

IV.7/ Reacciones ácido-base y distribución líquido-líquido.

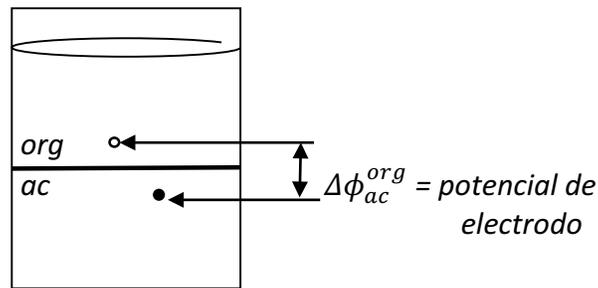
Naturaleza del equilibrio de distribución líquido-líquido. Ley de Distribución de Nernst.

Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles entre sí. Potencial de electrodo solución | solución.

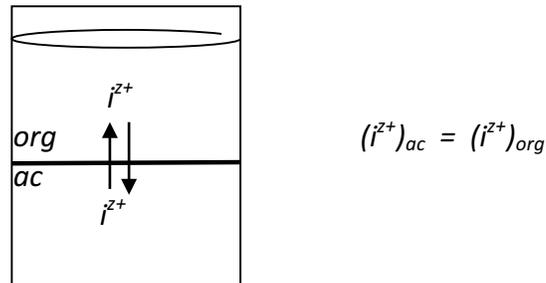
Al poner en contacto dos soluciones iónicas poco miscibles entre sí, se establece un potencial de electrodo por la presencia de una i -ésima especie en la interfase, Δ_{S1}^{S2} , cuya expresión en función de la concentración en ambas fases puede deducirse de la siguiente condición de equilibrio:

$$\bar{\mu}_{i(S1)} = \bar{\mu}_{i(S2)}$$

Comúnmente dicho electrodo está constituido por una disolución acuosa y otra formada con un disolvente orgánico:



El potencial de electrodo se debe a la reacción electroquímica al equilibrio siguiente:



Al sustituir los valores de los potenciales electroquímicos de las especies involucradas en cada fase al equilibrio se llega a la expresión del potencial de electrodo para un electrodo solución acuosa | solución organica:

De acuerdo a las interacciones soluto-disolvente del proceso I en la formación de las soluciones en cada fase:

$$\sum \mu_{i(org)} = \sum \mu_{i(ac)}$$

$$\bar{\mu}_{i(org)} = \bar{\mu}_{i(ac)}$$

$$\mu_{i(org)} + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)} + zF\phi_{ac}$$

Al expresar la parte de la ecuación correspondiente al potencial químico en función de las actividades:

$$\mu_{i(org)}^0 + RT\ln[a_{i(org)}] + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)}^0 + RT\ln[a_{i(ac)}] + zF\phi_{ac}$$

Los términos constantes del potencial químico estándar se agrupan de un lado de la ecuación y los términos de potenciales internos del otro:

$$zF(\phi_{org} - \phi_{ac}) = (\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = (\phi_{org} - \phi_{ac}) = \frac{(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

Los términos constantes se agrupan y se conocen como el potencial de electrodo estándar:

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

La ecuación anterior se conoce como la Ecuación de Nernst de potencial de electrodo solución | solución. La interfase se vuelve sensible a la actividad de i^{z+} tanto en medio acuoso como orgánico.

La relación del potencial de electrodo, $\Delta\phi_{ac}^{org}$, con la concentración se establece por medio de los coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel tanto en solución acuosa como orgánica.

Si la fuerza iónica de ambas disoluciones se fija con una sal inerte concentrada, los coeficientes de actividad son constantes en cada fase y pueden incluirse dentro del valor del potencial de electrodo estándar:

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Y_{i(org)}]}{[Y_{i(ac)}]} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

Suele llamarse a $\Delta\phi_{ac}^{org}$ potencial formal del electrodo en condiciones estándar. A 25C y en términos de logaritmo decimal:

$$(\Delta\phi_{org}^{ac}) = \Delta\phi^{o'} + \frac{0.059V}{z} \log \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

Caso particular $z = 0$. Ley de Distribución de Nernst.

