

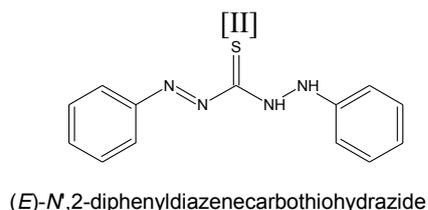
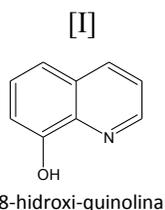
## QUÍMICA ANALÍTICA II

Ejercicio de clase: Distribución líquido-líquido. Separación a pH impuesto.

Dr. Alejandro Baeza

*Planteamiento del sistema en estudio*

La oxina [I] y la ditizona [II] son ligantes muy utilizados para extraer trazas de cationes metálicos. Se necesita reciclar estos extractantes para lo cual se extraen en cloroformo a pH impuesto.



En la literatura se encuentra la siguiente información:

**Oxina, HOx:**

$$pK_{a1} = 10; pK_{a2} = 5; \log K_D = 3$$

**Ditizona, HDz:**

$$pK_a = 5; \log K_D = 6$$

*Preguntas*

- 1.0 Elaborar sendos **DUZP** combinados.
- 2.0 Encontrar las funciones  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = f(pH)_{p\left(\frac{V_o}{V_a}\right)}$  correspondientes.
- 3.0 Diseñar un esquema de separación a **pH** y **p(Vo/Va) = 0** impuestos.
- 4.0 Calcular el porcentaje de cada especie en cada fase.
- 5.0 Proponer operaciones analíticas de titulación bifásicas con NaOH para determinar la pureza de los extractantes una vez separados. Para ello auxiliarse de sendos diagramas acoplados  $\log [i] = f(pH)_{p(Vo/Va)} = f(f)$ .

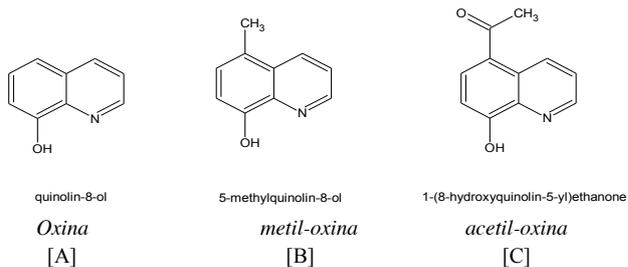
## QUIMICA ANALITICA II

Tarea: Equilibrios químicos de distribución líquido-líquido. Extracción de Oxinas.

Dr. Alejandro Baeza

### Planteamiento del sistema en estudio

La oxina y sus derivados son compuestos ligantes muy usados en química analítica y preparativa de metales. Una de sus propiedades a considerar estriba en sus capacidad de distribuirse en sus formas protonadas neutras entre el agua y el cloroformo



En la literatura se reportan los valores de la constante de distribución de Nernst correspondientes <sup>(1)</sup>:

	[A]	[B]	[C]
<b>K<sub>D</sub></b>	<b>457.09</b>	<b>1905.46</b>	<b>630.96</b>
<b>K<sub>a2</sub></b>	<b>1.00x10<sup>-5</sup></b>	<b>5.13x10<sup>-6</sup></b>	<b>1.00x10<sup>-4</sup></b>
<b>K<sub>a1</sub></b>	<b>2.18x10<sup>-10</sup></b>	<b>1.17x10<sup>-10</sup></b>	<b>1.78x10<sup>-8</sup></b>

### Preguntas:

- 1.0 Elaborar las gráficas  $\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = f(pH)_{p\left(\frac{V_o}{V_a}\right)}$  para A, B y C juntas <sup>(2)</sup>.
- 2.0 Proponer un esquema posible de separación a  $p(V_o/V_a)_{impuesto}$  de una mezcla de las tres oxinas 0.1 mM c/u en 10 mL de mezcla clorofórmica.
- 3.0 Efectuar el estudio de la separación multietapas por medio de la gráfica  $f\% = f(n)$  para n-1 transferencias en fase acuosa para la mezcla de partida anterior.
- 4.0 ¿Una separación a contracorriente <sup>(1)</sup> puede resolver la separación de A, B y C?

