

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

# química analítica II

documento  
de  
apoyo:

“diagramas  
logarítmicos  
para  
equilibrios  
interfaciales”

dr. alejandro baeza  
2004



DIAGRAMAS LOGARITMICOS DE EQUILIBRIOS HETEROGENEOS SIMPLES. Alejandro Baeza

PROPUESTA:

\*Los equilibrios de intercambio de partícula en medio heterogeneo pueden expresarse mediante ~~una~~ expresiones análogas a las usadas en medio homogéneo:

$$\log (M) = \log C_o - \log \alpha_{M(X)}$$

$$\log (MX) = \log C_o - \log \alpha_{MX(X)}$$

donde la concentración de la especie se especifica para la fase acuosa y/o la fase orgánica.

\*Mediante análisis de zona de dominio ( $pX \rightarrow 0$  y  $pX \rightarrow \infty$ ) es posible generar ecuaciones lineales para el  $\log C_i = f(pX)$ .

\*De los diagramas logaritmicos de trazo rápido es posible generar los diagramas de %x y/o %(1-x) donde %x es el porcentaje precipitado, intercambiado o extraído.

GENERALIZACION:

EQUIL. PRECIPITACION	$M^+ + X^- \rightleftharpoons MX$	$\alpha_{M(X)} = 1 + \frac{K_s C_o}{(X^-)}$
EQUIL. EXTRACCION	$A^- + X^+ \rightleftharpoons (AX)_o$	$\alpha_{AX(X)} = \frac{v_o}{v_a} + K_A / (X^+)_a$ $\alpha_{A(X)} = 1 + \frac{v_o}{v_a} (H^+)_a / K_A$
EQUIL. INTERCABIO ION.	$M^+_s + H^+_r \rightleftharpoons M^+_r + H^+_s$	$\alpha_{M(H)} = 1 + \frac{m \cdot C_I K_I}{v_a (H^+)_s}$

PERSPECTIVAS:

- UTILIDAD EN EL DISEÑO DE OPERACIONES DE SEPARACION EN MEDIO AMORTIGUADO MULTIPLE.
- UTILIDAD EN EL DISEÑO DE OPERACIONES DE VALORACION VOLUMETRICAS Y GRAVIMETRICAS.

