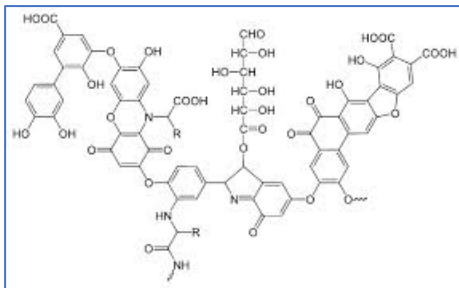


IV.8/ Reacciones ácido-base e intercambio iónico.

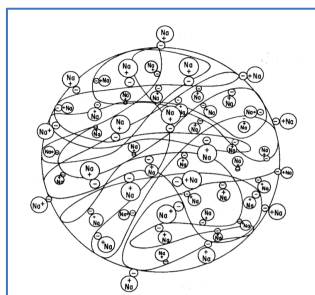
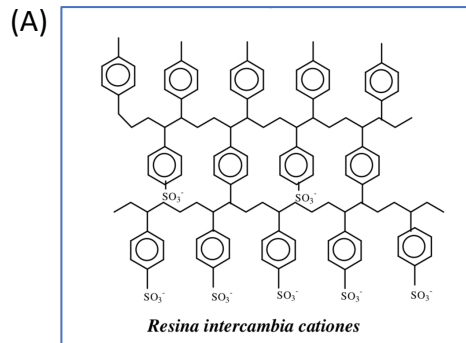
Naturaleza del equilibrio de intercambio iónico.

Los intercambiadores iónicos son moléculas iónicas grandes, poco solubles en agua, cuyo contraión es pequeño y fácilmente intercambiable. Existen intercambiadores iónicos naturales y sintéticos.

Dentro de los naturales se encuentran a los intercambiadores catiónicos como los ácidos húmicos provenientes de la degradación de las hojas de los árboles y que enriquecen la tierra como fuente de carbono:



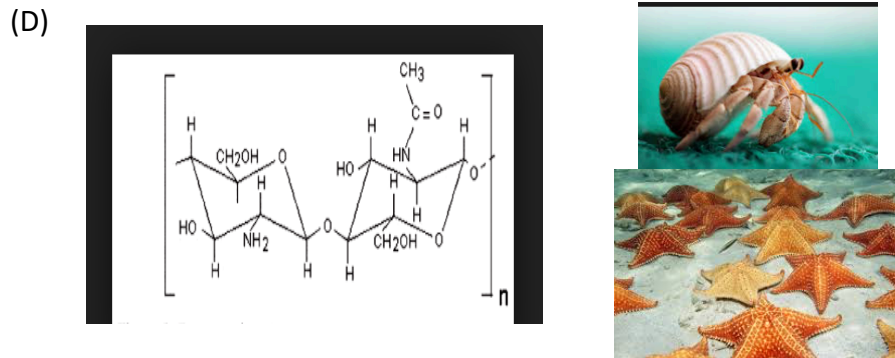
Se han sintetizado polímeros intercambiadores catiónicos, los más conocidos son las resinas cationicas fuertes y débiles “Dowex”(A) y “Amberlita”:



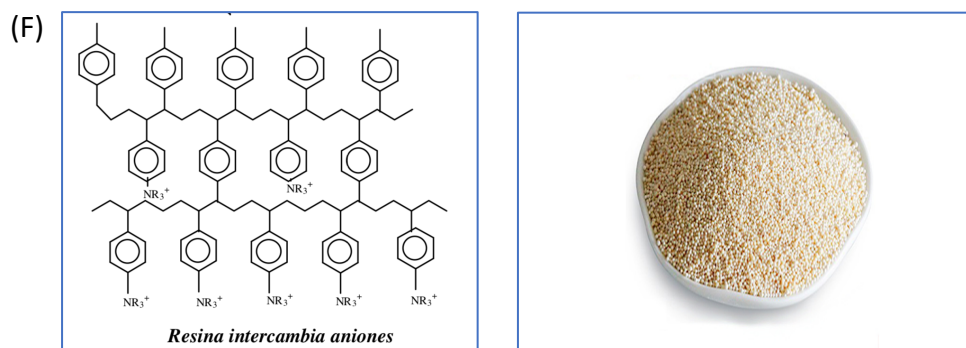
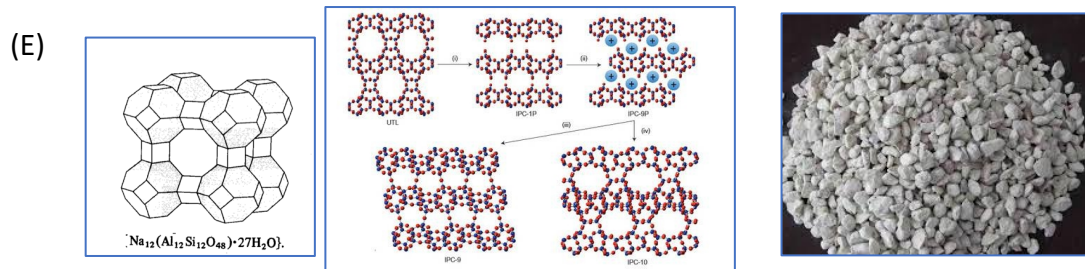
(B)