### Bibliografía

- 1.0 M. Varcárcel, M. Silva  
*Teoría y Práctica de la Extracción líquido-líquido*  
Editorial Alhambra 1984. Pág. 69 y 368
- 2.0 A. Baeza  
*Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas.*  
S. y G. Editores.  
2006. Pág. 292

QUÍMICA ANALÍTICA II  
Equilibrios de reparto

Diseño de esquemas de separación por etapas, empleando funciones  $\log \frac{f}{(1-f)} = f(pH)$

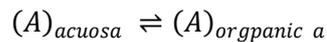
Semestre 2009-I

Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo de Jesús García Mendoza  
Facultad de Química, UNAM.

*Generalidades del equilibrio químico entre fases líquidas poco miscibles entre sí.*

Suponiendo un experimento, donde se tiene una disolución acuosa de la sustancia A, con concentración inicial total igual a  $C_0$ , existe un número constante de mol de A en el sistema. El volumen inicial de la solución es  $V_{acuoso}$ . Si se procede a adicionar un volumen de fase orgánica,  $V_{orgánico}$ , a la solución anterior, se lleva a cabo un equilibrio de distribución de A entre los líquidos citados.

Lo anterior se justifica debido a la solubilidad diferenciada de una especie molecular en agua y en un disolvente orgánico poco miscible con ésta. Al estar en contacto dichas fases líquidas se establece un equilibrio de distribución líquido-líquido de acuerdo a la Ley de Distribución de Nernst:



$$K_D = \frac{[A]_{or}}{[A]_{ac}}$$

$$\frac{n_{or}}{n_{ac}} = \frac{V_{or} [A]_{or}}{V_{ac} [A]_{ac}} = \frac{V_{or}}{V_{ac}} K_D$$

donde  $K_D$  representa la constante aparente de distribución de Nernst. Esta distribución puede realizarse operando en etapas al equilibrio o en continuo. Esta última forma de operar involucra parámetros dinámicos y se aplica en operaciones analíticas fuera del equilibrio.

De manera análoga a lo que ocurre en los equilibrios químicos en medio homogéneo es posible representar la variación logarítmica de las cantidades molares efectivas de la  $i$ -ésima especie que se distribuye, a partir del balance de masa con respecto a  $V_{acuoso}$  y de la  $K_D$ .

Sin embargo, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica  $f$  son más útiles que los respectivos diagramas logarítmicos de las cantidades molares efectivas.

El parámetro adimensional de operación analítica,  $f$ , está definido en este contexto por:

$$f = \frac{n_{extraído}}{n_0}$$

Donde el dominio de la función es  $0 \leq f \leq 1$ , por tanto no puede existir un número mayor de mol extraído en la fase orgánica de los que inicialmente se encontraban en la fase acuosa.

Se observa que la relación de volúmenes determina el grado y sentido del desplazamiento del equilibrio químico de distribución líquido-líquido como se sintetiza en el siguiente Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE:



Figura 1 DUPE para el sistema  $(A)_{or}/(A)_{ac}$

**Diagramas  $\log \frac{f}{1-f} = f(\text{pH})$ , como herramientas para diseñar operaciones analíticas de separación.**

La tabla de variación de especies en función de  $C_0$  y  $f$  para el equilibrio de distribución presentado queda de la siguiente manera:

	$(A)_{ac}$	$\leftarrow \rightarrow$	$(A)_{or}$
Inicio	$C_0 V_{ac}$		
Equilibrio	$C_0 V_{ac}(1-f)$		$f C_0 V_{ac}$

Por tanto:

$$K_D = \frac{[A]_{or}}{[A]_{ac}} = \frac{n_{or} V_{ac}}{n_{ac} V_{or}} = \frac{(f C_0 V_{ac}) V_{ac}}{(C_0 V_{ac} (1-f)) V_{or}} = \left( \frac{f}{1-f} \right) \left( \frac{V_{ac}}{V_{or}} \right)$$

$$\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = \log K_D + \log \left( \frac{V_{or}}{V_{ac}} \right) = -pK_D - p \left( \frac{V_o}{V_a} \right)$$

La ecuación anterior muestra el comportamiento del sistema ajustándolo a una línea recta, con pendiente -1 y ordenada al origen  $-pK_D$ .

