2+}](1+10^{4.75-pH})} \quad [110]$$

Incorporando el coeficiente de complejación a segundo orden del Acetato en los casos de las especies que así lo requieran, se puede llegar a las expresiones para los coeficientes de complejación de las demás especies generalizadas:

$$\alpha_{Cu} = \alpha_{Cu} + \alpha_{CuAco} * \alpha_{Aco} + \alpha_{Cu(Aco)_2} * (\alpha_{Aco})^2 + \alpha_{Cu(Aco)_3} * (\alpha_{Aco})^3 + \alpha_{Cu(Aco)_4} * (\alpha_{Aco})^4 \quad [111]$$

$$\alpha_Y = [Y^{4-}] (1 + 10^{(10.2-pH)} + 10^{(16.5-2pH)} + 10^{(19.2-3pH)} + 10^{(21.2-4pH)}) \quad [112]$$

$$\alpha_{CuY} = [Cu^{2+}][Y^{4-}] (10^{18.8} + 10^{(21.3-(14-pH))} + 10^{(21.8-pH)}) \quad [113]$$

Las ecuaciones anteriores son las funciones necesarias para poder construir el **DZP** del sistema Cobre-Acetatos-Agua-EDTA Nótese que la naturaleza de los cálculos se complica fuertemente, sobre todo en el caso de la especie generalizada Cu'' , dado que incluye una dependencia no trivial con respecto al pH, y al pAco: También debe notarse que las ecuaciones [111] a [114] pudieron haber sido planteadas directamente a partir de los datos de la Tabla 2, y que en ningún momento hubo que realizar un "corte" en el DZP del sistema Cobre-Acetatos-Agua En efecto, cuando se utiliza el tratamiento formal para estudiar los sistemas es posible atacar directamente el sistema completo, teniendo cuidado de definir adecuadamente las especies generalizadas a primero y segundo orden La condición de amortiguamiento o "corte" a $pAco' = 0.3$ se introduce matemáticamente,

en la ecuación [110], y basta modificar esta ecuación para poder trazar un nuevo DZP con un amortiguamiento en $pAco'$ distinto de 0.3. Esto representa una gran ventaja con respecto al tratamiento aproximado, donde es necesario construir tantos diagramas intermedios como amortiguamientos tiene el sistema, y donde las funciones de segundo orden obtenidas al ejecutar los "cortes" son válidas exclusivamente para el valor de $pAco'$ al que se ha cortado

2 4 5 Planteamiento del equilibrio generalizado y generación del DZP

El equilibrio generalizado para el nuevo sistema es el mismo de la ecuación [75], definida en el caso aproximado: La constante de este equilibrio se calcula utilizando los coeficientes de complejación a segundo orden de las especies involucradas, tal y como si fuesen las concentraciones de las especies respectivas:

$$K'' = 10^{17} = \frac{[CuY'']}{[Cu''] [Y'']} = \frac{\alpha_{CuY''}}{\alpha_{Cu''} \alpha_{Y''}} \quad [114]$$

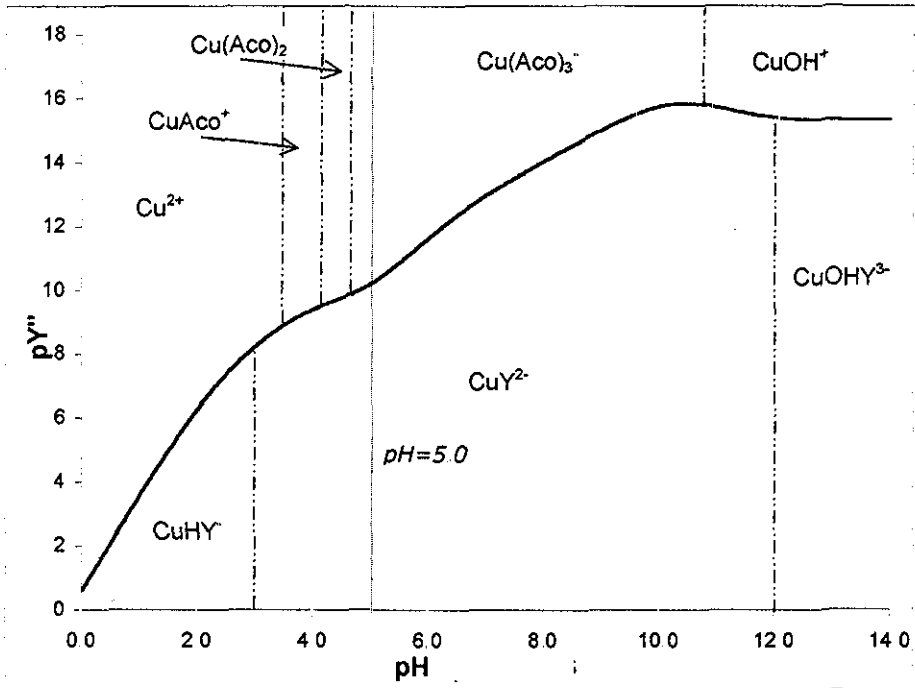
Nuevamente, dado que se busca una expresión para la frontera de predominio entre CuY'' y Cu'' , la concentración de estas especies se iguala, y con ello se consigue la ecuación de la trayectoria de predominio:

$$K'' = \frac{[CuY'']}{[Cu''] [Y'']} = \frac{1}{[Y'']} \quad [115]$$

De la ecuación anterior se puede despejar $[Y'']$ y aplicarle el operador $p \equiv -\log$, para hallar el valor de pY'' que define la frontera de predominio.

$$[Y''] = \frac{1}{K} = \frac{\alpha_{Cu''} \alpha_{Y''}}{\alpha_{CuY''}} \quad ; \quad pY'' = \log \left(\frac{\alpha_{CuY''}}{\alpha_{Cu''} \alpha_{Y''}} \right) \quad [116]$$

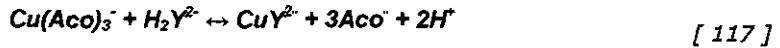
Sustituyendo en [116] las ecuaciones [110] a [114] se obtiene una función matemática continua que define la trayectoria de predominio, y que depende únicamente del pH del sistema. Esta función se grafica sobre el espacio bidimensional pY''/pH , para obtener el DZP del sistema Cobre-Acetatos-Agua-EDTA.



Gráfica 14 Diagrama de zonas de predominio del sistema Cobre-EDTA-Agua-Acetatos, obtenido mediante tratamiento formal.

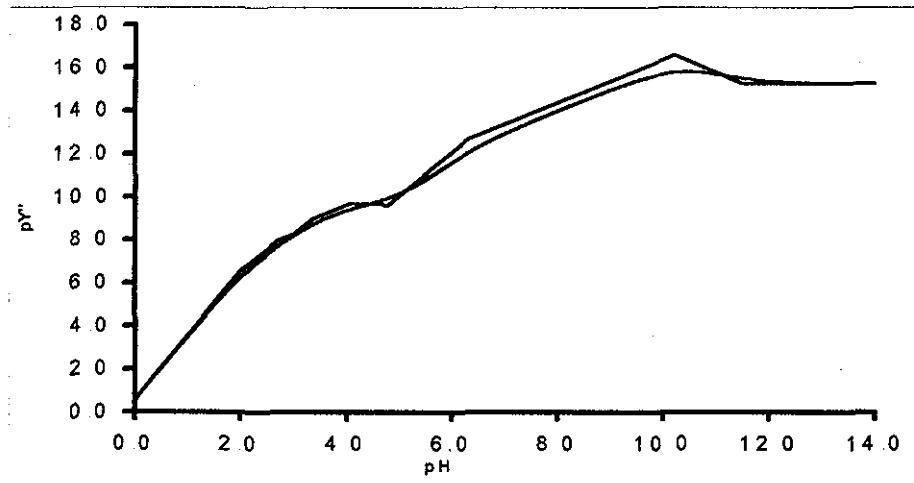
Utilizando el *DZP* de la Gráfica 14 es posible establecer la reacción de valoración del cobre cuando el $pH = 5.0$ (línea punteada) y $pAco' = 0.3$. Se aprecia que para estas condiciones, las especies generalizadas a segundo orden Cu'' y CuY'' corresponden a $Cu(Aco)_3^-$ y CuY^{2-} respectivamente, además, por simple inspección de los pK_a involucrados, se deduce que a $pH=5.0$ la especie predominante del componente acetatos

es Aco^- , mientras que para el componente EDTA, la especie predominante es H_2Y^{2-} . La reacción completa de valoración queda:



Resulta que este equilibrio es idéntico al equilibrio [90], que fue obtenido mediante tratamiento aproximado. Nuevamente se demuestra que a pesar de sus diferencias metodológicas, las conclusiones derivadas del estudio de los problemas de la química analítica, utilizando tratamiento aproximado o el tratamiento formal son equivalentes

Se compara ahora la Gráfica 14 con la Gráfica 9, obtenida por tratamiento aproximado:



Gráfica 15 Comparación de los diagramas obtenidos por tratamiento formal y aproximado, para el sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua

La Gráfica 15 nuevamente muestra que a pesar de algunas pequeñas diferencias entre los dos tratamientos, los diagramas son equivalentes. Las divergencias más notorias ocurren principalmente en las zonas donde existen cambios de dirección de las trayectorias. Es precisamente dentro de estas zonas que el comportamiento del sistema aumenta en complejidad debido a que la concentración de la especie representativa llega a ser muy similar a la de las otras especies, lo que en primera instancia sugeriría la

necesidad de mejorar la aproximación utilizada, adoptando un modelo de dos o más equilibrios representativos en vez de solo uno. Sin embargo, generalmente no vale la pena complicar el modelo considerando nuevos equilibrios, debido a que cuando se analizan con cuidado la Gráfica 15 resulta que la magnitud real de la máxima diferencia entre el tratamiento aproximado y el formal es bastante pequeña, del orden de 1.0×10^{-16} y por lo tanto, se considera que el modelo de un solo equilibrio es suficientemente bueno para todo fin práctico. La equivalencia de ambos tratamientos se hace aún más evidente al analizar las diferencias encontradas desde el punto de vista de su significado físico: Según la Gráfica 15, el tratamiento formal predice que para formar un complejo cobre-EDTA se requiere en el sistema una concentración de EDTA igual a $10^{-15.84}$ M, mientras que el tratamiento aproximado predice que el primer complejo cobre-EDTA se formará cuando la concentración de EDTA alcance el valor de $10^{-16.34}$ M.