Existen también intercambiadores aniónicos naturales inorgánicas como las arcillas (C), y las orgánicas como los residuos de crustáceos de las cuales se extraen compuestos tipo quitosanas, etc. (D):

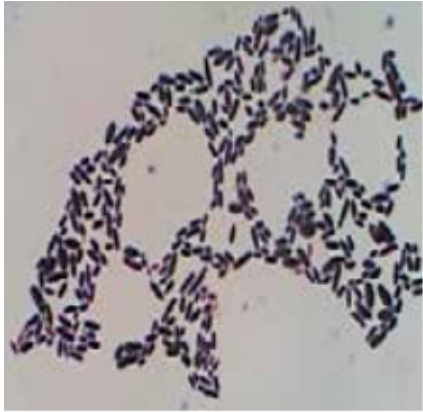


Las zeolitas son intercambiadores sintéticos inorgánicos (E). Dentro de las resinas Dowex y Amberlitas también encontramos intercambiadores aniónicos sintéticos orgánicos (F), a base de sales cuaternarias de amonio poliméricas.

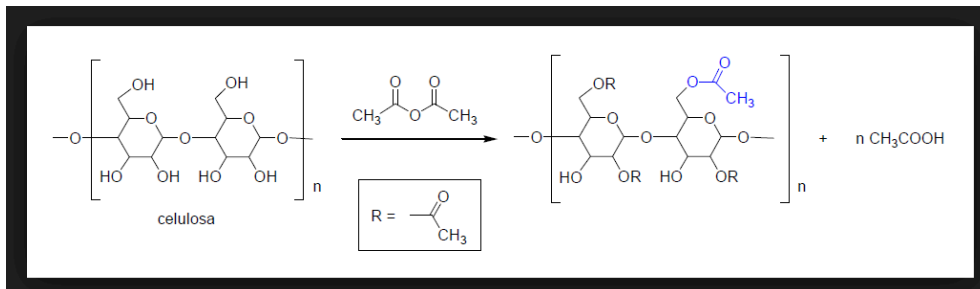


En bioquímica y biotecnología se utilizan intercambiadores iónicos naturales obtenidos de *bacteria* gram positivas de la familia *Leuconostoc sp.*(G), así como aquellos sintéticos a base de carbohidratos poliméricos, DEAE-celulosa, metilcelulosa, etc. (H):

(G)



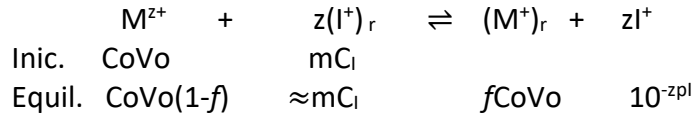
(H)



Equilibrios químicos entre una fase líquida acuosa y una resina de intercambio iónico.

Intercambio catiónico:

Al poner en contacto una cantidad en exceso de resina cationica fuerte en forma RH, mC_i, con una solución que contiene un catión, M^{z+}, en cantidad CoVo, se establece un equilibrio de cinética lenta de intercambio iónico entre el analito y el contraión, [I⁺], **a pl impuesto** siguiente:

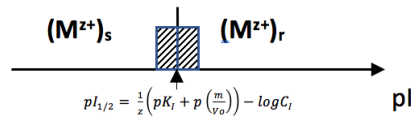


donde *f* es sendo parámetro adimensional de operación analítica de fijación por intercambio iónico. La relación (fijado/libre) se puede conocer por la ecuación respectiva del **ratio plot**:

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = -pK_I + z \log C_I - p \left(\frac{m}{Vo} \right) + zpl$$

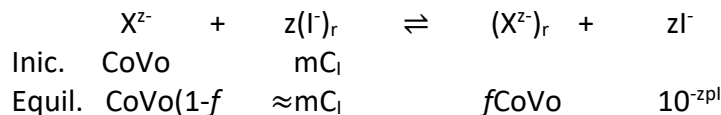
El valor del pH de transición de estado, **pH_{1/2}**, este dado para $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = 0$:

$$pl_{1/2} = \frac{1}{z} \left(pK_I + p \left(\frac{m}{Vo} \right) \right) - \log C_I$$



Intercambio aniónico:

Al poner en contacto una cantidad en exceso de resina aniónica fuerte en forma RI, mC_i, con una solución que contiene un anión, X^{z-}, en cantidad CoVo, se establece un equilibrio de cinética lenta de intercambio iónico entre el analito y el contraión, [I⁻], **a pl impuesto** siguiente:

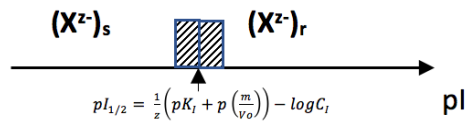


La relación (fijado/libre) se puede conocer por la ecuación respectiva del **ratio plot**:

$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = -pK_I + z \log C_I - p \left(\frac{m}{Vo} \right) + zpl$$

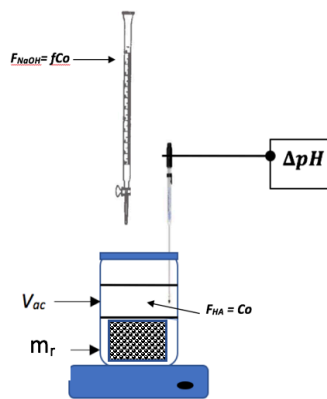
El valor del pH de transición de estado, $pI_{1/2}$, este dado para $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 0$:

$$pI_{1/2} = \frac{1}{z} \left(pK_I + p\left(\frac{m}{V_o}\right) \right) - \log C_I$$



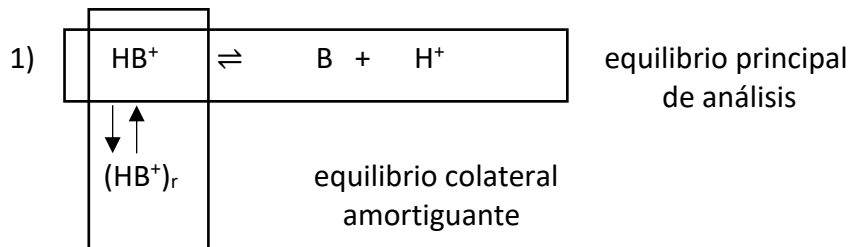
Acidez e intercambio iónico.

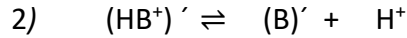
El nivel de acidez en medio acuoso de un par conjugado cambia en presencia de una interfase líquida-intercambiador si el ácido o la base son intercambiables.



La relación de fases (m/V_o) condiciona la fuerza relativa del ácido base, HB^+/B o HA/A^- por lo que los valores de pK_a dependen del $p(m/V_o)$. La relación anterior se puede determinar con el balance de masa bifásico y sendos valores de pK_a y *coeficientes de especiación heterogéneos*, usando contra iones que no alteran el pH del medio. Modelo generalizado, 5 pasos:

Para pares HB^+/B e intercambiadores catiónicos en forma Na^+ :





$$3) \quad [\text{HB}^+]' = [\text{HB}^+] + [\text{HB}^+]_r \left(\frac{m}{V_o} \right)$$

$$[\text{B}]' = [\text{B}]$$

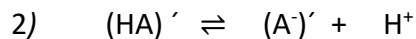
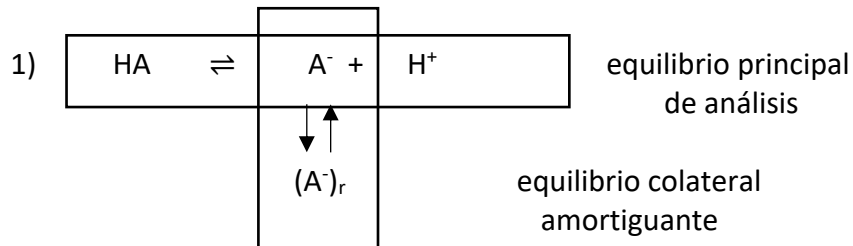
$$4) \quad [\text{HB}^+]' = [\text{HB}^+] \left(1 + K_I C_I \frac{\left(\frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Na}^+]} \right) = \alpha_{\text{HB}} \left(\frac{m}{V_o} \right) = \alpha_{\text{HB}}^0$$

$$\frac{[\text{HB}^+]' }{[\text{HB}^+]} = \left(1 + K_I C_I \frac{\left(\frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Na}^+]} \right) = \alpha_{\text{HB}} \left(\frac{m}{V_o} \right) = \alpha_{\text{HB}}^0$$

$$\frac{[\text{B}]'}{[\text{B}]} = 1 = \alpha_{\text{B}}^0$$

$$5) \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{\alpha_{\text{HB}}^0}{\alpha_{\text{B}}^0} \right) + \log \frac{[\text{B}]'}{[\text{HB}^+]'}$$

