

1. ESTRAZIONI CON SOLVENTE

analitica 1 → equilibri in fase acquosa
 analitica 2 → equilibri in + fasi ≠ da acqua
 ↳ tipicamente una una acquosa (organica) + una acquosa

analitica strumentale
 → analisi quantitativa

solventi immiscibili

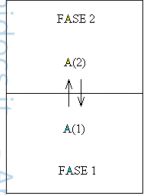
⚠ assunzione non corretta Ⓣ anche Ⓣ si sceglie un po' in acqua

Scopi estrazione

1. identificazione sostanza sulla base di P
2. arricchimento componente (importante quando ho [qualità] << e devo quantificarlo)
3. separazione (estrazione classi di molecole)
4. studio di equilibri in soluzione (Ⓣ) coefficienti di ripartizione ≠ tra solventi ≠

Principi

- fasi immiscibili 1 e 2
- soluto A



→ inizialmente A è in fase 1, poi si ripartisce e si instaura un equilibrio

* quindi $\mu_{A(1)} = \mu_{A(1)}^{\circ} + RT \ln a_1$
 $\mu_{A(2)} = \mu_{A(2)}^{\circ} + RT \ln a_2$

$\mu_{A(1)} = \mu_{A(2)}$ *

$\mu_{A(1)}^{\circ} + RT \ln a_1 = \mu_{A(2)}^{\circ} + RT \ln a_2$

$K = \frac{a_2}{a_1} = e^{\frac{\mu_{A(1)}^{\circ} - \mu_{A(2)}^{\circ}}{RT}}$

COSTANTE DI RIPARTIZIONE TERMODINAMICA

$K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{|A|_2 \gamma_2}{|A|_1 \gamma_1}$
 ↳ *globale*

→ $P = K \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{|A|_2}{|A|_1}$ COSTANTE DI RIPARTIZIONE OPERATIVA
 (P=K quando $\gamma = 1$)

MA questa è valida solo se soluto ha stessa formula in 1 e in 2

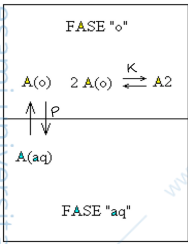
altrimenti definiamo **RAPPORTO DI DISTRIBUZIONE**

$D = \frac{\sum_i (n_i c_i)_2}{\sum_i (n_i c_i)_1}$
 ↳ tutte specie in fase 2
 ↳ tutte specie in fase 1

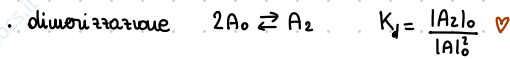
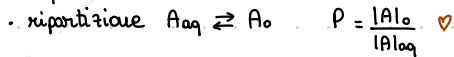
↳ bilancio di carica in analitica 1
 ↳ è un parametro fondamentale
 ↳ descrive composizione sistema

⚠ D = P quando no reazioni // a processo di ripartizione

Esempio 1: analitica subisce dimerizzazione in fase organica



2 equilibri:



$D = \frac{|A|_o + 2|A_2|_o}{|A|_{aq}}$ ↳ specie in fase organica (fase che estrae)
 ↳ specie in fase acquosa (fase primaria)] (n.b. non è detto che si porta sempre dalla f. aq come primaria

significato
 D = capacità estrattiva
 • è alto D, + molecole ho estratto
 • D >> 1 → fase 2 ospita meglio molecole

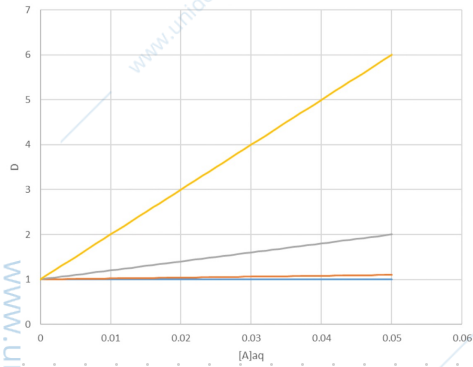
ricavo D in funzione di P e IA_{aq} usando \heartsuit :

$$D = P + 2K_d \frac{IA_{aq}^2}{IA_{aq}} \rightarrow D = P + 2K_d P^2 IA_{aq}$$

mettendo il bilancio di massa potrei risolvere... \star

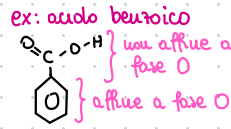
MA questi ragionamenti sono indipendenti dalla concentrazione!