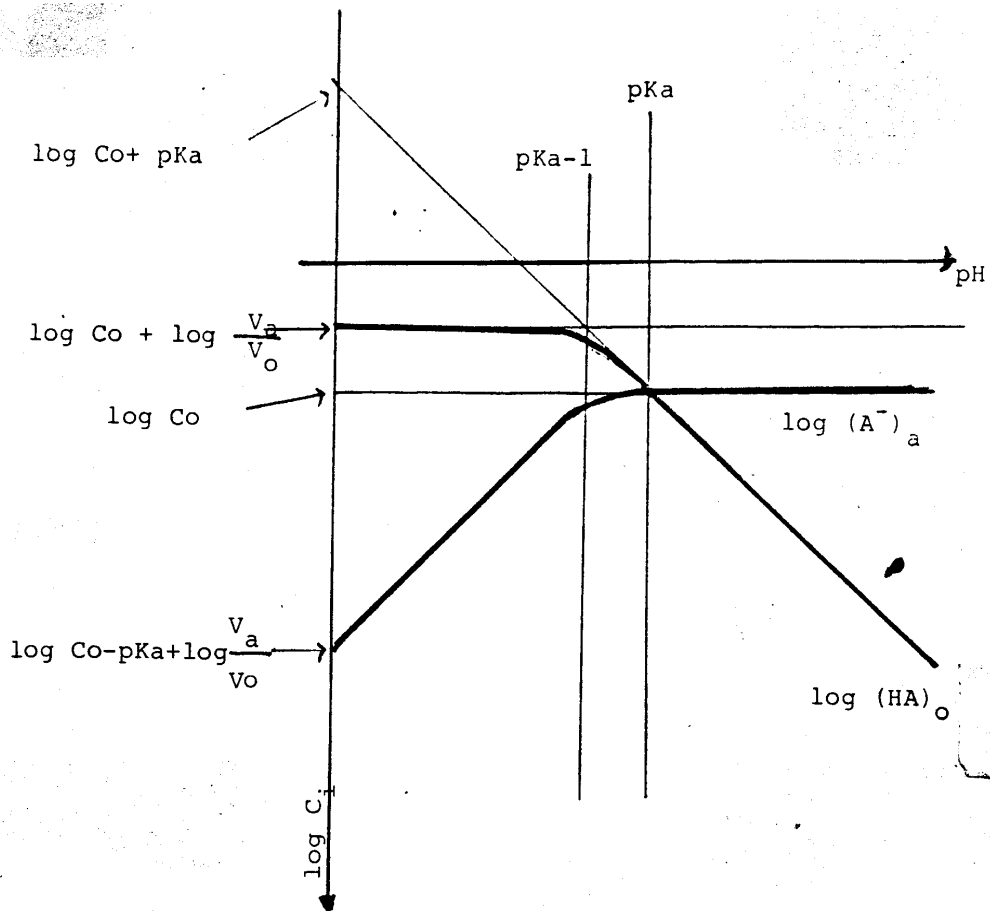


DIAGRAMA LOGARITMICO DE EXTRACCION PARA UN PAR

HA/A<sup>-</sup> y (V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub>)=10.

$$\log (HA)_o = \log Co - \log \alpha_{HA(H)}$$

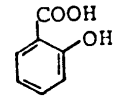
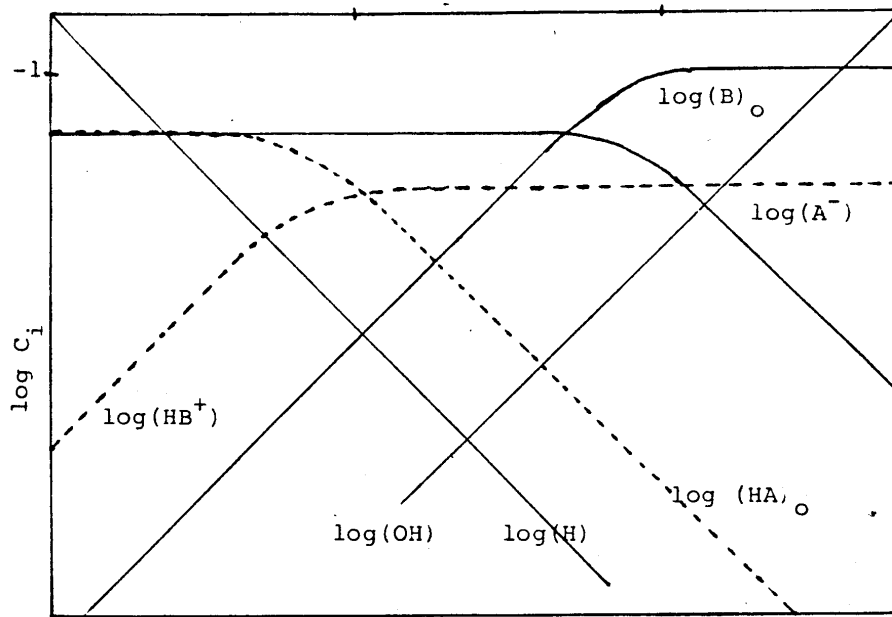
$$\log (A^-)_a = \log Co - \log \alpha_{A(H)}$$

$$\alpha_{HA(H)} = (V_o/V_a) + K_A/(H^+)$$

$$\alpha_{A(H)} = 1 + (V_o/V_a)(H^+)/K_A$$

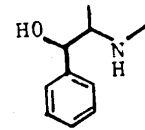
$$K_A = \frac{K_a}{K_D} \quad (\text{para pares HA/A}^-)$$

