

Trabajo Práctico: EQUILIBRIO QUÍMICO HOMOGENEO EN FASE LÍQUIDA. LEY DE DISTRIBUCIÓN ENTRE DOS FASES LÍQUIDAS

OBJETIVOS

Determinar el valor de la constante de equilibrio (K_e) de la reacción química en fase homogénea líquida acuosa:



Introducción:

A partir de la condición de equilibrio para la reacción planteada, y tomando los estados de referencia y la escala de concentración más adecuada (solución diluida ideal, escala de concentración molaridad), la constante de equilibrio termodinámicamente exacta es:

$$K_e = \frac{a_{I_3K}^{0''}}{a_{I_2}^{0''} a_{IK}^{0''}} = \frac{\gamma_{I_3K}^{0''} c_{I_3K}}{\gamma_{I_2}^{0''} c_{I_2} \gamma_{IK}^{0''} c_{IK}} \quad (1)$$

La ec. (1) permitiría evaluar el valor de K_e a una dada T mediante la medición de las concentraciones de las especies en equilibrio. Sin embargo, no se conoce a priori cuál es la dependencia de los coeficientes de actividad con las concentraciones, con lo cual no se pueden evaluar los mismos. De ahí que sólo se podría calcular una constante de equilibrio aparente (K_e^{ap}) según la ec. (2), donde no se tienen en cuenta los coeficientes de actividad.

$$K_e^{ap} = \frac{C_{I_3K}}{C_{I_2} C_{IK}} \quad (2)$$

Si fuera posible evaluar K_e^{ap} en el límite para las concentraciones tendiendo a 0, el valor de la misma coincidiría con el de K_e , ya que:

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} K_e^{ap} = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{C_{I_3K}}{C_{I_2} C_{IK}} = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{a_{I_3K}^{0''}}{a_{I_2}^{0''} a_{IK}^{0''}} = \lim_{c_i \rightarrow 0} K_e = K_e \quad (3)$$

Esto podría efectuarse haciendo varias determinaciones de K_e^{ap} a distintas concentraciones, y de una gráfica de K_e^{ap} vs. c_i sería posible, por extrapolación de la dependencia a $c_i = 0$, obtener un valor exacto de K_e .

No obstante, este procedimiento requeriría varios días de trabajo, por lo cual en este trabajo práctico se hará una única determinación empleando soluciones muy diluidas, de manera que se pueda aceptar la siguiente aproximación:

$$\frac{\gamma_{I_3K}^{0''}}{\gamma_{I_2}^{0''} \gamma_{IK}^{0''}} \approx 1 \quad (4)$$

quedando la expresión (1) reducida a la forma:

$$K_e \cong K_e^{ap} = \frac{C_{I_3K}}{C_{I_2} C_{IK}} \quad (5)$$

Asumiendo que la ec. (5) es válida, para determinar el valor de la constante de equilibrio, se deben conocer las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio. Al intentar encontrarlos, se presenta la dificultad de no poder "congelar" este estado para medir cada concentración, ya que si se modifica la concentración de uno de los compuestos (por ejemplo mediante la titulación del yodo), el

equilibrio se modifica simultáneamente, con el consiguiente cambio en las concentraciones de las otras especies de la reacción (I).

La solución planteada para este inconveniente es el agregado de un solvente que sea inmisible en agua, que solubilice al yodo pero no las especies iónicas I_3^- o I^- . Por lo tanto, se verificará el siguiente equilibrio de fases:



De esta manera, el sistema a estudiar se lo puede representar de la siguiente manera:

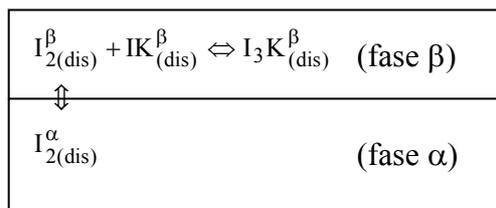


Figura 1. Esquema del sistema a estudiar

siendo α la fase orgánica (ciclohexano) y β la fase acuosa donde se produce la reacción (I).

Así, separando las fases y titulando el yodo en cada una de ellas, es posible hallar las concentraciones de equilibrio para la reacción (I), haciendo uso del equilibrio de distribución (II).

