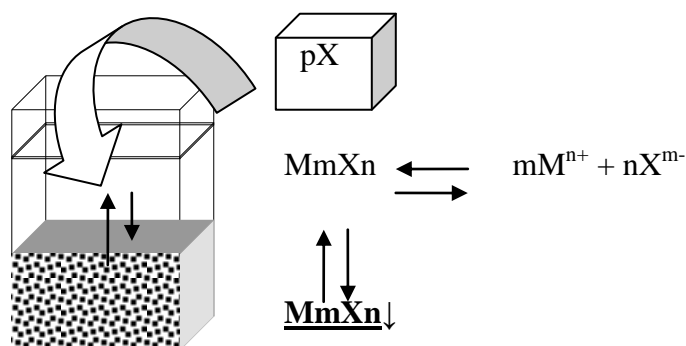


QUÍMICA ANALÍTICA I

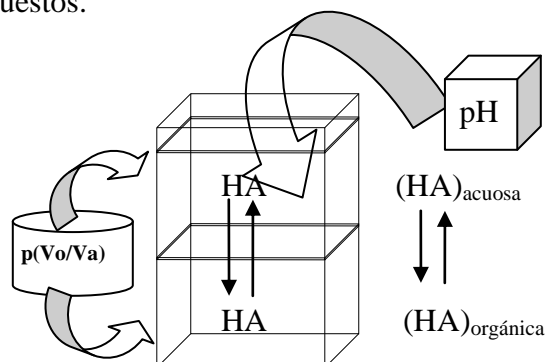
Documento de Apoyo. Reactividad Química (9): Equilibrios químicos en las interfases Dr. Alejandro Baeza. 2010-II.

Los equilibrios químicos que se establecen en las interfases pueden estudiarse de manera análoga a los equilibrios químicos en medio homogéneo por medio de la representación gráfica del logaritmo de la concentración molar efectiva de las especies químicas que se distribuyen entre las fases. En este capítulo se estudia la variación logarítmica de las especies químicas en los siguientes casos:

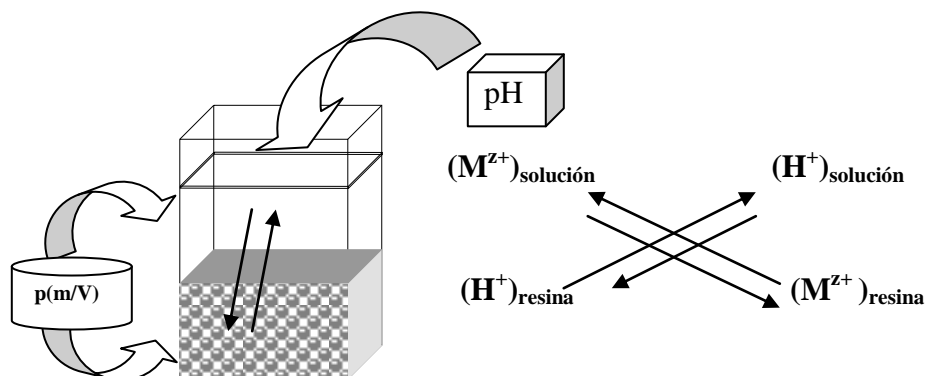
- a) Equilibrios químicos entre fase condensada-solución. Reacciones de precipitación y solubilidad por imposición de ión común:



- b) Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles entre sí a pH y $p(V_o/V_a)$ impuestos.

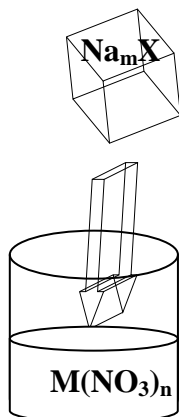


- c) Equilibrios de intercambio iónico con ión común y $p(m/V)$ impuestos.



A/ Equilibrios químicos entre fase condensada y solución.

Se opera adicionando un reactivo precipitante de acuerdo a la figura siguiente:



Al mezclar el reactivo *precipitante* se forma una cantidad soluble de MmXn que puede disociarse iónicamente una vez formado. Si se adiciona más precipitante y se alcanza la concentración de saturación de MmXn , aparecerá la fase condensada insoluble. Una vez alcanzado este último estado de equilibrio se definen dos procesos bien diferenciados: el equilibrio de *solubilidad molecular o intrínseca* y el *equilibrio de solubilidad iónica*:

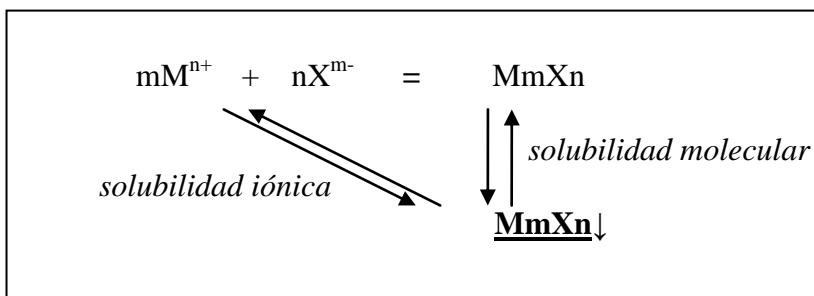


Diagrama logarítmico de solubilidad.

1) Solución subsaturada.

Antes de que se adicione suficiente cantidad de precipitante, X^{m-} , para saturar la disolución, $pX > pX_1$, la cantidad de M^{n+} corresponde a su concentración inicial total, su expresión logarítmica es inmediata:

$$\begin{aligned} [\text{M}^{n+}] &= C_0 \\ \log [\text{M}^{n+}] &= \log C_0 \end{aligned}$$

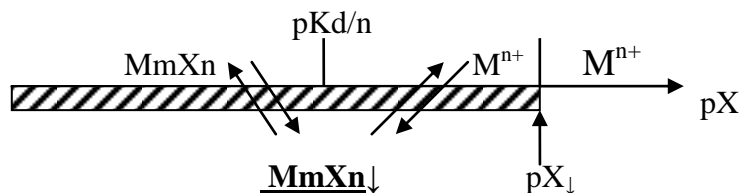
que corresponde a una línea recta de pendiente cero y ordenada al origen $\log C_0$.

2) Solución sobresaturada:

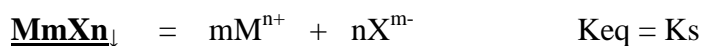
Una vez alcanzada la saturación, $pX < pX_{\downarrow}$, la cantidad disuelta de M^{n+} , esta dada tanto por el equilibrio de solubilidad iónica como por el equilibrio de solubilidad molecular:

$$S = [M^{n+}] + m[MmXn]$$

El equilibrio entre la fase condensada y la solución puede representarse con el siguiente *Diagrama Unidimensional de Predominio de Estado, DUPE*:



Para valores $pKd/n < pX \leq pX_{\downarrow}$, se acumula fase condensada. Predomina el equilibrio de solubilidad iónica:



La cantidad disuelta de M^{n+} dependerá del pX impuesto en la fase líquida:

$$Ks = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = S^m [X^{m-}]^n$$

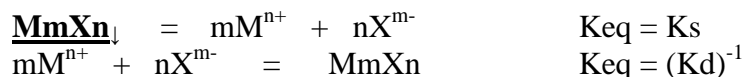
$$S^m = \frac{Ks}{[X^{m-}]^n}$$

$$m \log S = \log Ks - n \log [X^{m-}]$$

$$\log S = -\frac{1}{m} pKs + \frac{n}{m} pX$$

La variación logarítmica de la solubilidad esta representada por una línea recta de ordenada al origen $-(1/m)pKs$ y de pendiente (n/m) .