$$K_A = KaK_D \quad (\text{para pares HB}^+/B)$$



AC. SALISILICO  
HA/A<sup>-</sup>

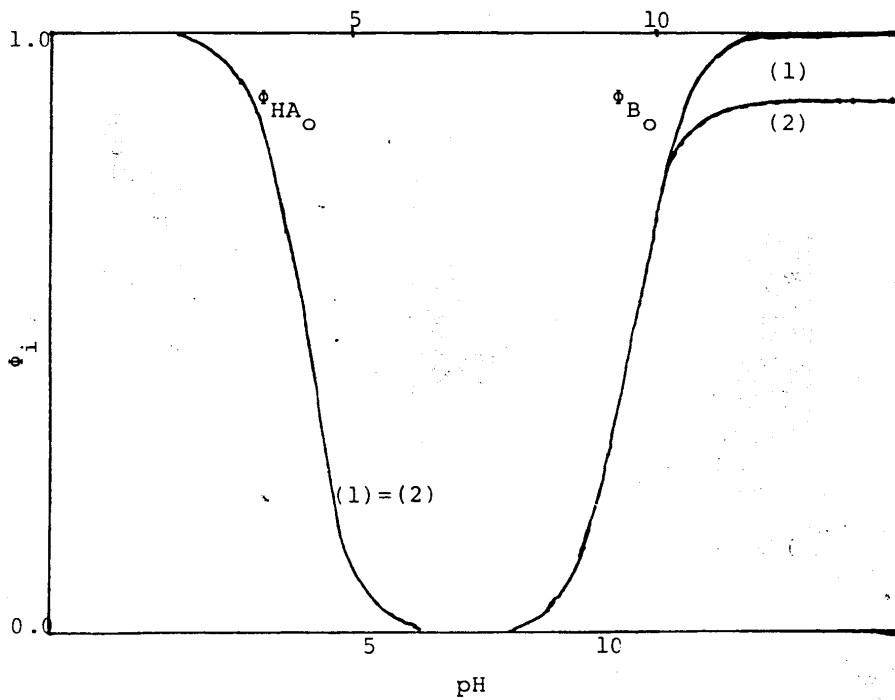
pK<sub>A</sub> = 5.2  
V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 10



EFEDRINA

HB<sup>+</sup>/B

pK<sub>A</sub> = 8.9  
V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 10



(1) del diag.  
(2) por el  
calculo.

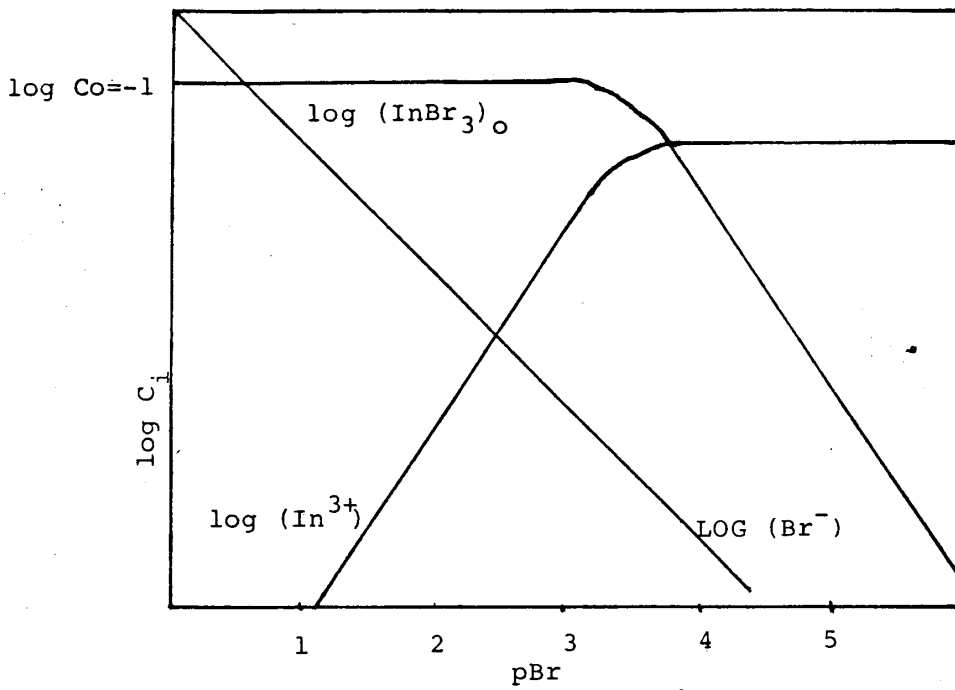


DIAGRAMA LOGARITMICO DE EXTRACCION DEL COMPLEJO TRIBROMURO DE In(III).

