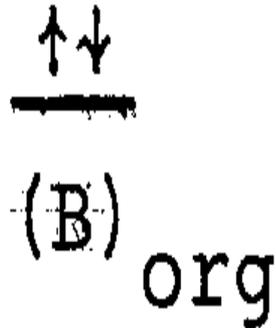


LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA III
"Valoraciones titulométricas en medio bifásico
líquido-líquido"

I/ OBJETIVOS:

- Demostrar como un equilibrio colateral de extracción modifica los valores de constante de acidez de la oxina lo cual permite mejorar la valoración de la oxina por el NaOH.
- Aplicar el principio del condicionamiento del pK_a por extracción a la cuantificación de una base del tipo HB^+/B en un medicamento.

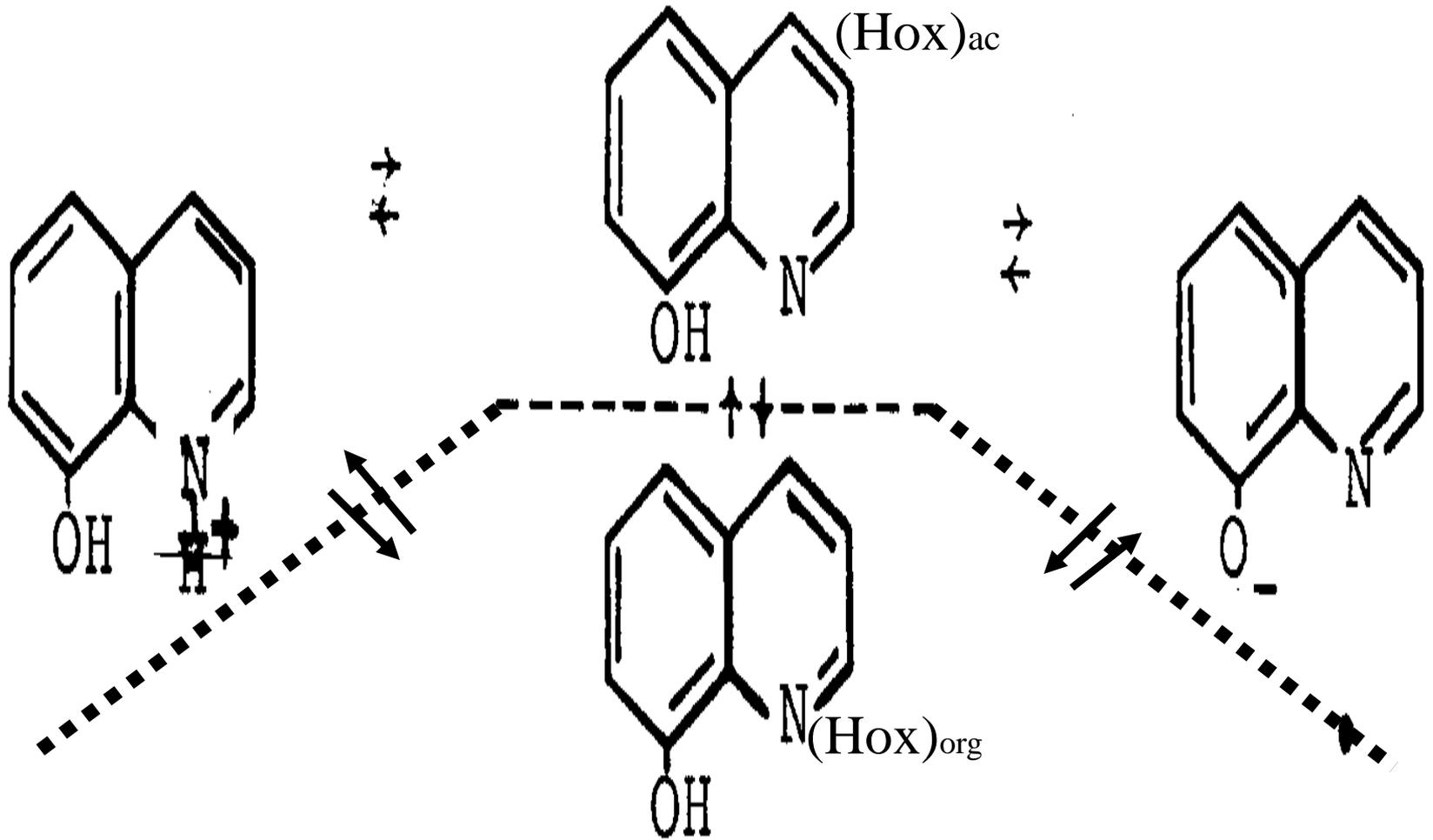
Principio de la determinación:



$$K_a = \frac{(\text{B})(\text{H}^+)}{(\text{BH}^+)}$$

$$K_D = \frac{(\text{B})_{\text{org}}}{(\text{B})_{\text{ac}}}$$

Estudio pH-extracción de la oxina: HOx



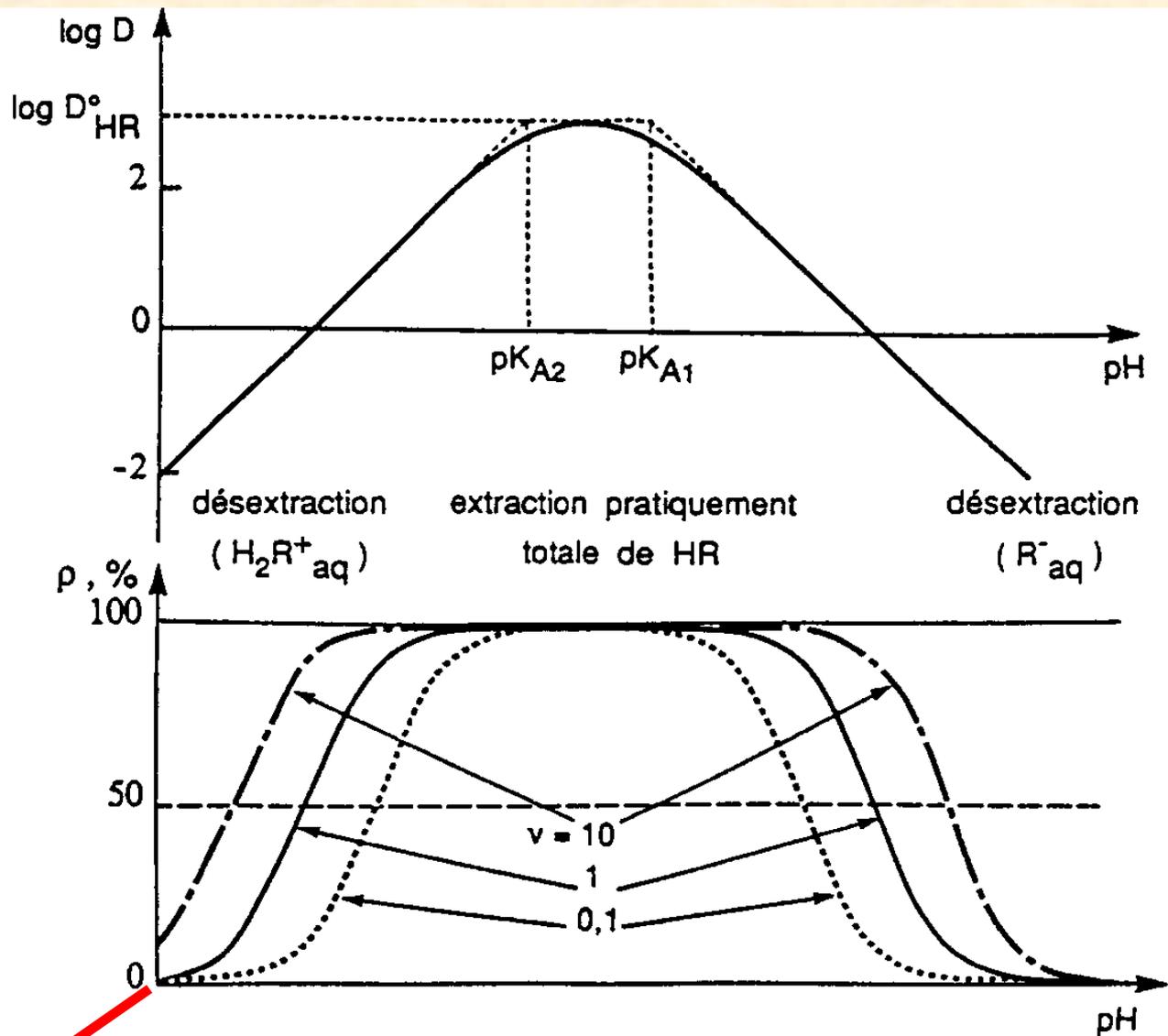


Figure V.3 - Variation théorique avec le pH de la phase aqueuse du coefficient de distribution conditionnel et du rendement d'extraction d'une substance amphotère (acide et basique).