Para valores de pX muy bajos gran cantidad de M^{n+} inicial ha precipitado, se ve favorecida la formación de fase condensada, $\underline{MmXn}_{\downarrow}$, así como la formación de la especie neutra soluble $MmXn$. El logaritmo de la solubilidad esta dado por el equilibrio solubilidad molecular:



Este equilibrio de solubilidad molecular o intrínseca nos indica que la cantidad de especie disuelta en forma molecular es *constante*:

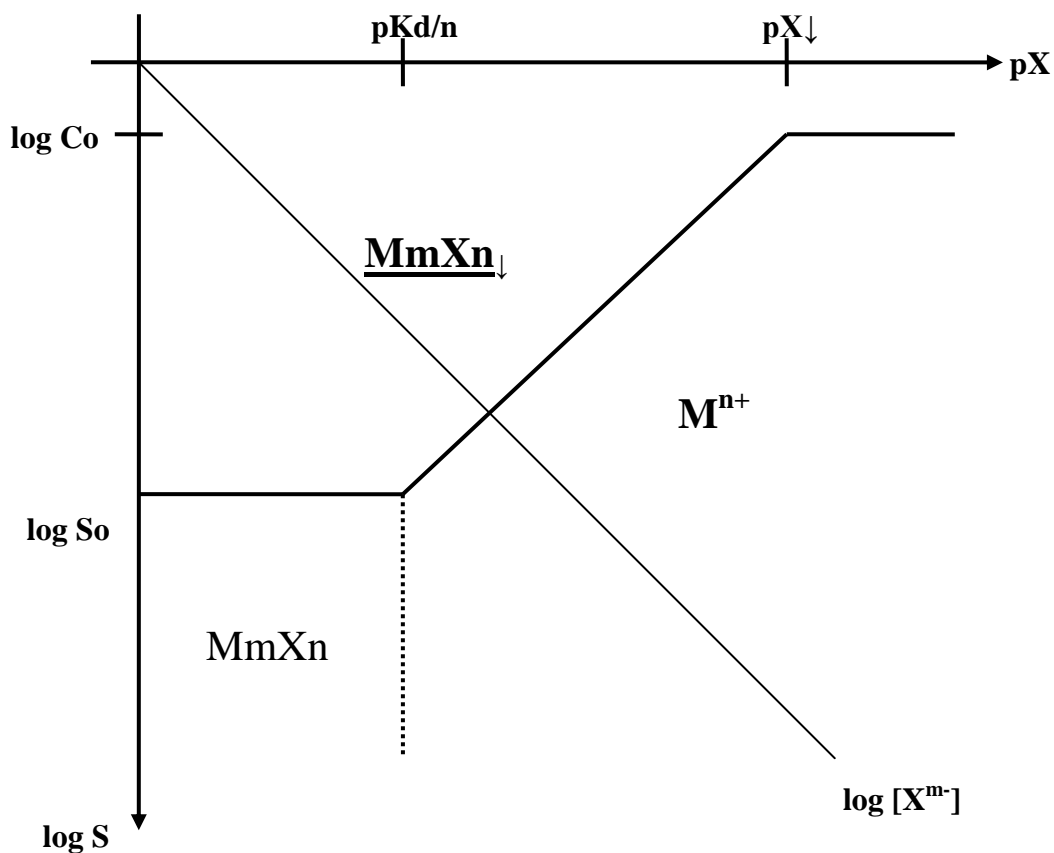
$$\left(\frac{K_s}{K_d}\right) \frac{[MmXn]}{1} = [MmXn] = S_0$$

$$\log [MmXn] = \log S_0$$

es decir una línea recta de pendiente cero y de ordenada al origen $\log S_0$.

La concentración molar efectiva de X^{m-} varía de acuerdo a $\log [X^{m-}] = -pX$, es decir una línea recta de ordenada al origen igual a cero y de pendiente (-1).

El diagrama logarítmico de solubilidad para este caso general queda de la siguiente manera:



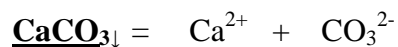
Se cumplen las condiciones límite siguientes:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} S = S_0$$

$$\lim_{pX \rightarrow \infty} S = Co$$

Ejemplo 1: Adición de carbonato de sodio a nitrato de calcio 0.01 mol/L.

El carbonato de calcio es un precipitado muy poco soluble en agua y no se reportan complejos solubles moleculares o iónicos. El equilibrio de solubilidad es el siguiente:



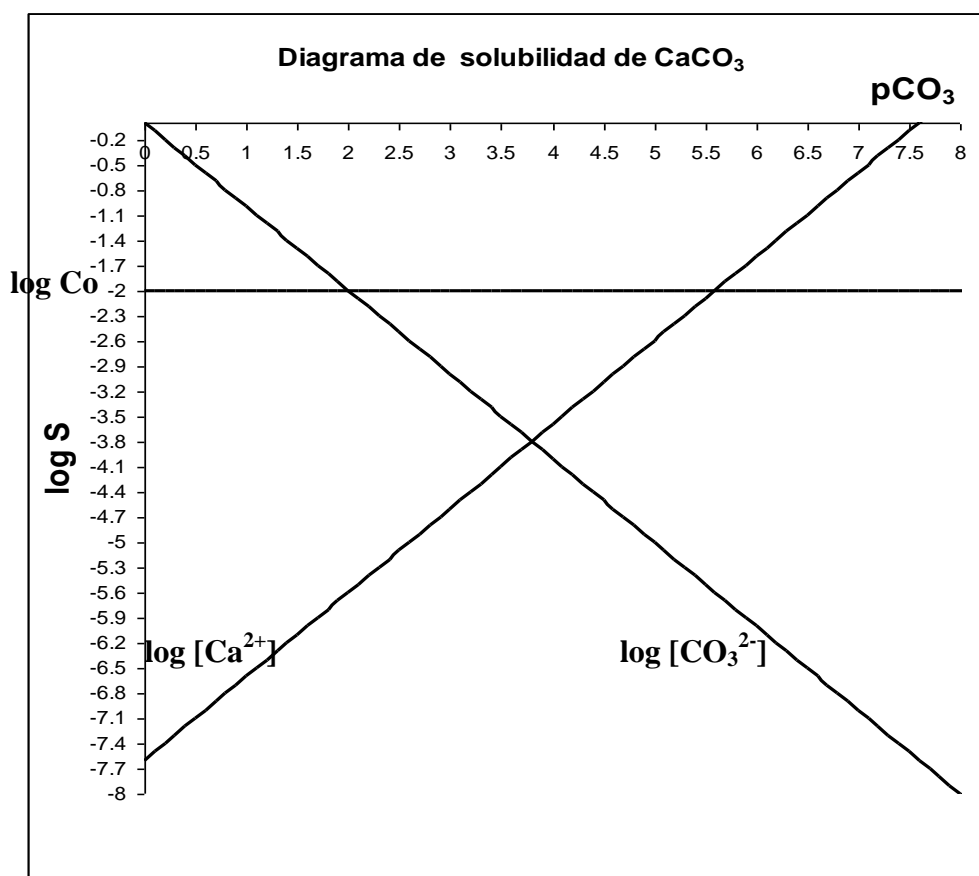
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7.6}$$

Las tres rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

- 1) **log Co = -2**
- 2) **$K_s = S [\text{CO}_3^{2-}]$**
log S = -pKs + pCO₃
- 3) **log [CO₃²⁻] = -pCO₃**