En la Figura 2 se muestra la gráfica obtenida de la ecuación anterior, al evaluarla para un sistema hipotético que tenga las siguientes características:  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V_{ac} = 0.1 \text{ L}$  y una  $K_D = 100$ .

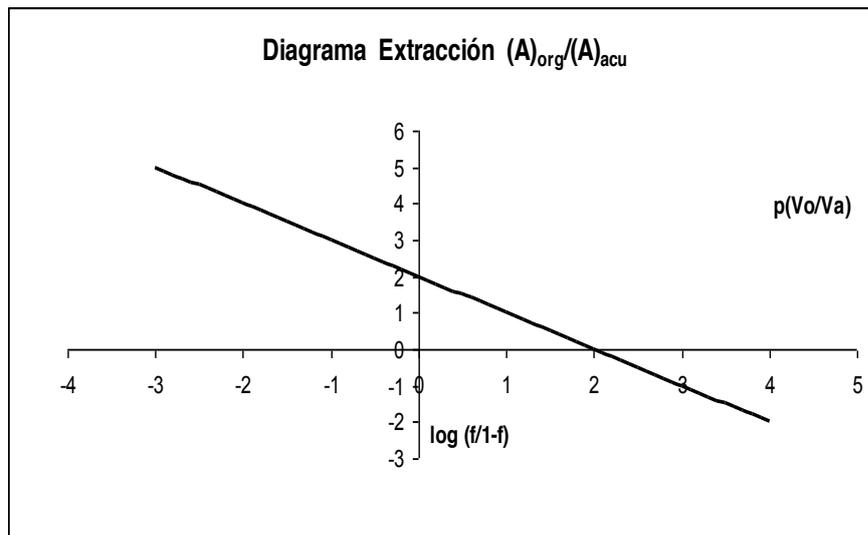


Figura 2 Diagrama de extracción del sistema  $(A)_{or}/(A)_{ac}$

Cuando la función de la Figura 1 toma el valor de 0 el correspondiente valor de  $f$  es 0.5; para un valor de  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = 1$ , le corresponde  $f = 0.9$ ; y para un valor de  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = -1$  su correspondiente es  $f = 0.1$ . Con lo anterior, puede construirse la siguiente tabla de analogías para cualquier  $K_D$  y  $p \left( \frac{V_o}{V_a} \right)$ :

$\log (f/1-f)$	$f$	% extraído
-4	0.0001	0.01
-3	0.001	0.1
-2	0.01	1
-1	0.1	10
0	0.5	50
1	0.9	90
2	0.99	99
3	0.999	99.9
4	0.9999	99.99

Es posible verificar la generalización anterior por medio de la gráfica de  $f = f(p(V_o/V_a))$  en una hoja de cálculo.

$$f = \frac{K_D \frac{V_{or}}{V_{ac}}}{1 + K_D \frac{V_{or}}{V_{ac}}} = \frac{10^{-pK_D - p(V_{or}/V_{ac})}}{1 + 10^{-pK_D - p(V_{or}/V_{ac})}}$$

En la práctica experimental el cambio de  $p(V_o/V_a)$  está restringido experimentalmente a una relación de volúmenes de 1:10, es decir en el intervalo  $-1 \leq p(V_o/V_a) \leq 1$ . La restricción anterior obliga a aprovechar las propiedades químicas de las especies que se distribuyen. Tal es el caso de las operaciones analíticas de extracción de moléculas neutras con control del nivel de acidez en la fase acuosa.