$P(V_o/V_a)$

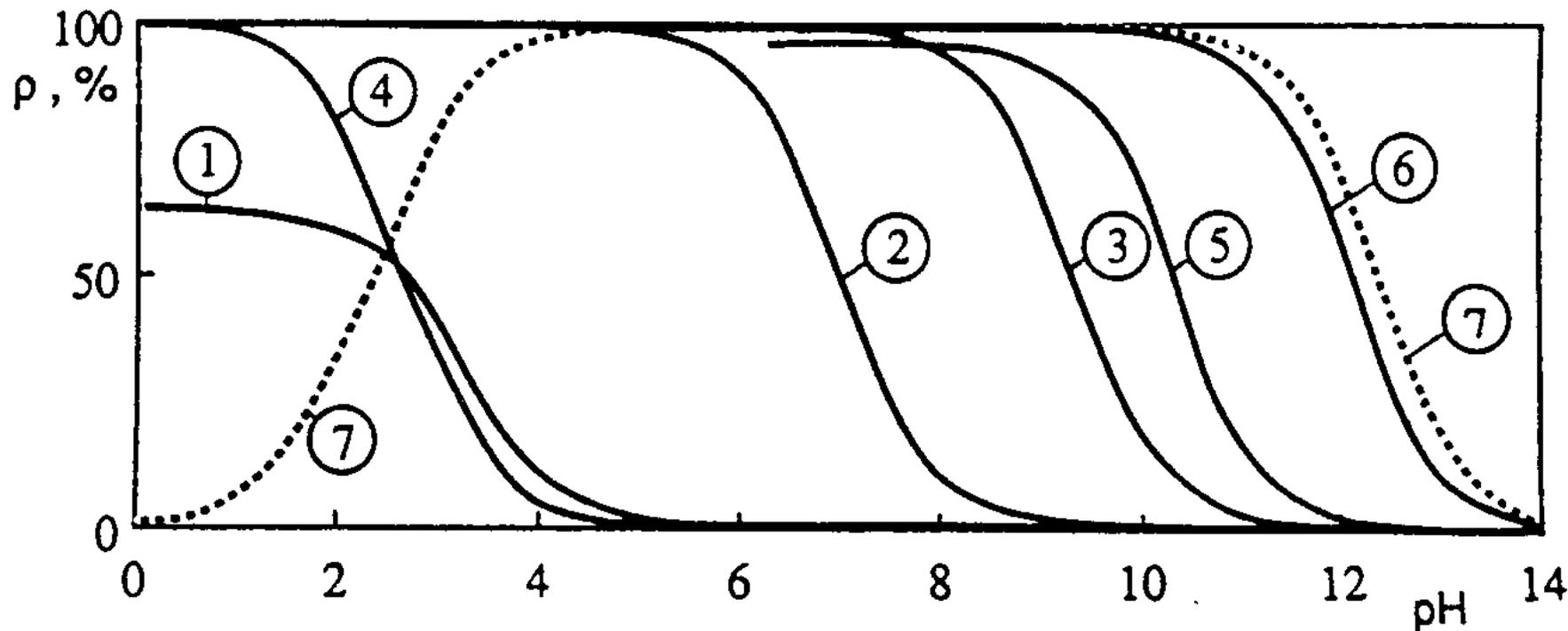
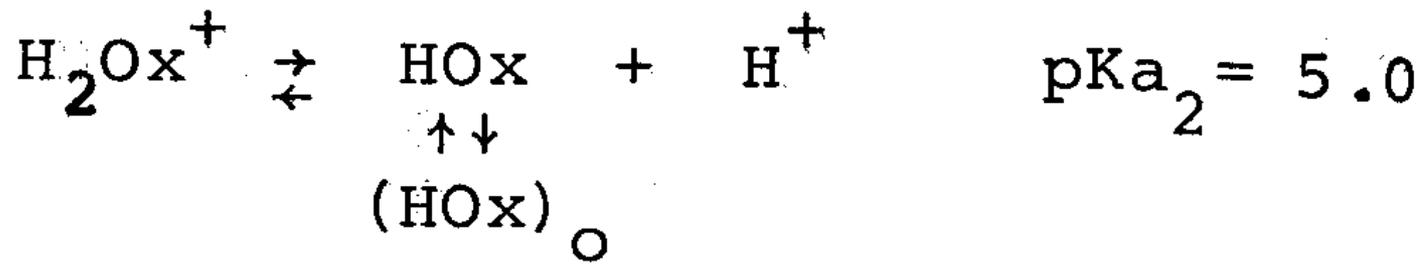