Si una especie presente en ambas fases líquidas tiene carga nula intrínseca o por agregación química, se anulan los aportes eléctricos del proceso de interacción soluto-disolvente en cada fase. La condición de equilibrio queda:

$$\mu_{i(org)}^0 + RT \ln[a_{i(org)}] + \cancel{zF\phi_{org}} = \mu_{i(ac)}^0 + RT \ln[a_{i(ac)}] + \cancel{zF\phi_{ac}}$$

$$\mu_{i(org)}^0 + RT \ln[a_{i(org)}] = \mu_{i(ac)}^0 + RT \ln[a_{i(ac)}]$$

$$RT \ln[a_{i(org)}] - RT \ln[a_{i(ac)}] = -(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)$$

$$\ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = \frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}$$

$$\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = e^{\left(\frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}\right)} = 10^{2.3 \left(\frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}\right)}$$

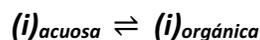
a temperatura constante:

$$K_D = \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

A fuerza iónica fija en ambas fases:

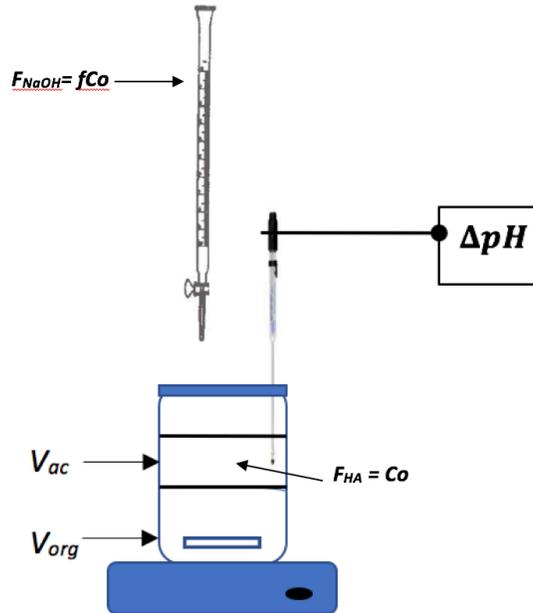
$$K_D^{ap} = \frac{[i]_{(org)}}{[i]_{(ac)}}$$

Entonces a temperatura, presión y fuerza iónica fijas la al estar en contacto dichas fases líquidas se establece un equilibrio de distribución líquido-líquido de acuerdo a la Ley de Distribución de Nernst representada por la K_D , la constante aparente de distribución de Nernst:

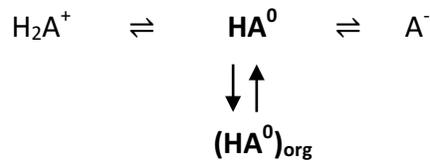


Acidez y distribución líquido-líquido.

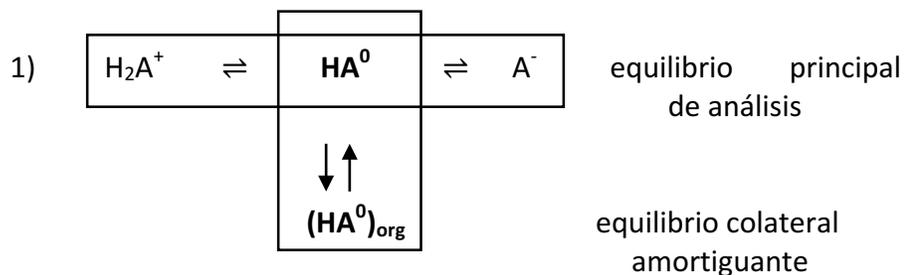
El nivel de acidez en medio acuoso de un par conjugado cambia en presencia de una interfase líquida-líquida si el ácido o la base son extraíbles por una fase poco miscible en agua, comunmente un disolvente orgánico:



Si la especie disuelta HA tiene propiedades anfóteras, el pH de la solución acuosa esta determinad por los equilibrios simultáneos siguientes en función de la relación (V_o/V_a):



La relación de fases (V_o/V_a) condiciona la fuerza relativa de los pares ácido base, $\text{H}_2\text{A}^+/\text{HA}^0/\text{A}^-$ por lo que los valores de pKa dependen del $\text{p}(V_o/V_a)$. La relación anterior se puede determinar con el balance de masa bifásico y sendos valores de pKa y sendos *coeficientes de especiación heterogéneos* (modelo generalizado, 5 pasos):





$$3) \quad [H_2A]' = [H_2A] ;$$

$$[HA^0]' = [HA^0] + [HA^0]_o \left(\frac{V_o}{V_a} \right)$$

$$[A^-]' = [A^-]$$

$$4) \quad \frac{[H_2A]'}{[H_2A]} = \alpha_{H_2A(p(\frac{V_o}{V_a}))} = 1 = \alpha_{H_2A}^0$$