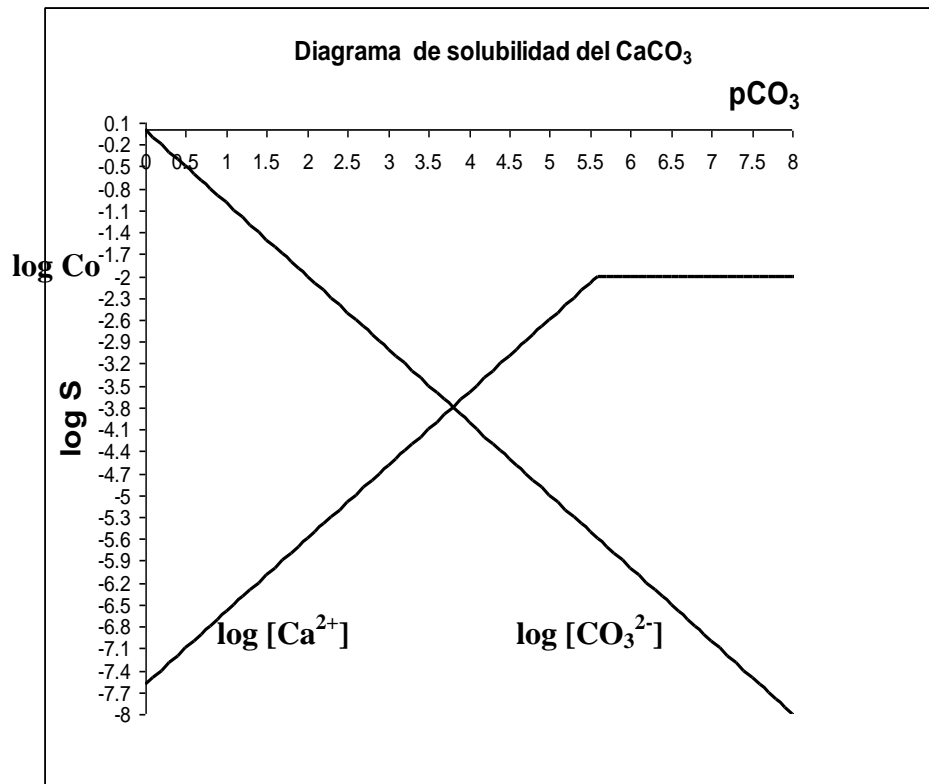
La función completa de solubilidad para este precipitado coincide con la recta de solubilidad iónica.

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con una hoja de cálculo electrónica:



El diagrama muestra que el valor de pCO_3 de precipitación es 5.6 . Por debajo de este valor la recta $\log C_o$ ya no es válida y por arriba de él la recta de solubilidad tampoco.

El diagrama presentado arriba es suficiente para efectuar cálculos útiles en operaciones analíticas (por ejemplo las separaciones al equilibrio) sin embargo puede presentarse el diagrama solo con las rectas finales predominantes:



Ejemplo 2: Adición de arseniato de sodio a nitrato de bario 0.01 mol/L.

El arseniato de bario es un precipitado muy poco soluble en agua y no se reportan complejos solubles moleculares o iónicos. El equilibrio de solubilidad es el siguiente:



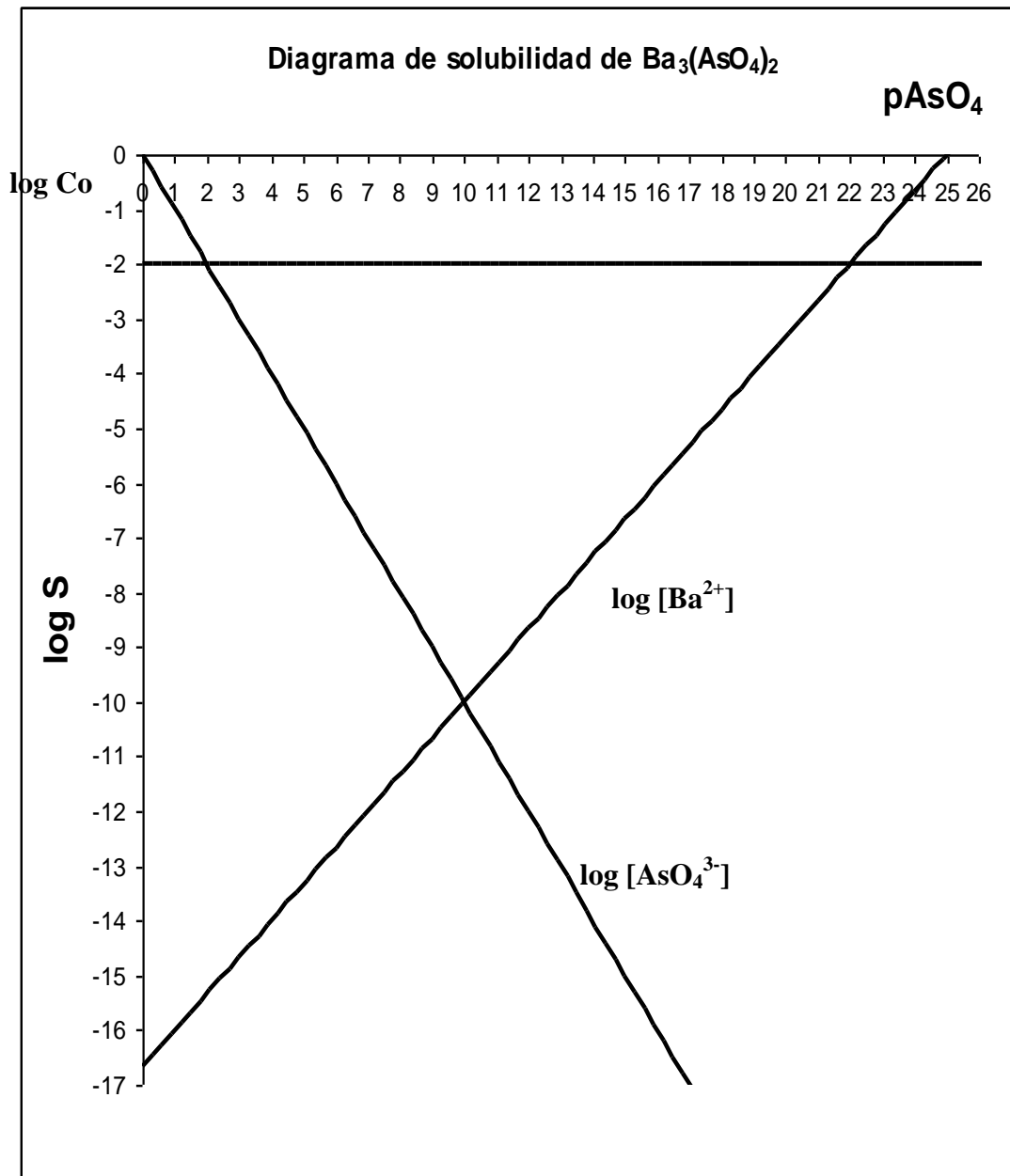
$$K_s = [Ba^{2+}]^3 [AsO_4^{3-}]^2 = 10^{-50}$$

