

QUÍMICA ANALÍTICA III
Disolventes no acuosos
Reacciones ácido – base
Semestre 2009-I

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

Química en disolución no acuosa.

En Química Analítica los métodos químicos de análisis se fundamentan en las reacciones químicas como el elemento fundamental de medición, caracterización y monitoreo. Las reacciones químicas realizadas con fines analíticos pueden llevarse a cabo en medio gaseoso, en medio líquido y en medio sólido; sin embargo, la precisión se ve maximizada cuando el analito se deposita en una matriz líquida. Lo anterior se denomina como la disolución del analito si éste simplemente se mezcla con un disolvente líquido; o bien, como su solubilización si éste sufre transformaciones químicas o físicas para aumentar o disminuir la cantidad disuelta en el disolvente.

El agua ha sido empleada durante décadas como el disolvente por excelencia atendiendo a sus propiedades físicas y químicas, su facilidad de manipulación y la amplia y variada difusión científica de la que se dispone actualmente.

El estudio de las reacciones químicas en disolución acuosa se ha consolidado desde finales del siglo XIX y conforma junto con la Teoría de la Estructura Atómica una de las teorías más sólidas en Química: La Teoría de la Química en Disolución. Dentro de dicha teoría se han propuesto muchos modelos que permiten generalizar, predecir y controlar la reactividad química en disolución.

Sin embargo, el uso de disolventes distintos ofrece numerosas posibilidades, ya que las propiedades químicas pueden verse modificadas debido a la presencia de equilibrios innatos que no se presentan en el agua. Esto produce cambios en los valores de las constantes ácido – base, de oxidorreducción, de formación de compuestos de coordinación, de solubilidad y de intercambio iónico (por mencionar algunos ejemplos), además pueden dejar de existir las especies que en el agua existían para aparecer otras, ya sean nuevos ácidos o bases, nuevos estados de oxidación o compuestos de coordinación distintos. En conjunto, el cambio de disolvente trae consigo cambios en la reactividad, en la solubilización, en la especiación y en la operatividad.

Estos medios son denominados como disolventes no acuosos y se emplean de manera amplia y, a menudo, ventajosamente sobre el agua. Estos disolventes pueden ser de diversa naturaleza. Entre las sustancias de naturaleza orgánica destacan los hidrocarburos, alcoholes y éteres, pero también existen muchos disolventes inorgánicos no acuosos, como los denominados “líquidos moleculares”, que son líquidos a la temperatura ambiente o cerca de ella, las sales fundidas y también los metales de bajo punto de fusión, como el mercurio o el sodio.

Propiedades y clasificación de los disolventes

Una importante propiedad de un disolvente es su constante dieléctrica, que puede considerarse como una medida de la neutralización que ejerce en las interacciones entre partículas del soluto, entre iones opuestos en el caso de sustancias iónicas.

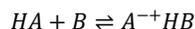
Cuanto más pequeña es la constante dieléctrica, mayores son las fuerzas atractivas entre iones opuestos del soluto; consecuentemente, en disolventes con constante dieléctrica baja (inferiores a 15) las interacciones entre iones tienen mayor alcance y éstos quedan asociados en su mayor parte. La concentración de los iones en solución resulta despreciable con respecto a la de las moléculas. En los disolventes de elevada constante dieléctrica, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos están totalmente disociados. Esto sucede con el agua y, de una forma general, en los disolventes con $\epsilon \geq 40$.

Este argumento permite clasificar los disolventes en función de su carácter disociante en dos categorías:

- 1) Disolventes moleculares, que resultan poco disociantes si el valor de su constante dieléctrica es menor a 20; en caso de que esta constante sea superior a 20 pueden disociar los pares iónicos.

Los disolventes moleculares disociantes están constituidos por moléculas polares capaces de solvatar partículas. Por esta razón son ionizantes, además, si su constante dieléctrica es elevada los enlaces iónicos se rompen prácticamente de forma total y entonces el disolvente es disociante completamente.

Los disolventes moleculares poco disociantes en general son aquellos cuyo valor de constante dieléctrica es inferior a 20. La concentración de los iones en disolución es despreciable respecto a la de las sustancias reaccionantes que se encuentran principalmente en el estado de moléculas. En estos disolventes los equilibrios de transferencia de protón se reducen a la formación de pares iónicos:



Aún en estos disolventes es posible realizar curvas de valoración con las mismas características cuantitativas que las escalas de pH

- 2) Disolventes de estructura iónica o ionizados, que resultan totalmente disociantes independientemente del valor de su constante dieléctrica.