2.5. Resumen.

En el presente capítulo se ha demostrado mediante un ejemplo concreto la manera de construir un diagrama de zonas de predominio de un sistema de cuatro componentes con un amortiguamiento químico. La presentación es fácilmente generalizable a sistemas de mayor número de componentes y amortiguamientos. Se ha contrastado la metodología a seguir para generar dicho diagrama mediante el tratamiento aproximado y el tratamiento formal.

Se ha visto que el tratamiento aproximado es laborioso, y aunque los cálculos necesarios son simples, requiere la definición exhaustiva de equilibrios generalizados y representativos, tanto para describir la formación de las especies, como para resolver las dismutaciones. También se ha visto que para crear diagramas para sistemas amortiguados es necesario crear diagramas intermedios. Todo lo anterior lleva implícita la necesidad de aplicar constantemente el criterio químico a lo largo de la metodología, y ello lleva a la conclusión de que el tratamiento aproximado no es adecuado para la programación de computadoras, sino más bien es ideal para los cálculos y desarrollos manuales. Por otro lado, el tratamiento formal es conceptualmente más simple, y aunque sus cálculos son mucho más complejos, la definición de especies generalizadas es recursiva, y no es necesario construir diagramas intermedios para sistemas amortiguados.

Además la resolución de dismutaciones puede llevarse a cabo definiendo equilibrios de dismutación, o utilizando métodos matemáticos equivalentes. Estas características hacen del tratamiento formal la herramienta ideal para la creación de un software dedicado a la generación de diagramas de zonas de predominio. Ni la complejidad ni el número de cálculos involucrados en el tratamiento formal son limitantes cuando se cuenta con una computadora debidamente programada. De hecho, utilizando el programa α Alpha en una computadora con velocidad de procesador de 166 MHz, se puede fácilmente calcular, corregir dismutaciones y graficar un diagrama de zonas de predominio de cinco componentes a tres amortiguamientos, con 100 puntos por unidad de pH, en menos de siete segundos. La manera de utilizar α Alpha es materia de estudio del siguiente capítulo.

Capítulo 3

Utilizar α Alpha para construir los diagramas del Método de Especies y Equilibrios Generalizados

3. Utilizar α Alpha para construir los diagramas del Método de Especies y Equilibrios Generalizados.

α Alpha es una herramienta computacional completamente inédita y original que ha sido creada por el autor de esta tesis para agilizar la construcción de los DZP, DDE, DFC y DEP. Este programa es único en el mundo porque utiliza los algoritmos del Tratamiento Formal del *Método de Especies y Equilibrios Generalizados* para construir estos diagramas, de manera que es totalmente compatible con la Química Analítica que se enseña en la Facultad. α Alpha recibe su nombre de las "alfas" o coeficientes de complejación del Profesor Ringbom.

α Alpha fue escrito y compilado completamente en Microsoft Visual Basic® 5.0 utilizando el paradigma de diseño orientado a objetos y es compatible con sistemas operativos Windows95® y superiores. Se trata de un programa altamente optimizado, lo que garantiza que realmente se acorte el tiempo de construcción de los diagramas.

Antes de demostrar la manera de utilizar α Alpha para construir los diagramas se desea realizar algunos comentarios generales acerca del proceso de creación de α Alpha.

3.1. Comentarios acerca de la creación de α Alpha.

La creación de α Alpha se llevó a cabo en diversas fases, a saber:

- Fase Introductoria:
 - Recopilación y estudio de la bibliografía adecuada para apoyar el proyecto, tanto en los aspectos teóricos del método, como en los aspectos técnicos de su implementación y en materias puramente computacionales.
 - Recopilación de datos de constantes de estabilidad de complejos químicos y de diagramas (DZP, DDE, DFC y DEP) ya elaborados para que sirvieran como referencia.

- Se estudiaron algunos archivos de hojas de cálculo preparados por Rojas-Hernández para la construcción de DZP particulares

- Fase de Algoritmación:
 - Se utilizó el programa Microsoft Excel® para modelar y reconstruir los diagramas recopilados, a fin de tener una referencia electrónica, que pudiera utilizarse de manera interactiva para realizar comparaciones y calcular desviaciones.
 - Se realizó la primera traducción de la metodología del Tratamiento Formal para la construcción de los coeficientes de complejación en forma de pseudocódigo
 - Se generaron y optimizaron los diagramas de flujo asociados al pseudocódigo mencionado
 - Se codificó un algoritmo para generar coeficientes de complejación para lograr el cálculo de un DDE particular en Visual Basic®
 - Evaluando tiempos de ejecución, demandas de espacio en disco y demandas en memoria RAM, se propusieron diversas implementaciones del algoritmo. Se optó por un algoritmo recursivo, capaz de reducir el número de cálculos necesarios mediante técnicas de programación dinámica.

- Fase de Implementación:
 - Se programó en Visual Basic® el algoritmo seleccionado.
 - Habiendo logrado un algoritmo de cálculo, fue necesario diseñar y programar una interfase de usuario atractiva, intuitiva y simple que respetara las convenciones estándares del Windows95®. La interfase debía realizar al menos las siguientes funciones:
 - Ofrecer un método ordenado de introducir datos al algoritmo de cálculo.
 - Llamar al algoritmo de cálculo
 - Recibir la salida de los cálculos y presentarla en un formato gráfico apropiado
 - Permitir las operaciones estándar de impresión, almacenamiento y recuperación de archivos.
 - Cuando el algoritmo de cálculo y la interfase estuvieron listos e integrados, se pudo hablar de la existencia de la primera versión de α Alpha
 - Utilizando la interfase gráfica programada se introdujeron los datos correspondientes y se obtuvieron las primeras copias impresas de un DDE

producido por α Alpha También se obtuvieron listados de los datos calculados y se compararon con la referencia electrónica construida con Microsoft Excel®.

- Se analizaron las divergencias existentes y se aplicaron criterios químicos para mejorar el algoritmo y eliminar los errores existentes. Este proceso permitió lograr concordancia entre los cálculos de α Alpha y los de la referencia hasta la 7ª cifra decimal

- Fase de Generalización:

- Habiendo logrado un 0.000% de error en los sistemas DDE simples (ML/M/L) se realizó la extensión del algoritmo de cálculo y de la interfase para lograr calcular sistemas más complejos ($ML_n/ML_{n-1} \dots /ML/M/L$)
- Se Construyeron nuevos diagramas y se contrastaron con las referencias electrónicas pertinentes, hasta que nuevamente se obtuvo concordancia hasta la 7ª cifra decimal
- Se generalizaron los algoritmos de cálculo para los DDE, a fin de poder crear coeficientes de complejación multicondicionales, que se pudieran utilizar para calcular DZP, DFC, y DEP
- Se construyeron numerosos diagramas tipo DZP, DFC y DEP, seleccionados de manera que cubrieran los diferentes casos posibles de sistemas químicos relevantes a nivel licenciatura, y se contrastaron con las referencias electrónicas hasta que se obtuvo el mismo grado de concordancia que con los DDE. Esta fue la fase más compleja de todo el desarrollo del programa.

- Fase de Optimización:

- Se optimizaron nuevamente los algoritmos de cálculo y de la interfase para minimizar el consumo de recursos computacionales por parte del programa.
- Se incorporaron al programa capacidades autónomas de impresión, guardado, exportación, etc. y se amplió la interfase incorporando menús de comandos, menús contextuales, barras de herramientas, barras de estado, etc
- Se creó una utilería de instalación automática para facilitar la instalación de α Alpha, en cualquier PC.

- Fase de Documentación:

- Se escribió y compiló una herramienta de ayuda en línea que cubre los aspectos más relevantes del trabajo con α Alpha y se integró al programa bajo el menú de ayuda.
- Se escribió un manual del usuario que puede consultarse en las secciones siguientes de este capítulo.

3.2. Diagramas de zonas de predominio.

El primer caso que se presenta es la construcción de un diagrama de zonas de predominio, utilizando α Alpha

Con fines comparativos, se desea trabajar nuevamente sobre el sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua que se estudió en el capítulo anterior. Para construir este DZP utilizando α Alpha es necesario crear un nuevo archivo de tipo DZP. Esto se realiza fácilmente utilizando el comando *Nuevo* del menú *Archivo*

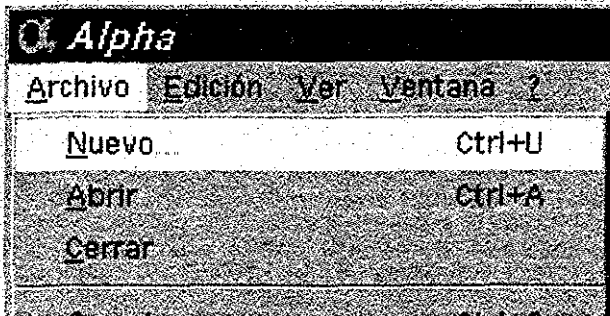


Figura 1 Comando Nuevo del menú Archivo

Cuando se utiliza este comando, aparece la ventana *Nuevo*, que permite seleccionar el tipo de archivo que se desea crear



Figura 2 Ventana Nuevo, permite seleccionar el tipo de archivo que se va a crear.

Los tipos disponibles son: Diagrama de zonas de predominio, diagrama de distribución de especies, diagrama de fases condensadas y diagrama de existencia predominio. Utilizando el ratón o las teclas de dirección se selecciona el icono correspondiente a diagramas de zonas de predominio y se presiona la tecla Enter. Una nueva ventana de DZP aparecerá en la pantalla.