Para pares HA/A⁻ e intercambiadores aniónicos en forma Cl⁻:



$$3) \quad [\text{A}^-]' = [\text{A}^-] + [\text{A}^-]_r \left(\frac{m}{V_o} \right)$$

$$[\text{HA}]' = [\text{HA}]$$

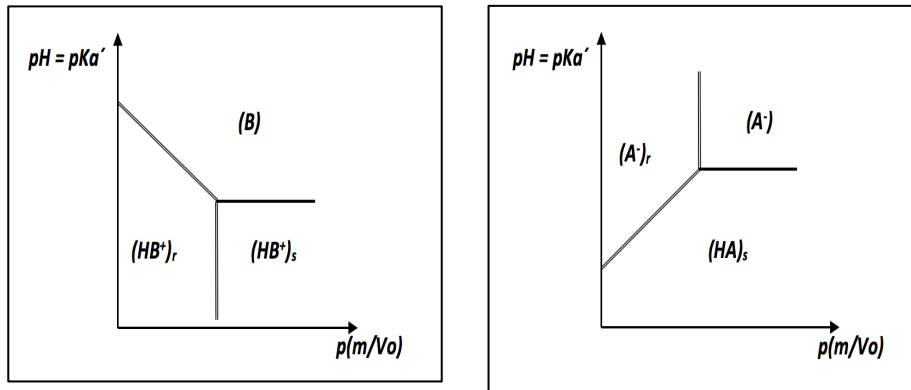
$$4) \quad [\text{A}^-]' = [\text{A}^-] \left(1 + K_I C_I \frac{\left(\frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Cl}^-]} \right) = \alpha_{\text{A}} \left(\frac{m}{V_o} \right) = \alpha_{\text{A}}^0$$

$$\frac{[\text{A}^-]' }{[\text{A}^-]} = \left(1 + K_I C_I \frac{\left(\frac{m}{V_o} \right)}{[\text{Cl}^-]} \right) = \alpha_{\text{A}} \left(\frac{m}{V_o} \right) = \alpha_{\text{A}}^0$$

$$\frac{[\text{HA}]'}{[\text{HA}]} = 1 = \alpha_{\text{B}}^0$$

$$5) \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{\alpha_{\text{HA}}^0}{\alpha_{\text{A}}^0} \right) + \log \frac{[\text{A}^-]' }{[\text{HA}]'}$$

La variación del pKa' en función de la imposición del p(m/Vo) para sendas resinas de la siguiente manera:

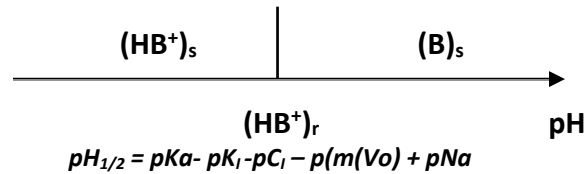


Diagramas logarítmicos de transición de estado de intercambio iónico, DLTEII.

Intercambio catiónico.

En presencia de resina catiónica en forma RNA, la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas dependen del pK_i, del pH, del p(m(Vo)) y de la concentración del contraión en solución.

De acuerdo al DUPE correspondiente predominan dos zonas de intercambio iónico en función del pH de la fase líquida:



$pH < pH_{1/2} \quad Co \approx [HB^+]_r \left(\frac{m}{Vo}\right)$

$log[HB^+] = log Co + pK_i + p\left(\frac{m}{Vo}\right) + pC_i - pNa$

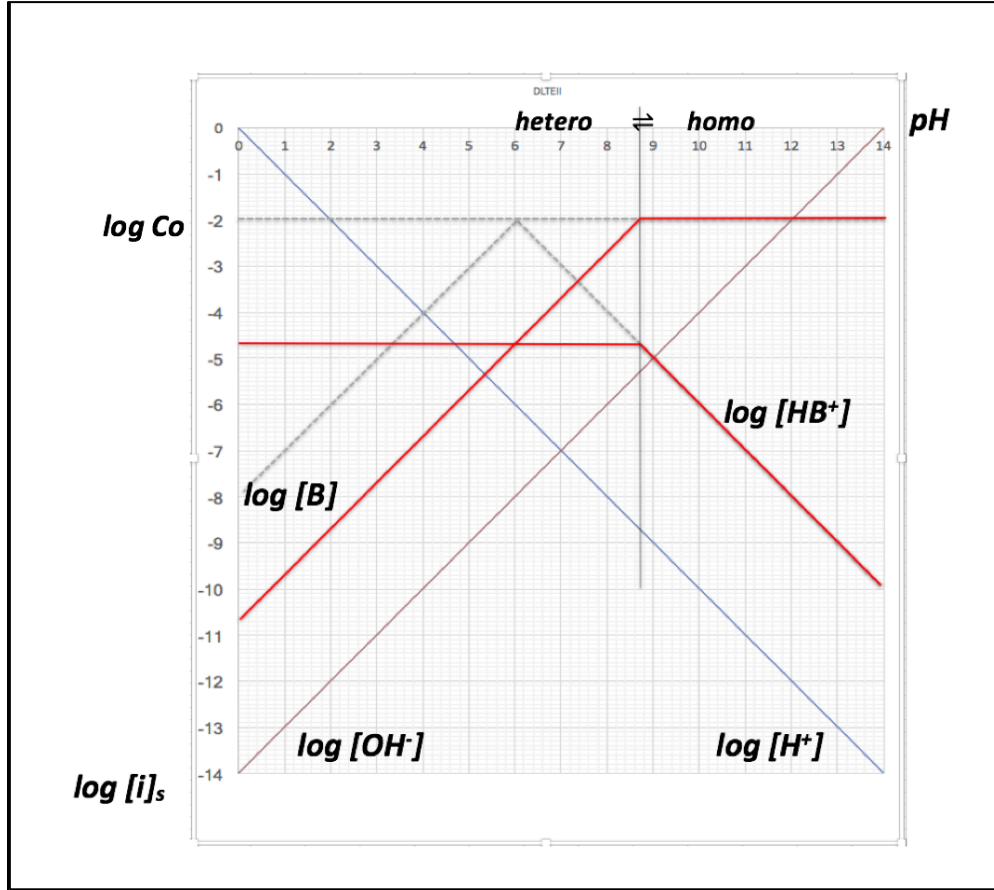
$log[B] = log Co + pK_i - pKa + p\left(\frac{m}{Vo}\right) + pC_i - pNa + pH$