$$[HA^0]' = [HA^0] \left(1 + K_D \left(\frac{V_o}{V_a} \right) \right)$$

$$\frac{[HA^0]'}{[HA^0]} = \left(1 + K_D \left(\frac{V_o}{V_a} \right) \right) = \alpha_{HA(p(\frac{V_o}{V_a}))} = \alpha_{HA}^0$$

$$\frac{[A^-]'}{[A^-]} = 1 = \alpha_A^0$$

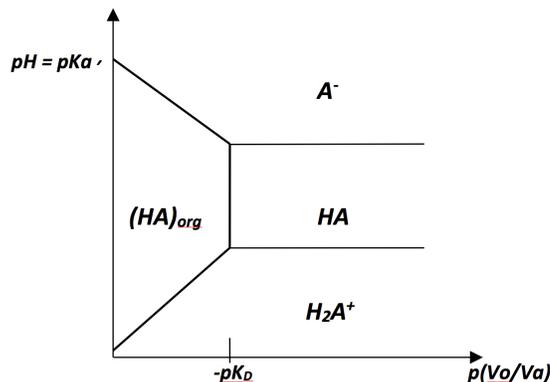
$$5) \quad pH = pKa_2 + \log \left(\frac{\alpha_{H_2A}^0}{\alpha_{HA}^0} \right) + \log \frac{[HA^-]'}{[H_2A]'}$$

$$pH = pKa_1 + \log \left(\frac{\alpha_{HA}^0}{\alpha_A^0} \right) + \log \frac{[A^-]'}{[HA^0]'}$$

De las ecuaciones anteriores se determinan los valores de $pKa_i' = f(p(V_o/V_a))$:

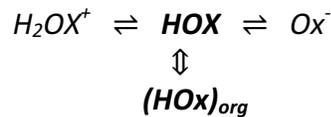
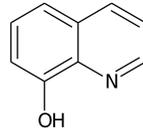
$$pKa_1' = pKa_1 + \log \left(\frac{\alpha_{HA}^0}{\alpha_A^0} \right); \quad pKa_2' = pKa_2 + \log \left(\frac{\alpha_{H_2A}^0}{\alpha_{HA}^0} \right)$$

Se corrobora que si $V_o \ll V_a$, $(V_o/V_a) \rightarrow 0$ y por tanto $\alpha_i^0(p(\frac{V_o}{V_a})) \rightarrow 1$ y $pKa_i' \rightarrow pKa_i$:

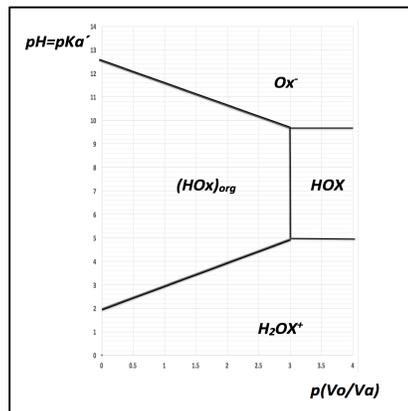


Reacciones ácido-base y distribución líquido-líquido (1). Titulación bifásica de la oxina.

La oxina, HOx , se distribuye entre el agua y el cloroformo, $K_D = 720 \approx 10^3$, el hidrógeno fenólico es disociable, $pK_{a1} = 5$ y el nitrógeno heterocíclico es protonable, $pK_{a2} = 9.7 \approx 10$:



La variación del nivel en condiciones estándar con la relación de V_o/V_a , i.e. $pH = pK_a = p(V_o/V_a)$ queda de la siguiente manera:



Diagramas Logarítmicos de Transición de Estado de Distribución, DLTED:

Una vez fijada una relación $p(V_o/V_a)$ puede establecerse el diagrama de logaritmo de concentraciones molares efectivas $\log [i] = f(pH)_{p(V_o/V_a)}$ en ambas fases para las tres especies de la oxina, HOx :

$$\log [Ox^-]_{ac} = \log C_o - \log \left[1 + K_{H_2Ox}^2 [H^+]^2 + K_{HOx}^H K_D [H^+] \left(\frac{V_o}{V_a} \right) \right] = \log C_o - \log \alpha_{Ox(H, \frac{V_o}{V_a})}^0$$

$$\log [HOx]_{org} = \log C_o - \log \left[\left(\frac{V_o}{V_a} \right) + \frac{K_H^{HOx}}{K_D [H^+]} + \frac{[H^+]}{K_D K_H^{H_2Ox}} \right] = \log C_o - \log \alpha_{HOx(H, \frac{V_o}{V_a})}^0$$

$$\log [H_2Ox^+]_{ac} = \log C_o - \log \left[1 + \frac{K_H^{H_2Ox}}{[H^+]^2} + \frac{K_D K_H^{H_2Ox}}{[H^+]} \left(\frac{V_o}{V_a} \right) \right] = \log C_o - \log \alpha_{H_2Ox(H, \frac{V_o}{V_a})}^0$$