Realizando un balance de masa para la reacción (I) en la fase β aislada:

$$n_{I_2}^{\beta} = n_{I_2}^{0\beta} - \xi^{\beta} \quad (6)$$

$$n_{IK}^{\beta} = n_{IK}^{0\beta} - \xi^{\beta} \quad (7)$$

$$n_{I_3K}^{\beta} = \xi^{\beta} \quad (8)$$

y aceptando que el volumen de la fase acuosa no varía en el transcurso de la reacción (la variación del volumen por reacción química en fase condensada es despreciable), se puede dividir las ecuaciones (6)

a (8) por el volumen V^{β} y definiendo $\chi^{\beta} = \frac{\xi^{\beta}}{V^{\beta}}$, se obtiene:

$$c_{I_2}^{\beta} = c_{I_2}^{0\beta} - \chi^{\beta} \quad (9)$$

$$c_{IK}^{\beta} = c_{IK}^{0\beta} - \chi^{\beta} \quad (10)$$

$$c_{I_3K}^{\beta} = \chi^{\beta} \quad (11)$$

Despejando χ^{β} de la ecuación (9):

$$\chi^{\beta} = c_{I_2}^{0\beta} - c_{I_2}^{\beta} \quad (12)$$

y reemplazando en las ecuaciones (10) y (11):

$$c_{IK}^{\beta} = c_{IK}^{0\beta} - \left(c_{I_2}^{0\beta} - c_{I_2}^{\beta} \right) \quad (13)$$

$$c_{I_3K}^{\beta} = c_{I_2}^{0\beta} - c_{I_2}^{\beta} \quad (14)$$

Constante de distribución, K_d .

Si a un sistema de dos fases líquidas, formado por dos componentes inmiscibles o ligeramente miscibles (agua y ciclohexano), se le agrega una tercera sustancia (yodo) soluble en ambas fases, se observa que esta sustancia se distribuye entre ambos solventes generando el equilibrio de fases (II). Adoptando los mismos estados de referencia y escala de concentración que en el caso anterior (solución diluida ideal y escala de concentración molaridad), y considerando que al trabajar con soluciones diluidas (por los motivos explicados previamente) el cociente de los coeficientes de actividad puede aproximarse a la unidad, la constante de distribución (K_d) para el equilibrio (II) es:

$$K_d = \frac{a_{I_2}^{\beta}}{a_{I_2}^{\alpha}} = \frac{\gamma_{I_2}^{\beta} c_{I_2}^{\beta}}{\gamma_{I_2}^{\alpha} c_{I_2}^{\alpha}} \approx \frac{c_{I_2}^{\beta}}{c_{I_2}^{\alpha}} = K_d^{app} \quad (15)$$

De esta manera, para una dada temperatura y presión e independientemente de la cantidad de sustancia disuelta, la concentración de equilibrio en cada fase estará relacionada a través del valor de K_d . Esta conclusión constituye la denominada ley de distribución que se aplica solo a la distribución de una especie química definida.

Debe notarse que la constante de distribución K_d que se mide de esta manera corresponde a un valor aparente (K_d^{app}), ya que involucra concentraciones en lugar de actividades, y solo se aproxima al valor real de K_d para concentraciones bajas ($c_i^{\alpha, \beta} \rightarrow 0$).

De esta forma, conociendo el valor de K_d , se puede calcular la concentración de yodo en una fase titulando la otra fase que estuvo en contacto llegando al equilibrio:

$$c_{I_2}^{\beta} = K_d c_{I_2}^{\alpha} \quad (16)$$

Reemplazando $c_{I_2}^{\beta}$ en las ecuaciones (13) y (14):

$$c_{IK}^{\beta} = c_{IK}^{0\beta} - \left(c_{I_2}^{0\beta} - K_d c_{I_2}^{\alpha} \right) \quad (17)$$

$$c_{I_3K}^{\beta} = c_{I_2}^{0\beta} - K_d c_{I_2}^{\alpha} \quad (18)$$

Teniendo definidas las concentraciones de las tres sustancias en el equilibrio, se las reemplazan en la ecuación de la constante de equilibrio (5):

$$K_e \approx \frac{c_{I_3K}^{\beta}}{c_{I_2}^{\beta} c_{IK}^{\beta}} = \frac{c_{I_2}^{0\beta} - K_d c_{I_2}^{\alpha}}{\left[K_d c_{I_2}^{\alpha} \right] \left[c_{IK}^{0\beta} - \left(c_{I_2}^{0\beta} - K_d c_{I_2}^{\alpha} \right) \right]} \quad (19)$$

de donde:

- $c_{I_2}^{0\beta}$: concentración inicial total de yodo en fase acuosa.
- K_d : constante de distribución.

