

Probleme de calcul la extracție

1. Pornind de la expresiile matematice a gradului de extracție a unei specii A ($R = n(A)_o/n(A)_{totală}$) și a coeficientului de distribuție ($D = [A]_o/[A]_{aq}$), demonstrați cum pot fi calculate următoarele caracteristici cantitative ale extracției:

- gradul de extracție în urma unei și a "m" extracții;
- concentrația speciei care se extrage rămasă în faza apoasă după una și "m" extracții;
- numărul de extracții necesar pentru atingerea unui anumit grad de extracție.

2. După extracția iodului cu volume egale de soluții apoasă și de tetraclorură de carbon la titrarea a 100,00 mL de fază apoasă s-au consumat 13,72 mL soluție de tiosulfat de sodiu cu titrul 0,0003953 g/mL, iar la titrarea a 2,00 mL de fază organică - 23,85 mL. Determinați coeficientul de distribuție al iodului în sistemul de extracție propus.

Evaluati:

- gradul de extracție al iodului cu 25 mL de tetraclorură de carbon din 100 mL de soluție apoasă după una și patru extracții consecutive;
- concentrația iodului în faza apoasă după trei extracții consecutive cu câte 10 mL de tetraclorură de carbon din 50 mL de soluție apoasă cu concentrația inițială a iodului 0,01 mol/L;
- numărul de extracții consecutive cu câte 20 mL de tetraclorură de carbon din 80 mL de soluție apoasă, necesare pentru atingerea gradului de extracție 99,9%.

3) Coeficientul de distribuție al fenolului în sistemul apă-alcool octilic a fost determinat cu metoda titrării coulometrice cu bromul generat la anod. După extracția fenolului din 50 mL de soluție apoasă, în care concentrația inițială a fenolului alcătuia 0,001 mol/L, cu un volum egal de alcool octilic, pentru titrarea a 10 mL de fază apoasă s-a efectuat electroliza timp de 30 secunde la un curent de 5 mA.

Determinați:

- a) coeficientul de distribuție al fenolului între fazele organică și apoasă;
- b) gradul de extracție după una și trei extracții consecutive din 50 mL de soluție apoasă a fenolului cu câte 30 mL de alcool octilic;
- c) concentrația fenolului în faza apoasă după patru extracții consecutive din 50 mL de soluție apoasă cu câte 20 mL de alcool octilic;
- d) numărul de extracții consecutive cu volumele fazelor sistemului indicat egale necesar de efectuat pentru a diminua concentrația fenolului în faza apoasă până la $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

4. Pornind de la expresiile matematice a gradului de extracție a unei specii A ($R = n(A)_o/n(A)_{totală}$) și a coeficientului de distribuție ($D = [A]_o/[A]_{aq}$), demonstrați cum pot fi calculate următoarele caracteristici cantitative ale extracției:

- d) gradul de extracție în urma unei și a "m" extracții;
- e) concentrația speciei care se extrage rămasă în faza apoasă după una și "m" extracții;
- f) numărul de extracții necesar pentru atingerea unui anumit grad de extracție.

5. Coeficientul de distribuție a fenolului în sistemul apă-alcool octilic este 31. Evaluați gradul de extracție al fenolului și concentrația lui rămasă în soluția apoasă pentru următoarele variante de extracție din 100 mL de soluție cu concentrația 0,01 mol/L:

- a – cu 50 ml de alcool octilic;
- b – de două ori cu câte 25 ml de alcool octilic;
- c – de cinci cu câte 10 ml de alcool octilic. În baza rezultatelor căpătate propuneți varianta cea mai eficientă de extracție a fenolului din soluția apoasă.
- g) Numărul de extracții consecutive din aceeași soluție apoasă cu câte 10 mL de alcool octilic necesar pentru diminuarea concentrației fenolului în faza apoasă până la $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

6. Coeficientul de distribuție al compusului Al(III) între fazele apoasă și organică este 25.

Determinați:

- a) gradului de extracție al Al(III) după trei extracții consecutive cu 25 mL de fază organică din faza apoasă cu volumul 50 mL;
- b) concentrația aluminiului în faza apoasă după patru extracții consecutive;
- c) numărul de extracții necesar pentru a atinge concentrația aluminiului în faza apoasă $2,5 \cdot 10^{-6}$ moli/L dacă concentrația inițială în faza apoasă este 0,0650 moli/L, iar volumele fazelor apoase și organică sunt egale cu 50 și 10 L respectiv.