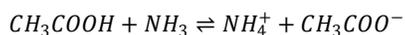
En estos disolventes el producto iónico del disolvente es muy grande. Estos disolventes también ser las soluciones concentradas de sales constituidas por pares iónicos. Es preciso hacer notar que en las sales fundidas (NaF, o algunos metales) a temperatura elevada dejan de existir los ácidos por pérdida de agua o descomposición química.

También es posible analizar el papel de los disolventes por medio de sus propiedades químicas, es decir, si éstos son polares y, según su estructura, sí actúan como aceptores o donadores de electrones. Estas características permiten distinguir el grado de los enlaces entre los átomos de los analitos disueltos, de covalentes en iónicos. Este fenómeno se conoce como solvólisis (la ionización del compuesto por acción del disolvente).

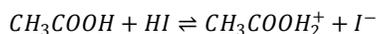
De esta manera, un disolvente frente a un ácido HA será más o menos básico, es decir, tendrá más o menos tendencia a solvatar el protón, y por tanto a ionizar en mayor o menor grado el enlace entre H y A. La afinidad de un disolvente para solvatar un protón del medio se denomina protofilia.

En función de su carácter protofílico existen cuatro tipos generales de disolventes:

- 1) Disolventes protogénicos o ácidos (HF, H₂SO₄, HCOOH, CH₃COOH, etc.), con fuerte tendencia a ceder protones, prevalecientemente, aunque las moléculas de disolventes protogénicos aceptan los protones de las moléculas de ácidos fuertes. Por ejemplo, el CH₃COOH cede protones a las bases débiles y fuertes (amoniaco, piridina hidróxido de tetraetilamonio, etc.) y acepta protones de los ácidos (HCl, HI, H₂SO₄):



El disolvente manifiesta propiedades ácidas y se comporta como donador de protón, se forma el ionato correspondiente.



El disolvente manifiesta propiedades básicas, actuando en calidad de aceptor de protón. Se forma el ionio correspondiente.

Cuanto más fuertes son las propiedades protogénicas (ácidas) del disolvente, tanto mayor es su influencia sobre las bases débiles. Por ejemplo, la anilina, que en agua es una base débil, en ácido acético anhidro manifiesta propiedades básicas fuertes; incluso el fenol (ácido carbólico) en el flururo de hidrógeno líquido resulta ser una base claramente expresada. Estos disolventes resultan niveladores de bases.

- 2) Disolventes protofílicos o básicos (NH₃, N₂H₄, H₂NCH₂CH₂NH₂, etc.), con una gran afinidad pronunciada por los protones. Sólo las moléculas de bases muy fuertes pueden arrancar los protones de las moléculas de este tipo de disolventes.

Cuanto más fuertes son las propiedades protofílicas (básicas) del disolvente, tanto mayor es la influencia sobre los ácidos débiles. Por ejemplo, en el amoniaco líquido el ácido cianhídrico, que es un ácido muy débil en agua, se vuelve igualmente fuerte como el ácido nítrico lo es en disolución acuosa. Estos disolventes actúan como niveladores de ácidos.

- 3) Disolventes anfipróticos o anfóteros (H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , etc.), que pueden actuar ya sea como ácido frente a las bases o como base frente a los ácidos. El papel que desempeña es una función directa de la fuerza relativa de los pares conjugados ácido base en cuestión.
- 4) Disolventes apróticos, aprotónicos o indiferentes (C_6H_6 , C_6H_{12} , CCl_4 , SO_2 , etc.) que son inertes frente a la transferencia de protones pues las moléculas que constituyen al disolvente no son capaces de ganar ni ceder protones.

Existe un tipo de disolventes apróticos con un marcado momento dipolar llamados *disolventes dipolares apróticos*, como la dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida, trimetilpirrolidona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, propenilcarbonato, y algunos otros. En estos disolventes es posible fijar protones y por tanto, es posible establecer una escala de pH.

Es importante recalcar que el papel de disolvente protogénico o protofilico debe considerarse como relativo. Por ejemplo, el ácido acético es un donador de protón en agua, mientras que en fluoruro de hidrógeno es un aceptor.

El comportamiento de una sustancia dada en una disolución se determina por la afinidad a solvatar el protón. En este sistema de sustancias de intercambio de partícula (protón), aquella de estas sustancias que fija el protón con menor fuerza es un ácido; mientras que, aquella que lo fija con mayor fuerza es una base. Esta descripción puede considerarse como una extensión a la Teoría ácido base de Arrhenius.

Como en agua, es posible el uso de amortiguadores ácido base para controlar los niveles de acidez en los disolventes no acuosos.