Figure V.4 - Rendements d'extraction par le chloroforme (avec $v = 1$), en fonction du pH de la phase aqueuse, pour quelques molécules organiques HR possédant des propriétés acidobasiques :

HR :	$\log D^{\circ}HR(CHCl_3/eau)$:	$pK_A(eau)$:
(1) acide salicylique	0,2	2,9
(2) acide heptanoïque	2	5,0
(3) acide décanoïque	4,3	5,0
(4) acide dibutylthiophosphorique	2,5	0,2
(5) acétylacétone	1,4	8,9
(6) benzoylacétone	3,4	8,7
(7) hydroxy-8 quinoléine (oxine)	2,7	5,0 et 9,7



$$(\text{HOx})' = (\text{HOx}) + (\text{HOx})_o \cdot \frac{V_o}{V_a}$$

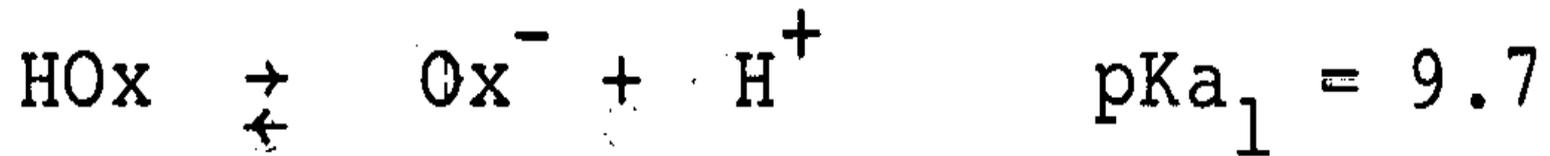
$$K_D = \frac{(\text{HOx})_o}{(\text{HOx})} = 720$$

$$(\text{HOx})' = (\text{HOx}) \{ 1 + K_D (V_o/V_a) \}$$

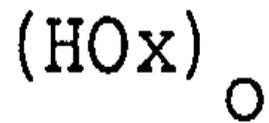
$$\frac{(\text{HOx})'}{(\text{HOx})} = \alpha_{\text{HOx}^o} = 1 + K_D (V_o/V_a)$$

$$\text{pH}' = \text{pKa}'_2 + \log \frac{(\text{HOx})'}{(\text{H}_2\text{Ox}^+)}$$