$$pK_D = 11.25^* \quad V_a/V_o = 10$$

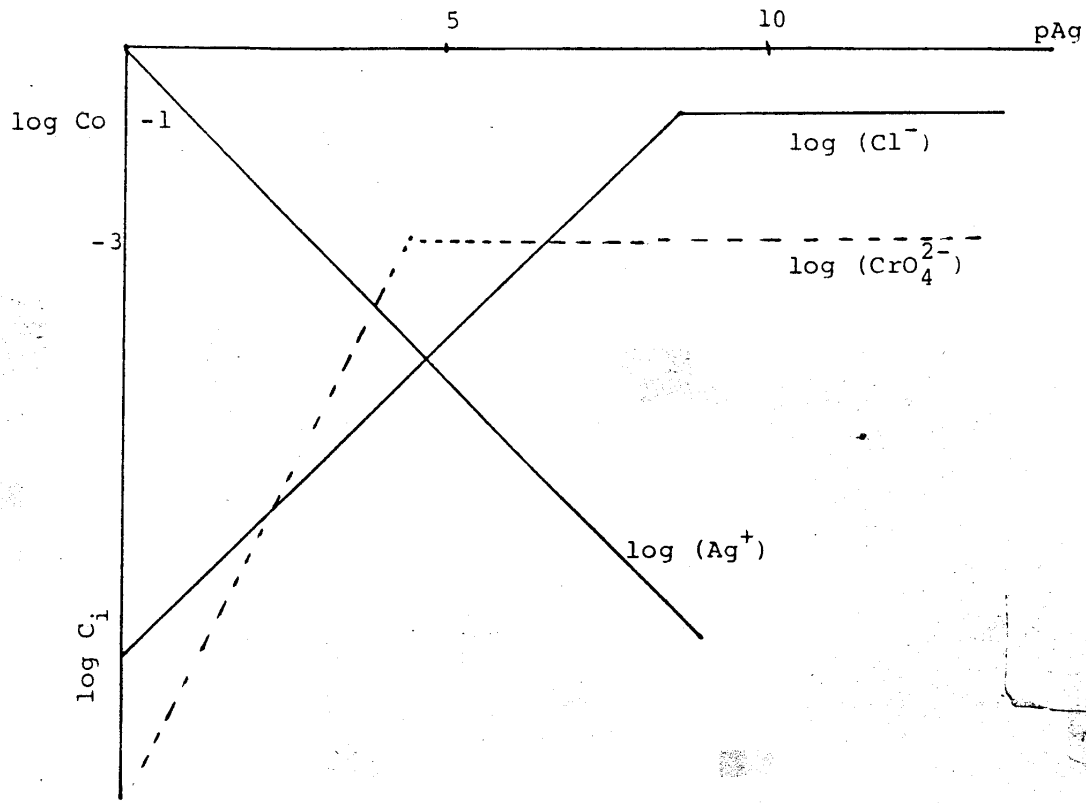
$$\log (InBr_3)_o = \log Co - \log \alpha_{InBr_3}(Br)$$

$$\log (In^{3+}) = \log Co - \log \alpha_{In}(Br)$$

$$\alpha_{InBr_3}(Br) = (V_o/V_a) + \frac{10^{-11.25}}{(Br)^3}$$

$$\alpha_{In^{3+}}(Br) = 1 + (V_o/V_a) 10^{11.25} (Br)^{-3}$$

\* Constante global de disociación:



$$\log (Cl^-) = \log C_o - \log \alpha_{Cl}(Ag)$$

$$\log (CrO_4^{2-}) = (\log C_o) - 2 - \log \alpha_{CrO_4}(Ag)$$

$$\alpha_{Cl}(Ag) = 1 + \frac{(Ag^+) C_o}{K_s}$$

$$pK_{s_{AgCl}} = 9.6$$

$$\alpha_{CrO_4}(Ag) = 1 + \frac{(Ag^+)^2 C_o}{100 K_s}$$

$$pK_{s_{Ag_2CrO_4}} = 11.95$$

DIAGRAMAS LOGARITMICOS DE PRECIPITACION DEL CLORURO DE Ag(I)  
Y DEL CROMATO DE Ag(I).