D in funzione di IA_{aq}

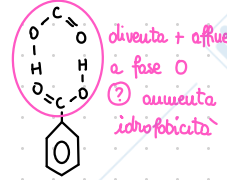


se la reazione in fase 2 è molto efficace, cioè in $2A \rightleftharpoons A_2$ l'equilibrio è molto a dx
 ↓
 estrazione molto efficace

come favorisco la dimerizzazione?
 abbassando T $\textcircled{?}$ diminuisce entropia



dimerizzo



m.b. spesso si parla di $P=1$ \rightarrow concettualmente è un bel risultato se sto facendo estrazioni multiple \rightarrow matematicamente è una stupidata

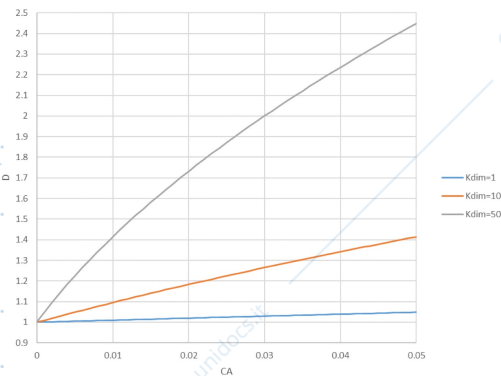
$\textcircled{?}$ significa scegliere solventi immiscibili con H_2O che abbia capacità solubilità = 1
 \textcircled{S} non ha senso se, x esempio, devo pre-concentrare

\star il concetto è: considero bilancio di massa qualità A (CA)

- sostituisco in CA in modo da esprimere tutto in funzione di IA_{aq}
- ricavo IA_{aq} mediante risoluzione equazione di 2° grado
- sostituisco IA_{aq} ricavato in \heartsuit e trovo $D = \frac{P + (1+P) + \sqrt{(1+P)^2 + 8K_d P^2 CA}}{2}$

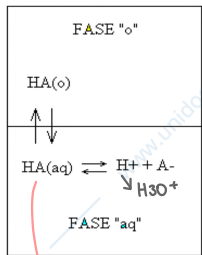
equazione che mi permette di risolvere e trovare D
 = è l'eq. che DESCRIVE meglio il SISTEMA

D in funzione di CA



se aumenta C \rightarrow aumenta tendenza a dimerizzare

Esempio 2: soluto HA che subisce dissociazione acida in fase acquosa



equilibri: • dissociazione acida $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_{aq}}$$

• ripartizione $HA_{(aq)} \rightleftharpoons HA_{(o)}$

$$P = \frac{[HA]_o}{[HA]_{aq}}$$

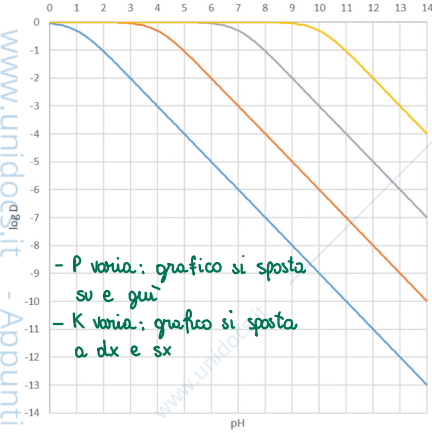
rapporto di distribuzione $D = \frac{[HA]_o}{[A^-]_{aq} + [HA]_{aq}}$

ricavo [A⁻] da K_a, uso relazione di P e ottengo:

$$D = \frac{P}{\frac{[A^-]}{[HA]_{aq}} + 1} = \frac{P}{\frac{K_a}{[H^+]} + 1}$$

Sapendo pH ottengo D

solo specie elettricamente neutra può andare in fase organica



⚠ posso ragionare chiedendomi il pH al quale riesco ad ottimizzare D

= acidificare il pH mi alza D

② rimuove + HA che può passare in fase organica

pH << pKa
pH >> pKa

log D = log P → capacità estrattiva massima

log D = log P - log K_a - pH

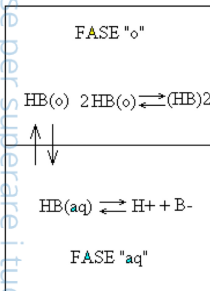
$$- \log \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

decrease linearmente con l'aumentare del pH

(n.b.) posso fare estrazioni selettive mettendomi a determinati valori di pH → separo acidi con ≠ forza ma uguale P