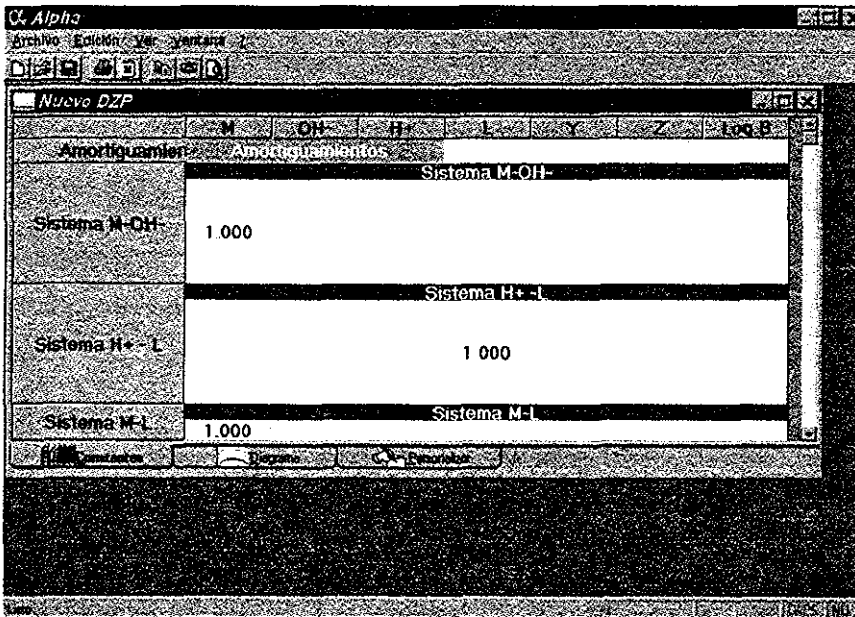


Figura 3 Ventana de un nuevo archivo tipo DZP

Todas las ventanas de archivo α Alpha contienen tres secciones principales, representadas por las fichas **Constantes**, **Diagrama** y **Personalizar**. Utilizando la ficha **Constantes** es posible introducir los datos necesarios para la construcción del DZP. La Figura 3 muestra la estructura de la ficha **Constantes**. Se aprecia que se trata de una pantalla similar a una hoja de cálculo, donde existen diferentes filas, columnas y celdas. Las columnas se utilizan para representar componentes y las filas para representar equilibrios. Las columnas **M**, **L**, **Y**, **Z**, **H⁺** y **OH⁻** representan componentes, donde **M** es un metal, **L**, **Y** y **Z** son ligandos, y **H⁺**, **OH⁻** representan al ion hidronio e hidróxido respectivamente. La última columna de la derecha está reservada para almacenar valores logarítmicos base 10 de las constantes globales de formación de los equilibrios que se definan en cada fila.

La primera fila está reservada a los amortiguamientos y se utilizará más adelante. Las filas restantes están agrupadas en sistemas, como el sistema **M - OH⁻**, que comienza en la segunda fila, con su título en letras blancas sobre fondo azul. Las seis filas siguientes hacia abajo pertenecen a este sistema y sirven para poder definir hasta seis equilibrios de formación hidroxocomplejos del metal **M**. Dichos equilibrios deben ser equilibrios globales de formación. La manera de definir los equilibrios es simple: basta con escribir el coeficiente estequiométrico de cada componente en la columna correspondiente, y luego escribir el valor logarítmico de la constante de formación del equilibrio. Debe notarse que en el sistema **M - OH⁻**, y en general, en todos los sistemas que involucran al componente **M**, los coeficientes estequiométricos ya se encuentran escritos, y son iguales a 1.000. Esta es una restricción necesaria para garantizar que el diagrama que se va a construir será mononuclear.

Por debajo del sistema **M - OH⁻** se encuentra el sistema **H⁺ - L**, que contiene nuevamente seis filas, y que se utiliza para definir los equilibrios de acidez del componente **L**. Nuevamente, el coeficiente estequiométrico de **L** está predefinido y es igual a 1.000, por las mismas razones que en el caso de **M**. Cabe mencionar que dado que el sistema **H⁺ - L** no involucra a **M**, las celdas correspondientes de la columna **M** se encuentran bloqueadas.

El último sistema que se alcanza a ver en la pantalla es el sistema **M - L**, que contiene en realidad ocho filas para definir equilibrios de formación de complejos entre los

componentes *M*, *L* y agua (*H*⁺ y *OH*⁻) Utilizando la barra de desplazamiento del extremo derecho de la ventana es posible ver las filas inferiores

Observe ahora la Tabla 2 (página 47) que contiene los datos que se utilizarán para la construcción del DZP Cobre-Acetatos-Agua. Se debe notar que la tabla se halla dividida en columnas dispuestas en el mismo orden que la ficha *Constantes*. El procedimiento real de construcción del DZP comienza con el vaciado de esta tabla de datos en la ficha *Constantes*. Esto debe ser un procedimiento sencillo. Como por el momento sólo se pretende construir el diagrama Cobre-Acetatos-Agua, los datos relacionados con el componente EDTA no se incorporan todavía a la ficha. Cuando ya se han vaciado los datos, la ventana tiene el siguiente aspecto:

	M	OH ⁻	H ⁺	L	Y	Z	Log B
Amortiguamien							
Amortiguamientos							
Sistema M-OH-							
		1.000					6.000
Sistema M-OH-	1.000						
Sistema H+ - L							
			1.000				4.750
Sistema H+ - L			1.000				
Sistema M-L							
				1.000			1.700
				2.000			2.700
				3.000			3.100
				4.000			2.900
Sistema M-L	1.000						

Figura 4 Ventana de DZP mostrando los datos necesarios para la construcción del DZP Cobre-Acetatos-Agua.

En la Figura 4 es queda claro por ejemplo, que la primer fila del sistema *M - OH* está representando el equilibrio $M + OH \rightarrow MOH$, con $\log \beta = 6.0$. De la misma forma, las demás filas representan el conjunto completo de equilibrios de formación para el sistema. Una vez que se han introducido los datos, lo único que resta por hacer para completar la

construcción del DZP es hacer click sobre la ficha **Diagrama**; después de unos breves instantes de cálculo, α Alpha mostrará la siguiente ventana:

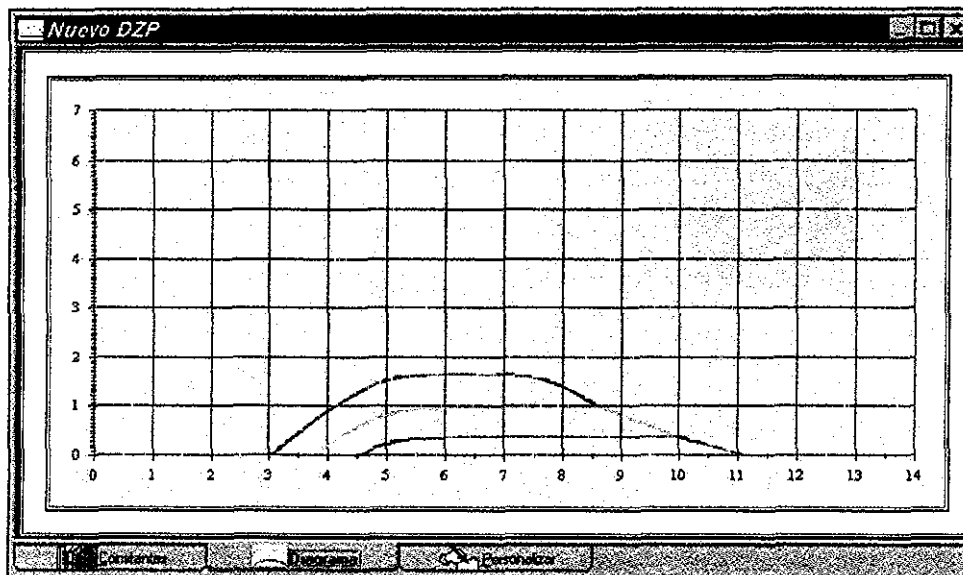


Figura 5 Trayectorias del diagrama de zonas de predominio del sistema Cobre-Acetatos-Agua.

En la Figura 5 se muestra la ficha **Diagrama** que es la ficha activa de la ventana. Esta ficha contiene el DZP que α Alpha ha construido.

La presentación del DZP se ha realizado de acuerdo con los valores predeterminados de escalas del eje vertical (0-7 unidades), los cuales obviamente no resultaron adecuados en este caso particular.

Para modificar la presentación del diagrama se dispone de la ficha **Personalizar**. En ella es posible indicar el título del diagrama, así como los títulos del eje horizontal y vertical. También se puede especificar si se desea que aparezca una leyenda o clave de colores que ayude a identificar a cada trayectoria de predominio. El contenido de esta ficha se muestra a continuación:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

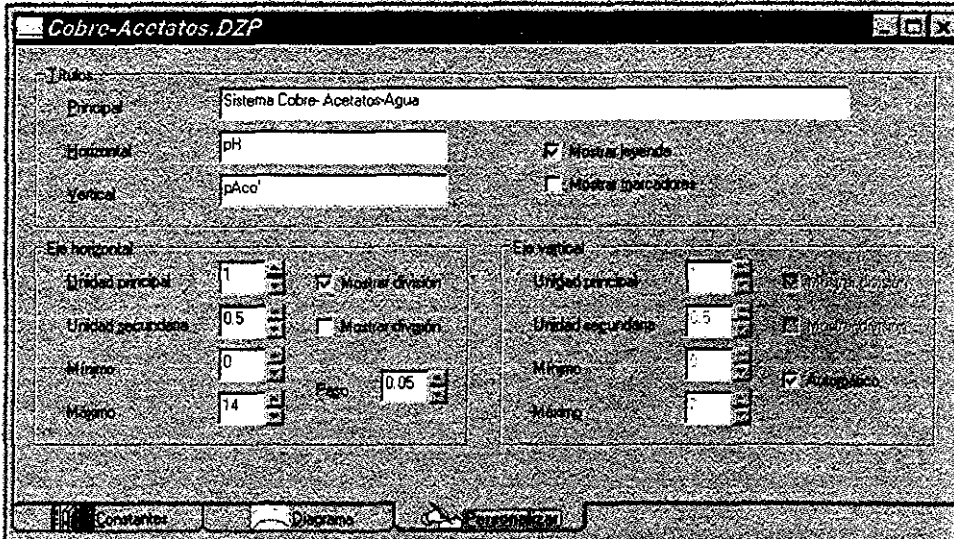


Figura 6 Ficha Personalizar del Archivo DZP

La Figura 6 muestra las tres secciones que integran la ficha **Personalizar**. Títulos. Eje Vertical y Eje Horizontal.

En la sección **Títulos** se han definido títulos para el diagrama y para ambos ejes. También se ha marcado la casilla de verificación **Mostrar Leyenda**, con lo que se logra que aparezca en el diagrama la clave de colores de cada trayectoria. En la sección **Eje Vertical** se ha marcado también la casilla de verificación **Automático**, con lo que se logra que α Alpha ajuste la escala vertical del diagrama para permitir que se muestren completas todas las trayectorias de predominio. La sección **Eje Horizontal** contiene los extremos de la escala horizontal, normalmente 0 y 14, así como el paso o intervalo de cálculo deseado.