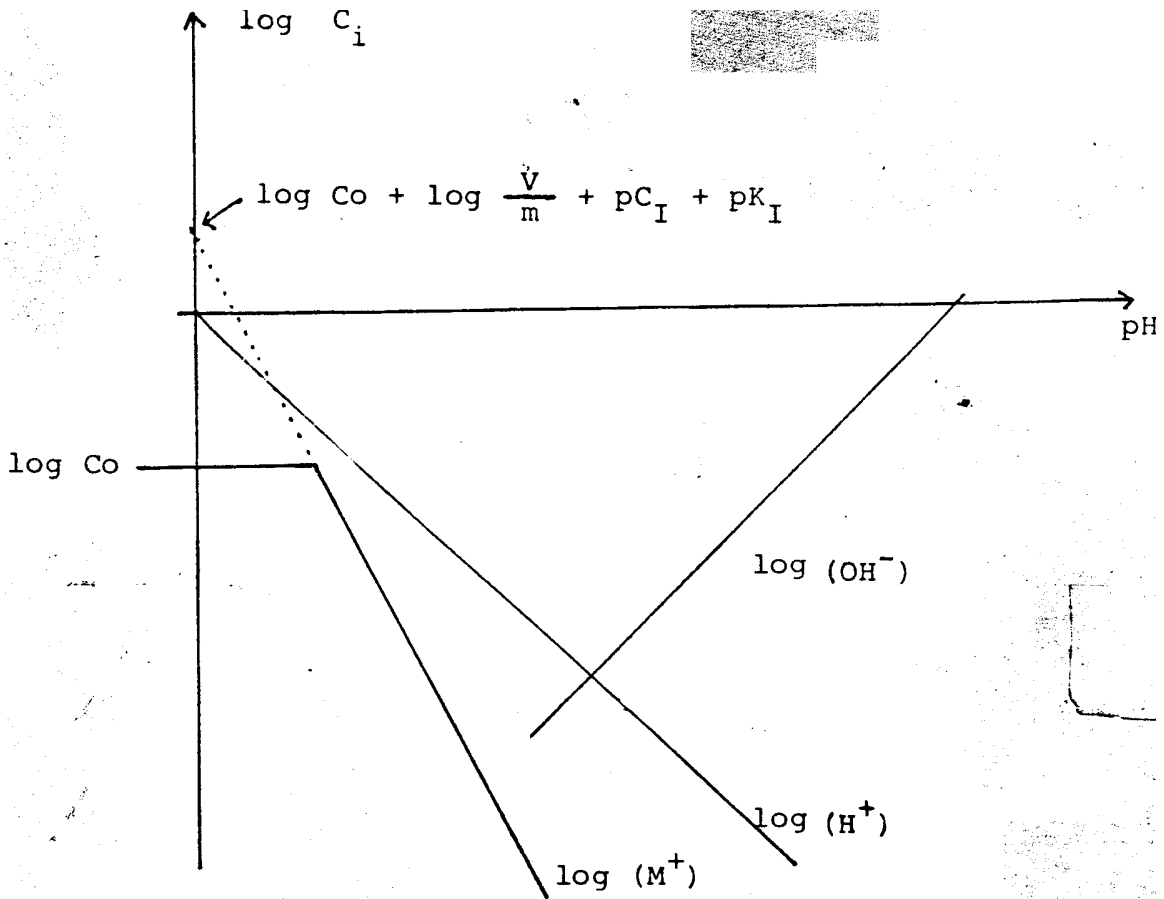


DIAGRAMA LOGARITMICO DE INTERCAMBIO IONICO

$$\log (M^+) = \log Co - \log \alpha_{M(H)}$$

Si  $(H^+)_{r(m)} \gg CoV$  y  $pH = -\log C_{HCl}$

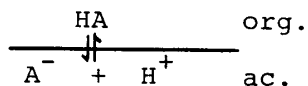
$$\alpha_{M(H)} = 1 + \frac{m C_I K_I}{V (H^+)_s}$$

EQUILIBRIOS QUIMICOS SIMULTANEOS (1336).

Tarea: Diagramas logarítmicos de extracción.  
Alejandro Baeza.