Para los equilibrios presentados a continuación, se presentan las ecuaciones asociadas a los equilibrios de distribución líquido-líquido:



Para el caso A, se tiene una distribución líquido-líquido de un ácido del tipo HA/A<sup>-</sup>. Debido a la deprotonación que sufre HA como una consecuencia del nivel de acidez en el medio acuoso, existen dos zonas de distribución delimitadas por el valor de pKa. Con ayuda de un Diagrama Unidimensional de Predominio de Estados (DUPE), es posible la deducción de las funciones lineales por zonas de predominio que describen el grado y el sentido del desplazamiento del equilibrio químico sobre los procesos de distribución molecular y de distribución iónica.

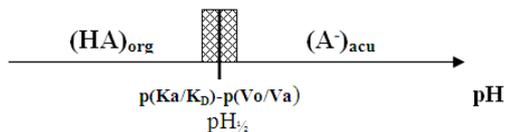
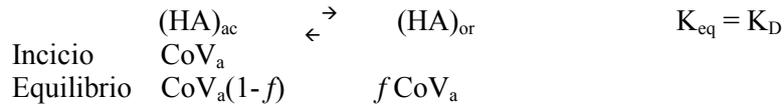


Figura 3 DUPE para un ácido del tipo HA/A<sup>-</sup>.

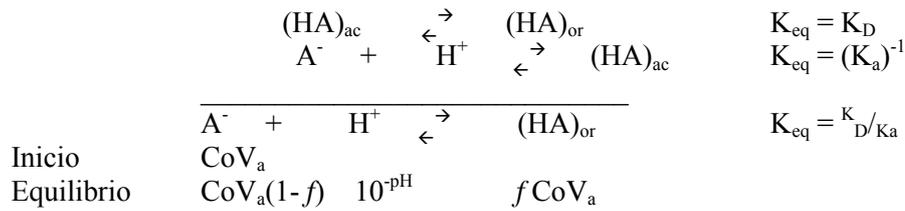
Para el caso de la distribución molecular (a valores de  $pH < pK_a$ ) se tiene:



La ecuación que define  $\log(f/1-f)$  es:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D + \log\left(\frac{V_{or}}{V_{ac}}\right) = -pK_D - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right)$$

De manera complementaria, la distribución iónica (para valores de  $pH > pK_a$ ) está dada por:



Se observa la obtención de un equilibrio, por medio de Ley de Hess, que define la distribución de  $A^-$  en forma iónica con respecto de la fase orgánica. Aplicando un análisis sistemático, se tiene que la ecuación que define  $\log(f/1-f)$  es:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = p\left(\frac{K_a}{K_D}\right) - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) - pH$$

En la Figura 4 se muestra el perfil de una gráfica de  $\log(f/1-f)$  para el sistema  $HA/A^-$  planteado, de

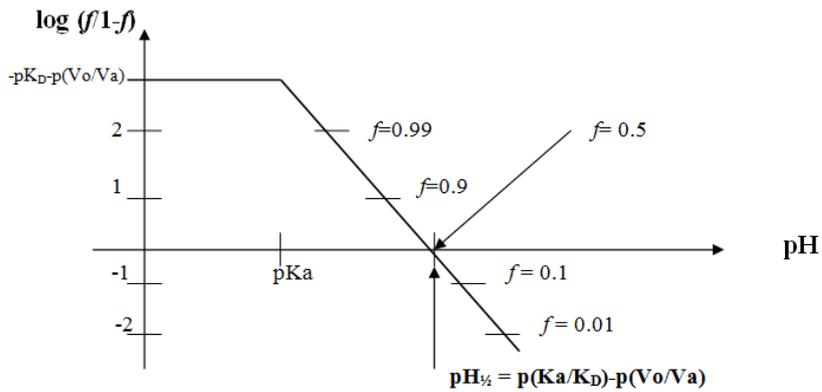


Figura 4 Diagrama de  $\log(f/1-f)$  para un ácido del tipo HA en un equilibrio químico de distribución entre fases poco miscibles entre sí.

acuerdo a las zonas de predominio descritas en la Figura 3.