Las tres rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

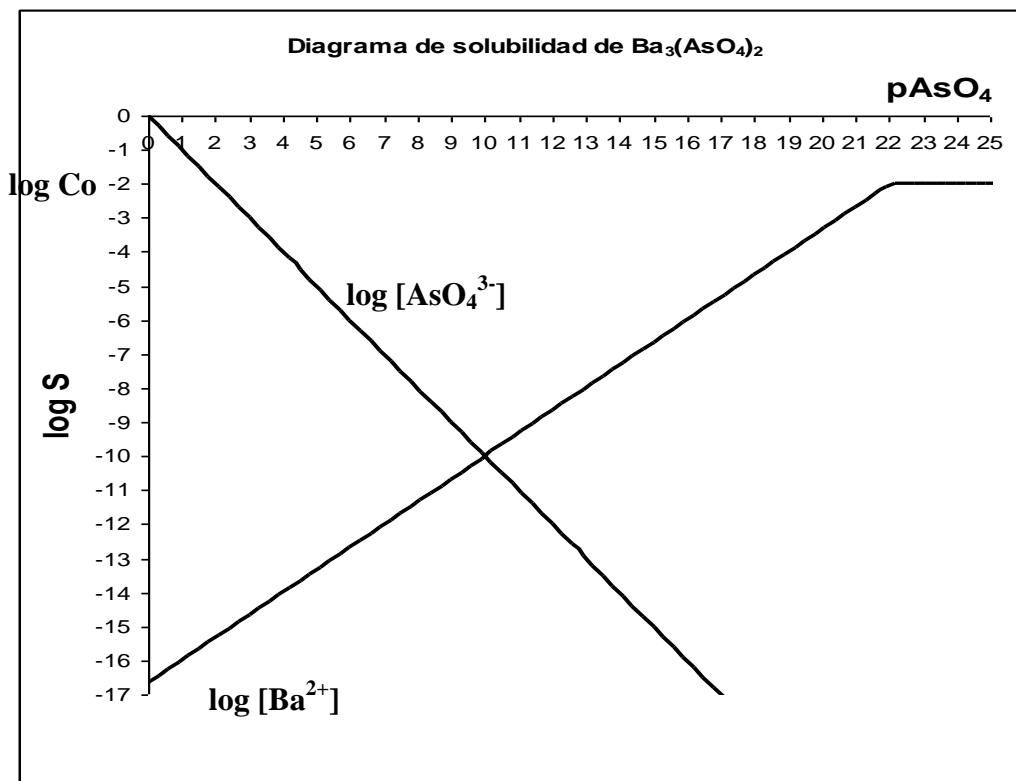
- 1) $\log Co = -2$
- 2) $K_s = S^3[AsO_4^{3-}]^2$
 $\log S = -(1/3)pK_s + (2/3)pAsO_4$
- 3) $\log [AsO_4^{3-}] = -pAsO_4$

La función completa de solubilidad para este precipitado coincide con la recta de solubilidad iónica.

La siguiente figura muestra el diagrama obtenido con una hoja de cálculo electrónica:



El diagrama anterior es suficiente para efectuar cálculos útiles en operaciones analíticas (por ejemplo las separaciones al equilibrio) sin embargo puede presentarse el diagrama solo con las rectas finales predominantes:

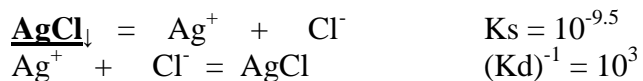


Ejemplo 3: Adición de cloruro de sodio a nitrato de plata 0.01 mol/L.

Se encuentra la siguiente información para los compuestos de la plata con el cloruro en *soluciones diluidas*:



Por tanto la solubilidad intrínseca es igual a:



Las rectas necesarias para el trazo rápido del diagrama logarítmico de solubilidad son:

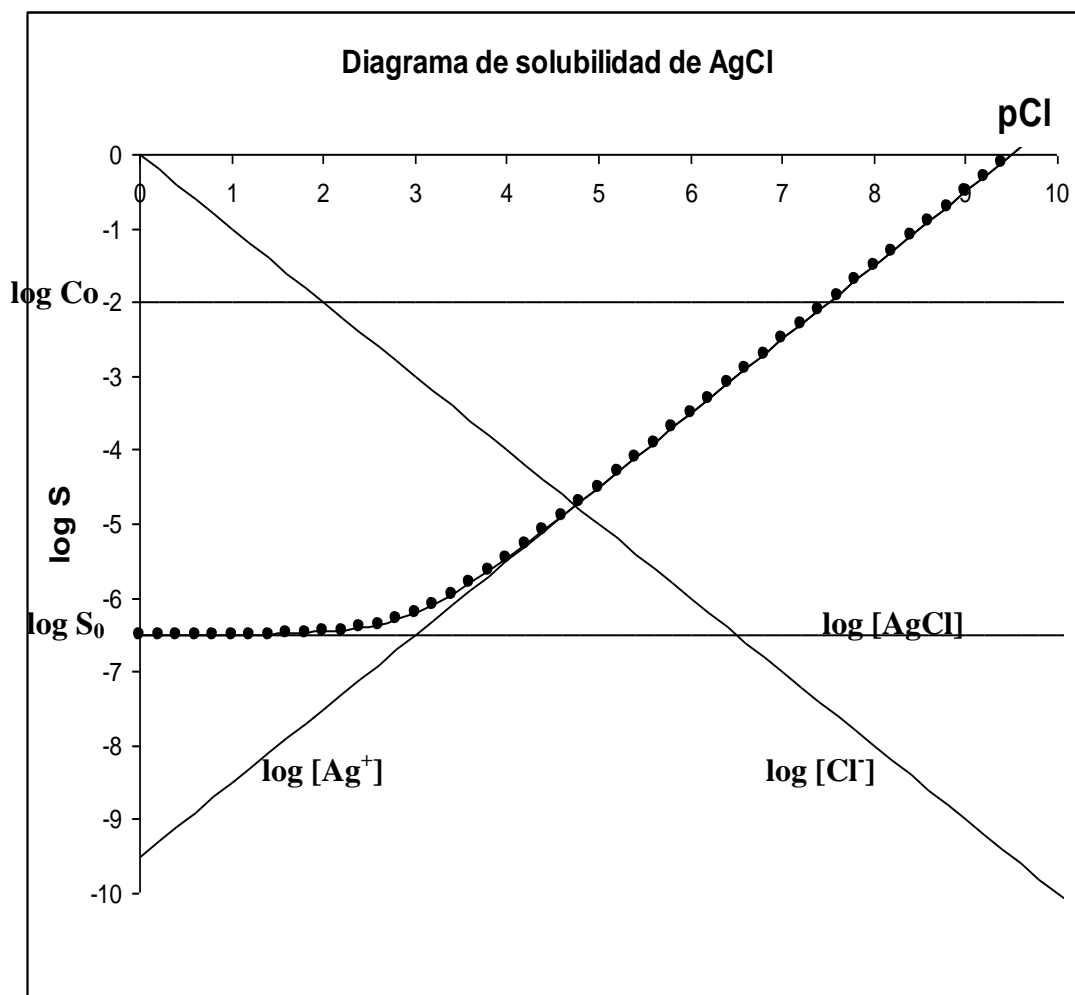
- 1) $\log C_0 = -2$
- 2) $K_s = S [Cl^-]$
 $\log S = -9.5 + pCl$
- 3) $\log S_0 = -6.5$
- 4) $\log [Cl^-] = -pCl$

La función completa de solubilidad para este precipitado queda de la siguiente manera:

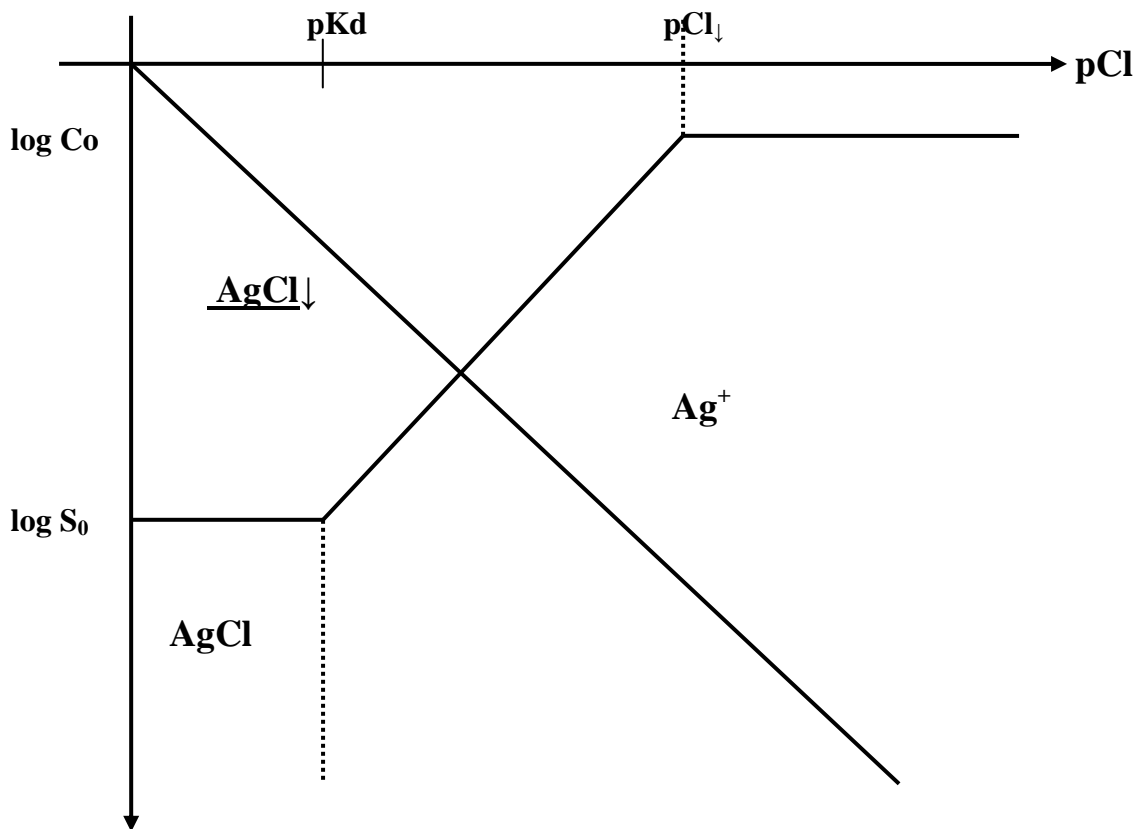
$$\log S = \log S_0 - \log \Phi_{AgCl(Cl)} = \log S_0 - \log \left[1 + \frac{K_d}{[Cl^-]} \right]$$

$$\log S = -6.5 - \log [1 + 10^{pCl-3}]$$

La figura siguiente muestra el diagrama logarítmico de solubilidad obtenido en una hoja de cálculo electrónica con ecuaciones de las rectas del trazo rápido (—) y con la función completa (.....):



La siguiente figura representa el diagrama logarítmico de solubilidad que indica las rectas y especies predominantes en todo el dominio de pCl impuesto:



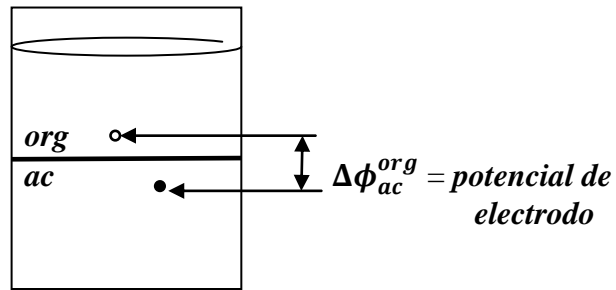
B/ Equilibrios químicos entre fases líquidas poco miscibles entre sí.

Naturaleza del equilibrio de distribución líquido-líquido. Potencial de electrodo solución | solución.

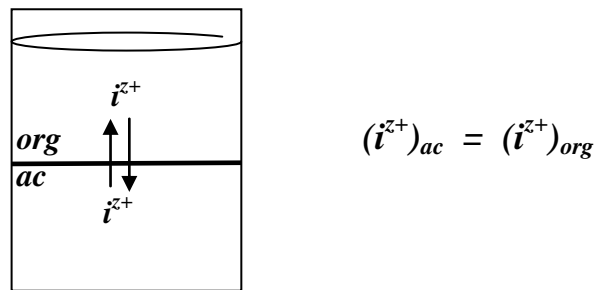
Al poner en contacto dos soluciones iónicas poco miscibles entre sí, se establece un potencial de electrodo por la presencia de una i -ésima especie en la interfase, Δ_{S1}^{S2} , cuya expresión en función de la concentración en ambas fases puede deducirse de la siguiente condición de equilibrio:

$$\bar{\mu}_{i(S1)} = \bar{\mu}_{i(S2)}$$

Comúnmente dicho electrodo está constituido por una disolución acuosa y otra formada con un disolvente orgánico:



El potencial de electrodo se debe a la reacción electroquímica al equilibrio siguiente:



Al sustituir los valores de los potenciales electroquímicos de las especies involucradas en cada fase *al equilibrio* se llega a la expresión del potencial de electrodo para un electrodo solución acuosa | solución orgánica:

De acuerdo a las interacciones soluto-disolvente del proceso I en la formación de las soluciones en cada fase:

$$\sum \mu_{i(org)} = \sum \mu_{i(ac)}$$

$$\bar{\mu}_{i(org)} = \bar{\mu}_{i(ac)}$$

$$\mu_{i(org)} + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)} + zF\phi_{ac}$$

Al expresar la parte de la ecuación correspondiente al potencial químico en función de las actividades:

$$\mu_{i(org)}^0 + RT\ln[a_{i(org)}] + zF\phi_{org} = \mu_{i(ac)}^0 + RT\ln[a_{i(ac)}] + zF\phi_{ac}$$

Los términos constantes del potencial químico estándar se agrupan de un lado de la ecuación y los términos de potenciales internos del otro:

$$zF(\phi_{org} - \phi_{ac}) = (\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = (\phi_{org} - \phi_{ac}) = \frac{(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

Los términos constantes se agrupan y se conocen como el *potencial de electrodo estándar*:

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

La ecuación anterior se conoce como la Ecuación de Nernst de potencial de electrodo solución | solución. La interfase se vuelve sensible a la *actividad* de i^{z+} tanto en medio acuoso como orgánico.

La relación del potencial de electrodo, $\Delta\phi_{ac}^{org}$, con la concentración se establece por medio de los coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel tanto en solución acuosa como orgánica.

Si la fuerza iónica de ambas disoluciones se fija con una sal inerte concentrada, los coeficientes de actividad son constantes en cada fase y pueden incluirse dentro del valor del potencial de electrodo estándar:

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Y_{i(org)}]}{[Y_{i(ac)}]} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

$$\Delta\phi_{ac}^{org} = \Delta\phi^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

Suele llamarse a $\Delta\phi_{ac}^{org}$ **potencial formal** del electrodo en condiciones estándar. A 25C y en términos de logaritmo decimal:

$$(\Delta\phi_{ac}^{org}) = \Delta\phi^{0'} + \frac{0.059V}{z} \log \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

Caso particular $z = 0$. Ley de Distribución de Nernst:

Si una especie presente en ambas fases líquidas tiene carga nula intrínseca o por agregación química, se anulan los aportes eléctricos del proceso de interacción soluto-disolvente en cada fase. La condición de equilibrio queda:

$$\mu_{i(org)}^0 + RT \ln[a_{i(org)}] + \cancel{zF\phi_{org}} = \mu_{i(ac)}^0 + RT \ln[a_{i(ac)}] + \cancel{zF\phi_{ac}}$$

$$\mu_{i(org)}^0 + RT \ln[a_{i(org)}] = \mu_{i(ac)}^0 + RT \ln[a_{i(ac)}]$$

$$RT \ln[a_{i(org)}] - RT \ln[a_{i(ac)}] = -(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)$$

$$\ln \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = \frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}$$

$$\frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]} = e^{\left(\frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}\right)} = 10^{2.3 \left(\frac{-(\mu_{i(org)}^0 - \mu_{i(ac)}^0)}{RT}\right)}$$

a temperatura constante:

$$K_D = \frac{[a_{i(org)}]}{[a_{i(ac)}]}$$

A fuerza iónica fija en *ambas* fases:

$$K_D^{ap} = \frac{[i_{(org)}]}{[i_{(ac)}]}$$

Entonces al estar en contacto dichas fases líquidas se establece un equilibrio de *distribución líquido-líquido* de acuerdo a la Ley de Distribución de Nernst:

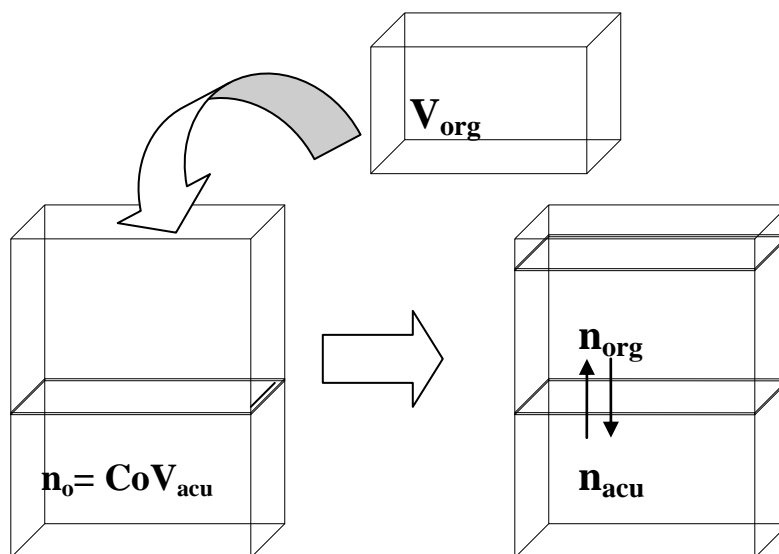
$$(i)_{acuosa} = (i)_{orgánica}$$

$$K_D = \frac{[i]_{org}}{[i]_{ac}}$$

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 .

Se opera adicionando un volumen de fase orgánica, $V_{orgánico}$, a una disolución acuosa de concentración inicial total igual a C_o , se agita y se deja alcanzar el equilibrio.



$$(A)_{acu} = (A)_{org}$$

Inc..	$C_o V_{acu}$	
Equil.	n_{acu}	n_{org}

$$n_o = n_{acu} + n_{org}$$

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}}$$

$$K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}} = \frac{[A]_{org} V_{org}}{[A]_{acu} V_{acu}} = \frac{n_{org}}{n_{acu}}$$

Observaciones:

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:

$$f = \frac{n_{\text{extraído}}}{n_o}$$

Diagrama log ($f/1-f$):

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

	$(A)_{acu}$	=	$(A)_{org}$
Inc..	$CoVac$		
Equil.	$CoVac(1-f)$		$fCoVac$

Por tanto:

$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}} = \frac{fCo \frac{V_{acu}}{V_{org}}}{Co(1-f) \frac{V_{acu}}{V_{acu}}} = \left(\frac{f}{1-f} \right) \left(\frac{V_{acu}}{V_{org}} \right)$$

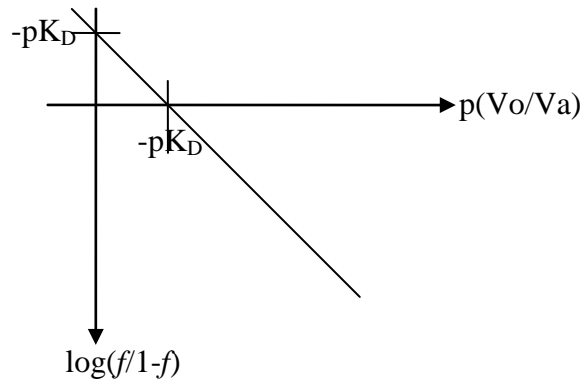
$$\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = \log K_D + \log \left(\frac{V_{org}}{V_{acu}} \right) = -pK_D - p(V_o/V_a)$$

Por tanto:

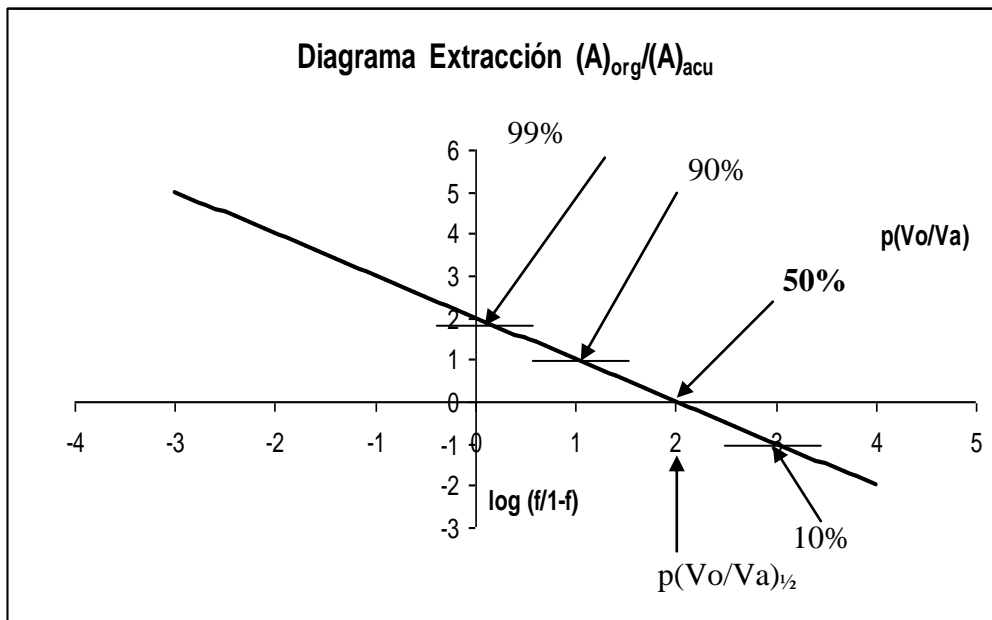
$$K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{acu}} = \frac{fCo \frac{V_{acu}}{V_{org}}}{Co(1-f) \frac{V_{acu}}{V_{acu}}} = \left(\frac{f}{1-f} \right) \left(\frac{V_{acu}}{V_{org}} \right)$$

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

La función logarítmica anterior corresponde a una línea recta de pendiente (-1) y ordenada al origen $-pK_D = 2$:



La figura siguiente muestra la gráfica obtenida en una hoja de cálculo electrónica para el caso particular tratado arriba: $C_o = 0.01 \text{ mol/L}$, $V_{acu} = 100 \text{ mL}$ y un valor de $K_D = 100$ ($pK_D = -2$).