$pH > pH_{1/2} \quad Co \approx [B]_s$

$log[B] = log Co$

$log[HB^+] = log Co + log\Phi_{HB} = log Co - log\left[1 + \frac{Ka}{[H^+]}\right]$

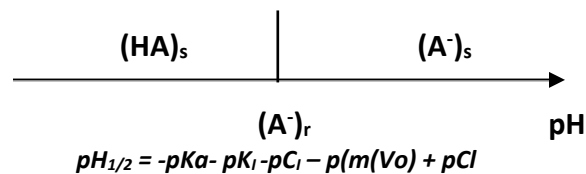
La siguiente figura muestra el **DLTEII** para un par HB^+/B con las siguientes características: $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$, $pK_a = 6$, $KI = 10$; $p(m/V_o) = 0$ y $C_i = 5 \text{ mmol/g}$ de resina en forma sódica en presencia de $F_{NaCl} = 0.1 \text{ mol/L}$.



Intercambio aniónico.

En presencia de resina aniónica en forma RCl, la variación logarítmica de las concentraciones molares efectivas también dependen del pK_i , del pH , del $p(m(V_o))$ y de la concentración del contraión en solución.

De acuerdo al DUPE correspondiente predominan dos zonas de intercambio iónico en función del pH de la fase líquida:



$$pH < pH_{1/2} \quad C_o \approx [HA]$$

$$\log[HA] = \log C_o$$

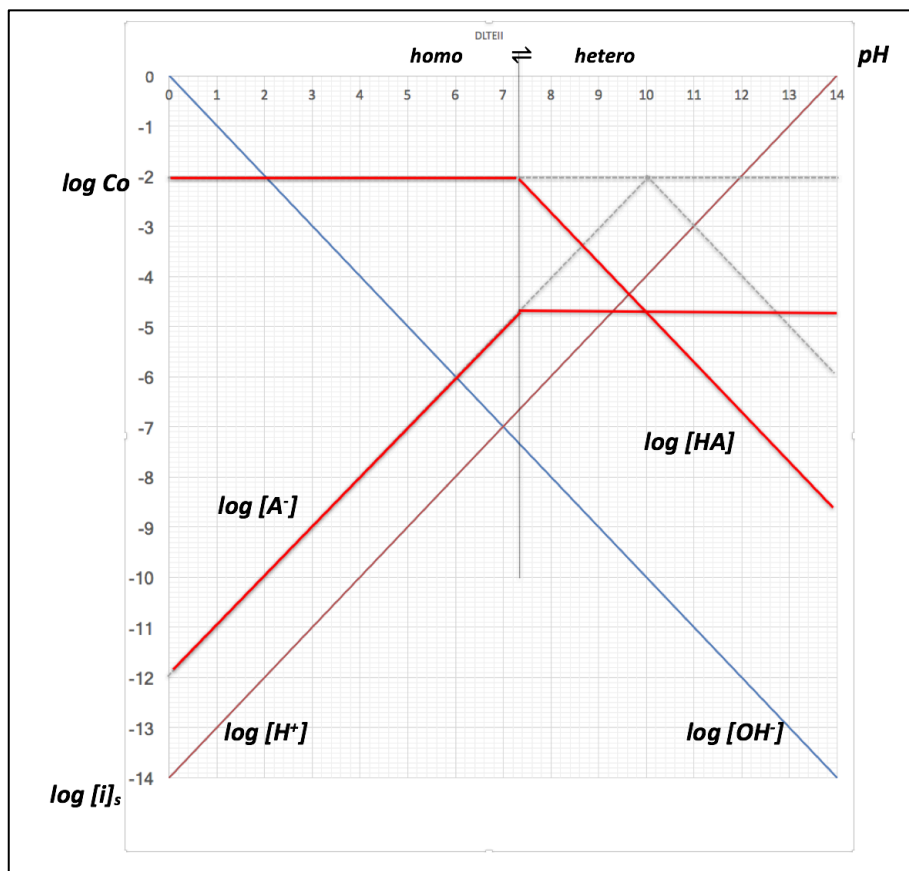
$$\log[A^-] = \log C_o + \log \Phi_B = \log C_o - \log \left[1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right]$$

