



Simplificación de la Construcción de Diagramas de Distribución de Especie



Edgar Omar Moreno Hernández¹ Dr. Mario Avila Rodríguez².

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. ²Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.

Correo: eo.morenohernandez@ugto.mx, avilam@ugto.mx

Objetivo

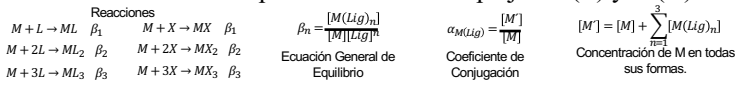
El objetivo de esta investigación es generar una hoja de cálculo en Excel con la cual poder realizar diagramas de distribución de especies así como también, diagramas logarítmicos de una forma simple, basados en general en el coeficiente de reacción secundaria.

Introducción

Los diagramas de distribución de especies son útiles para observar la predominancia de las especies en cierto rango de pH o pL. Es por esto que tiene una gran importancia dentro de las reacciones complejométricas, de ácido-base y de óxido-reducción. Existen diferentes formas y métodos para su obtención, con este trabajo se busca mostrar una forma sencilla que agiliza los cálculos y minimiza el tiempo necesario para poder construir el diagrama.

Metodología

Distribución de Especies con Tres complejos M(L) y M(X)



$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M]}{[M]} + \frac{[ML]}{[M]} + \frac{[ML_2]}{[M]} + \frac{[ML_3]}{[M]} \rightarrow \alpha_{M(L)} = 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \frac{[ML_2]}{[M]} + \frac{[ML_3]}{[M]}$$

Para cada reacción hay una ecuación de equilibrio. De cada una se despeja el término $[M(L)_n]$.

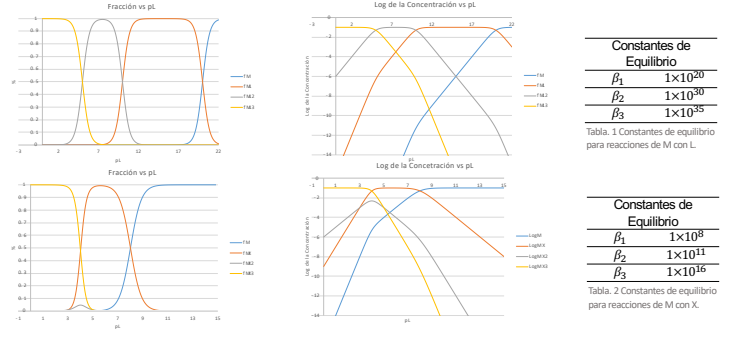
$$[M(L)_n] = \beta_n [M] [L]^n \rightarrow \alpha_{M(L)} = 1 + \frac{\beta_1 [M] [L]}{[M]} + \frac{\beta_2 [M] [L]^2}{[M]} + \frac{\beta_3 [M] [L]^3}{[M]}$$

Reduciendo términos. $\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3$

Sacando el Inverso $\frac{1}{\alpha_{M(L)}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3} \rightarrow f_M = \frac{1}{\alpha_{M(L)}}$

Dividiendo entre $[M]$ $\frac{[M(L)_n]}{[M]} = \frac{\beta_n [M] [L]^n}{[M]} \rightarrow f_{[M(L)_n]} = \frac{\beta_n [L]^n}{\alpha_{M(L)}}$

$$f_M = \frac{1}{\alpha_{M(L)}}; f_{[ML]} = \frac{\beta_1 [L]}{\alpha_{M(L)}}; f_{[ML_2]} = \frac{\beta_2 [L]^2}{\alpha_{M(L)}}; f_{[ML_3]} = \frac{\beta_3 [L]^3}{\alpha_{M(L)}}; f_{[M]} = \frac{1}{\alpha_{M(L)}}; f_{[MX]} = \frac{\beta_1 [X]}{\alpha_{M(X)}}; f_{[MX_2]} = \frac{\beta_2 [X]^2}{\alpha_{M(X)}}; f_{[MX_3]} = \frac{\beta_3 [X]^3}{\alpha_{M(X)}}$$



Distribución de Especies en la Formación de un Dímero

El dímero es una forma preliminar antes de ver los complejos polinucleares. Te dan una introducción de su comportamiento y una ejemplo de como ven los diagramas de distribución de especies.