1.0 Trazo general del diagrama.

Para un sistema que se distribuye entre dos fases líquidas poco miscibles según el esquema siguiente:



Se tiene que la concentración de la especie asociada, HA y la disociada, A<sup>-</sup>, se distribuirán según el pH de la disolución, el pKa y la relación de volúmenes V<sub>ac</sub>/V<sub>org</sub>. Las ecuaciones generales del diagrama son:

$$\log (\text{HA})_o = \log C_o - \log \left[ (v_o/v_a) + K_A'(H^+) \right]$$

$$\log (\text{A}^-)_a = \log C_o - \log \left[ (1 + (v_o/v_a) (H^+)/K_A) \right]$$

donde 
$$K_A = \frac{(H^+)_a (A^-)_a}{(\text{HA})_o}$$

Para el trazo del diagrama se pueden dar algunos valores de pH y simplificar las ecuaciones arriba mostradas:

Si  $(V_a/V_o) = 10$

Para  $(\text{HA})_o$ :  $\text{pH} \ll \text{pKa}$ :  $\log (\text{HA})_o = \log C_o + \log (v_a/v_o)$

$\text{pH} = \text{pKa} - 1$ :  $\log (\text{HA})_o = \log C_o + 0.7$

$\text{pH} \approx \text{pKa}$ :  $\log (\text{HA})_o = \log C_o$

$\text{pH} \gg \text{pKa}$ :  $\log (\text{HA})_o = \log C_o + \text{pKa} - \text{pH}$ .

Para  $(\text{A}^-)_a$ :  $\text{pH} \gg \text{pKa}$ :  $\log (\text{A}^-)_a = \log C_o$ .

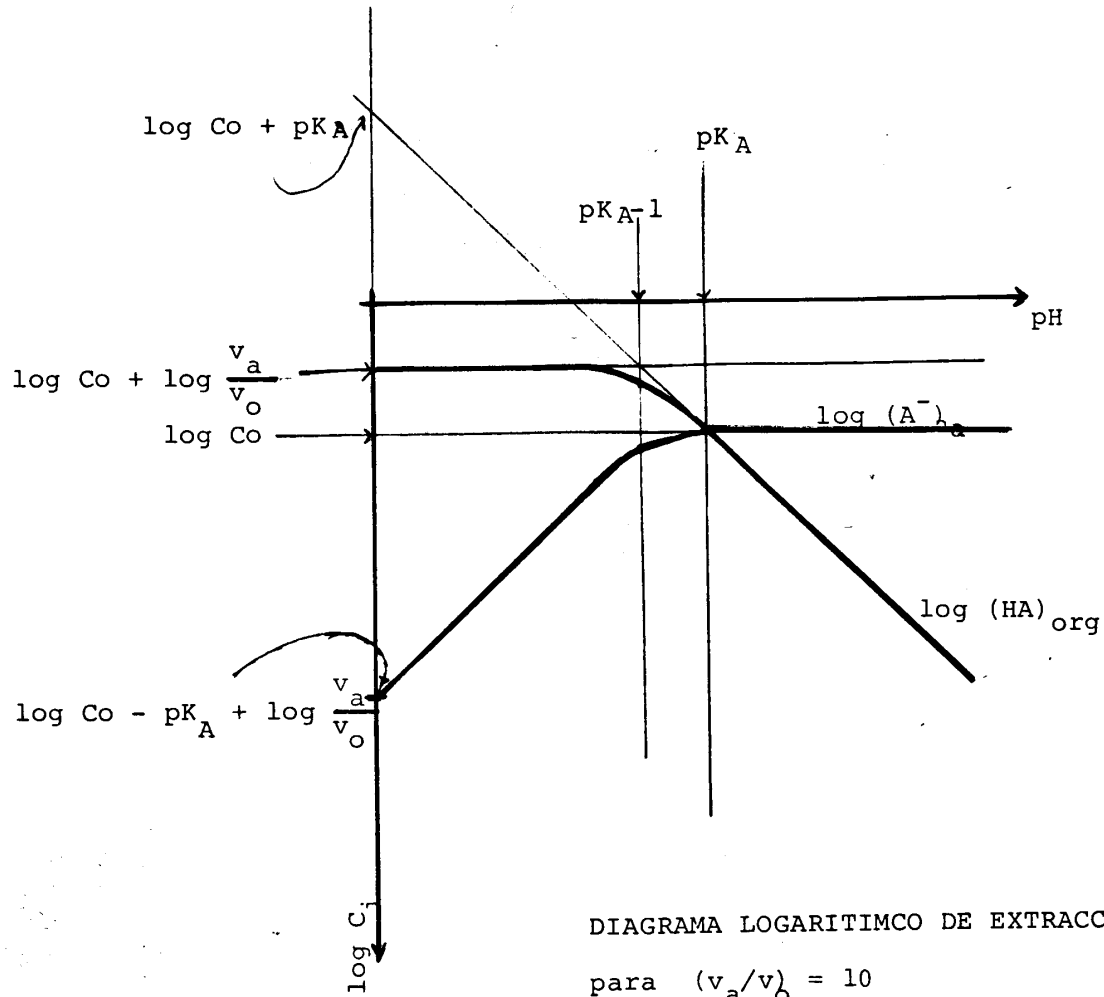
$\text{pH} = \text{pKa}$ :  $\log (\text{A}^-)_a = \log C_o$ .

