

Practica 1

DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE REPARTO DEL ÁCIDO ACÉTICO ENTRE ALCOHOL AMÍLICO Y AGUA

1. Fundamento teórico

Cuando una sustancia se pone en contacto con dos líquidos inmiscibles entre sí, ésta tiende a distribuirse entre ambas fases en una determinada proporción que depende de su afinidad química por cada una de ellas. Experimentalmente, al poner en contacto dos disolvente inmiscibles conteniendo uno de ellos un soluto disuelto, se da una transferencia de soluto desde la disolución original al otro disolvente. Una vez alcanzado el equilibrio, el potencial químico del soluto (s) será el mismo en ambas fases (α y β):

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta \quad (1)$$

En cada fase y para disoluciones reales, se cumple que la relación entre el potencial químico y la actividad viene dada por:

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^{\alpha 0} + RT \ln a_s^\alpha \quad (2)$$

$$\mu_s^\beta = \mu_s^{\beta 0} + RT \ln a_s^\beta$$

Donde $\mu_s^{\alpha 0}$ ó $\mu_s^{\beta 0}$ es el potencial químico estándar del soluto en la fase α ó β que es independiente de la concentración, mientras que a_s^α ó a_s^β son las actividades del soluto en la fase α ó β .

Sustituyendo las expresiones de potencial químico dados en (2) en la ecuación (1), se obtiene la relación entre las actividades del soluto en cada fase una vez alcanzado el equilibrio:

$$K = \frac{a_s^\beta}{a_s^\alpha} = \exp \left[\frac{\mu_s^{\alpha 0} - \mu_s^{\beta 0}}{RT} \right]$$

A temperatura constante esta relación es constante y recibe el nombre de coeficiente de reparto, K . Hay que tener en cuenta que en este proceso no deben producirse reacciones químicas entre ninguno de los componentes del sistema, ya que si se forma un nuevo producto, esto falsearía los datos referidos a la cantidad de soluto inicial.

Cuando las concentraciones son suficientemente pequeñas las interacciones moleculares disminuyen y los coeficientes de actividad, γ , tienden a 1. En estas condiciones no habrá diferencia experimental detectable entre actividades a y concentraciones c (ya que $a = c \cdot \gamma$) y el coeficiente de reparto puede escribirse como:

$$K_{\beta/\alpha} = \frac{C^{\beta}}{C^{\alpha}}$$

A efectos prácticos, esta ley permitiría predecir la concentración final de soluto en las distintas fases, siempre y cuando se conozca el valor del Coeficiente de Reparto para un sistema determinado y se esté trabajando bajo las condicionantes en las cuales se cumple esta ley de distribución.

En la práctica, el coeficiente de reparto de numerosas sustancias entre los disolventes octanol-agua ($K_{o/a}$) es una propiedad muy útil ya que proporciona una medida de la tendencia termodinámica de dicha sustancia a disolverse preferentemente en un medio acuoso o no acuoso. Este parámetro proporcionará, por tanto, una medida del balance hidrofílico – lipofílico de la sustancia en cuestión. Este balance tiene gran importancia medioambiental ya que se utiliza para determinar el destino final de las sustancias químicas en el medio ambiente. Un ejemplo es la bioacumulación de determinados contaminantes en pescado o en otros organismos. Por otro lado, una de las vías más importantes de absorción celular de fármacos es mediante su disolución en lípidos. La velocidad de este paso de los fármacos al interior de la célula viene definida por el concepto de liposolubilidad que es medido por el **coeficiente de reparto** lípido /agua. A mayor liposolubilidad mayor velocidad de penetración y mayor rapidez de acción.

En la bibliografía podemos encontrar tablas en las que se listan valores de Coeficientes de Reparto para distintos solutos, distintos disolventes y condiciones. Por ejemplo el coeficiente de reparto octanol/agua suele indicarse como “ $P_{o/w}$ ” (del inglés “octanol water Partition coefficient”) a una determinada temperatura. Sin embargo, podemos necesitar valores de dicha constante que no se encuentren en la bibliografía.

2. Objetivo

En la presente práctica, se realizará la determinación experimental del Coeficiente de Reparto para el ácido acético entre alcohol amílico y agua, $K_{a/a} = C_{\text{amílico}}/C_{\text{agua}}$.