Para un $p(V_o/V_a) = 0$ y $C_o = 0.1 \text{ mol/L}$:

- (A) $\log[Ox^-]_{ac} = -1 - \log[1 + 10^{12-pH} + 10^{14-2pH}]$
- (B) $\log[HOx]_{org} = -1 - \log[(1) + 10^{-13+pH} + 10^{2-pH}]$
- (C) $\log[HOx]_{ac} = -4$
- (D) $\log[H_2Ox^+]_{ac} = -1 - \log[1 + 10^{-1+pH} + 10^{-25+2pH}]$

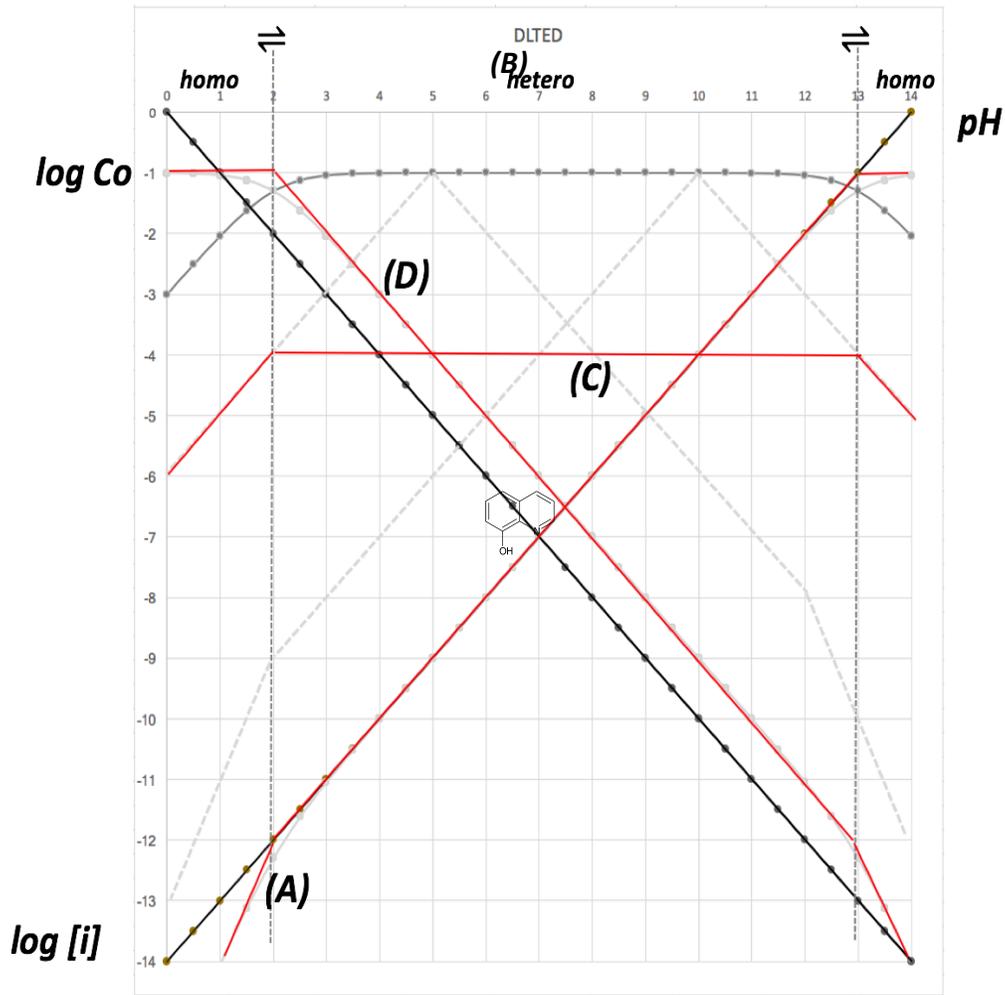


Diagrama logarítmico de transición de estado de distribución, DLTED, De la oxina, , en interfase $H_2O-CHCl_3$.