$\text{pH} = \text{pKa} - 1$ :  $\log (\text{A}^-)_a = \log C_o - 0.3$

$\text{pH} \ll \text{pKa}$ :  $\log (\text{A}^-)_a = \log C_o - \text{pKa} + \log (v_a/v_o) + \text{pH}$

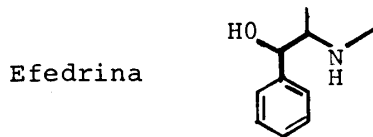
En la página siguiente se muestra el trazo del diagrama en general para una relación de  $(v_a/v_o) = 10$ .



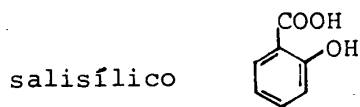


2.0 Ejercicio de aplicación.

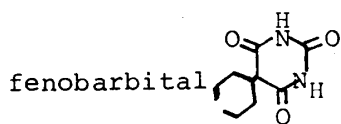
Se conocen los valores de pKa de extracción en eter para los siguientes compuestos:



$$pK_{A_{HB_1^+}/B_1^-} = 8.6$$



$$pK_{A_{HA^-}/A^-} = 5.2$$



$$pK_{A_{HB_2^+}/B_2^-} = 6.11$$

2.1 \* Elabora los diagramas logarítmicos de extracción de los siguientes sistemas:

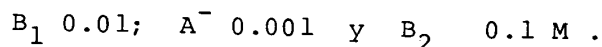
- a)  $B_1$   $(Co)_a = 0.01 M$   $v_o = 10 ml$   $v_a = 100 ml$
- b)  $A^-$   $(Co)_a = 0.001 M$   $v_o = 10 ml$   $v_a = 100 ml$
- c)  $B_2$   $(Co)_a = 0.1M$   $v_o = 10 ml$   $v_a = 100 ml$

Elabora los diagramas sobre el mismo eje de coordenadas si se desea.

2.2 De los diagramas trazados deduce los valores de  $\log(1-x)$  o de  $\log x$ , donde  $x$  es la fracción extraída, para todo el intervalo de pH acuoso.

Con los valores obtenidos traza las tres gráficas de  $x\% = f(pH)$  para los compuestos.

2.3 Con los diagramas de  $x\% = f(pH)$  deduce un esquema de separación de los tres componentes en la siguiente mezcla:



considerar 100 ml de volumen acuoso de mezcla y que las extracciones se haran con volumentes de 10 ml de eter.

2.4 Tomar una decisión en cuanto a la calidad delas operaciones químicas de separación expresando el porcentaje de extracción logrado con cada etapa.

2.5 Trazar el diagrama tridimensional  $x\%=x\%(pH,p(Vo/Va))$  para ello considerar las relaciones de  $p(Vo/Va)$  iguales a -1, 0 y 1. Elaborar un diagrama para cada compuesto.

alejandro baeza.

\* NOTA: CONSIDERAR QUE PARA LOS PARES  $HB^+/B$ :

$$K_A = \frac{(H^+)_a (B)_o}{(HB)_a}$$

Es necesario hacer los cambios necesarios en las expresiones de  $\log (B)_o$  y  $\log (HB^+)_a$