Para ver el efecto producido por estos cambios nuevamente se hace click sobre la ficha **Diagrama**. El DZP queda como sigue:

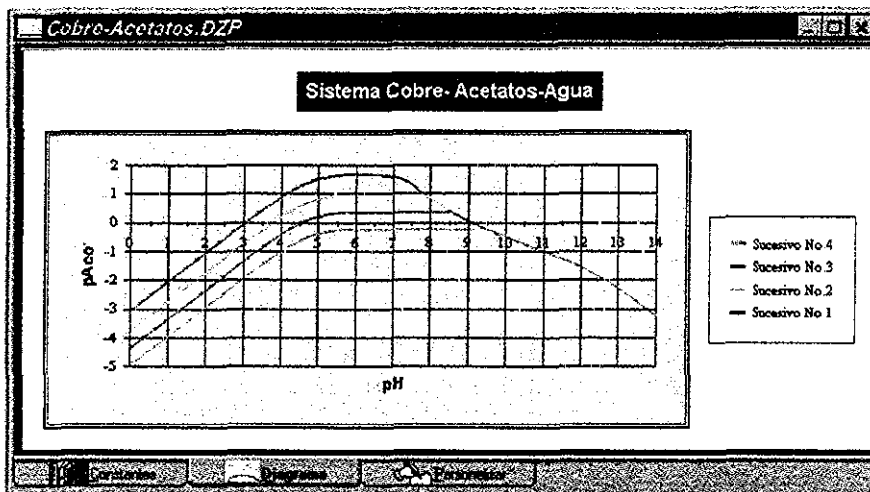


Figura 7 Diagrama de zonas de predominio del sistema Cobre-Acetatos-Agua

La Figura 7 sólo necesita que se le asignen los nombres de las zonas de predominio de las especies químicas correspondientes para que se pueda considerar un DZP completo α . Alpha no asigna zonas de predominio, esta es una tarea que se reserva al usuario del programa

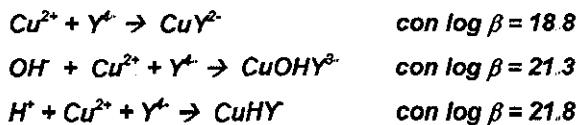
Se desea ahora introducir al componente EDTA. El primer paso para lograr este objetivo es indicar el amortiguamiento del componente acetato. Se ha reservado la primera fila de la plantilla de datos para especificar los valores de amortiguamiento de los componentes. Dado que el componente acetato es el primer ligante, y se que ha colocado en la columna L , su amortiguamiento se colocará en la primera fila, en la columna L . Después de indicar el amortiguamiento es ahora indispensable introducir los datos de nuevo componente (EDTA). Este nuevo componente será el segundo ligando, por lo que sus datos ocuparán la columna Y . Dado que el EDTA tiene propiedades ácido-base, se utilizará la sección titulada **Sistema $H^+ - Y$** para especificar los equilibrios correspondientes. Los datos de los complejos que forma el EDTA con el Cobre se especificarán en la sección titulada **Sistema $M - Y$** . Estas secciones están contenidas en la plantilla de datos, aunque normalmente no se mostrarán debido a que se encuentran debajo de las demás secciones. Se puede acceder a ellas utilizando la barra de desplazamiento que se localiza en el extremo derecho de la ventana de DZP, o comprimiendo las secciones que si se

muestran. El utilizar la barra de desplazamiento para recorrer grandes documentos es una técnica estándar de Windows®, muy ocupada en Word® y Excel®, por lo que se asume que el lector está familiarizado con ella. Por otro lado, la técnica de compresión de las secciones es particular de α Alpha. Comprimir una sección significa que al hacer **doble click** sobre el título de la sección, todas las filas la sección se comprimen, permitiendo que se visualicen filas y secciones inferiores. Para descomprimir una sección únicamente es necesario volver a hacer **doble click** sobre su título. En la figura siguiente, se han comprimido las secciones **Sistema M-OH** y **Sistema H⁺-L**, haciendo doble click sobre los títulos correspondientes, y con ello se ha logrado mostrar en pantalla las secciones **Sistema H⁺-Y** y **Sistema M-Y**. En ellas se alimentan los datos correspondientes a los equilibrios de formación global de los diversos complejos con EDTA.

	H	OH	H ⁺	L	Y	Z	Log-B	
Amortiguamiento	Amortiguamientos		0.300					
Sistema M-OH	Sistema M-OH-							
Sistema H ⁺ -L	Sistema H ⁺ -L							
Sistema M-L	Sistema M-L							
	1.000			1.000			1.700	
					2.000			2.700
					3.000			3.100
					4.000			2.900
Sistema H ⁺ -Y	Sistema H ⁺ -Y							
				1.000			10.200	
				2.000			16.500	
				3.000	1.000		19.200	
			4.000			21.200		
Sistema M-Y	Sistema M-Y							
	1.000						18.800	
			1.000					21.300
				1.000		1.000		21.800

Figura 8 Ventana de diagrama de zonas de predominio que muestra dos secciones comprimidas, y que incluye los datos de los complejos EDTA-Protón y EDTA-Cobre.

En la Figura 8 se aprecia de manera muy clara la forma de representar los equilibrios de complejos ternarios. Por ejemplo, las tres primeras filas de la sección titulada **Sistema M-Y** representan respectivamente a los equilibrios:



Habiendo especificado el amortiguamiento en acetatos, y los nuevos datos de los complejos con el EDTA, todo lo que resta hacer para obtener el DZP final del sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua, es hacer click sobre la ficha **Personalizar**, para modificar los títulos, y luego sobre la ficha **Diagrama**. α Alpha mostrará la siguiente ventana:

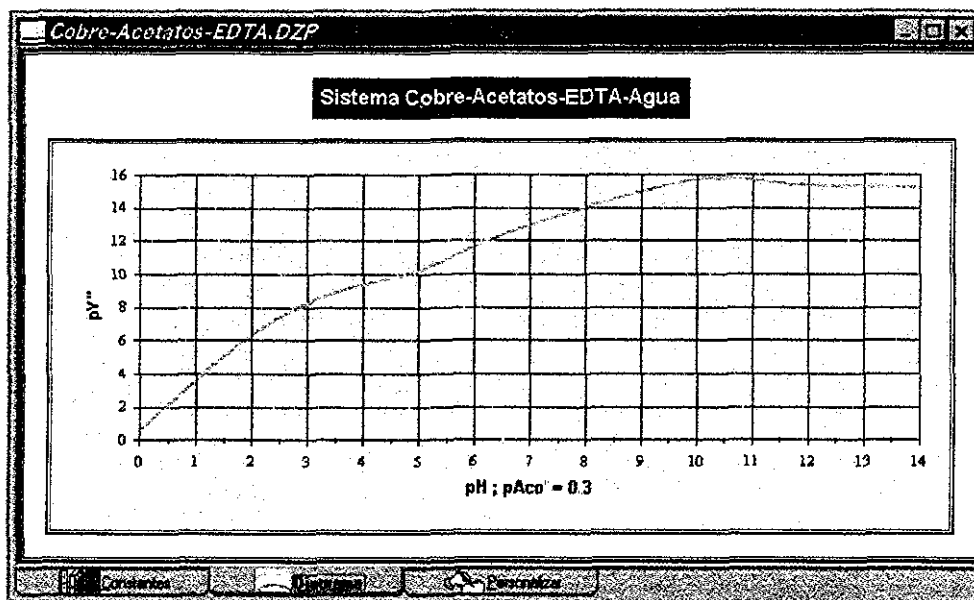


Figura 9 Trayectoria del diagrama de zonas de predominio del sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua.

La asignación de las zonas de predominio de las especies químicas simples es una tarea sencilla que debe ser llevada a cabo por el usuario final para obtener el DZP completo. Nótese que la forma de este diagrama es idéntica a la del diagrama correspondiente,

obtenido por tratamiento formal en el capítulo anterior. De hecho, los cálculos de α Alpha concuerdan hasta el límite de precisión de la computadora con los cálculos realizados en hojas de cálculo comerciales. Ello significa que con un mínimo de práctica y entrenamiento, un estudiante de química analítica puede obtener la forma general del DZP del sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua utilizando α Alpha en menos de 5 minutos, sin pérdida de precisión alguna, y puede dedicarse de lleno a interpretar el diagrama, comenzando por la asignación de las zonas de predominio de las especies químicas simples. De hecho, el grado de conocimiento y comprensión del método que son necesarios para poder llevar a cabo esta asignación es equivalente a los que se requieren para construir el DZP completo, sólo que se ha acortado el tiempo de construcción de manera casi exponencial. El estudiante todavía debe aprender y estudiar el *Método de Especies y Equilibrios Generalizados*, pero ya no es necesario que pase todo su tiempo haciendo cálculos.

Habiendo demostrado la forma de construir un DZP, es conveniente ahora indicar la manera de guardar el trabajo. Ello se logra utilizando el comando *Guardar*, del menú *Archivo*.

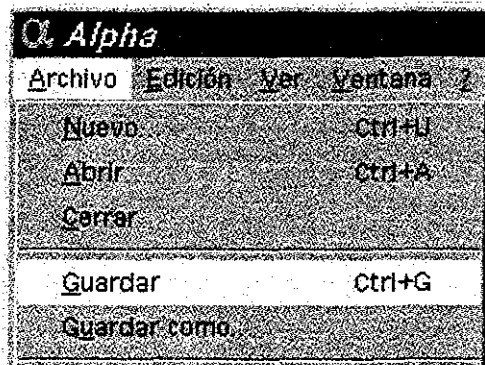


Figura 10 Comando Guardar del menú Archivo.

Este comando guarda el contenido de la ventana activa en un archivo con extensión *.DZP. Cuando un archivo se guarda por primera vez es necesario indicar un nombre y una ubicación. Para introducir esta información α Alpha presenta la ventana *Guardar como*:

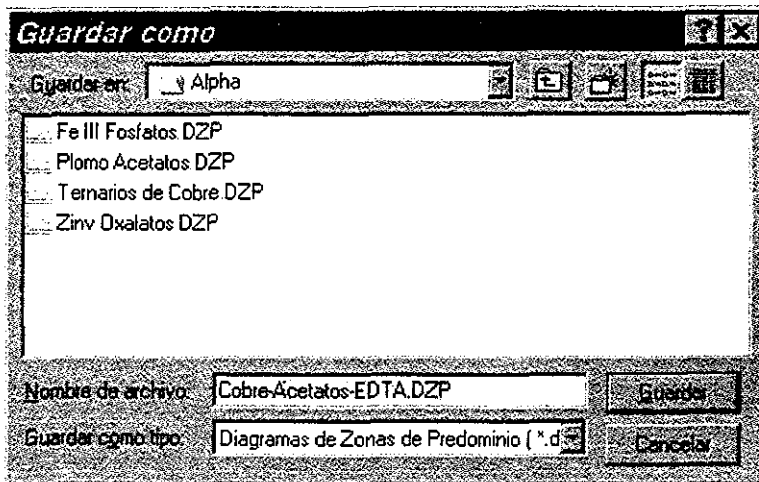


Figura 11 Ventana Guardar Como.