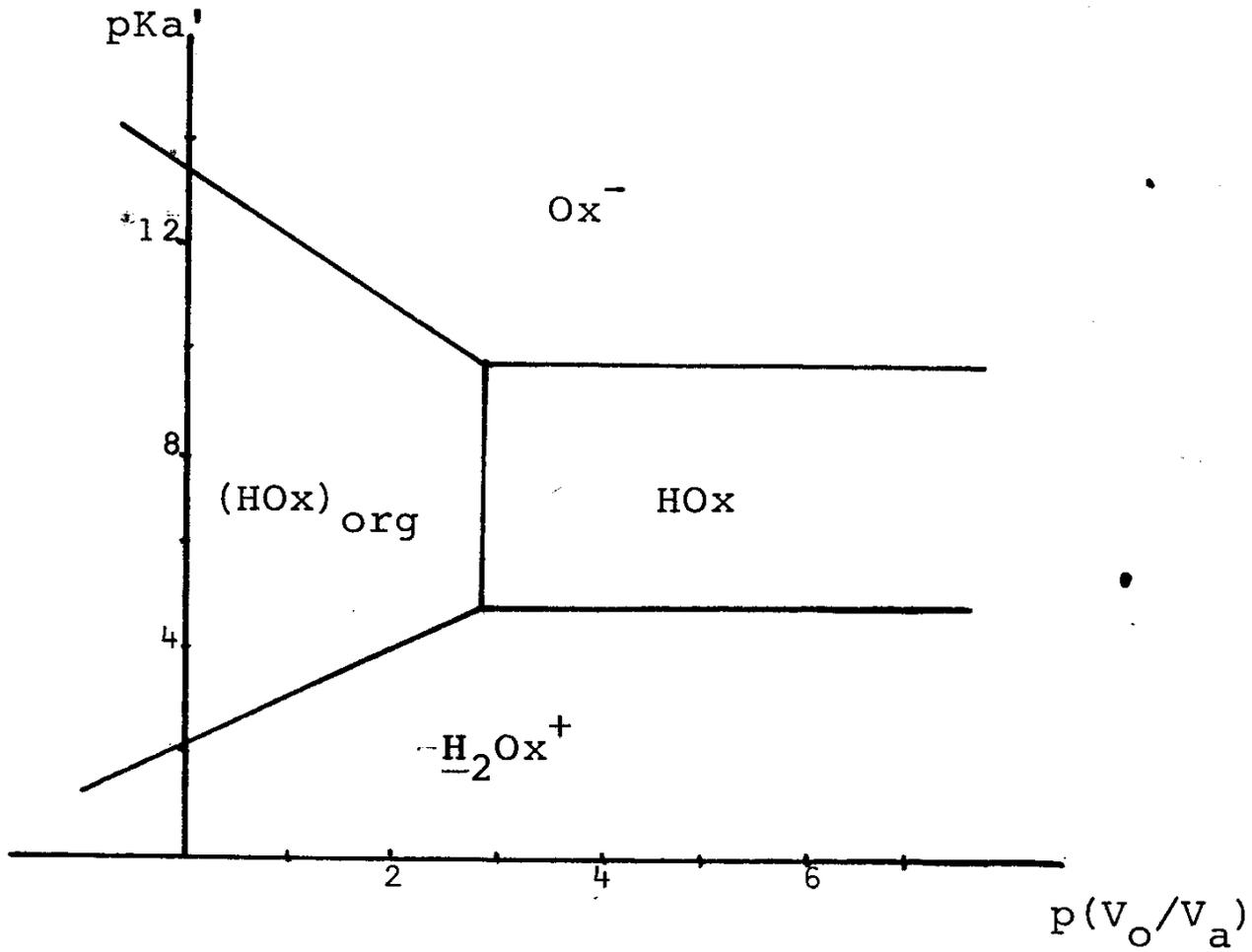
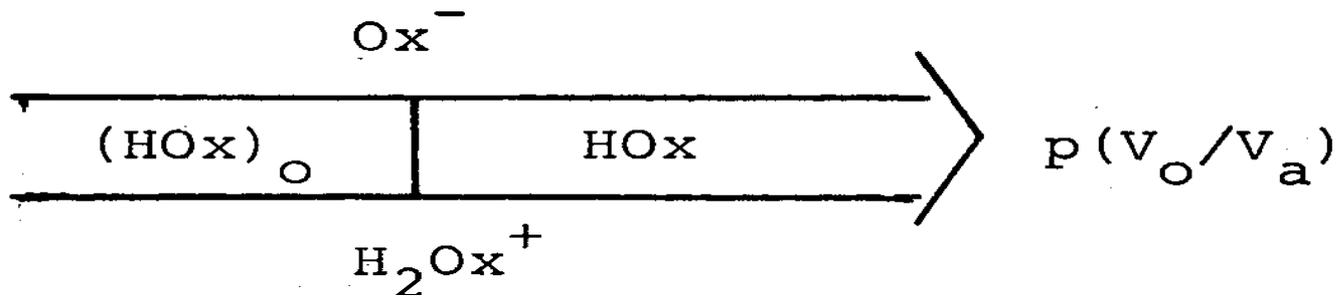
$$\text{pH}' = \text{pKa}_2 - \log \alpha_{\text{HOx}^0} + \log \frac{(\text{HOx})'}{(\text{H}_2\text{Ox}^+)}$$



