

Coefficiente de distribución de equilibrio

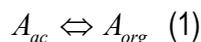
Objetivo:

Estudiar la distribución de equilibrio de un soluto en dos disolventes inmiscibles. Demostrar la validez de la ley de acción de masa para sistemas de equilibrios heterogéneos. Al entregar el informe usted deberá saber definir: la ley de distribución, la constante o coeficiente de distribución, Ionización, extracción simple, extracción múltiple, eficiencia de una extracción

Introducción teórica.

Los métodos de separación toman en consideración la distribución de los componentes en una mezcla de dos fases que luego se separan mecánicamente. Si la cantidad de un componente específico en una fase es bien diferente a la cantidad de otro componente en esa fase, la separación de los componentes es posible. La razón de la cantidad del componente en una fase y la otra se conoce como el coeficiente de distribución. Para aquellas situaciones donde el coeficiente de distribución de los componentes que se quieren separar, es bien parecido, se necesitan técnicas de fraccionamiento múltiple para lograr la separación. En este caso el número de veces que ocurre la partición aumenta y la distribución ocurre en porciones renovadas de las distintas fases.

La distribución de un soluto entre dos fases inmiscibles es un proceso de equilibrio que sigue la ley de acción de masa. Las constantes de equilibrio para estos procesos varían enormemente para diferentes solutos haciendo útiles los métodos de extracción como métodos de separación. La técnica de extracción se utiliza para sistemas orgánicos. La partición de un soluto entre dos disolventes inmiscibles está gobernada por la ley de distribución. Para un soluto A que se distribuye entre una fase acuosa y una fase orgánica de acuerdo al equilibrio

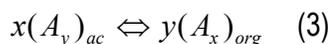


A una temperatura dada la constante de equilibrio K dada por

$$k = \frac{[A_{org}]}{[A_{ac}]} \quad (2)$$

se le conoce como el coeficiente de partición o distribución. Los términos en corchetes representan la actividad de las especies en la fase orgánica y en la fase acuosa, pero en ocasiones se utiliza la concentración molar sin cometer mucho error. En otras ocasiones la cantidad en corchetes se relaciona a la solubilidad del soluto en cada disolvente.

El soluto puede existir en varios estados de agregación en cada disolvente y el equilibrio en (1) se puede escribir



y la expresión del coeficiente de partición será

$$k = \frac{[(A_x)_{org}]^y}{[(A_y)_{ac}]^x} \quad (4)$$

Los coeficientes de partición ayudan a establecer las condiciones experimentales que se necesitan para transferir un soluto de un disolvente a otro. Para el sistema sencillo descrito en la relación (1), si tenemos V_{ac} mL de una solución acuosa que tiene a_0 mmoles iniciales de A y que pretendemos extraer con V_{org} mL de un disolvente orgánico inmiscible. En equilibrio, a_1 mmoles de A permanecerán en la fase acuosa y éstos se representan por

$$A_{ac} = \frac{a}{V_{ac}} \quad (5)$$

Lo que se distribuyó a la fase orgánica entonces será

$$A_{org} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}} \quad (6)$$

Al sustituir la relación (6) y (5) en la (2) y re-arreglando se obtiene

$$a_1 = \frac{V_{ac}}{V_{org}k + V_{ac}} a_0 \quad (7)$$

El número de milimoles, a_2 , que quedan después de una segunda extracción del agua con cantidad idéntica de disolvente por el mismo razonamiento anterior será

$$a_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}k + V_{ac}} \right) a_1 \quad (8)$$

Al sustituir la relación (8) en la (7) se obtiene

$$a_2 = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}k + V_{ac}} \right)^2 a_0 \quad (9)$$

Después de n extracciones los milimoles que quedan son

$$a_n = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}k + V_{ac}} \right)^n a_0 \quad (10)$$

La ecuación (10) se puede re-escribir en términos de la concentración final e inicial en la fase acuosa si sustituimos las relaciones

$$a_0 = [A_{ac}]_0 V_{ac} \quad y \quad a_n = [A_{ac}]_n V_{ac} \quad (11)$$

Entonces,

$$[A_{ac}]_n = \left(\frac{V_{ac}}{V_{org}k + V_{ac}} \right)^n [A_{ac}]_0 \quad (12)$$

La eficiencia de la extracción múltiple aumenta cuando pequeñas porciones de volumen de disolvente se usan en vez de una sola porción de una cantidad grande de volumen. La ecuación 12 es de naturaleza exponencial y muestra un comportamiento exponencial, figura 1. La eficiencia de las extracciones múltiples disminuye rápidamente a medida que aumenta el número de extracciones consecutivas y por esto mas de cinco o seis extracciones no aumentan la eficiencia de separación.