En esta ventana se ha indicado que el archivo recibirá el nombre de **Cobre-Acetatos-EDTA.DZP** La extensión **.DZP** es asignada automáticamente. Una vez que se ha dado un nombre al archivo, las llamadas subsecuentes al comando **Guardar** no presentarán la ventana **Guardar Como**. Si desea guardar el archivo con un nombre o ubicación diferente deberá utilizar para ello el comando **Guardar Como...** del menú **Archivo**.

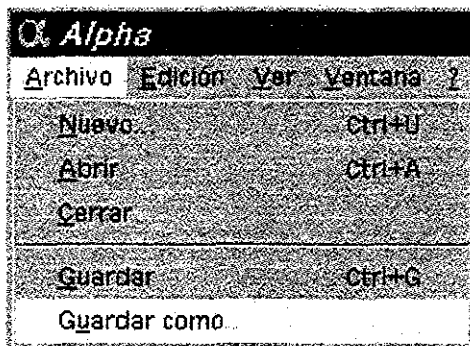


Figura 12 Comando Guardar Como... del menú Archivo

Si se desea imprimir el diagrama construido se utiliza el comando **Imprimir**, del menú **Archivo**. Este comando imprime el diagrama tal y como se muestra en la ventana activa, y causa que aparezca la ventana **Imprimir**, que es una ventana estándar de Windows®, donde se puede especificar la impresora que se va a utilizar, así como sus propiedades.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Todos los diagramas impresos con α Alpha están configurados para que ocupen la totalidad del papel que se va a imprimir. Al modificar el tamaño de papel predeterminado en la impresora también se está modificando el tamaño de los diagramas que se imprimirán.

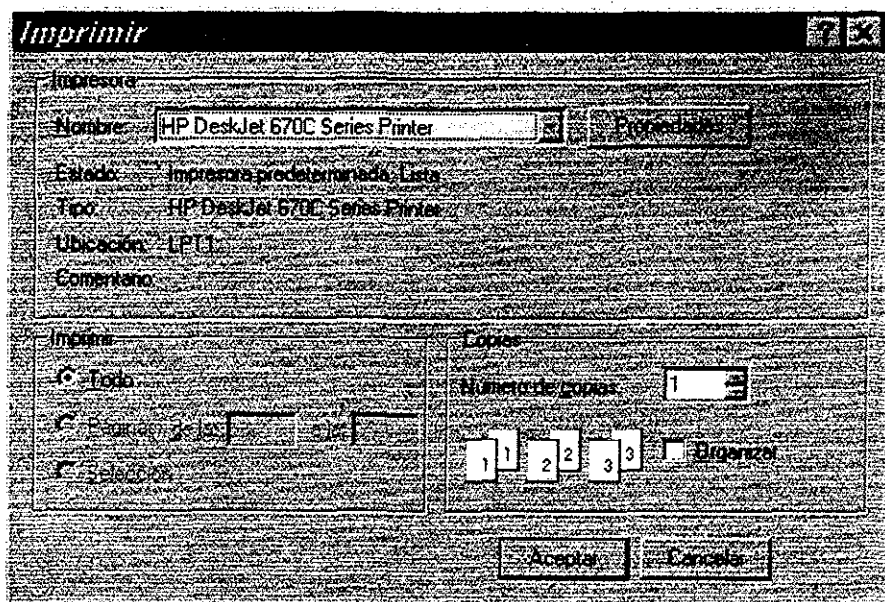


Figura 13 Ventana Imprimir.

Además de imprimir el DZP α Alpha también permite tener acceso a los resultados numéricos de sus cálculos. Estos resultados pueden ser utilizados para ser graficados o analizados con otros programas.

Si se desea imprimir los cálculos del DZP todo lo que hay que hacer es utilizar el comando *Imprimir Datos* del menú *Archivo*.

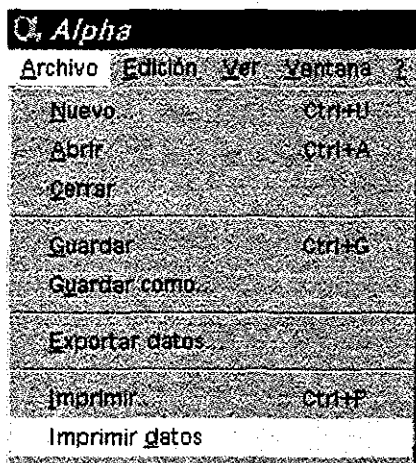


Figura 14 Comando Imprimir Datos del menú Archivo.

Si se desea generar un archivo con los datos, se debe utilizar el comando **Exportar Datos**, también del menú **Archivo**. La ubicación de este comando se aprecia en la Figura 14. Al ejecutar este comando, la ventana **Guardar Como** aparecerá en pantalla para solicitar el nombre y ubicación del archivo donde se exportarán los datos. Este archivo tendrá la extensión **.txt**, y será un archivo de **texto separado por tabuladores**. Este formato permite que sea fácilmente reconocido y convertido por los programas comerciales de hoja de cálculo o de procesador de textos. Se muestra un fragmento del archivo de datos exportados del DZP Cobre-Acetatos-EDTA-Agua:

```
Alpha(r) : Diagramación analítica mononuclear.
Exportando datos de Diagramas de Zonas de Predominio ( *.dzp )|* .DZP.
Título del diagrama: Sistema Cobre-Acetatos-EDTA-Agua.

Sucesivo No.1
0      0 59591
0.02   0 655718
0.04   0 715517
0.06   0 775306
0.08   0 835086
0.1    0 894855
0.12   0 954614
0.14   1 01436
0.16   1 0741
0.18   1 13382
0.2    1 19353
.....
```

Figura 15 Fragmento de un archivo de datos exportados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El archivo mostrado en la Figura 15 contiene los datos de identificación del programa, del tipo de diagrama y del título del diagrama. A continuación aparecen dos columnas que están asociadas al equilibrio Sucesivo 1. Los valores de la primera columna son valores de pH, mientras que los valores de la segunda son los valores de pY". De existir trayectorias adicionales, cada una aparecería como un par de columnas, la primera correspondiente al pH y la segunda al pY". Cada pareja adicional de columnas se identificaría con los nombres Sucesivo 2, Sucesivo 3, etc. Al graficar estos datos debe tenerse en cuenta que el pH es siempre la variable independiente.

Cuando se ha terminado de trabajar sobre el diagrama actual es posible cerrar su ventana para continuar trabajando sobre otros diagramas. Para ello se utiliza el comando Cerrar del menú Archivo, o el botón cerrar de la propia ventana.

Por último, si se desea trabajar con un DZP previamente guardado, se encuentra disponible el comando **Abrir** del menú **Archivo**:

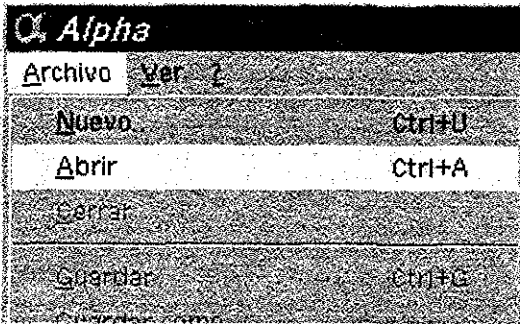


Figura 16 Comando Abrir del menú Archivo

Este comando muestra la ventana **Abrir**, donde se puede localizar el archivo que se desea utilizar. La ventana Abrir es una ventana estándar de Windows® y su utilización es bien conocida. En esta ventana aparecerán todos los archivos disponibles para abrir con **Alpha**.

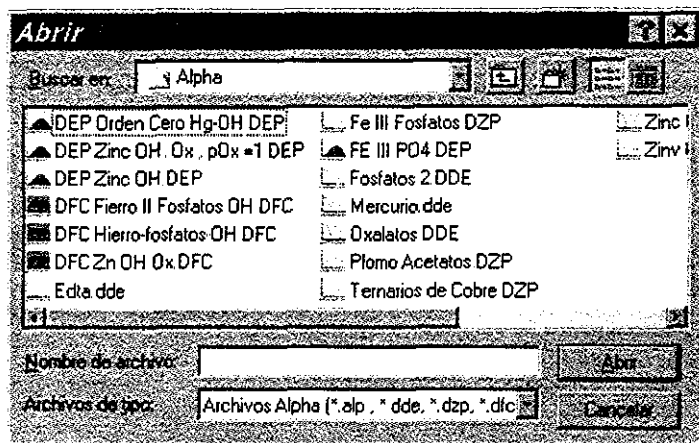


Figura 17 Ventana Abrir

Al seleccionar el archivo y presionar el botón abrir α Alpha cargará el archivo y lo presentará en pantalla. En la figura también se aprecia que algunos archivos tienen extensiones distintas de **.DZP**, lo que indica que no son diagramas de zonas de predominio. Estos tipos de archivos se estudian en el resto de este capítulo.

3.3. Diagramas de distribución de especies.

De manera adicional a los diagramas de zonas de predominio α Alpha puede calcular otros tres tipos de diagramas importantes. El primero de ellos es el diagrama de distribución de especies o **DDE**. Este tipo de diagrama es útil para estudiar cómo varían las fracciones molares de las diferentes especies químicas presentes en un sistema de dos componentes. Se plantea a continuación un problema sencillo que puede ser resuelto utilizando un DDE.

Como ya se ha mencionado el EDTA (H_4Y) es un ácido tetraprótico, que en solución podrá dar origen a diversas especies en función del pH. Se desea determinar la fracción molar de la especie predominante cuando el pH de una disolución acuosa de EDTA se fija en 7.0 unidades. Se procederá a demostrar la manera de utilizar α Alpha para construir un DDE que permita resolver el problema.

En primer lugar, se debe crear un nuevo archivo tipo DDE, esto se logra utilizando el comando **Nuevo** del menú **Archivo**, para que aparezca la ventana **Nuevo** (Figura 2), donde se deberá seleccionar el tipo "Diag de Distribución de Especies". Haciendo click sobre el botón Aceptar, una nueva ventana de archivo tipo DDE aparecerá en pantalla. En segundo lugar, se debe reconocer que el sistema estudiado es el sistema de dos componentes EDTA-Agua. Los equilibrios de formación que describen el comportamiento de este sistema corresponden a los del Sub-sistema EDTA-Agua de la Tabla 2. Estos datos se vacían en la nueva ventana de DDE de la siguiente manera:

	M	L	Log B
Sistema M-L	1.000	1.000	10.200
		2.000	16.500
		3.000	19.200
		4.000	21.200

Figura 18 Nueva ventana de tipo DDE con los datos del sistema EDTA-Agua.

