

QUÍMICA ANALÍTICA III

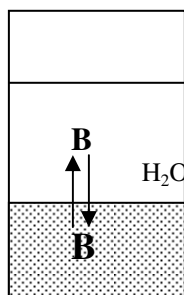
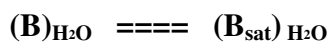
2007-II

Documento de apoyo: Química en medio no acuoso. Coeficientes de transferencia Γ_i .

Dr. Alejandro Baeza

Energía libre de solvatación:

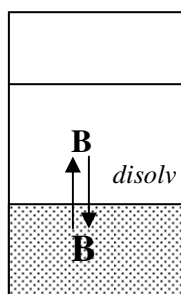
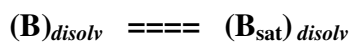
Si una i -ésima especie se disuelve en agua hasta la saturación intrínseca:



al equilibrio la actividad de B solvatado esta dada por la expresión de la energía libre molar:

$$\mu_{B(\text{H}_2\text{O})} = \mu_{B(\text{H}_2\text{O})}^0 + 2.3RT \log a_{B(\text{H}_2\text{O})}$$

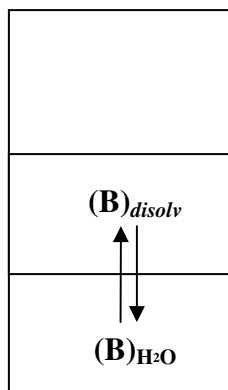
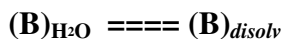
Ahora se disuelve a esta especie en las mismas condiciones pero en un disolvente diferente al agua



al equilibrio:

$$\mu_{B(\text{disolv})} = \mu_{B(\text{disolv})}^0 + 2.3RT \log a_{B(\text{disolv})}$$

Se elige un disolvente poco miscible con el agua de tal manera que cuando se ponen en contacto ambas fases líquidas saturadas existe un equilibrio entre las fases que depende de la energía de solvatación de B en cada fase, el equilibrio de distribución líquido-líquido.



El equilibrio el coeficiente entre la actividad química de B en el disolvente con respecto al agua coincide con el valor de $\log K_D$:

$$\begin{aligned} \mu_{B(H_2O)} - \mu_{B(disolv)} = 0 &= \left[\mu_{B(H_2O)}^0 + 2.3RT \log a_{B(H_2O)} \right] - \left[\mu_{B(disolv)}^0 + 2.3RT \log a_{B(disolv)} \right] \\ \left(\mu_{B(H_2O)}^0 - \mu_{B(disolv)}^0 \right) &= 2.3RT \log \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}} = \log K_D \end{aligned}$$

En condiciones *estándar* la variación de potenciales químicos entre los dos disolventes representa el cambio de energía y por tanto de reactividad por cambio de disolvente, es decir, *la energía libre molar de transferencia del agua a otro disolvente*:

$$-\Delta G_{t(B)H_2O \rightarrow disolv}^0 = \left(\mu_{B(H_2O)}^0 - \mu_{B(disolv)}^0 \right) = 2.3RT \log \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}}$$

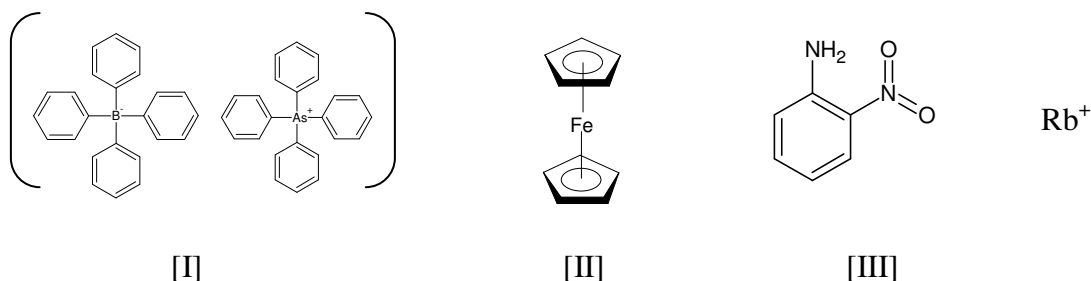
El equilibrio de reparto puede interpretarse como un equilibrio de *transferencia de B entre disolventes*: $B_{H_2O} \rightarrow B_{disolv}$. Se puede considerar al cociente entre actividades como un parámetro termodinámico del cambio de la reactividad de la especie por cambio de disolvente:

$$\begin{aligned} -\Delta G_{t(B)H_2O \rightarrow disolv}^0 &= \left(\mu_{B(H_2O)}^0 - \mu_{B(disolv)}^0 \right) = 2.3RT \log \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}} \\ \frac{-\Delta G_{t(B)H_2O \rightarrow disolv}^0}{2.3RT} &= \log \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}} = \log \Gamma_{t(B)H_2O \rightarrow disolv} \\ \Gamma_{t(B)H_2O \rightarrow disolv} &= \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}} \\ a_{B(H_2O)} &= \Gamma_{t(B)H_2O \rightarrow disolv} \left(a_{B(disolv)} \right) \end{aligned}$$

Para los compuestos iónicos del tipo AB la *energía libre molar de transferencia* queda expresada de la siguiente manera:

$$-\Delta G_{i(B) \rightarrow H_2O}^0 = \left[\log \frac{\Gamma_{-\Delta G_{i(B) \rightarrow H_2O}^0}}{\Gamma_{-\Delta G_{i(A) \rightarrow H_2O}^0}} \right]$$

La determinación de Γ_i puede efectuarse por medio de ciertos compuestos que por su gran tamaño y carga unitaria se presupone que presentan la misma energía de solvatación en todos los disolventes. Algunos ejemplos de estos compuestos son el tetrafenilborato de tetrafenil arsonio [I], el ferroceno [II], la *o*-nitroanilina [III] y el Rb^+ :



Para estos compuestos de referencia *extratermodinámica* se cumple que:

$$\Gamma_{i(B)H_2O \rightarrow disolv} = \frac{a_{B(disolv)}}{a_{B(H_2O)}} = 1$$

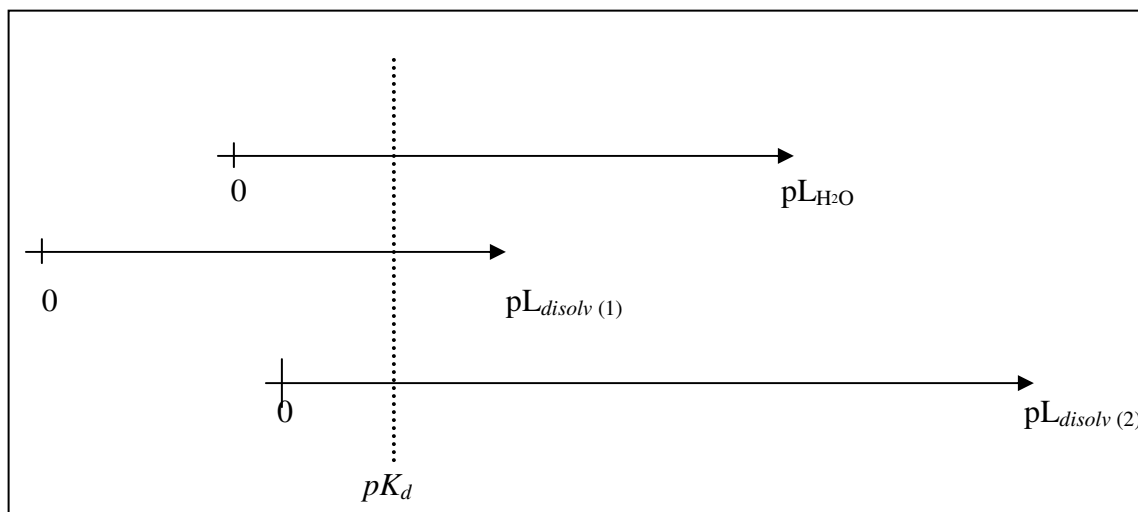
$$\Gamma_{i(A)H_2O \rightarrow disolv} = \frac{a_{A(disolv)}}{a_{A(H_2O)}} = 1$$