$$pH > pH_{1/2} \quad C_o \approx [A^-]_r \left(\frac{m}{V_o} \right)$$

$$\log[A^-] = \log C_o$$

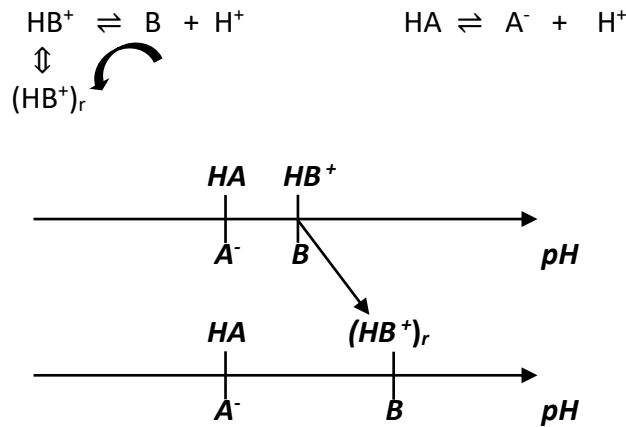
$$\log[HA] = \log C_o + pK_I + pC_I + p \left(\frac{m}{V_o} \right) - pCl$$

La siguiente figura muestra el **DLTEII** para un par HA/A⁻ con las siguientes características: C_o = 0.01 mol/L, pK_a = 10, K_i = 10; p(m/V_o) = 0 y C_i = 5 mmol/g de resina en forma cloruro en presencia de F_{NaCl} = 0.1 mol/L.

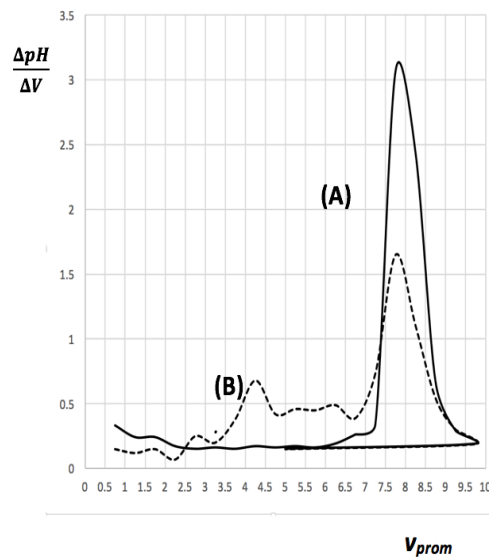
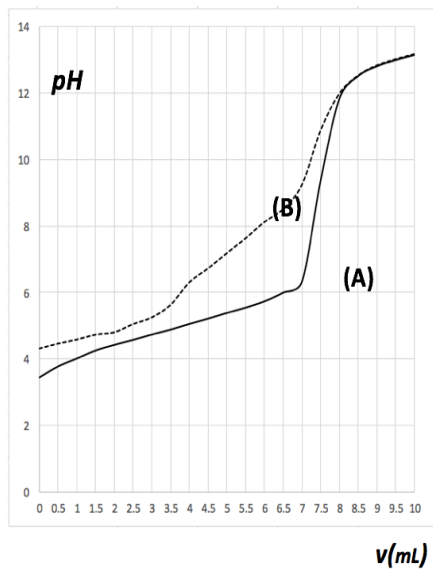


Reacciones ácido-base e intercambio iónico (1). Titulación bifásica de una mezcla de ácidos no nivelados en presencia de resina catiónica en forma sódica.