7. Coeficientul de distribuție a speciei analizate este 20. Se poate oare atinge gradul de extracție 99,1% în rezultatul:

- a) unei extracții cu 25 mL de fază organică din 100 mL de fază apoasă;
- b) a trei extracții cu câte 15 mL de fază organică din 80 mL de fază apoasă;
- c) a trei extracții cu câte 50 mL de fază organică din 200 mL de fază apoasă?

8. Speciile A și B au coeficienții de distribuție între fazele organică și apoasă 27 și 153. Deduceți formula de calcul și determinați gradul de separare χ după o extracție și coeficientul de îmbogățire S după trei extracții consecutive, efectuate cu 50 mL de fază organică din soluția apoasă cu volumul 120 mL.

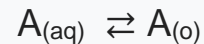
9. Coeficienții molari de absorbție ai compusului nichelului în faza apoasă și în faza organică sunt egali cu 120 și 5890 respectiv. După extracția cu volume egale de fază apoasă și fază organică și diluția fazei organice de zece ori, absorbanta acestora este 0,03 ($\ell = 5$ cm) și 0,49 ($\ell = 0,2$ cm) corespunzător. Determinați coeficientul de distribuție al compusului nichelului, gradul de extracție și numărul de extracții consecutive cu volume egale, necesar pentru trecerea în faza organică a 99,85% de compus.

1) Coeficientul de distribuție:

$$D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(aq)}} = \frac{C_{(A)(o)}}{C_{(A)(aq)}} \quad (1)$$

unde $C_{(A)(o)}$ și $C_{(A)(aq)}$ reprezintă concentrațiile sumare a tuturor formelor speciei A în fazele organică și apoasă.

2) Gradul de extracție (R) arată ce parte din specia de analizat trece în faza organică (se extrage):



$$R = \frac{v_{(A)(o)}}{v_{(A)(init.)}}; \quad (2)$$

$$v_{(A)(o)} = [A]_{(o)} \cdot V_{(o)}; \quad (3)$$

$$v_{(A)(init.)} = C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)} = [A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}; \quad (4)$$

unde $C_{(A)}^o$ este concentrația specie analizate în soluția apoasă inițială (faza de extras).

$$R = \frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)}}{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}} \quad (5)$$

Împărțim numărătorul și numitorul la $[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}$:

$$R = \frac{\frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)}}{[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}}}{\frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}}{[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}}} = \frac{D}{D + \frac{V_{(aq)}}{V_{(o)}}} \quad (6)$$

Dacă notăm raportul $\frac{V_{(o)}}{V_{(aq)}}$ cu r și înlocuim în 6 obținem:

$$R = \frac{D}{D+1/r} \quad (7)$$

Unde D este coeficientul de distribuție a speciei analizate între fazele sistemului de extracție. Dacă se efectuează mai multe extracții atunci după prima extracție vom avea:

$$v_{(A)ini} = C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)} = [A_1]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(aq)} \quad (8)$$

Din expresia $D = \frac{[A_1]_{(o)}}{[A_1]_{(aq)}}$ exprimăm $[A_1]_{(o)} = D \cdot [A_1]_{(aq)}$ și înlocuim în 8:

$$C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)} = D \cdot [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(o)} + [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(aq)} \quad (9)$$

Acum din 9 exprimăm concentrația speciei analizate care a rămas în soluția apoasă după o extracție:

$$[A_1]_{(aq)} = \frac{C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)}}{D \cdot V_{(o)} + V_{(aq)}} = \frac{C_{(A)}^o}{D \cdot r + 1} \quad (10)$$

Analog după două extracții vom avea: $[A_2]_{(aq)} = \frac{[A_1]_{(aq)}}{D \cdot r + 1} = \frac{C_{(A)}^o}{(D \cdot r + 1)^2}$ (11)