El diagrama permite observar que existe un límite para la extracción que está función del equilibrio de distribución molecular como se observa a valores de  $pH < pK_a$ .

Por otro lado, para el caso B, se tiene una distribución líquido-líquido de un ácido del tipo BH<sup>+</sup>/B.

En este ejemplo, también es posible realizar una extracción a pH impuesto. La distribución del sistema obedece el respectivo DUPE:

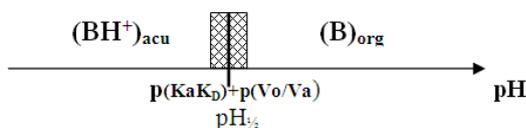
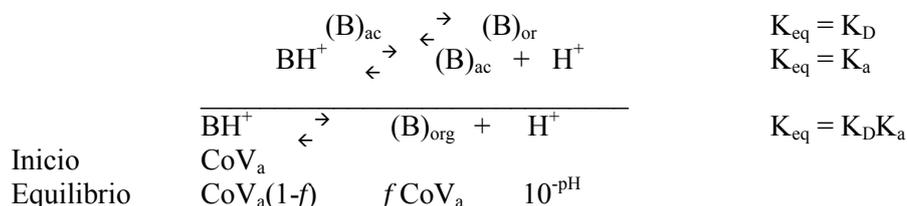


Figura 5 DUPE para una base del tipo B.

De forma completamente análoga que en el caso anterior, la protonación de B es una función del pH, por lo que existen dos zonas de distribución que tienen asociadas a la vez una ecuación para definir el  $\log(f/1-f)$ .

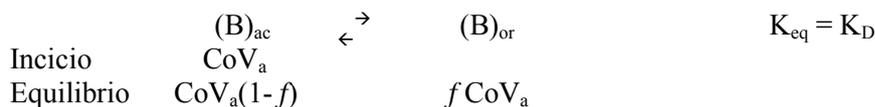
En la distribución iónica se produce el siguiente equilibrio:



De manera que la función  $\log(f/1-f)$  para valores de  $pH < pKa$  es:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -p(K_D K_a) - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) + pH$$

La distribución molecular obedece un equilibrio simple:



De esta manera para la base conjugada B, en valores de  $pH > pKa$ , se tiene:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_D + \log\left(\frac{V_{or}}{V_{ac}}\right) = -pK_D - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right)$$

En la Figura 6 se muestra una gráfica de distribución de B en función de pH empleando las ecuaciones anteriores en las zonas de predominio restringidas por el DUPE de la Figura 5.

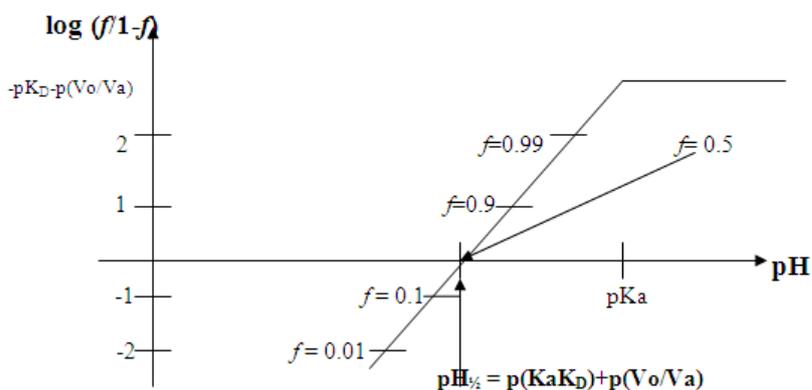


Figura 6 Diagrama de  $\log(f/1-f)$  para una base del tipo B en un equilibrio químico de distribución entre fases poco miscibles entre sí.