Teóricamente es posible evaluar los valores de Γ_i con el modelo de Born:

$$\left[-\Delta G_{i(B) \rightarrow H_2O}^0 \right]_{Born} = 2.3 \log \left[\Gamma_{i(B)H_2O \rightarrow disolv} \right]_{Born} = k \frac{z^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_{disolv}} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \right)$$

donde ϵ son los valores de constante dieléctrica de sendos medios y $k = 6.9 \times 10^{-3} \text{ Jmol}^{-1}\text{cm}$.

El conocimiento de los valores de coeficientes de transferencia con respecto a los compuestos de referencia permite correlacionar escalas de reactividad entre disolventes y sus respectivos valores de referencia $pL = 0$:



para $pL = H^+, e, X, \dots, L$

Correlación de parámetros de fuerza relativa pK entre el agua y otro disolvente.

Para un compuesto AB disuelto en agua se cumple:

$$(AB)_{H_2O} \rightleftharpoons (A)_{H_2O} + (B)_{H_2O}$$

$$(K_d)_{H_2O} = \frac{(a_A)_{H_2O} (a_B)_{H_2O}}{(AB)_{H_2O}}$$

En otro disolvente:

$$(AB)_{disolv} \rightleftharpoons (A)_{disolv} + (B)_{disolv}$$

$$(K_d)_{disolv} = \frac{(a_A)_{disolv} (a_B)_{disolv}}{(a_{AB})_{disolv}}$$

De acuerdo a la definición de coeficiente de transferencia:

$$(a_A)_{H_2O} = \Gamma_A (a_A)_{disolv}$$

$$(a_B)_{H_2O} = \Gamma_B (a_B)_{disolv}$$

$$(a_{AB})_{H_2O} = \Gamma_{AB} (a_{AB})_{disolv}$$

Si se efectúa una sustitución parecida a la propuesta por *Debye* y *Huckel* y los coeficientes de actividad iónica, $a_{i(I=0)} = Y_i a_{i(I>0)}$, para cambios en el medio salino, entonces se obtiene la relación de pK entre el agua y el otro disolvente:

$$(K_d)_{H_2O} = \frac{\Gamma_A(a_A)_{disolv} \Gamma_B(a_B)_{disolv}}{\Gamma_{AB}(a_{AB})_{disolv}}$$

$$(K_d)_{H_2O} = (K_d)_{disolv} \left[\frac{\Gamma_A \Gamma_B}{\Gamma_{AB}} \right]$$

$$(pK_d)_{disolv} = (pK_d)_{H_2O} + \log \left[\frac{\Gamma_A \Gamma_B}{\Gamma_{AB}} \right]$$

En la literatura es posible encontrar valores de $\log \left[\frac{\Gamma_A \Gamma_B}{\Gamma_{AB}} \right]$ para diversos pares del tipo HA/A⁻, HB⁺/B, H₂A/HA⁻/A²⁻ así como valores particulares de $\log \Gamma_A^{z-}$ y $\log \Gamma_B^{z-}$ entre el agua y diversos disolventes⁽²⁾.

Bibliografía

- (1) B Trémillon
“Electrochimie analytique et réactions en solution”
Tome I
Masson.
1993.
- (2) Gastón Charlot
“Chimie Analytique. Quantitative. Méthodes chimiques et physico-chimiques”
Deuxième titrage.
Masson.
1994.