- $c_{I_2}^\alpha$: concentración de yodo en fase orgánica en equilibrio.
- c_{IK}^0 : concentración inicial de yoduro de potasio en fase acuosa.

Determinación de las concentraciones a través de la técnica de titulación.

Todas las reacciones de titulación para la determinación de las concentraciones implicarán el consumo de yodo (I_2) disuelto en fase acuosa por medio del agregado de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, mediante la siguiente reacción redox:

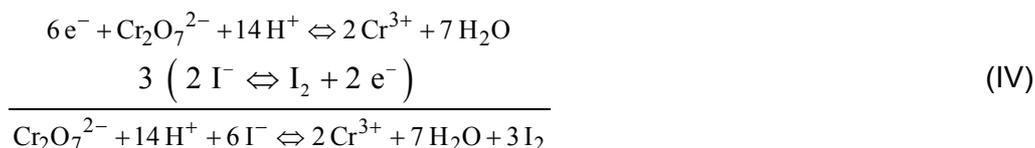


Como agente indicador, en todas las titulaciones se agrega, previo al inicio de las titulaciones, unos mililitros de solución de almidón. Éste forma un complejo con el yodo de color azul intenso, tornando de este color la solución a titular.

El procedimiento para la titulación es el siguiente: se agrega lentamente por medio de una bureta automática tiosulfato de sodio en un erlenmeyer con un volumen conocido de la fase a titular, agitando constantemente. La titulación continúa hasta que la solución se vuelva completamente incolora, momento en el cual todo el yodo presente en la solución (y acomplejado con el almidón) se consume.

Cuando se valore la fase orgánica, se debe agregar cierto volumen de agua destilada o solución de yoduro de potasio, ya que las reacciones redox se llevan a cabo en fase acuosa. Se agita bien y se agrega el tiosulfato a medida que reacciona en la fase acuosa (desapareciendo de este, el yodo tiende a pasar de la fase orgánica a la acuosa para tender al equilibrio y así reestablecer la constante de distribución).

Para la titulación del yoduro de potasio, se debe agregar una solución de dicromato de potasio en exceso. De esta manera, se produce la reacción:



En la solución quedarán presentes H^+ , Cr^{3+} , OH^- , I_2 y $Cr_2O_7^{2-}$ (el yoduro fue eliminado). Si a esta solución se valora el yodo presente con tiosulfato de sodio, se formará yoduro según (III) que se volverá a yodo según (IV) por la presencia en exceso de dicromato. Por lo tanto, se requiere extraer el yodo producido en (IV) por medio de porciones de tetracloruro de carbono hasta agotar el yodo de la fase acuosa (la solución vira de pardo a incoloro). De esta forma se logra separar el dicromato (fase acuosa) del yodo (fase orgánica) pudiéndose titular sin error.

Se observa que en la reacción redox (IV), se requieren 14 H^+ por cada $Cr_2O_7^{2-}$, por lo que se recomienda acidificar el medio mediante el agregado de ácido clorhídrico concentrado.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

a) Determinación de la constante de distribución, K_d .

En un balón de 1000 ml de capacidad, se colocan 50 ml de solución saturada de I_2 en ciclohexano y 500 ml de agua destilada. Se agita continuamente durante una hora con el objeto de aumentar la superficie de separación entre ambas fases, la cual aumentará la difusión del I_2 entre ambas fases, llegando al equilibrio en menor tiempo.

Luego se pasa a una ampolla de decantación y se separan ambas fases. Se toman dos muestras de 25 ml de la fase orgánica y dos muestras de 50 ml de la fase acuosa. Todas se titulan con tiosulfato de sodio 0,1 N.

b) Determinación de la constante de equilibrio, K_e .

En un balón de 1000 ml de capacidad se colocan 50 ml de solución saturada de I_2 en ciclohexano y 500 ml de solución de IK 0,1 N. Se agita continuamente durante una hora. Luego se separan las fases en una ampolla de decantación y se toman 2 muestras de 25 ml de la fase orgánica y dos muestras de 50 ml de la fase acuosa. Todas se titulan con tiosulfato de sodio.