Nuevamente, el máximo porcentaje de extracción está dado por la distribución molecular.

Como una alternativa al trazo rápido de estos diagramas, se sugiere mantener fija la relación de volúmenes de los disolventes, de tal manera que  $p(V_o/V_a) = 0$ . La condición anterior facilita las operaciones experimentales de extracción.

La combinación de los diagramas de  $\log(f/1-f)$  para diferentes especies permite generar esquemas de separación por etapas, tomando en cuenta la cantidad porcentual de cada analito que quedará en la fase acuosa con respecto a la cantidad de aquél analito que se extrae en la fase orgánica como producto de la operación analítica. El resultado de dicha operación de separación permite definir el reparto de cada sustancia entre los diferentes disolventes.

### Problemas rápidos

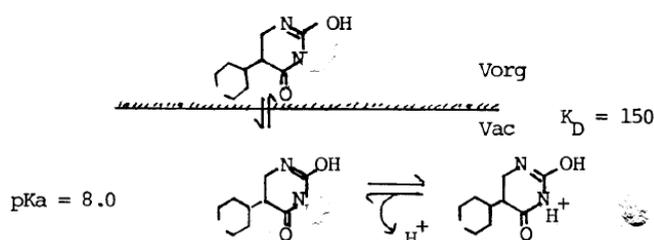
1. Durante un proceso de síntesis se obtiene una mezcla de 10 productos en 50 mL de solución acuosa, entre ellos un alcaloide de interés farmacéutico con una masa molar de  $210 \text{ g mol}^{-1}$  a una concentración de  $10^{-2} \text{ M}$ . Dicho alcaloide tiene una constante de reparto entre el cloroformo y el agua de  $K_D = 8$ . Para separar el alcaloide se extrae con 10 mL de cloroformo. Calcule la fracción extraída y el peso del residuo después de evaporar el cloroformo.
2. A  $25^\circ\text{C}$ , la constante de reparto del formaldehído entre éter y agua es 0.111. Calcule la fracción de formaldehído que permanece en la fase orgánica cuando 50 mL de agua se utilizan para extraer el formaldehído contenido en 50 mL de éter.
3. Calcule el valor mínimo de constante de reparto que permite extraer, en fase orgánica, por lo menos el 99.9% de un soluto disuelto en fase acuosa, en una sola operación. Se consideran los tres casos siguientes:
  - a.  $V_{or} = (1/10) V_{ac}$
  - b.  $V_{or} = V_{ac}$
  - c.  $V_{or} = 10 V_{ac}$
4. A  $25^\circ\text{C}$ , la constante de reparto de  $\text{H}_2\text{S}$  entre el benceno y el agua es igual a 6.0. Calcule el valor que debe tener la relación de volúmenes de fase orgánica y la fase acuosa para que la fase orgánica contenga el 90% de la cantidad total de  $\text{H}_2\text{S}$ .
5. La constante de reparto de la o-nitroanilina entre el benceno y el agua es igual a 62.5. ¿Cuántos mililitros de benceno se necesitan para extraer el 99% de o-nitroanilina de 100 mL de agua en una sola operación?

- Cuántas extracciones se necesitan para extraer, con tetracloruro de carbono, un mínimo del 99.9% de cloro disuelto en agua. Se tiene un  $p(V_o/V_a) = 0$  y un  $K_D = 10$ .
- Sugiera una condición de  $p(V_o/V_a)$  más favorable para el problema anterior, considerando que se pueden realizar un máximo de 2 extracciones.
- Un compuesto de carácter orgánico presenta un valor de  $K_D=30.5$ . Para purificar una fracción de él, se agregan 50 mL de benceno a 250 mL de una solución acuosa de éste. Determine (1) el porcentaje de este compuesto que permanece en la fase acuosa después de la extracción y (2) el volumen de agua que se tendría que agregar de tal manera que la fracción en la fase orgánica sea 0.95.