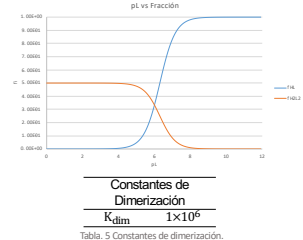
$$\alpha_{L(Dim)} = 2 + K_{dim}[HL]$$

Coefficiente de Complejación en Función de la constante de dimerización.

$$f_{HL} = \frac{1}{2 + K_{dim}[HL]} = \frac{1}{\alpha_{L(Dim)}}$$

$$f_{H_2L_2} = \frac{K_{dim}[HL]}{\alpha_{L(Dim)}}$$

Fraciones



Hoja de Cálculo para Complejos Polinucleares

La generación de los Diagramas se realizó por medio el programa Microsoft Excel. Se emplearon una serie de Macros para optimizar y minimizar el tiempo en su realización. Utilizando la herramienta Solver, implementada por el programa, ajustamos las concentraciones del metal a diferente pH para que encuentre una concentración adecuada dadas las condiciones.

El único inconveniente de la herramienta es que funciona de punto por punto. Por lo que, no se puede utilizar en todos los puntos en una sola corrida. La solución que se encontró a este problema fue la implementación de un ciclo For Each...Next (Figura 1) y que se repitiera la misma instrucción una y otra vez por cada punto.

```

Pseudo Código
1: Set ColumnaObjetivo = Application.InputBox("Seleccione la columna objetivo", "Get Range", Type:=8)
2: For Each casilla In ColumnaObjetivo
3: Set cel = casilla.Offset(0, -7)
4: SolverOk SetCell=casilla, MaxMinVal:=3, ValueOf:=0.1, ByChange:=cel, Engine:=1
5: , EngineDesc:="GRG Nonlinear"
6: SolverAdd CellRef:=cel, Relation:=3
7: SolverSolve True
8: Next casilla
9: SolverReset

```

Figura 1. Pseudo Código utilizado para optimizar la herramienta solver. Lenguaje: Visual Basic.

Utilizamos este método para producir diagramas con una reacción entre cromo(III) con iones hidroxilo. Específicamente se escogió esta reacción debido a que se generan complejos polinucleares, lo cuales generan complicaciones a la hora de realizar los diagramas. Primero se intentó hacer el diagrama de la misma forma en que se hicieron los anteriores. Sin embargo, el cálculo del coeficiente de complejación generaba problemas a las hora de graficar. Es por esto que se buscó una manera diferente de generar los diagramas.

Cada una de las reacciones químicas tiene una ecuación de equilibrio que relaciona las concentraciones de reactivos y productos. Si de esta ecuación despejamos la concentración de los productos del cromo podemos obtener una nueva ecuación en función de la constante de equilibrio y las concentraciones de los reactivos. (Figura 2). De esta forma podremos calcular el valor de las concentraciones de cada especie y ver reflejado los resultados en el diagrama.

$$\beta = \frac{[Cr_m(OH)_n]}{[Cr^{3+}]^m [OH^-]^n} \rightarrow [Cr_m(OH)_n] = \beta [Cr^{3+}]^m [OH^-]^n$$

Figura 2. Ecuación generalizada para el cálculo de concentración de productos de cromo.

Constantes de Equilibrio	Valor
β_1	8.51×10^9
β_2	1.45×10^{17}
β_3	4.22×10^{22}
β_4	1.74×10^{27}
β_5	3.24×10^{32}
β_6	1.55×10^{47}

Tabla 5. Constantes de equilibrio para reacciones de cromo. Fuente: Baes & Mesmer.

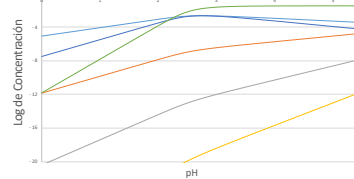
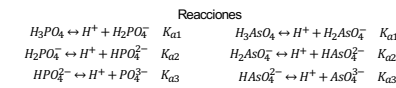


Figura 3. Diagrama de Distribución de especies Logarítmico. pH vs Log de Concentración.