↓↑

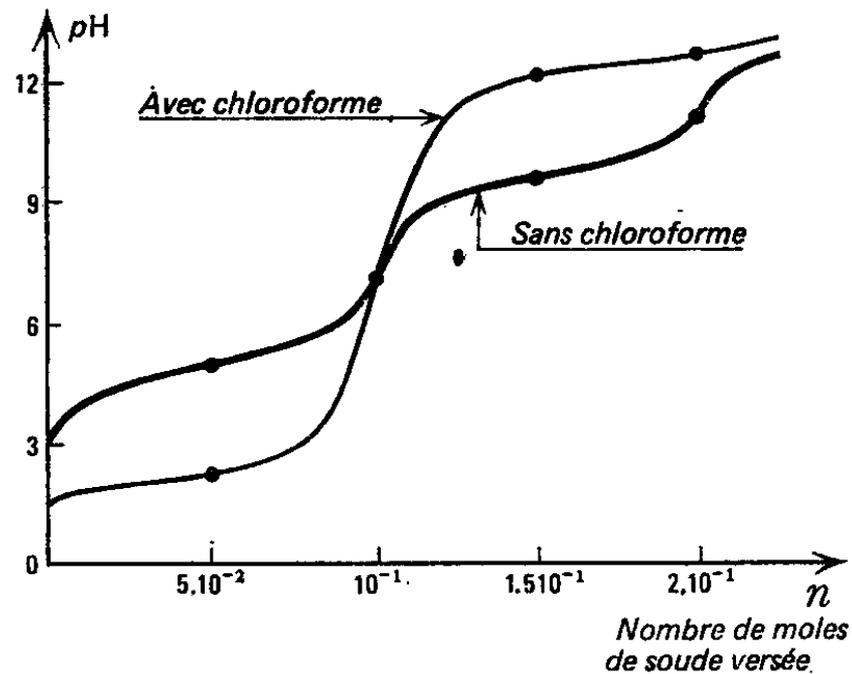


$$\text{pH}' = \text{pKa}_1 + \log \alpha_{\text{HOx}^0} + \log \frac{(\text{Ox}^-)'}{(\text{HOx})'}$$



Soude versée \blacktriangleright Solution \blacktriangledown	$n = 0$	$n = 0,05$	$n = 0,10$	$n = 0,15$	$n = 0,2$
A (sans CHCl_3)	3	5,0	7,35	9,7	11,35
B (avec CHCl_3)	1,6	2,2	7,30	12,2	12,65

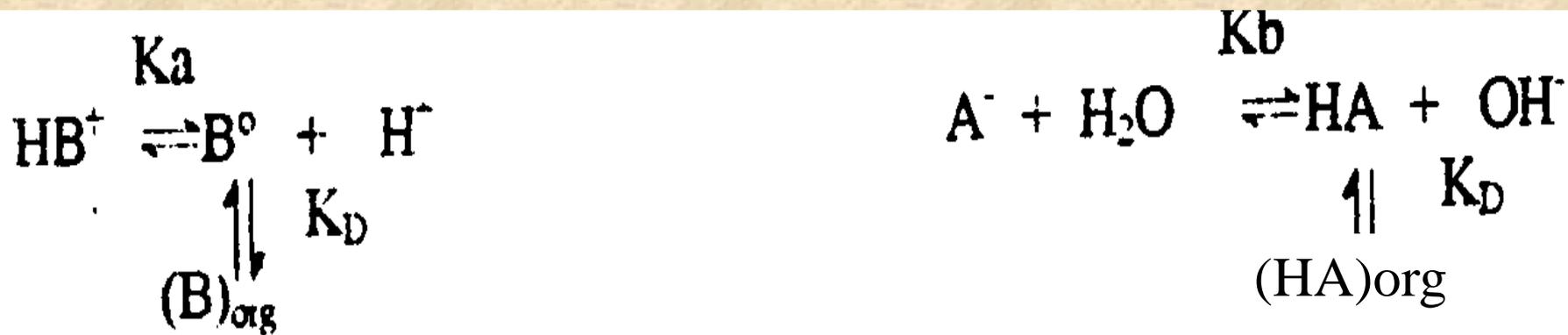
Traçons les deux courbes de dosage sur une même figure.