### Problema complejo 1

#### Planteamiento del problema

El compuesto 2-hidroxi-5-(1-propilbutil)-5,6-dihidropiridin-4-(3H)-ona es un ácido del tipo  $HB^+/B$  que puede extraerse en cloroformo cuantitativamente si el pH es controlado. Se conocen los siguientes procesos de reacción de dicho compuesto:



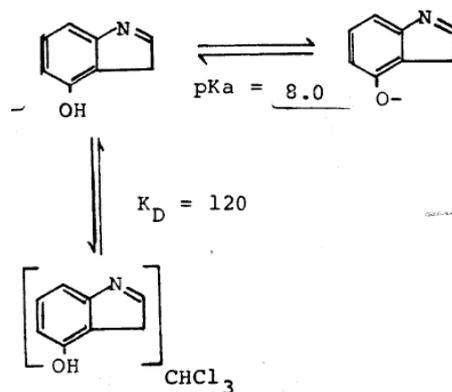
#### Preguntas

- Trace el DUPE correspondiente al sistema descrito.
- Trace la variación de  $\log(f_{1-f}) = f(\text{pH})_{(p(V_o/V_a)=0)}$ .
- Por medio del diagrama, determine qué pH habrá que imponer en la fase acuosa para extraer el 99% de fenobarbital.
- ¿Qué intervalo de pH restringe el máximo porcentaje de B que puede ser extraído en la fase orgánica?
- ¿Es posible realizar la separación utilizando etanol en lugar de cloroformo? Considere que el precio del etanol es menor que el del cloroformo. Argumente su respuesta.

### Problema complejo 2

#### Planteamiento del problema

El heterociclo 3H-indol-4-ol puede protonarse en el grupo fenólico y generar una especie cargada. La especie neutra presenta solubilidad diferencial entre el agua y el cloroformo. La información concerniente se presenta en forma general en el esquema siguiente:



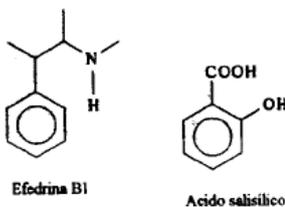
### Preguntas

- Trace el DUPE correspondiente al sistema descrito. Considerar  $V_{or} = V_{ac} = 250$  mL
- Trace la variación de  $\log (f_{1-f}) = f(\text{pH})_{(p(V_o/V_a)=0)}$ .
- Calcular el valor de pH que habría que imponer en el medio acuoso para extraer el 50 %.
- Si inicialmente se tenía al 3H-indol-4-ol a una  $C_0=0.1$  M, determine la máxima cantidad de este compuesto que puede ser distribuida a la fase orgánica en una sola operación de extracción, para ello, determine la masa molar del compuesto

### Problemas complejo 3

#### Planteamiento del problema

Se tienen 100 mL de una mezcla ácido salicílico ( $\text{HA}/\text{A}^-$ ) y efedrina ( $\text{HB}^+/\text{B}$ ) que se requiere separar por extracción con cloroformo para un proceso farmacéutico. Se conoce la siguiente información de los analitos:



$$K_D=10.0$$

$$\text{pK}_a=9.5$$

$$K_D=76.92$$

$$\text{pK}_a=3.0$$

#### Preguntas

- Trace los DUPE respectivos de cada analito y determine el valor de  $\text{pH}_{1/2}$ .
- Elaborar las gráficas sobre papel milimetrado de las funciones  $\log (f_{1-f}) = f(\text{pH})_{(p(V_o/V_a)=0)}$  para los equilibrios de extracción requeridos.
- Con base a las gráficas anteriores diseñe un esquema de separación por extracción por etapas indicando el porcentaje de cada componente en cada fase.

### Referencias

- [1]. Baeza Reyes Alejandro. **Química analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas**. S. y G. editores. México (2006). Pág. 288-310.
- [2]. Harris Daniel. **Análisis Químico Cuantitativo**. 2ª edición. España, 2001. Reverté. Anexo 1.