Figura 1: Gráfica correspondiente a la ecuación 12 asumiendo volúmenes iguales ambos disolventes.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y Materiales

agua de-ionizada
solución acuosa de ácido acético 0.5 M
éter
ácido acético glacial
hidróxido de sodio 0.5, 0.05 y 0.01 M
indicador de fenoftaleína
4 embudos de separación de 125 mL y uno de 500 mL
matraces volumétricos de 100 mL y 200 mL
pipetas de 5, 10, 25 y 50 mL
buretas de 10 mL y dos buretas de 50 mL

Procedimiento

Preparación de soluciones para titulaciones y para extracción simple

Prepara NaOH, 0.5 M de no ser provista.

Prepara las soluciones de ácido acético 0.25 y 0.125 M por dilución de la solución 0.5 M de ácido acético provista

Nota: Para todas las transferencias de soluciones con pipeta utilice el bulbo de goma

Extracciones simples

Transfiere exactamente 50 ml (con pipeta) de la solución de ácido acético 0.5 M a un embudo de separación de 125 mL. Haga lo mismo para las soluciones de 0.25 y 0.125 M de ácido acético. Usando una pipeta limpia, añada 50.0 ml de éter a cada embudo. Mezcla las soluciones con agitaciones continuas y permite que lleguen a equilibrio. Transfiere la fase acuosa de cada embudo a un envase limpio y dejando toda la fase orgánica en el embudo de separación. Descarta la interfase.

Titula la porción acuosa con base valorada en triplicado. Usa la bureta de 50.00 mL con NaOH 0.05 M para titular. Para las muestras de ácido acético 0.5 M debe usar porciones de 5.0 mL y para las soluciones de 0.25 y 0.125 M de ácido acético debe usar porciones de 10.0 mL. Puede titular la fase orgánica si quieres corroborar la cantidad de ácido acético que permanece en esa fase, pero debes usar las mismas porciones de volumen que usó en la fase acuosa.

Extracción sencilla

1. Prepara 250 mL de una solución 0.5 M de ácido acético en éter pesándolo cuidadosamente en una balanza analítica y completando hasta la marca con éter en matraz volumétrico.
2. Transfiere una porción de 75.0 mL de la solución de ácido acético en éter a un embudo de separación de 500 mL y mezcla con 75 mL de agua. Agita y deja llegar a equilibrio. Descarga la fase acuosa a un envase limpio y titula porciones de 20 mL con NaOH 0.5 M (triplicado).

Extracción múltiple

1. Transfiere una porción de 75 mL de la solución de ácido acético en éter a un embudo de separación de 500 mL y mezcla con 25 mL de agua, agite y espere a que se equilibre. Descarga la porción acuosa a un envase limpio. Añade otros 25 mL de agua al embudo de separación y repita la extracción. Descarga la segunda porción de la fase acuosa en el mismo envase donde almacenó la primera. Añade una tercera porción de agua al embudo de separación, agita y espera a que se equilibre. Descarga la tercera porción al mismo envase donde almacenó las otras dos porciones.
2. Titula porciones de 20 mL con NaOH 0.5 M (triplicado).

Cálculos

1. Tabula los datos de volumen de NaOH (indique su concentración) para cada extracción sencilla y múltiple.
2. Tabula los datos de concentración total de ácido acético en la fase acuosa inicialmente, la concentración de ácido acético en la fase orgánica después de la extracción, la concentración de ácido acético en la fase acuosa después de la extracción, y la concentración de ácido acético sin ionizar en la fase acuosa.
3. Tabula los valores de fracción de ácido acético extraída y sin extraer en la extracción sencilla y en la extracción múltiple.
4. Calcula
 - a) la concentración total del ácido acético en la fase acuosa.
 - b) la concentración de ácido acético en la fase acuosa (ionizado y no-ionizado) después de extraer.
 - c) la concentración de ácido acético en la fase orgánica (éter).
 - d) la concentración de ácido acético en éter de la solución preparada con ácido acético glacial.
 - e) moles de ácido acético sin extraer y moles extraídos en la extracción múltiple.
 - f) moles de ácido acético sin extraer y moles extraídos en la extracción sencilla.
 - g) la fracción de ácido acético extraído y sin extraer en la extracción sencilla y en la extracción múltiple.
 - h) la constante de distribución promedio y su error.
5. Haz un ejemplo del cálculo del error en todos los valores calculados en la sección anterior.
6. Explica las ventajas de la extracción múltiple sobre la extracción sencilla y cuando deja de ser útil la primera.

7. Discute qué tipo de sistema (mezcla de disolventes) exhibirá dimerización de ácido acético.
8. Discute las tendencias de la constante de distribución en otras mezclas de disolventes comparadas con la mezcla estudiada (éter-agua).
9. Indica posibles fuentes de error.
10. Indica sugerencias para mejorar el experimento.