**VALORACIONES BIFASICAS: DETERMINACION DE PRINCIPIOS ACTIVOS EN
MEDICAMENTOS A $p(V_0/V_a)$ IMPUESTO CON MONITOREO POTENCIOMETRICO DEL
PUNTO FINAL**

Alejandro Baeza. Juan Ramírez Balderas

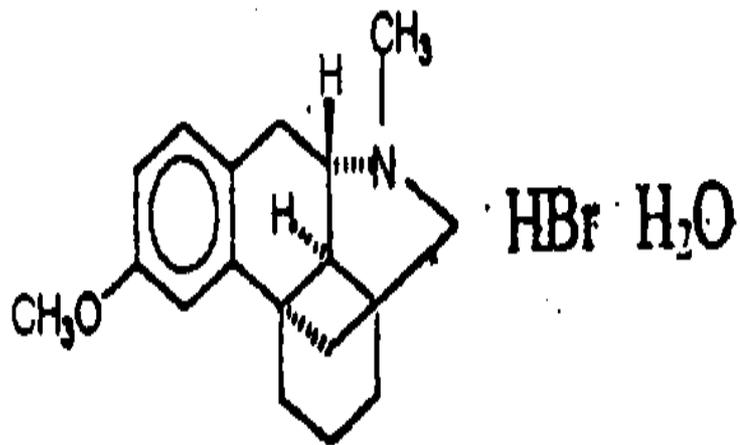
Facultad de Química Edif. A UNAM, C.U. CP 04510
México DF. FAX 6-22-37-23 baeza@servidor.unam.mx



$$pK_a' = pK_a + \log \alpha_{HA(V_o/V_a)}^0$$

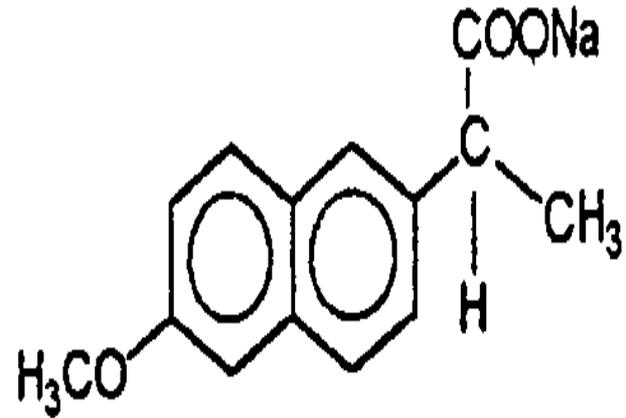
$$\alpha_{HA(V_o/V_a)}^0 = \frac{(\text{HA})'}{(\text{HA})} = 1 + K_D (V_o / V_a)$$

Las condiciones monofásicas se cumplen si: $V_{\text{org}} \ll V_{\text{ac}}$, $p(V_o/V_a) \uparrow$, $(V_o/V_a) \approx 0$, $\alpha^0 \approx 1$.



[I]

*Bromohidrato de
dextrometorfán*



[II]