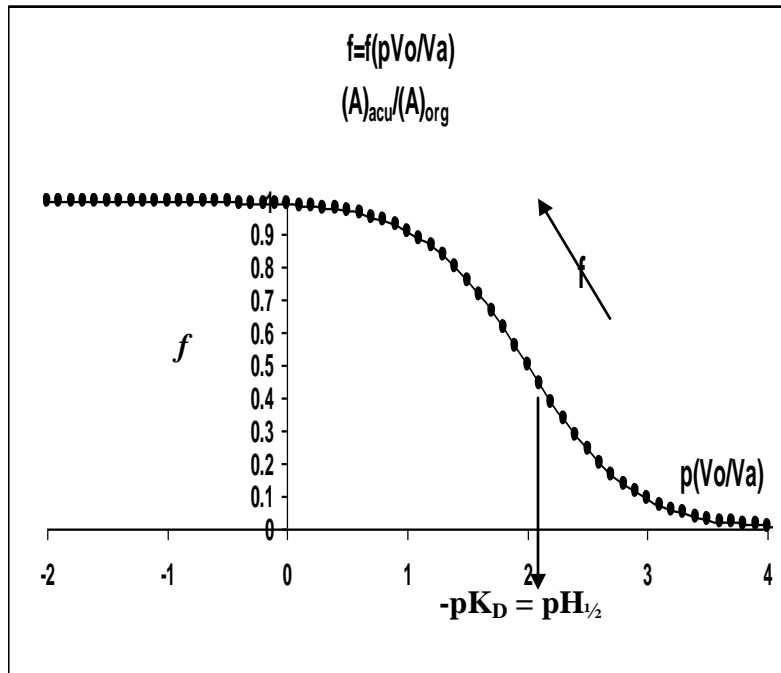


Como ya se demostró anteriormente (capítulo 1), para cualquier K_D y $p(V_o/V_a)$:

$\log (f/1-f)$	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

En todo momento puede verificarse la generalización anterior por medio de la gráfica de $f = f(p(V_o/V_a))$ en una hoja de cálculo electrónica como se muestra en la figura siguiente para la ecuación de abajo y $K_D = 100$:

$$f = \frac{K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}}{1 + K_D \frac{V_{org}}{V_{acu}}} = \frac{10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}{1 + 10^{-pK_D - p(V_o/V_a)}}$$

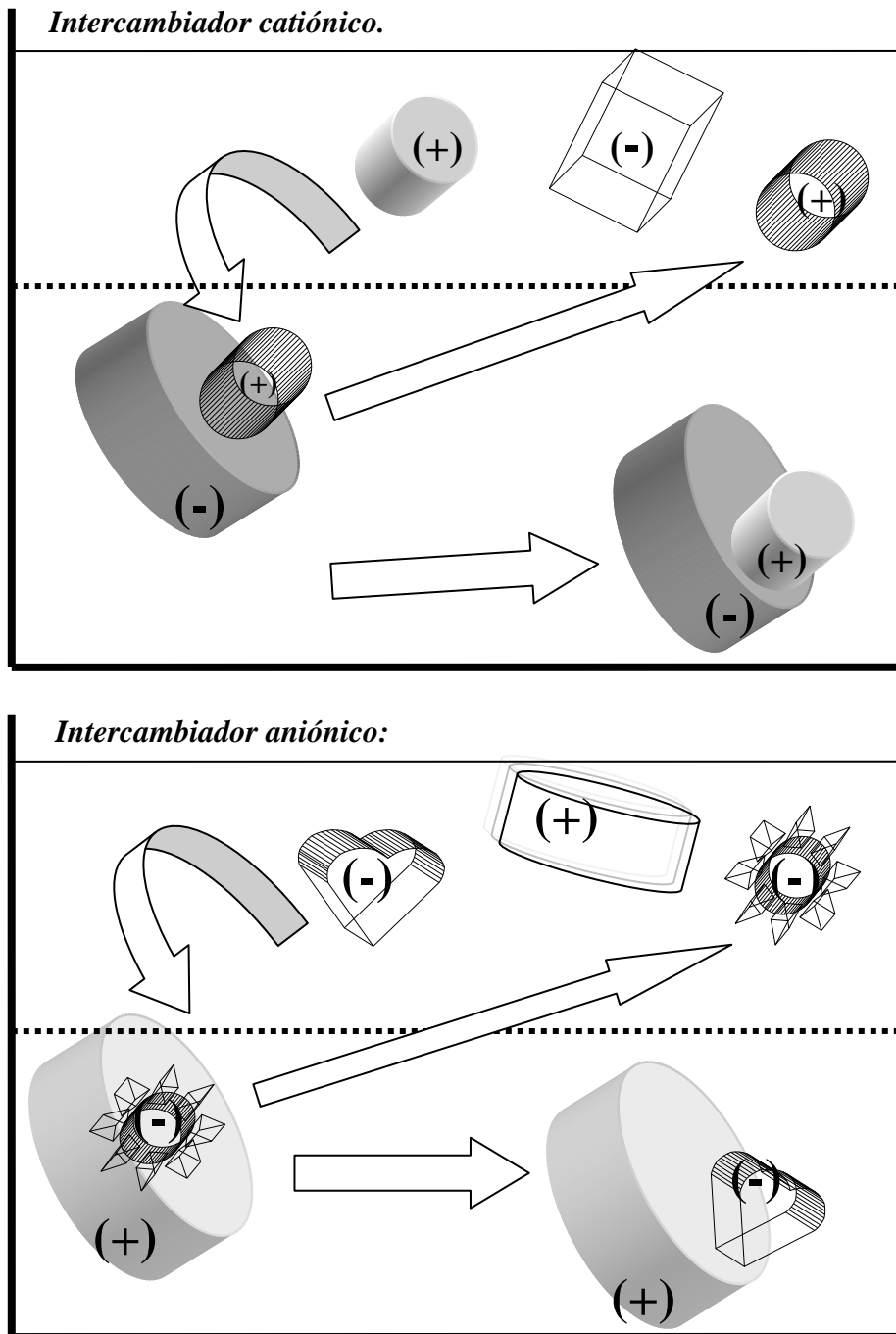


Observaciones:

En la práctica experimental el cambio de $p(V_o/V_a)$ esta restringido a una relación de volúmenes de 1:10, es decir en el intervalo $-1 < p(V_o/V_a) < 1$.

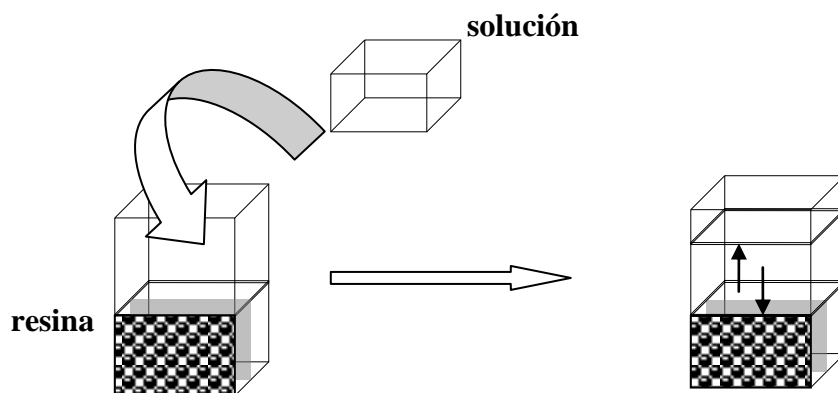
C/ Equilibrios de intercambio iónico con ión común y p(m/V) impuestos.

Los intercambiadores de iones son materiales condensados prácticamente inmiscibles con el agua. Básicamente son *resinas sintéticas* de polianiones o policationes cuyo contraión está débilmente unido y es intercambiable por iones del medio:

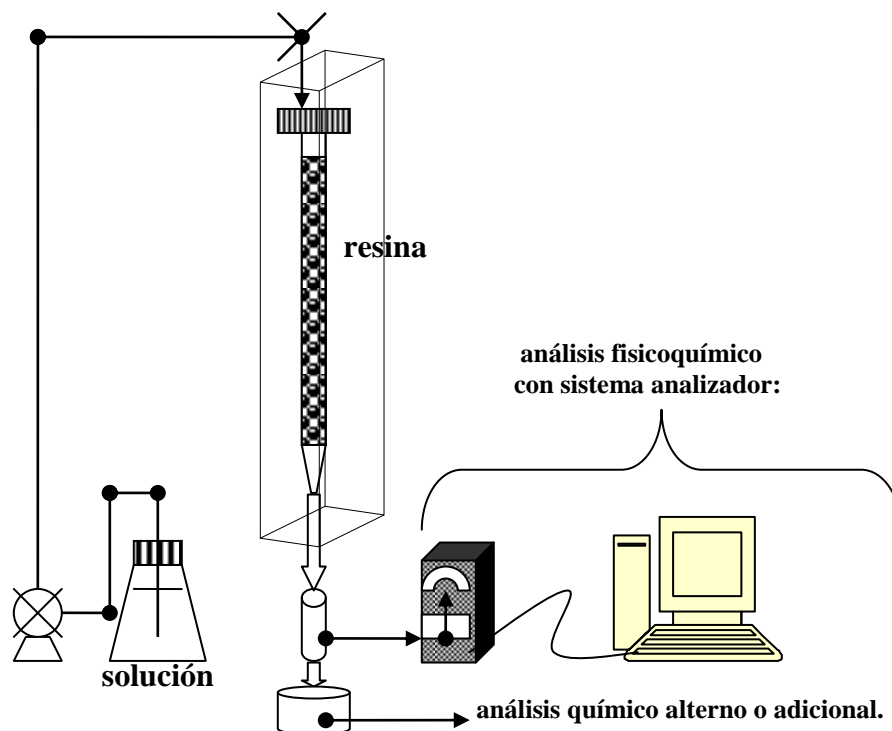


Al igual que los equilibrios de distribución líquido-líquido el intercambio iónico puede operarse en etapas al equilibrio o en continuo:

Distribución resina-solución en “batch” al equilibrio:



Distribución en continuo (fuera del equilibrio):



Esta última forma de operar involucra parámetros dinámicos y se aplica en el estudio y diseño de operaciones analíticas fuera del equilibrio en continuo. A flujos lentos puede alcanzarse un estado final de intercambio equivalente al alcanzado al 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} , la masa de resina y de la K_I de intercambio iónico, K_I , *si se opera adicionando un volumen de solución, V_o , a una masa suficiente de resina, m , de capacidad de intercambio conocida, C_I , y se mezcla hasta alcanzar el equilibrio químico de intercambio.*

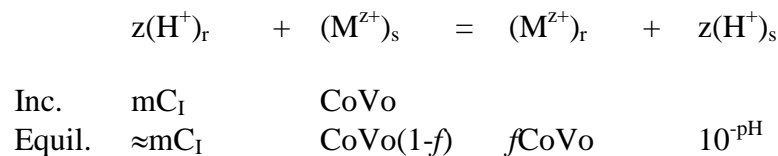
En general se opera con un exceso de resina y controlando la concentración de un ión común en la fase acuosa:

$$mC_I \gg CoV_o$$

$$(n_{\text{intercambiable}})_{\text{resina}} \gg n_o$$

Intercambio iónico con resinas catiónicas fuertes del tipo RSO_3H , $(H^+)_{\text{res}}$:

El equilibrio químico que se establece está representado por la reacción de intercambio iónico siguiente:



donde f representa el parámetro adimensional de operación analítica de intercambio:

$$f = \frac{n_{\text{intercamb.}}}{n_o}$$

por tanto:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_I + z \log C_I - p(m/V_o) + zpH$$

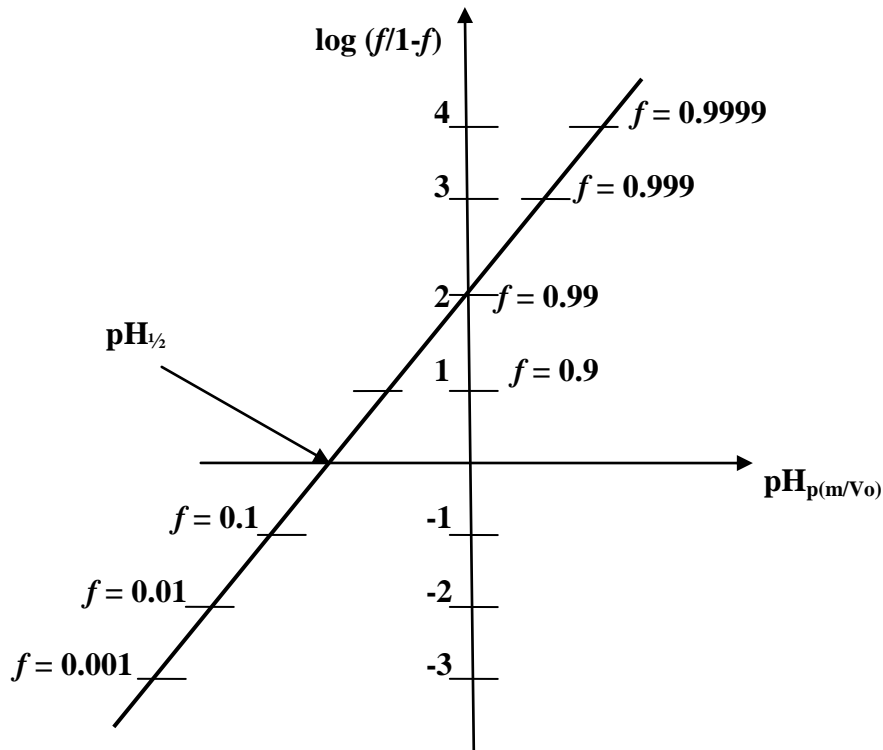
$$pH_{1/2} = \frac{1}{z}(pK_I + p(m/V_o)) - \log C_I$$

El logaritmo de la concentración molar efectiva de la especie intercambiada puede deducirse del balance de masa, de la relación (m/V_o) y de la expresión de K_I :

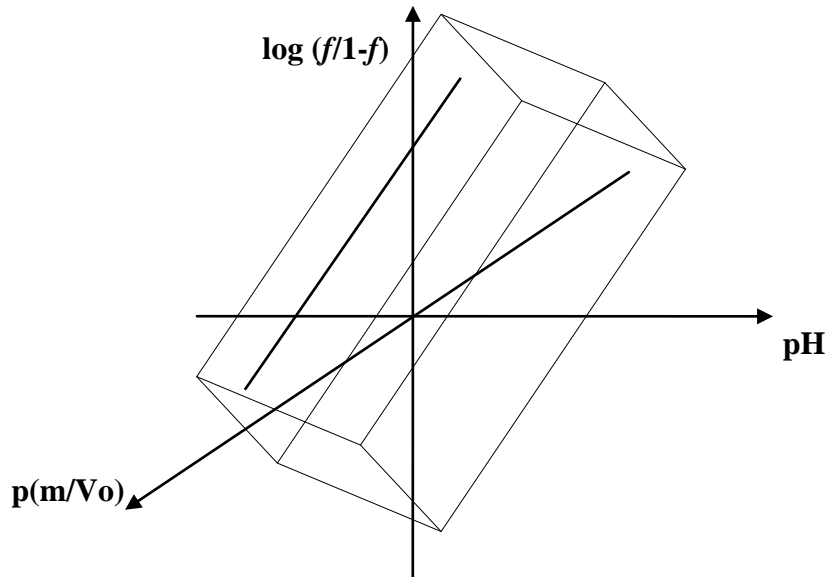
Diagrama log (f/1-f):

También en estos casos de adsorción iónica a pH impuesto, en el diseño de las operaciones analíticas de separación al equilibrio en una etapa o en multietapas, son más útiles los diagramas logarítmicos con respecto al parámetro adimensional de operación analítica f , (Ver capítulo 1). Para el ejemplo arriba mostrado:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -pK_1 + z \log C_1 - p(m/V_0) + zpH = 2 + 2pH$$



Al igual que los equilibrios químicos de distribución líquido-líquido, la fracción adsorbida iónicamente depende del pH y de la relación de fases adimensional $p(m/V_0)$:



Bibliografía

- 1.0 Alejandro Baeza
“Química Analítica. Expresión Gráfica de las reacciones Químicas”
S. y G. Editores.
2006.
-