Distribución de Especies con Ácidos

Para los ácidos se utilizan las mismas ecuaciones generadas para la reacción Metal - Ligante. El cambio significativo con estas ecuaciones es con respecto a las constantes de equilibrio ya que están relacionadas con las constantes de acidez.



$$k_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}; k_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}; k_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Ecuaciones de Equilibrio

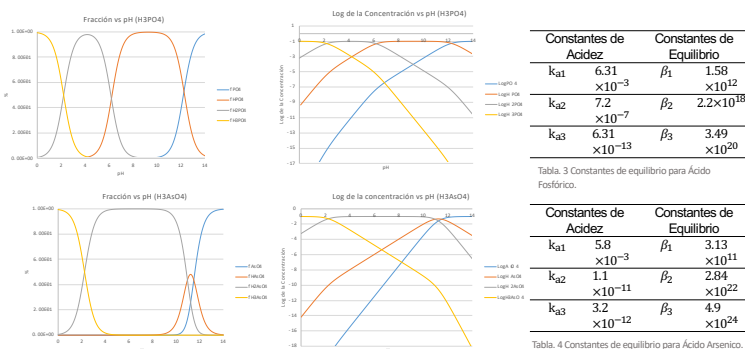
$$PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HPO_4^{2-} \quad \beta_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}][H^+]} \quad \text{Sacando el inverso} \quad \frac{1}{\beta_1} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} \rightarrow \frac{1}{\beta_1} = k_{a3} \rightarrow \beta_1 = \frac{1}{k_{a3}}$$

$$PO_4^{3-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^- \quad \beta_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{[PO_4^{3-}][H^+]^2} \quad \text{Despejando de } k_{a3} \text{ y sustituyendo } \beta_2 = \left(\frac{1}{k_{a3}}\right) \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} \rightarrow \beta_2 = \frac{1}{k_{a3}k_{a2}}$$

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \leftrightarrow H_3PO_4 \quad \beta_3 = \frac{[H_3PO_4]}{[PO_4^{3-}][H^+]^3} \quad \text{Despejando de } k_{a3} \text{ y sustituyendo } \beta_3 = \left(\frac{1}{k_{a3}}\right) \frac{[H_3PO_4]}{[HPO_4^{2-}][H^+]^2}$$

$$\beta_3 = \left(\frac{1}{k_{a3}}\right) \frac{[H_3PO_4]}{[HPO_4^{2-}][H^+]^2} \quad \text{Despejando de } k_{a2} \text{ y sustituyendo } \beta_3 = \left(\frac{1}{k_{a3}k_{a2}}\right) \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-][H^+]} \rightarrow \beta_3 = \frac{1}{k_{a3}k_{a2}k_{a1}}$$

Sucede el mismo procedimiento para cualquier ácido que tenga más de un protón presente en su molécula.



Resultados

La herramienta Solver cumplió satisfactoriamente las necesidades para poder producir un buen diagrama logarítmico de distribución de especies. La grafica que se obtuvo es desde un pH de 0 hasta 5.5 debido a que en este rango no existe precipitación. Cruzando este límite comienza el precipitado y nos es imposible ver el comportamiento con el mismo método.

Conclusión

Es un buen método para la obtención de estos diagramas. Tiene algunas áreas de oportunidad que pueden ser mejoradas para que agilizar todavía más su generación. Pero sin duda es una forma sencilla e intuitiva de realizar diagramas.

Referencias

- [1] Baes, C.F. and Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. John Wiley, New York.
- [2] Bracamonte, D., Luna, S. & Jiménez, A. (2012). Grafica de curvas de valoración complejométricas y diagramas de distribución de especies del EDTA, usando el enfoque de la programación estructurada. 25 de julio de 2022, de Entre Ciencia e Ingeniería.
- [3] González-Panzo, I.J., González-Chan, I.J., Martín-Vázquez, P.E., Oliva, A.I. PAPEL DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN EL DEPÓSITO DE CAPAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS POR BAÑO QUÍMICO. Revista Mexicana de Ingeniería Química [en línea], 2016, 15(1), 209-220 (fecha de Consulta 25 de Julio de 2022). ISSN: 1665-2738. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62045307020>