Esempio 3: analita subisce dissociazione acida in fase acquosa e dimerizzazione in fase organica

↳ acido benzoico C₆H₅COOH, HB tra acqua e benzene



$$D = \frac{[HB]_o + 2[(HB)_2]_o}{[HB]_{aq} + [B^-]_{aq}}$$

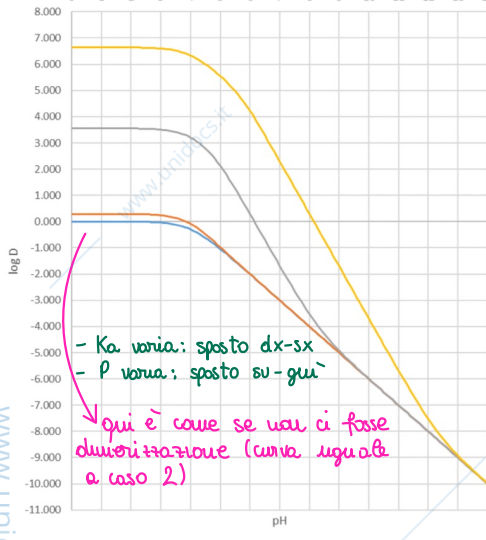
considerando $P = \frac{[HB]_o}{[HB]_{aq}}$; $K = \frac{[(HB)_2]_o}{[HB]_o^2}$; $K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$

ottengo $D = \frac{P + 2KP^2[HB]_{aq}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$ → ora D dipende da pH e [HB]_{aq}
HA voglio che dipenda da pH e C_B

come nell'esempio 1 risolvo partendo da bilancio di materia e sostituendo con equazioni di K, K_a e P

come favorisco ESTRAZIONE?

↓
pH acidi e T basse SÌ
pH basici e T alte NO

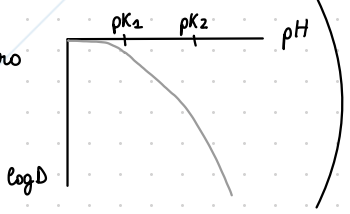


m.b.: per $K_d \gg$ riesco ad estrarre anche a pH basici
 ? dimerizzazione è molto forte
 = è la forza trainante

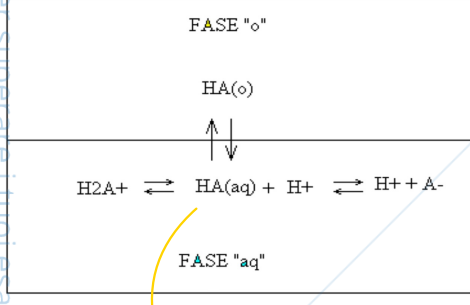
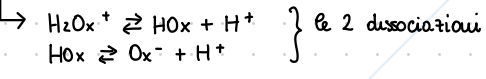
m.b.: per $pH > 9 \rightarrow$ curve sovrapposte
 = aspetto acido-base prevale su dimerizzazione
 indipendentemente dal valore della relativa costante

Esempio 4: acido diprotico

acido diprotico H_2A neutro



8- ossichinolina (H_2Ox^+)
 Scopo = estrarre specie cariche ... finora abbiamo sempre estratto specie neutre



riusciremo ad estrarre la specie centrale.

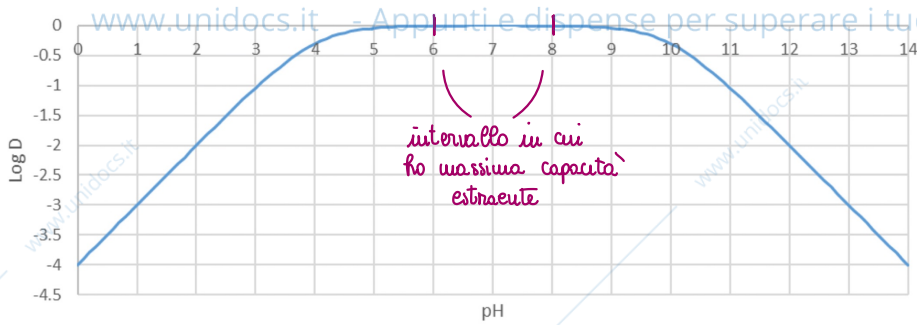
sappiamo che $P = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_{aq}}$; $K_1 = \frac{[H^+][HOx]}{[H_2Ox^+]}$; $K_2 = \frac{[H^+][Ox^-]}{[HOx]}$

il rapporto di distribuzione è $D = \frac{[HOx]_o}{[Ox^-]_{aq} + [HOx]_{aq} + [H_2Ox^+]_{aq}}$