La ventana tipo DDE (Figura 18) es muy similar a la ventana DZP. Ambas contienen las fichas **Constantes**, **Diagrama** y **Personalizar**, y en ambos casos las fichas operan de la misma forma. Como es natural, algunas diferencias aplican. En el caso de los DDE, la ficha **Constantes** sólo contiene espacio para definir seis equilibrios de formación para el sistema de dos componentes **M-L**. En esta ficha la columna **M** representa al polireceptor del sistema y **L** a la partícula intercambiada. De acuerdo con los datos de la Tabla 2, el polireceptor es la especie Y^{4-} y la partícula es el protón. Sabiendo esto es fácil ver que el primer equilibrio representado en la Figura 18 corresponde a $Y^{4-} + H^+ \leftrightarrow HY^{3-}$ con $\text{Log } \beta = 10.200$, mientras que el segundo corresponde a $Y^{4-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2Y^{2-}$ con $\text{Log } \beta = 16.500$.

Es muy importante recordar que los equilibrios representados deben ser equilibrios globales de formación

Para obtener la gráfica del DDE sólo es necesario hacer click sobre la ficha *Diagrama*. También es posible personalizar los títulos y mostrar u ocultar la leyenda de la clave de colores utilizando la ficha *Personalizar*. El diagrama mostrado por α Alpha, será:

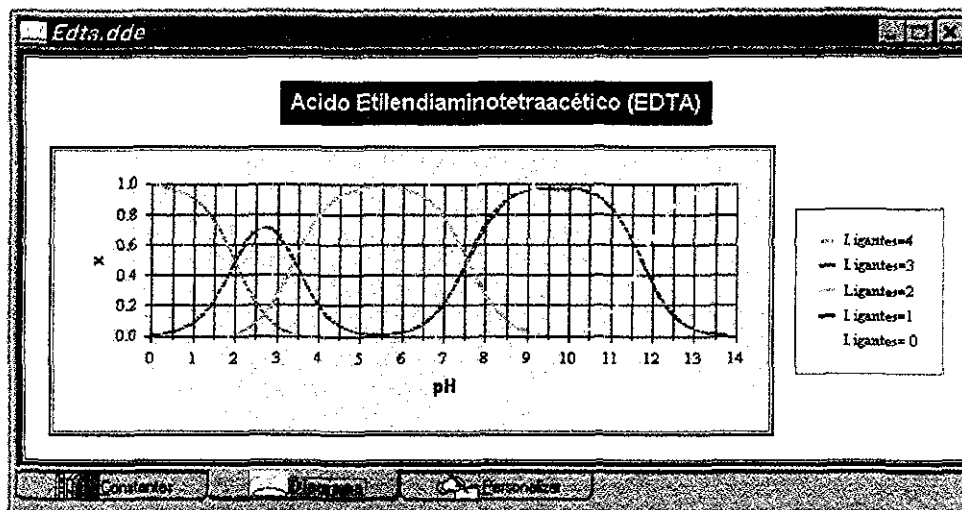


Figura 19 Trayectorias del diagrama de distribución de especies del sistema EDTA-Agua.

La Figura 19 contiene el DDE buscado, donde se grafica la fracción mol (x) de cada especie en el sistema en función del pH. La primera trayectoria de izquierda a derecha corresponde al complejo con máximo número de ligantes (H_4Y), la segunda al H_3Y y así sucesivamente. Para resolver el problema planteado se debe recordar que naturalmente la especie predominante en el sistema para un valor de pH dado será aquella que tenga la mayor fracción mol. Utilizando este diagrama es fácil ver que a $\text{pH} = 7.0$, la especie predominante es H_2Y^{2-} , con una fracción mol de aproximadamente 0.8. El problema queda resuelto.

Al igual que los DZP, los DDE se pueden guardar, imprimir, o se pueden imprimir o exportar los datos calculados.

3.4. Diagramas de fases condensadas.

El siguiente tipo de diagrama que se estudia es el Diagrama de fases condensadas (DFC), que también es llamado diagrama de interconversión de precipitados. Este tipo de diagramas es distinto de los DZP y los DDE porque estudia exclusivamente equilibrios entre sustancias insolubles. Utilizando los DFC es posible resolver problemas donde es indispensable determinar cual o cuales de todas las fases condensadas que se pueden formar en un sistema será más estable bajo un conjunto dado de condiciones experimentales. Un problema de este tipo podría ser el siguiente:

Se desea encontrar el valor mínimo de pH necesario para llevar a cabo la precipitación del $Zn(OH)_2\downarrow$ de una solución acuosa de Zinc que además contiene una concentración de oxalatos aproximadamente 0.01 M.

Para atacar el problema, debe reunirse toda la información disponible acerca de las fases condensadas que pueden formarse en el sistema Zinc-Oxalatos-Agua. La información correspondiente se reúne en la Tabla 5.

Tabla 5 Equilibrios de formación global de fases condensadas para el sistema Zn-Oxalatos-Agua. Datos tomados de Rojas-Hernández⁴.

Zn ²⁺	OH ⁻	Ox ²⁻	Log β
1	2		15.68
1		1	8.89

De acuerdo con la Tabla 5, en este sistema pueden formarse dos fases condensadas que contienen al Zinc. La primera es $Zn(OH)_2\downarrow$ con $\log K = 15.68$ y la segunda es $ZnOx\downarrow$ con $\log K = 8.89$. El DFC que se va a construir permite identificar bajo qué condiciones es posible tener en el sistema únicamente al $Zn(OH)_2\downarrow$. Dado que existe una fase condensada en la que participa el componente Oxalato, también será necesario reunir los equilibrios que indican la dependencia del Oxalato con respecto del pH. Esta información se recopila a continuación:

Tabla 6 Equilibrios de formación global sub-sistema Oxalatos-Agua Datos tomados de Rojas-Hernández⁴

H ⁺	Ox ²⁻	Log β
1	1	4.00
2	1	5.10

Ahora se debe crear una nueva ventana de tipo DFC, ello se logra utilizando el comando **Nuevo** del menú **Archivo**, y seleccionando "Diag. de Fases Condensadas" en la ventana Nuevo (Figura 2) que aparecerá en pantalla. Al presionar el botón Aceptar, la ventana Nuevo desaparece, y una nueva ventana de tipo DFC se mostrará en la pantalla. Sobre esta ventana se vierten los datos de los equilibrios recopilados

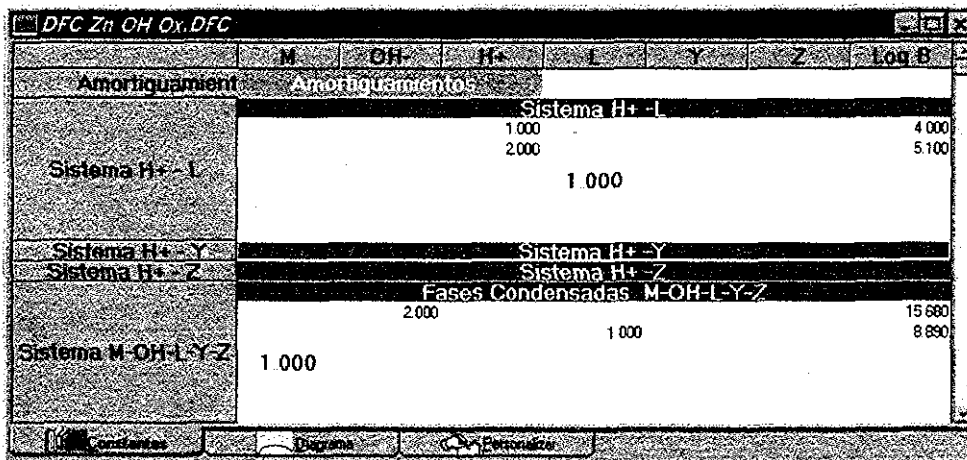


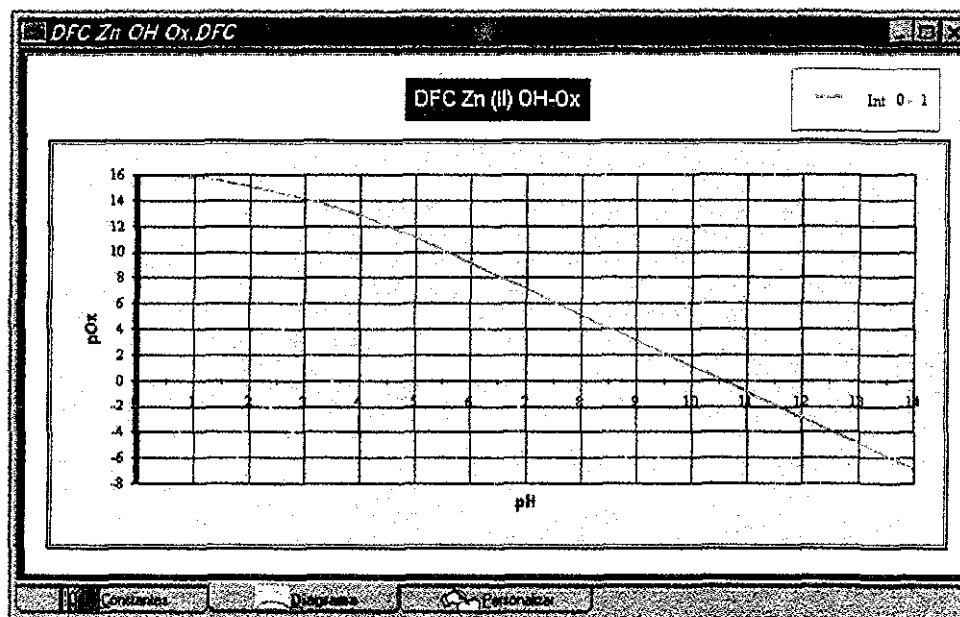
Figura 20 Datos del diagrama de fases condensadas del sistema Zinc-Oxalatos-Agua.

