

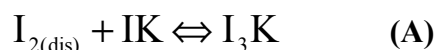
FISICOQUIMICA

Guía de Trabajos Prácticos

EQUILIBRIO HOMOGÉNEO EN FASE LÍQUIDA

I. OBJETIVO DEL TRABAJO PRACTICO

Obtener el valor de la constante de equilibrio (K_e) de la reacción en fase acuosa:



II. INTRODUCCIÓN

II.a Planteando la condición de equilibrio para esta reacción química y adoptando el/los estados de referencia y la/las escalas de concentraciones más adecuadas para su estudio, se concluye que:

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

Como se trabaja con soluciones diluídas se puede aceptar que:

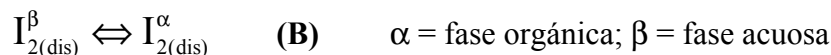
$$\frac{\gamma_{I_3K}^{0''}}{\gamma_{I_2}^{0''} \cdot \gamma_{IK}^{0''}} \approx 1 \quad (2)$$

quedando reducida la (1) a:

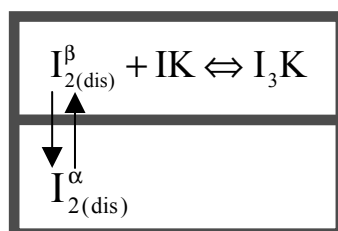
$$K_e = \frac{c_{I_3K}^{0''}}{c_{I_2}^{0''} \cdot c_{IK}^{0''}} \quad (3)$$

Al querer determinar el valor de K_e mediante los valores de las concentraciones de equilibrio aparece el problema que no se puede “congelar” este estado y medir cada concentración, ya que alterar una de ellas (mediante la titulación del I_2 , por ejemplo) implica modificar simultáneamente la concentración de las demás especies que están en equilibrio, según la reacción (A).

El problema se resuelve agregando un solvente orgánico inmiscible con el agua, en el cual no pueda tener lugar la reacción (A), pero sí la siguiente:



El estudio del equilibrio de distribución se verá en **II.b** y la determinación de la constante K_d en **III.a**. El sistema se puede representar como:



β = fase acuosa

α = fase orgánica

Se puede ahora, separando las fases, titulando la orgánica, y haciendo uso de K_d , determinar el valor de la concentración de equilibrio del I_2 en fase acuosa.

Cuando se titule dicha fase, el equilibrio representado por la reacción (A), al desaparecer el I_2 , se desplazará hacia la izquierda, dando como resultado la concentración de I_2 "inicial" que correspondería al estado de equilibrio alcanzado en la experiencia.

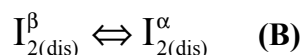
Planteando para la reacción (A) la variación de concentraciones entre el estado inicial y el de equilibrio, y llamando:

$$\begin{aligned}
 C_x &= \text{concentración "inicial" de } I_2 \text{ en fase acuosa.} \\
 C_I &= \text{concentración de } I_2 \text{ en fase orgánica (de equilibrio).} \\
 \frac{C_I}{K_d} = C_{II} &= \text{concentración de } I_2 \text{ en fase acuosa (de equilibrio).} \\
 C_y &= \text{concentración inicial de } IK \text{ (conocida).}
 \end{aligned}$$

quedará, reemplazando estos valores en la (3):

$$K_e = \frac{C_x - C_{II}}{C_{II} (C_y - (C_x - C_{II}))} \quad (4)$$

II.b Si a un sistema compuesto por dos fases líquidas inmiscibles entre sí, se le agrega una tercera sustancia soluble en ambas fases, se observa que dicha sustancia se distribuye entre las dos capas de manera definida.



Planteando este equilibrio para el $I_{2(\text{dis})}$ que se distribuye entre agua y tetracloruro de carbono, y adoptando los estados de referencia y escalas de concentraciones más convenientes, se concluye que:

$$K_d = \frac{a_{I_2}^{0''\alpha}}{a_{I_2}^{0''\beta}} \quad (5)$$

Como se trabaja con soluciones diluídas, se puede aceptar que:

$$\frac{\gamma_{I_2}^{0''\alpha}}{\gamma_{I_2}^{0''\beta}} \approx 1 \quad (6)$$

quedando reducida la (5) a:

$$K_d = \frac{C_{I_2}^\alpha}{C_{I_2}^\beta} \quad (7)$$

Esta conclusión constituye lo que se denomina **Ley de Distribución**, también llamada **Ley de Reparto**, y a la constante K_d se la conoce como **coeficiente de reparto** o de **distribución**.

La aplicación de este equilibrio tiene importancia en la obtención y/o purificación de productos químicos orgánicos e inorgánicos y constituye la base de la cromatografía.

La utilidad que tendrá en este Trabajo Práctico será posibilitar el estudio del equilibrio de la reacción (A).

III. TECNICA OPERATORIA

III.a Determinación de la constante de distribución (K_d)

En un balón de 1.000 ml de capacidad, se colocan 30 ml de solución saturada de I_2 en tetracloruro de carbono y 500 ml de agua. Se agita frecuentemente durante 1 hora, con el objeto de aumentar la superficie de separación entre las fases acuosa y orgánica, lo cual incrementa la velocidad de difusión del I_2 entre ambas fases y permite llegar al equilibrio en menor tiempo.

Se pasa luego a una ampolla de decantación, se separan las fases y se titulan con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N.

Para las titulaciones tomar: 5 ml de la capa orgánica y 200 ml de la capa acuosa.

Realizar por duplicado.

III.b Determinación de la constante de equilibrio de la reacción (K_e)

En un balón de 1.000 ml de capacidad, se colocan 30 ml de solución saturada de I_2 en tetracloruro de carbono y 500 ml de solución 0,1 N de IK , y se procede de igual manera que en el punto anterior.

Para las titulaciones tomar: 10 ml de la capa orgánica y 100 ml de la capa acuosa.

Realizar por duplicado.

III.c Determinación del factor del $Na_2S_2O_3$ 0,1 N

III.d Determinación del factor del IK 0,1 N

Para los puntos III.c y III.d proceder de acuerdo con la técnica utilizada en el trabajo práctico VOLUMETRIA.

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

IV. CALCULOS Y RESULTADOS

Con los datos de las titulaciones, calcular las concentraciones correspondientes, reemplazar adecuadamente en la (4) y (7), obteniendo los valores de K_d y K_e .

Informar además la temperatura a la cual fue realizada la experiencia.

CUESTIONARIO

1. A partir de la condición de equilibrio fisicoquímico, deduzca las expresiones de la constante de equilibrio (K_e) y constante de distribución (K_d). La expresión a la que se arrije deberá permitir cal-

cular 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 de 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, 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 W/n gr.

BIBLIOGRAFÍA

- *Prácticas de Fisicoquímica*. Findlay, Alexander, Editorial Médico-Quirúrgica, Buenos Aires, 1955.

- *Apuntes de Cátedra*.

- *Tratado de Química Física*. Glasstone, Samuel, Ed. Aguilar, Madrid, 1953.

Marzo, 2002