3. Material y Reactivos

- 1 Matraz de 1000 ml (por cada 3 grupos).
- 3 Matraces de 250ml.
- 1 Matraz de 100ml.
- 1 Bureta de 50 ml con pie.
- 4 Vasos de precipitados 250 ml
- 1 Pipeta doble enrase de 25 ml
- 3 Embudos de decantación de 250 ml con pie y aro.
- 1 Pipeta de 10 ml y 1 de 5 ml.
- 2 Probetas de 100 ml.
- 1 Erlenmeyer 100 ml

- Ácido acético glacial
- Alcohol amílico
- Hidróxido sódico
- Ftalato ácido de potasio
- Fenoltaleína.

4. Procedimiento

4.1.- Preparación de las disoluciones.

- Disolución de NaOH 0.5 M, 1 l. Esta disolución servirá para tres grupos.
- Disolución 1 que llamaremos D1: HAc 0.5 M, 250 ml.
- D2: HAc 0.25 M, 250 ml.
- D3: HAc 0.125 M, 250 ml.

4.2.- Normalización de la disolución de NaOH.

Pesar una cantidad adecuada de ftalato ácido de potasio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (para que se utilice aproximadamente la mitad de la capacidad de la bureta de NaOH) y valorar la disolución de NaOH 0.5 M utilizando fenolftaleína como indicador. Calcular la concentración exacta de NaOH y compararla con la obtenida por los otros grupos que han usado la misma disolución de NaOH. Esta será la disolución que se usará para todas las valoraciones posteriores.

4.3.- Preparación de la mezcla y decantación.

Se toman los tres embudos de decantación y se comprueba que están limpios y que la llave está cerrada. Se mide con probeta 100 ml de la disolución D3 y se añade a uno de los embudos. Se procede de igual manera con la disolución D2 y D1, depositando cada una de las disoluciones en un embudo distinto. Una vez hecho esto se añaden 100 ml de alcohol amílico (1-pentanol) en cada uno de los embudos de decantación. Tapando la boca del embudo se procede a agitar vigorosamente la mezcla de disolución acuosa y de disolvente orgánico, dejando escapar el aire que pueda acumularse por medio de la llave. Esta operación se repite periódicamente durante una hora para que se establezca el equilibrio de reparto de forma adecuada. Una vez hecho esto se separa la fase acuosa, dejando la fase orgánica en el embudo hasta el final debido a su desagradable olor (esta disolución se desechará en los contenedores habilitados al efecto).

4.4.- Valoración de las disoluciones acuosas de ácido acético antes y después de la separación.

De las disoluciones D1, D2 y D3 que se prepararon inicialmente, se toman 25 ml de cada una comenzando por la D3 y se añaden al erlenmeyer. Se añade fenolftaleína y se procede a su valoración con NaOH. Este proceso se hace por duplicado. Se procede de igual manera con la D2 y con la D1. Estas valoraciones se pueden llevar a cabo mientras se está estableciendo el equilibrio de reparto.

Una vez separada la fase acuosa de cada uno de los embudos, que denominaremos D1', D2' y D3', se toman también 25 ml y se valoran de la forma descrita previamente.

5. Resultados

Presentar la concentración de la disolución de NaOH, la de las disoluciones de HAc antes y después de la valoración y el coeficiente de reparto $K_{a/a}$ a cada una de las concentraciones.

6. Cuestiones

6.1. Explíquese la importancia que tiene una continuada agitación de los embudos de decantación, así como el reposo necesario antes de proceder a analizar el contenido de especies en ambas fases.

6.2. Comparar los valores de $K_{a/a}$ obtenidos para las distintas concentraciones de ácido. ¿Existe alguna tendencia clara? ¿Tiene sentido representar $K_{a/a}$ en función de la concentración de HAc y calcular su valor a dilución infinita por extrapolación a concentración cero? ¿Porqué? Discutir la respuesta.

6.3. Comparar el valor de $K_{a/a}$ obtenido con el $K_{o/a}$ (coeficiente de reparto octanol/agua, tabulado como $\log P_{ow} = -0.31$) y explicar para la diferencia en términos de la distinta afinidad del ácido por los dos disolventes orgánicos.