Naproxinato de sodio

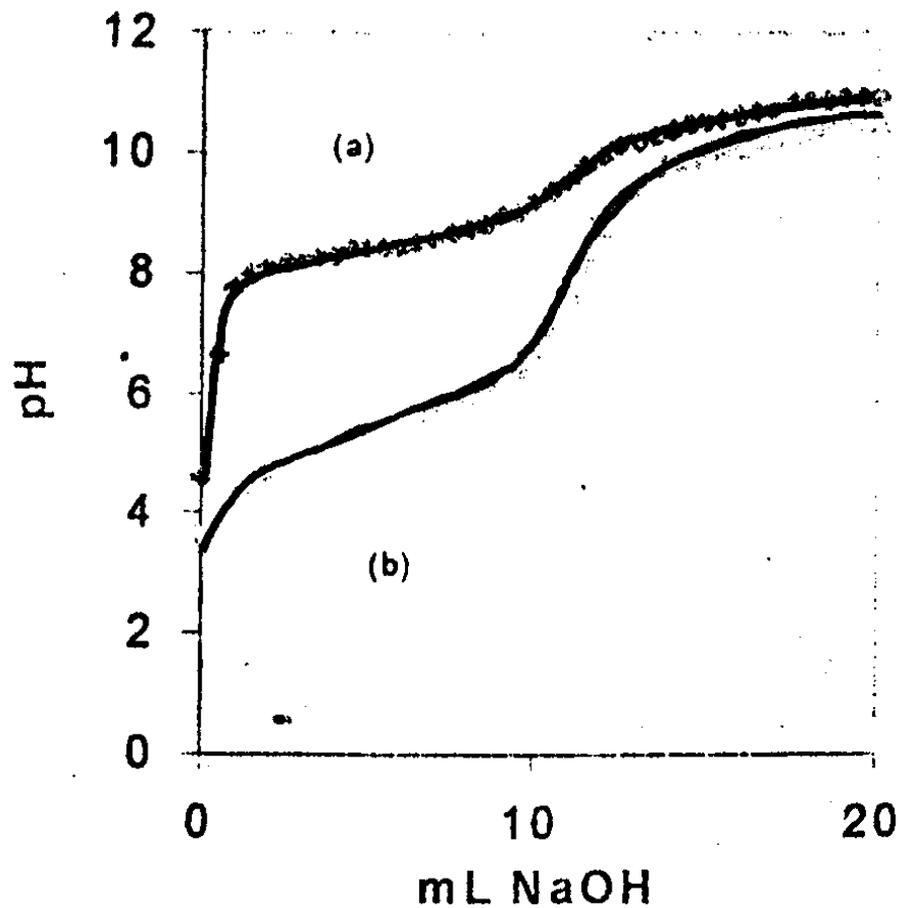
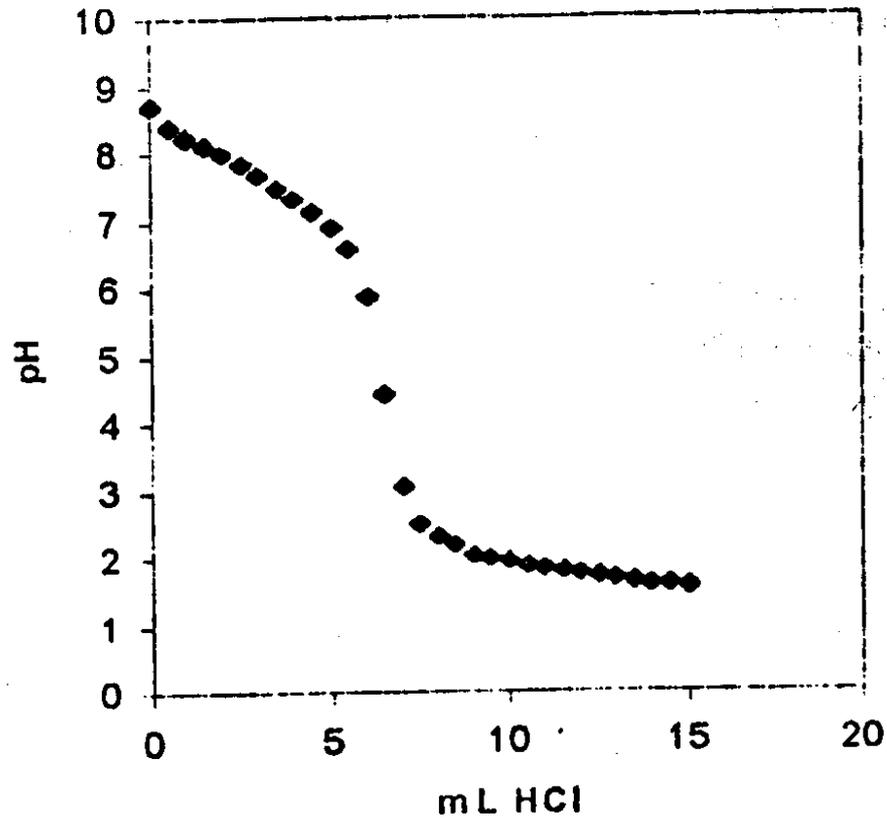


Figura 1 Curva típica de valoración de bromohidrato de dextrometofán en medio a) monofásico, y b) medio bifásico agua-MIBK, $p(V_0/V_a) = 0.$, por NaOH 0.0540M.

Figura 2 Curva típica de valoración de naproxeno sódico en medio b) medio bifásico agua-MIBK,



$p(V_0/V_a) = 0.$, por el HCl 0.0692 M.