→ come facevamo in analitica 1, da K_1 e K_2 ricavare $[Ox^-]_{aq}$ e $[H_2Ox^+]_{aq}$ e sostituisco in D

ottergo $D = \frac{P}{\frac{K_2}{[H^+]} + 1 + \frac{[H^+]}{K_1}}$

$\log D = \log P - \log \left(\frac{[H_3O^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]} \right)$



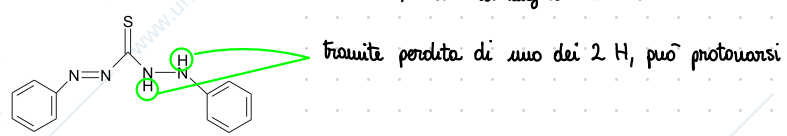
- se $P \neq 1 \rightarrow$ grafico va su-giù
- se acidi diversi \rightarrow sistema si sposta (K_1, K_2 si avvicinano/allontanano)

se non sono ad almeno 2,6 u.l. non raggiungo mai la capacità estrattive
 ? K troppo vicine tra loro \rightarrow non prevale mai la specie centrale

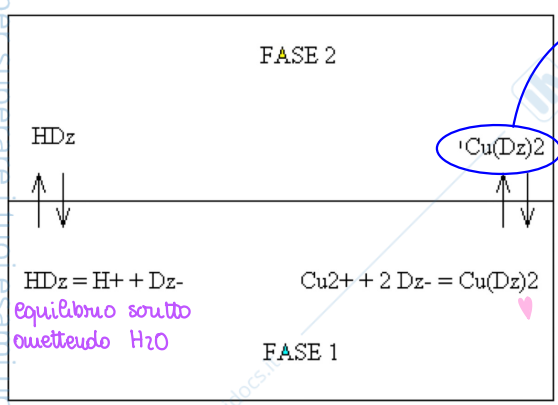
il grafico si ricava come sempre:
 $pH \ll pK_1 \quad \log D = \log P + \log K_1 + pH$
 $pK_1 < pH < pK_2 \quad \log D = \log P$
 $pH \gg pK_2 \quad \log D = \log P - \log K_2 - pH$
 ← si fanno le solite approx

Esempio 5: complessi chelati Cu-ditizone (CuD_{22})

molto stabili ? ione metallico + legante con più di 1 sito legante
 \hookrightarrow condiziona meglio metallo



- acido diprotico MA 2^a K_a molto piccola \rightarrow si considera monoprotico con $pK_1 = 4,5$
- complesso nella forma dissociata Dz^-
- K con $Cu = 10^5$



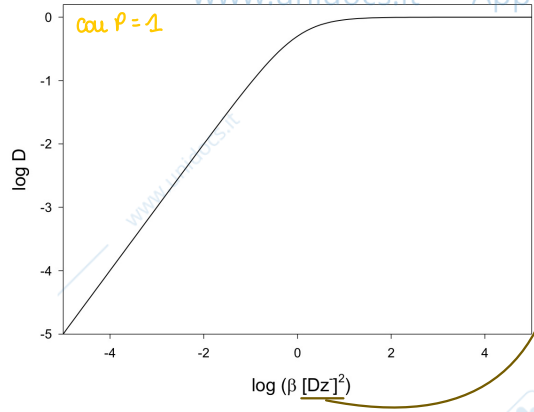
- rosso/orancino
- complesso elettricamente neutro

- equilibri in gioco:
1. ripartizione legante indissociato $P_{(HDz)} = \frac{|HDz|_o}{|HDz|_{aq}}$
 2. ripartizione complesso neutro $P_{(CuDz)2} = \frac{|CuDz_2|_o}{|CuDz_2|_{aq}}$
 3. formazione complesso neutro $\beta = \frac{|CuDz_2|}{|Cu^{2+}| |Dz^-|^2}$
 4. dissociazione acido-base $K_a = \frac{|H^+| |Dz^-|}{|HDz|}$