En la Figura 20 se muestra la ficha **Constantes** de la ventana del DFC. Esta ficha es nuevamente distinta de la correspondiente en los DZP y en los DDE. En ella hay espacio para indicar la dependencia con respecto del pH de hasta tres ligantes, llamados L, Y, y Z. En este caso, el ligante L se identificará con el Oxalato, por ello la sección titulada **Sistema H⁺-L** tiene dos equilibrios definidos. Los ligantes Y y Z no se utilizan en este ejemplo. Se ha comprimido la sección titulada **Sistema H⁺-Z** para poder mostrar la sección inferior que lleva como título **Fases Condensadas**. En esta sección se representan los equilibrios de formación de los distintos precipitados. Debido a que en la

literatura normalmente se reportan las constantes de disociación o solubilidad de los precipitados es sumamente importante tener el cuidado de escribir la constante de formación con el signo correcto

Cada fila de la sección de fases condensadas representa un equilibrio. El primer equilibrio representado es: $Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2\downarrow$ con $\log K = 15.68$. El segundo equilibrio representado es: $Zn^{2+} + Ox^{2-} \leftrightarrow ZnOx\downarrow$ con $\log K = 8.89$. Es importante observar que todas las fases condensadas consideradas en el DFC deben contener al componente Zn^{2+} , representado en la plantilla de datos por *M*

El DFC que corresponde a estos datos se obtiene haciendo click sobre la ficha *Diagrama*



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura 21 Trayectorias del diagrama de fases condensadas del sistema Zinc-Oxalatos-Agua.

La Figura 21 presenta la trayectoria de interconversión entre las fases condensadas correspondientes, donde ambas fases condensadas coexisten. La asignación de zonas de predominio es trivial, dado que se espera que a menores valores de pOx' se estabilizará la fase condensada $ZnOx\downarrow$. Por ello, por debajo de la línea el precipitado formado en el

sistema será $ZnOx\downarrow$ mientras que por encima de ella se tendrá $Zn(OH)_2\downarrow$. La leyenda ubicada en la parte superior derecha del diagrama establece este hecho pues indica que la línea corresponde a la interconversión entre las fases con estequiometría 0 y 1 respectivamente con respecto al componente Oxalato

Ahora es posible resolver el problema planteado por simple inspección del diagrama. Una concentración molar de Oxalatos igual a 0.01 corresponde a un pOx' de 2.0. Cortando el diagrama de la Figura 21 en $pOx' = 2.0$ se encuentra el punto de interconversión fases a un pH aproximado de 9.5 unidades. Esto significa que si se desea precipitar la especie $Zn(OH)_2\downarrow$, en presencia de un $pOx' = 2.0$, el pH debe ser mayor que 9.5. El problema queda resuelto.

Todos los comandos de impresión, exportación, guardado, etc. que son aplicables a los DZP son también aplicables a los DFC.

3.5. Diagramas de existencia-predominio.

Los diagramas de existencia-predominio o *DEP* son el último y más completo tipo de diagrama que puede ser construido utilizando α Alpha. Los DEP combinan en un solo diagrama todas las capacidades de los DZP y los DFC, y por ello permiten caracterizar un sistema de manera completa, tanto en su parte soluble como en la insoluble. Por medio de un DEP pueden resolverse problemas analíticos complejos, como determinar cuál la especie soluble predominante dentro de un sistema químico amortiguado donde pueden existir una o más fases condensadas.

Para ilustrar la utilidad de los DEP se plantea el siguiente problema: Dado el sistema Zn-Oxalatos-Agua, amortiguado en $pOx' = 2.0$, indicar la especie soluble predominante a $pH = 7$, así como su concentración.

Nuevamente el primer paso en la resolución de este problema será la recopilación de los datos necesarios. Estos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 7 Equilibrios de formación global de especies solubles y fases condensadas para el sistema Zn-Oxalatos-Agua. Datos tomados de Rojas-Hernández⁴.

Zn ²⁺	OH ⁻	H ⁺	Ox ²⁻	Log β
Sub-sistema Zn-Agua				
1	1			4 40
1	3			14 40
1	4			15 50
Sub-sistema Oxalatos-Agua				
		1	1	4 00
		2	1	5 10
Sub-sistema Zn-Oxalatos				
1			1	3 70
1			2	6 00
1		1	1	5 60
1		2	2	10 80
Fases condensadas				
1	2			15 68
1			1	8 89

Los datos anteriores se deben capturar en la ficha **Constantes** de un archivo tipo DEP. Este archivo puede ser creado utilizando el comando **Nuevo** del menú **Abrir**, y seleccionando el icono titulado "Diag. Existencia-Predominio" en la ventana Nuevo (Figura 2)

Los datos de la Tabla 7 se han vertido en la nueva ventana del DEP, cada equilibrio en la sección correspondiente. Se puede notar que la ventana de la Figura 22 presenta varias secciones comprimidas. Estas secciones quedan disponibles para construir DEP mucho más complejos.

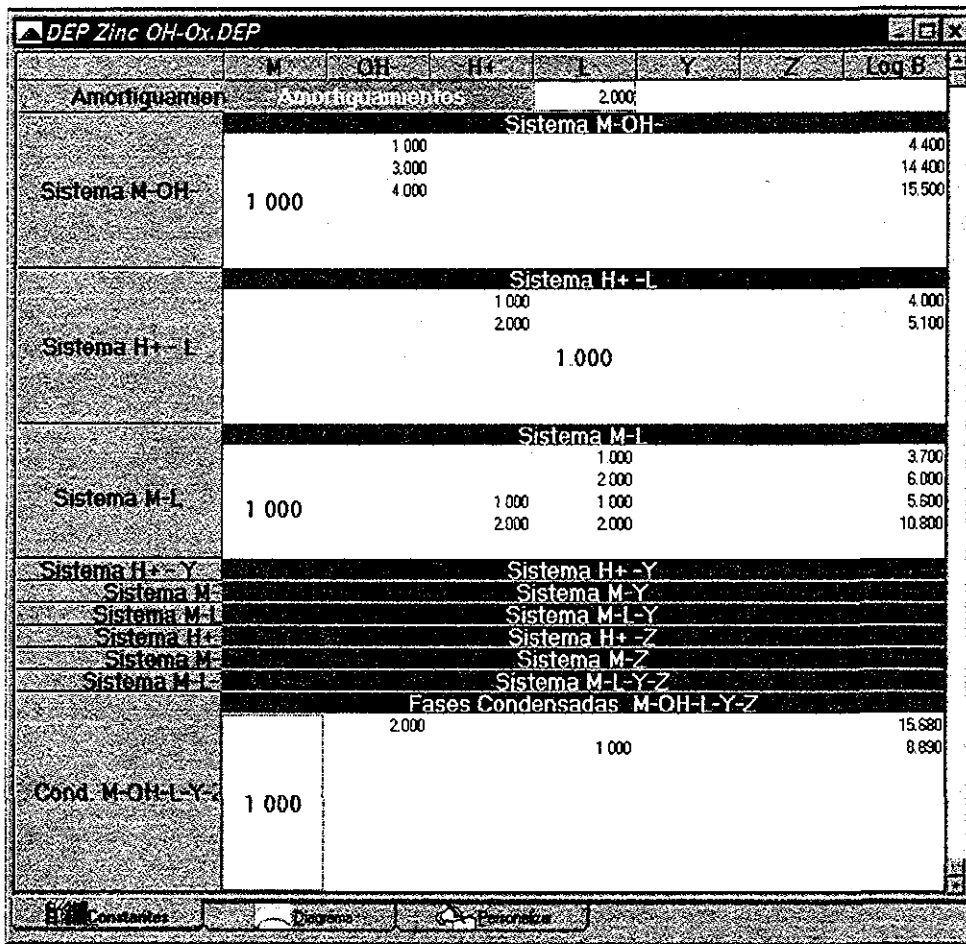


Figura 22 Ventana de archivo tipo DEP mostrando los datos del sistema Zinc-Oxalatos-Agua

Al hacer click sobre la ficha **Diagrama** el programa calcula y muestra el DEP correspondiente. La trayectoria mostrada en un diagrama de existencia-predominio se llama trayectoria de solubilidad. Por encima de ella existirán especies solubles de Zinc, mientras que por debajo se tiene una zona de fases condensadas que se redisuelven hasta alcanzar el equilibrio con la solución. El valor de pZn'' graficado sobre el eje horizontal es una medida de la concentración de Zinc en solución.

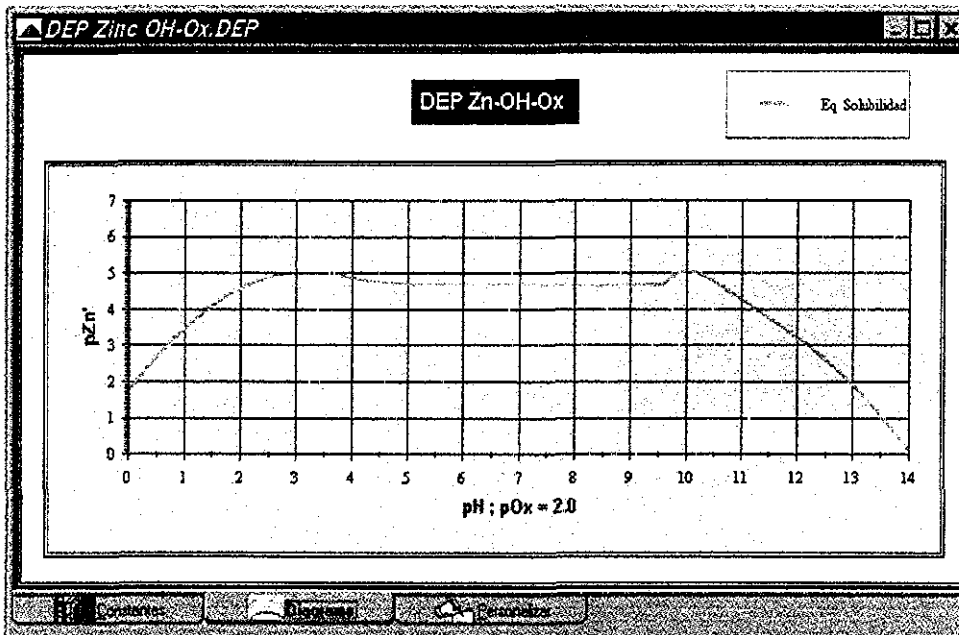
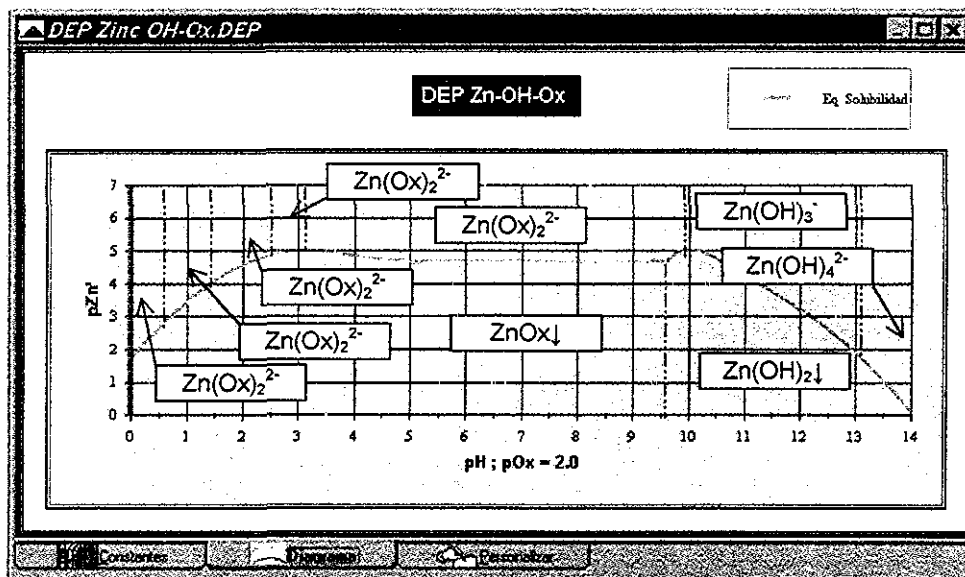


Figura 23 Trayectoria del diagrama de existencia-predominio del sistema Zinc-Oxalatos-Agua.