El cloruro de hidroxilamonio, NH_3OHCl , es un ácido del tipo HB^+/B ($\text{pK}_a = 6.1$), y el ácido acético los es del tipo HA/A^- ($\text{pK}_a = 4.8$). La titulación volumétrica de una mezcla de ambos ácidos muestra que solo es posible detectar un solo punto de equivalencia correspondiente a la acidez total dada la cercanía de valores de pK_a , $\Delta\text{pK}_a = 1.3$. La titulación en presencia de una resina catiónica fuerte en forma sódica, R-Na , modifica la fuerza relativa del par HB^+/B que permite determinar ambos puntos de equivalencia:



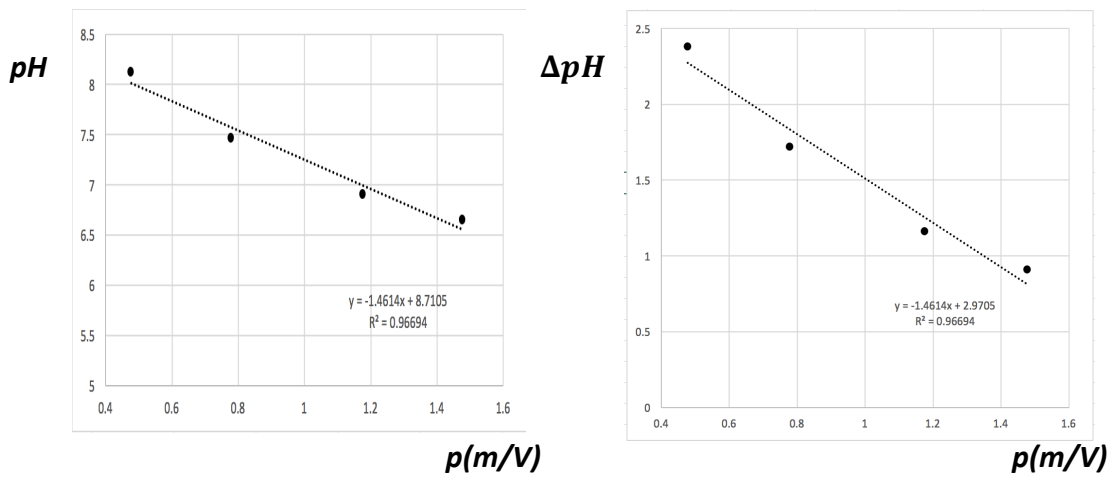
Se mezclan 2.5 mL de NH_3OHCl (HCl) y ácido acético (HA), 0.05 mol/L cada uno. Se adiciona NaCl 0.1 mol/L c.b.p. 30 mL y se titulan con NaOH 0.05 M: (A) en ausencia de resina catiónica fuerte en forma sódica y (B) 10 g de resina de capacidad $C_1 = 4.6$ meq/g. Las siguientes figuras muestran las curvas de titulación $\text{pH} = f(v)$ para: (A) sin resina, (B) con resina y senda gráfica del incremento de $\text{pH} = f(v_{\text{prom.}})$:



Se repite la titulación para cantidades crecientes de resina. Se obtiene el gráfico del valor del pH correspondiente a 6 mL de titulante agregado:

Masa (g)	$p(m/V)$	pH	ΔpH
0	-	5.74	0.00
1	1.5	6.65	0.91
2	1.2	6.90	1.16
5	0.8	7.46	1.72
10	0.5	8.12	2.00

Las siguientes figuras muestran la variación y el incremento del pH en presencia de cantidades variables de resina en la titulación de la mezcla de HB^+ y HA:



La función $\Delta pH = f\left[p\left(\frac{m}{V}\right)\right]$ esta dada por:

$$\Delta pH = \log \left[1 + K_I C_I \frac{(m/V)}{[Na^+]} \right]$$

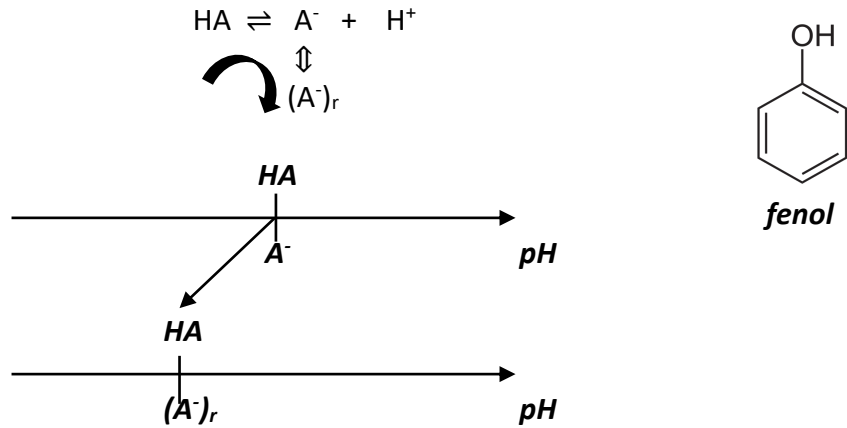
En exceso de resina: $\Delta pH \approx \log \left[K_I C_I \frac{(m/V)}{[Na^+]} \right]$, por tanto:

$$\Delta pH = \log(K_I C_I) + pNa - p\left(\frac{m}{V}\right)$$

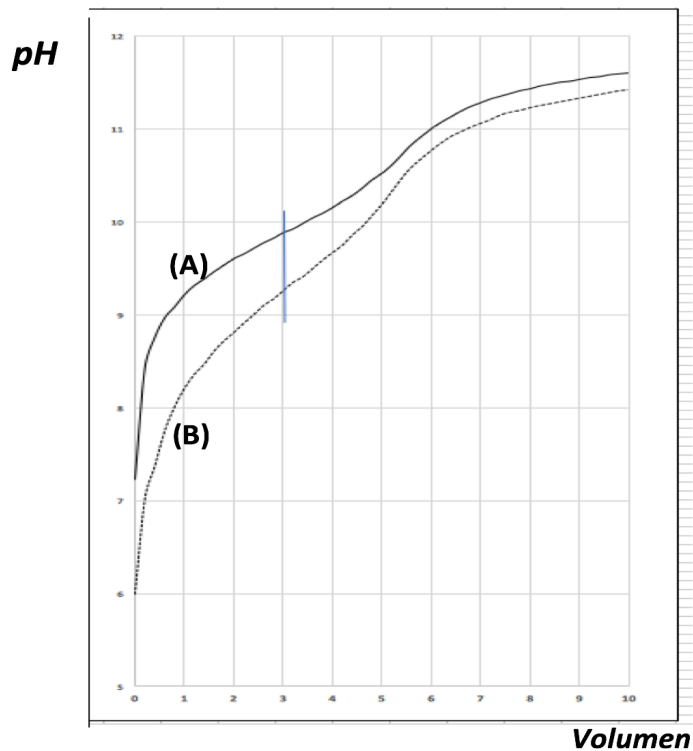
De senda gráfica y de la ordenada al origen se determina que $K_I = 20.3$, es decir la constante de intercambio iónico entre el hidroxilamonio en solución y el Na^+ en la resina.

Reacciones ácido-base e intercambio iónico (2). Titulación bifásica de fenol nivelados en presencia de resina aniónica en forma cloruro.

El fenol es un ácido del tipo HA/A⁻ de pKa = 10 y disociación débil para pCo = 1. Si se titula con NaOH en presencia de una resina aniónica fuerte en forma cloruro, puede incrementarse su fuerza y mejorar la detección del volumen de equivalencia:



A 5 mL de fenol, HA, de concentración 0.1 mol/L se le adiciona NaCl 0.1 mol/L c.b.p. 30 mL y se titulan con NaOH 0.0981 mol/L: (A) en ausencia de resina catiónica fuerte en forma sódica y (B) 10 g de resina de capacidad C_i = 5 meq/g. La siguiente figura muestra las curvas de titulación pH = f(v) para: (A) sin resina, (B) con resina:

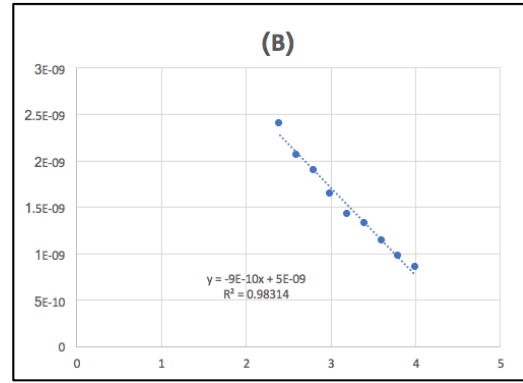
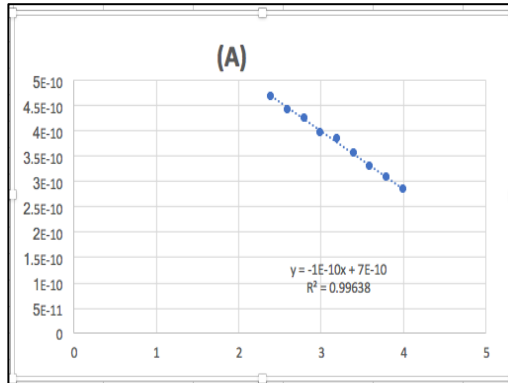


Las funciones de Gran para cada titulación para sendas zonas de amortiguamiento antes del punto de equivalencia, son:

(A) sin resina:
$$v10^{-pH} = \frac{KaCoVo}{c_{OH}} - Ka(v)$$

(B) con resina:
$$v10^{-pH} = \frac{KaK_1C_1CoVo\left(\frac{m}{V}\right)}{c_{OH}c_{Cl}} - \frac{KaK_1C_1\left(\frac{m}{V}\right)}{c_{Cl}}(v)$$

La siguientes figuras muestran las funciones correspondientes:



De la información proporcionada por el análisis de regresión lineal se deduce que: volumen de punto de equivalencia para (A) es 7mL, para (B) 5.5 mL y $K_1 = 0.54$. La pendiente de la función de Gran aumenta casi 10 veces en presencia de resina y la función se anula para un volumen mas cercano al valor nominal ($V_{eq} = 5.1$ mL).