După m extracții concentrația speciei analizate în faza apoasă (în rafinat) poate fi determinată cu formula:

$$[A_m]_{(aq)} = \frac{C_{(A)}^o}{(D \cdot r + 1)^m} \quad (12)$$

Pentru a obține formula de calcul a numărului de extracții necesare de efectuat pentru a diminua concentrația speciei extrase rămase în faza apoasă (în rafinat) până la mărimea solicitată exprimăm din formula 12 $(D \cdot r + 1)^m$:

$$(D \cdot r + 1)^m = \frac{C_{(A)}^0}{[A_m]_{(aq)}} \quad (13)$$

și din 13 exprimăm numărul de extracții m :

$$m = \frac{\lg\left(\frac{C_{(A)}^0}{[A_m]_{(aq)}}\right)}{\lg(D \cdot r + 1)} \quad (14)$$

Randamentul după m extracției poate fi exprimat cu expresia:

$$R_m = \frac{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)} - [A_m] \cdot V_{(aq)}}{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)}} \quad (15)$$

Dacă înlocuim în 15 cantitatea de specie care a rămas în rafinat după m extracții $[A_m]$ cu expresia 12 obținem formula cu care poate fi calculat randamentul extracției după m extracții consecutive:

$$R_m = \frac{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)} - \frac{C_{(A)}^0}{(D \cdot r + 1)^m} \cdot V_{(aq)}}{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)}} = 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^m} \quad (16)$$

Posibilitatea separării a două specii A și B este caracterizată de coeficientul de separare α :

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{D_{(A)}}{D_{(B)}} \quad (17)$$

Cu cât valoarea coeficientului de separare α se deosebește mai mult de unitate (este cu mult mai mare sau cu mult mai mică), reiese că cu atât separarea este mai bună. Dacă α are valoarea egală cu 1 sau se deosebește puțin de unitate, atunci separarea este imposibilă.

O caracteristică care descrie procesul de separare a două specii prin extracție mai adecvat este factorul de îmbogățire S , care arată de câte ori raportul cantităților speciilor A și B în faza organică după extracție (în extract) depășește raportul cantităților de specii în soluția inițială sau S este numărul, cu care trebuie de înmulțit raportul cantităților speciilor în faza apoasă inițială pentru a obține raportul cantităților acestora în extract:

$$\frac{v^{(B)}(aq)}{v^{(A)}(aq)} \cdot S_{(B/A)} = \frac{v^{(B)}(o)}{v^{(A)}(o)} \quad (18)$$

De unde:

$$S_{(B/A)} = \frac{\frac{v^{(B)}(o)}{v^{(A)}(o)}}{\frac{v^{(B)}(aq)}{v^{(A)}(aq)}} = \frac{v^{(B)}(o) \cdot v^{(A)}(aq)}{v^{(B)}(aq) \cdot v^{(A)}(o)} = \frac{R_{(B)}}{R_{(A)}} \quad (19)$$

Sau:

$$S_{(B/A)} = \frac{\frac{D_{(B)}}{D_{(B)} + \frac{1}{r}}}{\frac{D_{(A)}}{D_{(A)} + \frac{1}{r}}} \quad (20)$$

Dependența factorului de îmbogățire după m extracții de coeficientul de distribuție poate fi pusă în evidență înlocuind în expresia 20 R cu R_m din 16: $R_m = 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^m}$:

$$S_{(B/A)} = \frac{1 - \frac{1}{(D_{(B)} \cdot r + 1)^m}}{1 - \frac{1}{(D_{(A)} \cdot r + 1)^m}} \times \frac{(D_{(B)} \cdot r + 1)^m \cdot (D_{(A)} \cdot r + 1)^m}{(D_{(A)} \cdot r + 1)^m \cdot (D_{(B)} \cdot r + 1)^m} \quad (21)$$

Obținem:

$$S_{(B/A)} = \frac{[(D_{(B)} \cdot r + 1)^m - 1] \cdot (D_{(A)} \cdot r + 1)^m}{[(D_{(A)} \cdot r + 1)^m - 1] \cdot (D_{(B)} \cdot r + 1)^m} \quad (22)$$

Dacă r și m sunt egali cu 1 atunci:

$$S_{(B/A)} = \frac{(D_{(A)} + 1) \cdot D_{(B)}}{(D_{(B)} + 1) \cdot D_{(A)}} \quad (23)$$

Pentru o separare mai bună valoarea coeficientului de îmbogățire trebuie să se deosebească cât mai mult de unitate.