La asignación de zonas de predominio en el diagrama de la Figura 23 no es trivial y a menudo es un trabajo laborioso. El usuario debe emplear diagramas de zonas de predominio unidimensionales para cada componente soluble, diagramas de zonas de predominio bidimensionales para los componentes solubles considerando los amortiguamientos impuestos en el sistema y además frecuentemente se requiere un diagrama de fases condensadas para las fases condensadas presentes en el sistema.

Dado que α Alpha no asigna zonas de predominio, este trabajo debe ser realizado por el usuario. A manera de ejemplo se muestra ahora el diagrama de existencia-predominio completo, con las zonas de predominio asignación de zonas realizada como se ha descrito y superpuestas sobre la trayectoria que calcula el programa



Gráfica 16 Trayectoria del diagrama de existencia-predominio del sistema Zinc-Oxalatos-Agua.

Una vez concluida la asignación de zonas de predominio la solución del problema planteado es simple: Cuando el sistema se encuentra a $\text{pH}=7.0$, la especie soluble predominante es $\text{Zn}(\text{Ox})_2^{2-}$ y su concentración es aproximadamente $10^{-4.7}$ molar (equivalentes a un $\text{pZn}' = 4.7$)

3.6. Tutorial de α Alpha.

A lo largo de este capítulo se ha presentado de manera general y sin complicaciones la forma de utilizar α Alpha para construir cada uno de los tipos de diagramas disponibles. Con la finalidad de hacer el programa más amigable, α Alpha cuenta además con un sencillo tutorial en línea que repasa los conceptos aquí presentados. Para ejecutar el tutorial basta presionar la tecla **F1**. El tutorial está dividido en tres secciones:

- Conceptos Básicos: Explica los tipos de diagramas que se pueden crear, así como la forma en que se deben abrir, guardar y renombrar los archivos

- **Introducir Datos:** Se detalla la forma de introducir datos de los equilibrios químicos en la ficha Constantes. También se explican la funcionalidad de la ficha Diagrama y la manera de Personalizar los diagramas.
- **Exportar e Imprimir:** Demuestra la manera de exportar e imprimir los diagramas así como los datos correspondientes

3.7. Resumen.

El presente capítulo comenta el proceso de creación del programa α Alpha, con sus diferentes etapas y evaluaciones de los cálculos obtenidos. Además demuestra cómo se puede utilizar α Alpha para construir diagramas de zonas de predominio, de distribución de especies, de fases condensadas y de existencia-predominio. También se han presentado algunos problemas de la química analítica que pueden ser resueltos utilizando estos tipos de diagramas. Dado que α Alpha genera diagramas intencionalmente incompletos, sin asignación de zonas de predominio, se ha repasado la manera en que dicha asignación se puede hacer en cada caso. Se ha explicado la manera en que α Alpha permite imprimir los diagramas así como los cálculos, y cómo se pueden exportar esos cálculos en archivos compatibles con las hojas de cálculo comerciales.

Cabe hacer notar que los diagramas utilizados como ejemplo en el presente capítulo son reales y totalmente aplicativos, y que sin embargo se ha visto que α Alpha tiene capacidad para realizar diagramas mucho más complejos (Figura 22) que tomen en cuenta muchos más equilibrios y algunos otros componentes.

Por último, se ha presentado una breve introducción al tutorial en línea que se encuentra disponible dentro de α Alpha.

Conclusiones

Al analizar lo expuesto en este trabajo, y contrastarlo con los objetivos planteados se llega a las siguientes conclusiones particulares:

- Se ha justificado la utilidad de contar con una herramienta automatizada para la creación de los los DZP, DDE, DFC y DEP
- Se ha presentado un método claro y poderoso (Método de Especies y Equilibrios Generalizados) para la clasificación y estudio de los sistemas químicos de acuerdo con el número de componentes que contienen y el estado físico de las especies químicas involucradas
- Se han revisado apropiadamente los conceptos más importantes del Método de Especies y Equilibrios Generalizados que permiten la construcción de los DZP, DDE, DFC y DEP
- Se ha presentado de manera clara y suficiente las diferencias y las similitudes entre el Tratamiento Aproximado y el Tratamiento Formal de los sistemas, así como las características intrínsecas de cada una de estas metodologías
- Se han discutido las ventajas y desventajas que cada una de estas metodologías ofrece con respecto a la otra, resultando que el Tratamiento Aproximado es el más adecuado para la construcción de los diagramas por medios no automatizados, y el Tratamiento Formal es el ideal cuando se dispone de dispositivos automatizados de cálculo, justificando así la elección del Tratamiento Formal como metodología de trabajo para la creación del programa α Alpha.
- Se ha demostrado la equivalencia entre los diagramas obtenidos mediante el Tratamiento Formal (programa α Alpha) y los obtenidos por el Tratamiento Aproximado.

- Se ha creado una herramienta computacional llamada α Alpha que es capaz de elaborar en pocos segundos complejos diagramas multicomponentes de varios tipos: de distribución de especies, de zonas de predominio, de fases condensadas y de existencia predominio. Este programa ha sido escrito y compilado en Visual Basic® utilizando los estándares actuales de programación, con la finalidad de garantizar su compatibilidad a largo plazo.
- α Alpha calcula, visualiza, imprime, comparte, almacena y recupera datos e imágenes de los diferentes tipos de diagramas que aborda.
- α Alpha es un programa autónomo, ejecutable en cualquier computadora personal compatible con IBM, de manera que resulta altamente portable, y tiene un instalador automático que lo configura.
- α Alpha es una herramienta didáctica interactiva que libera al estudiante de la pesada tarea de construir los diagramas, y le permite enfocar su atención en interpretar el contenido de los mismos.
- α Alpha es una herramienta amigable, sencilla de utilizar.
- α Alpha ayuda a los estudiantes a incrementar su comprensión del método, su creatividad y su disposición de utilizar el método para analizar, optimizar, y proponer técnicas analíticas.
- α Alpha ayuda a calcular valores de constantes de reacción, termodinámicas y condicionales.
- α Alpha permite realizar experimentos de simulación de reacciones en los sistemas químicos multicomponentes y multireaccionantes.

- **αAlpha** está dotado de un programa de ayuda en línea para la autoenseñanza, de manera que el usuario pueda aprender a construir sus diagramas directamente en la computadora, sin la necesidad de recurrir a manuales.
- Se ha demostrado en esta tesis la manera de utilizar **αAlpha** para construir los diagramas mencionados, así como para manipular los archivos, exportar los datos e imprimir los resultados
- Se ha realizado la instalación del programa **αAlpha** en equipos seleccionados localizados en la sección de química analítica de la FES-Cuautitlán, con lo que el programa queda a disposición de la comunidad estudiantil y académica interesada

De acuerdo con todo lo anterior no queda más que concluir que se ha cumplido con el objetivo general de este trabajo, porque se ha creado el programa proyectado, que satisface las necesidades planteadas, y dicho programa se ha soportado rigurosamente sobre el Método de Especies y Equilibrios Generalizados y adicionalmente se ha dotado de la documentación y demás características auxiliares suficientes para su utilización, de manera que es comparable en calidad a otros paquetes comerciales ya existentes.

Epílogo

Al estudiar la tesis doctoral del Dr. Rojas el autor encontró el siguiente párrafo casi al final de la sección de conclusiones :

"... en esta época dominada por los desarrollos informáticos y computacionales, es muy necesario pensar en desarrollar herramientas de este tipo que puedan aplicarse en docencia en investigación. Aunque los algoritmos básicos han sido propuestos en este trabajo de tesis (totalmente originales en cuanto a su planteamiento), y aunque ya se han realizado algunos desarrollos (fundamentalmente a través de hojas de cálculo); es necesario avanzar hacia paquetes computacionales portables que puedan compararse con otros ya existentes. Yo pienso que los algoritmos desarrollados son más eficientes que otros reportados en la literatura, lo que podría llevar a paquetes más eficientes e inteligentes ."

(Rojas-Hernández⁴)

El autor espera que α Alpha, aunque limitado y rudimentario pueda ser el inicio de una larga serie de desarrollos llevados a cabo por estudiantes de la FESC, para promover la docencia, la investigación y la excelencia de nuestra querida facultad

Referencias bibliográficas y hemerográficas.

- 1 Rojas Hernández A., Ramirez MT, *Equilibrio Químico en Medios Amortiguados*, FES Cuautitlán, UNAM (1991)
- 2 Rojas Hernández A., Trejo G, Ramirez. MT., *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados a la Química* UAM-Iztapalapa(1993)
- 3 Rojas Hernández. A., Ramirez MT, González. I., *Journal of Chemical Education* Dec (1995)
- 4 Rojas Hernández A., Tesis Doctoral UAM-Iztapalapa (1995).
- 5 Microsoft Press *Visual Basic 5.0 Referencia del Lenguaje* Mc. Graw-Hill México. (1997)
- 6 Microsoft Press *Visual Basic 5.0 Referencia de Controles* Mc Graw-Hill México (1997)
- 7 Brassard G, Bratley P *Fundamentos del Algoritmia*. Prentice Hall. Madrid (1997)
- 8 Lemone M. *Introducción a los Compiladores*. CECSA. México. (1996)
- 9 Ringbom A. *Complexation in Analytical Chemistry* Wiley New York (1963)
- 10 Smith G, Martell A E, *Critical stability constants*. Plenum New York. (1976)
- 11 Day, R.A *Química Analítica Cuantitativa* Prentice Hall México. (1989)
- 12 Atkins, P.W. *Fisicoquímica*. Addison-Wesley. 3ª New York (1991)
- 13 Charlot G *Cours de chimie analytique générale*. Masson Paris. (1969)