Acción de los disolventes sobre los equilibrios ácido –base.

La definición de *ácidos y bases* no resulta absoluta para todos los disolventes. De esta manera, el NaOH, que se describe como una base en agua, en amoníaco no se refiere como tal. En base a los siguientes equilibrios se puede deducir que la definición de *sal* tampoco es absoluta.

En agua ocurre: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

En amoníaco líquido ocurre: $NH_4Cl + KNH_2 \rightarrow KCl + 2NH_3$

En ácido acético anhidro ocurre: $HClO_4 + CH_3COOK \rightarrow KClO_4 + CH_3COOH$

En dióxido de azufre líquido ocurre: $SOCl_2 + K_2SO_3 \rightarrow 2KCl + 2SO_2$

En los cuatro equilibrios planteados aparece como primer término un ácido respectivo al disolvente empleado; en segundo término, una base; en tercero, una sal y en cuarto el disolvente. Los cuatro ejemplos describen reacciones de neutralización de especies niveladas. Muchas reacciones de neutralización de los ácidos y las bases en diferentes disolventes se acompañan de la formación de las moléculas del disolvente dado. Se deduce entonces que el KNH_2 en el amoníaco, el CH_3COOK en el ácido acético anhidro y el K_2SO_3 en el dióxido de azufre no son sales como analogía a que el KOH tampoco es una sal en agua, sino una base.

Como conclusión, las sales pueden considerarse como electrolitos que no forman iones comunes a los iones lionio y lionato del disolvente. De esta manera los ácidos o bases son compuestos químicos que forman los iones lionio y lionato del disolvente, ya sea por interacción directa (solvoácidos, solvobases) o por interacción indirecta (no-solvoácidos o no-solvobases).

Es posible definir un pH en aquellos disolventes capaces de ionizar y de disociar los pares iónicos. En todos estos disolventes el protón sólo existe solvatado sobre la partícula ácida del disolvente (lionio), por lo que la escala de pH queda definida como:

$$pH = -\log |H_{solvatado}^+|$$

El tamaño de la escala de pH está condicionada por el índice de la constante de autoprotólisis (pK_s), que refleja una medida del disolvente para generar *in-situ* la partícula ácida (lionio) y la partícula básica (lionato) de los equilibrios ácido base concernientes.

Tabla 1 Generación de partículas ácidas y básicas en algunos disolventes.

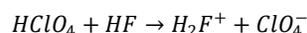
Disolventes	Lionio (partícula ácida)	Lionato (partícula básica)	pK _s
H ₂ O	(hidrónio) H ₃ O ⁺	(hidroxilo) OH ⁻	14
NH ₃	(amonio) NH ₄ ⁺	(amida) NH ₂ ⁻	27.7
CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	16.7
CH ₃ COOH	(acilinio) CH ₃ COOH ₂ ⁺	(acetato) CH ₃ COO ⁻	10

La acidez y la alcalinidad de las disoluciones de estos disolventes están condicionadas a la presencia de los iones respectivos a la partícula ácida y básica estableciendo un equilibrio dinámico como el que ocurre en agua entre los iones hidronio e hidroxilo.

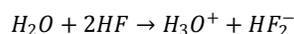
Por consiguiente, con respecto a las disoluciones no acuosas, la definición de los ácidos y bases como electrolitos que se disocian con la formación de iones hidronio y iones hidroxilo, resulta insuficiente (Teoría ácido base original de Arrhenius).

Disolventes característicos

El fluoruro de hidrógeno anhidro es un disolvente no acuoso, que posee tres propiedades fundamentales determinantes de su importancia como tal: elevada acidez, alta constante dieléctrica y alto potencial de oxidación. En su seno pueden producirse los diferentes tipos de reacción química considerados en medio acuoso. Sin embargo, dada su elevada acidez, son pocas las sustancias que actúan como ácidos; por ejemplo, el ácido perclórico, que se ioniza según:

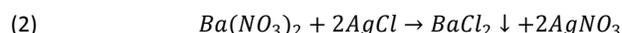
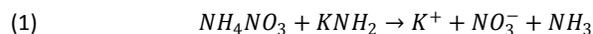


Sin embargo, muchas sustancias ácidas en medio acuoso se comportan como bases; por ejemplo los ácidos sulfúrico y nítrico y los demás haluros de hidrógeno. Evidentemente, en este disolvente son bases las sustancias que lo son en medio acuoso y la propia agua, que se protona dada la alta capacidad protonante del disolvente según:

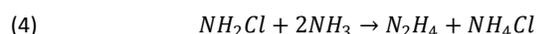
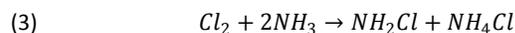


Por su gran acidez, el fluoruro de hidrógeno es un disolvente nivelador de las bases. Pero las reacciones más importantes en fluoruro de hidrógeno anhidro son las electrolíticas, puesto que por su alto potencial de oxidación, el más alto conocido, en su seno podrán producirse oxidaciones electrolíticas sin que el disolvente se descomponga. Las electrólisis en fluoruro de hidrógeno anhidro producen la fluoración del compuesto, pero el método es ventajoso debido a la suavidad con que ocurre y a que el proceso es fácilmente controlable; por ello es de gran importancia en la obtención de productos intermedios.

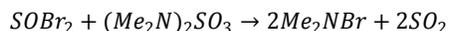
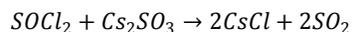
El amoniaco es el disolvente no acuoso básico más importante; se caracteriza por su gran capacidad donadora. Debido a sus propiedades básicas, es un disolvente nivelador para los ácidos, que se comportan con igual fuerza en su seno, aun cuando en otro disolvente sean marcadamente diferentes, como el clorhídrico (fuerte, en medio acuoso) y el acético (débil, en medio acuoso), que en amoniaco se comportan ambos como ácidos fuertes (fuertemente disociados). En amoniaco líquido ocurren reacciones ácido-base, como la neutralización (1) o de precipitación o metátesis (2), que en medio acuoso transcurre en el sentido opuesto con precipitación de AgCl; y de oxidación-reducción, aunque de este tipo de reacciones son más importantes las que producen las disoluciones de metales electropositivos en amoniaco líquido, que contienen electrones solvatados y presentan excelentes propiedades reductoras:



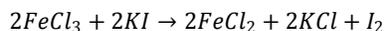
En amoniaco líquido son abundantes los ejemplos de reacciones amonolíticas, como la del cloro (3) que puede proseguir hasta la formación de hidracina (4):



Un disolvente aprótico es el dióxido de azufre, SO_2 , cuya constante dieléctrica es baja, y por ello es un mejor disolvente para las sustancias covalentes que para las iónicas, pero tiene importantes propiedades aceptoras, formando solvatos estables con muchos compuestos iónicos. Por la poca solubilidad de las sustancias iónicas en SO_2 líquido, las reacciones ácido-base son más convenientemente descritas como reacciones de metátesis:



En reacciones de oxidación-reducción, el dióxido de azufre actúa como un simple portador inerte sin sufrir reacción; por ejemplo:



Valoraciones en disolventes no acuosos

Gracias a la acción diferenciadora se manifiesta la ventaja principal del uso de los disolventes no acuosos, que consiste en que en ellos es posible valorar de modo diferencial las mezclas multicomponentes de sustancias, que no pueden ser valoradas en disolución acuosa.

Se ha reportado en la literatura infinidad de reacciones ácido base, oxidorreducción y complejométricas realizadas en disolventes no acuosos. Algunas reacciones son tan importantes como la reacción de valoración en medio no acuosa para determinar la cantidad total de agua en muestras (Valoración de Karl Fisher).

En medio no acuosos es posible la valoración de mezclas de ácidos con valores de pKa bastante cercanos como el ácido oxálico (pKa2=1.23, pKa1=4.19), el succínico (pKa2=4.19, pKa1=5.52) y el málico (pKa2=3.42, pKa1=5.1). En agua estas valoraciones simplemente no resuelven con técnicas simples de análisis.

Además, los diversos disolventes presentan ventajas de solubilidad que el agua no, por ejemplo, la valoración de sustratos orgánicos de alto peso molecular. Esto permite maximizar el número de disoluciones patrón preparadas a partir de patrones primarios, demostrando un auge importante en el análisis industrial.

En estos medios también es posible el monitoreo con métodos tradicionales, como el empleo de indicadores del volumen del punto final de valoración, el monitoreo potenciométrico, conductimétrico, amperométrico entre otros.

Referencias:

- [1]. A. Kreshkov, A. Yaroslávstev. **Curso de Química Analítica. Análisis Cuantitativo**. MIR. Moscú (1985). Pág. 303-318.
- [2]. Gaston Charlot. **Soluciones acuosas y no acuosas - Tomo 1**. 2ª edición. Barcelona (1975). Pág. 225-255.
- [3]. Ander, A. J. Sonnessa. **Principles of Chemistry**. New York (1968).
- [4]. T. C. Waddington. **Non-aqueous Solvents**. Londres (1969).