Para las titulaciones de yodo en fase orgánica, se recomienda agregar una pequeña cantidad de solución de IK para favorecer el pasaje de I_2 a la fase acuosa.

c) Determinación del factor de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N

Se emplea como solución patrón primario de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N. Para ello se pesa exactamente 1,225 gr de dicha sal secada en estufa a $110^\circ C$ y se lleva a 250 ml. De esta solución se toman 10 ml, se le agrega 20 ml de IK y 2 ml de HCl concentrado. De este modo, todo el $Cr_2O_7^{2-}$ pasa a Cr^{3+} según la reacción redox (IV), ya que el yoduro está en exceso.

Luego, directamente sobre este medio se procede a valorar el yodo liberado con tiosulfato. Continuar hasta que el color azul intenso vire a verde esmeralda (Cr^{3+}).

La solución de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N se prepara disolviendo 25 gr de dicha sal en 1 lt de agua.

d) Determinación del factor de IK 0,1 N

Se pesan 33,2 gr de KI y se lleva a 2 lt con agua. De esta solución se toman 25 ml y se le agrega 50 ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ y 5 ml de HCl concentrado. Extraer en varias etapas el yodo formado por medio de tolueno (porciones de 15 ml). Titular la fase orgánica con $Na_2S_2O_3$ (previamente agregar unos ml de solución de KI para facilitar el pasaje de yodo a la fase acuosa, y almidón). Agitar intensamente después de cada agregado de $Na_2S_2O_3$ y no volver a agregar hasta tanto no se observe una coloración azul en la fase acuosa. Deberá observarse el viraje simultáneo de rosado (fase orgánica) y azul (fase acuosa) a incoloro.

e) Preparación de la solución de almidón.

Sobre 100 ml de agua en ebullición, se agregan 0,2 gr de almidón. Se agita y se deja enfriar. Para titular, agregar 2 ml por cada 100 ml de solución a titular.

CÁLCULOS Y RESULTADOS

1. A partir de los datos de las titulaciones realizadas en el trabajo práctico, calcular las concentraciones correspondientes y calcular los valores de K_d y K_e a partir de las ecuaciones (15) y (19), respectivamente.
2. Informar la temperatura a la cual se realizaron las experiencias.
3. Comparar el dato de constante de equilibrio calculada con el dato de bibliografía.

CUESTIONARIO

Preguntas a resolver antes del trabajo práctico:

1. Buscar datos de la constante de equilibrio para la reacción en estudio.

Preguntas prácticas:

1. Enumere las posibles causas de error involucradas en el trabajo práctico y cómo podría eliminarlos o reducirlos.

Preguntas teóricas:

1. A partir de la condición de equilibrio físicoquímico, deduzca las expresiones de la constante de equilibrio (K_e) y constante de distribución (K_d). La expresión a la que se arribe deberá permitir calcular el valor numérico de cada constante, haciendo uso de los datos obtenidos de la experiencia. Adopte los estados de referencia y estados tipo más adecuados, justificando su elección.
2. Los resultados obtenidos en el trabajo práctico son puntuales e implican una serie de suposiciones. Explique cómo procedería experimentalmente para obtener el valor más exacto de las constantes de equilibrio y distribución.
3. Analice el tratamiento del equilibrio de distribución de un soluto entre dos líquidos inmiscibles, cuando aquél se encuentra parcialmente dimerizado en una de las fases.
4. La extracción de un soluto de una solución con un solvente inmiscible en ella es una operación de mucho uso. Derive la fórmula generalizada que le permita conocer la fracción que permanece sin extraer después de n operaciones en corriente cruzada (donde el extracto de la etapa $n+1$ es el solvente de la etapa n), con W gr de solvente, partiendo de M gr de solución que contienen x_0 moles de soluto. Explique qué resulta más conveniente: efectuar una extracción con una masa W gr de solvente en una sola etapa, o n extracciones con una masa W/n gr, cada una.
5. ¿Se puede utilizar el ERSP para describir la K_d , qué comentarios tiene para realizar?

Ana Tarditi
Francisco J. Passamonti
José L. Fernández
Abel C. Chialvo

Mayo / 2023