\rightarrow rapporto di distribuzione
 ⚠ riguarda solo le specie del rame

$$D = \frac{|CuDz_2|_o}{|Cu^{2+}|_{aq} + |CuDz_2|_{aq}}$$

sostituisco $\rightarrow D = \frac{P_{CuDz_2}}{\frac{1}{\beta |Dz^-|_{aq}^2} + 1}$ equazione risolutiva
 devo conoscere $|Dz^-|$ x trovare D



Come posso aumentare estrazione?
 ↳ devo portare + complesso in f. organica
 quindi devo formare + complesso
 quindi devo spostare equilibrio verso dx
 quindi devo aumentare Dz^+

$10z^{2+}aq$ è funzione di $\beta, P_{Cu^{2+}}, P_{H_2O}, C_{Cu}, C_{H_2O}, H^+$
 ma se fisso il pH \rightarrow fisso anche $10z^{2+}aq$
 quindi poi log D dipende solo da β

Come negli esempi precedenti, ricorrendo ai bilanci di massa di Cu e ligante \rightarrow trovo D
 MA viene fuori una cubica x $10z^+$ \rightarrow risoluzione complessa
 approssimazioni:
 - quantità di ligante elevata
 - rapporto di ripartizione alto
 - S complesso in H_2O : basso

$$D = \frac{P_{Cu^{2+}} \cdot \beta \cdot K_a^2 \cdot C_{Oz}^2}{P_{H_2O} \cdot [H^+]^2} = K_{ex} \cdot \frac{C_{Oz}^2}{[H^+]^2}$$

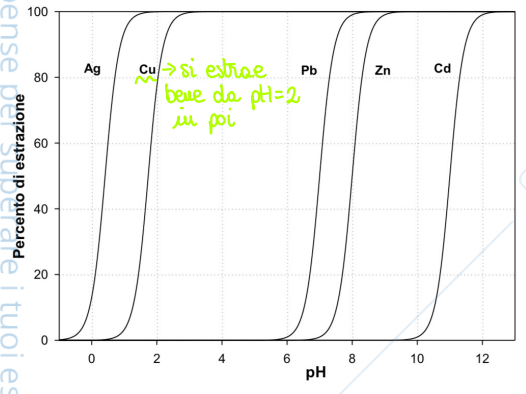
così ottengo
 K di estrazione \rightarrow dipendenza dal pH

Estrazione di cationi metallici con Ditiione

prima di tecniche avanzate come ICP plasma o ICP massa \rightarrow determinazione di cationi metallici era difficile
 SE ci sono cadmio, mercurio, sono molto tossici \rightarrow devo determinare la concentrazione
 = pre-concentrazione con estrazione
 e poi tecniche spettrofotometriche
 QUINDI estrazione = concetto molto attuale quando si ha bisogno di pre-concentrare

m.b.: con Dz^+ posso estrarre molti metalli come Fe, Zn...

Percento di estrazione di vari metalli con ditiione $10^{-4} M$ in funzione del pH



\rightarrow si possono fare **ESTRAZIONI SELETTIVE**
 • pH = 1 \rightarrow estraggo Ag + pochissimo Cu
 • pH = 4 \rightarrow estraggo Cu. SE cambio solvente

m.b. il modello è semplificato
 ① stiamo mettendo OH^-
 MA molti metalli precipitano come idrossidi/ossidi...
 \downarrow
 equilibrio competitivo tra:
 • anione ditiionato x formare complessi
 • OH^- x formazione idrossidi/ossidi

↳ anione ligante **RITARDA** la precipitazione

FINORA estrazioni singole...
 adesso **punto di contatto** con **CROMATOGRAFIA**: **ESTRAZIONI SUCCESSIVE**

$P = 1 \rightarrow 50\%$ in fase 1 + 50% in fase 2
 (non dipende da concentrazione iniziale)
 SE faccio 2^a estrazione: estraggo 75%
 = si capisce subito il vantaggio delle estrazioni multiple
 ② con un P ragionevole \rightarrow bastano poche estrazioni x purificare quasi totalmente

Frazione estratta nella fase 1 alla 1^a estrazione

$$F_{i,1,2} = \frac{m_{\text{estratta}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{|A|_{1,2} \cdot V_2}{|A|_{1,2} \cdot V_2 + |A|_{2,1} \cdot V_1} = \frac{1}{1 + P \cdot \frac{V_2}{V_1}}$$

ci siamo liberati delle specie all'equilibrio che sono + complesse (?) variabili

alla 2^a estrazione

$$F_{2,2} = \frac{1}{\left(1 + P \cdot \frac{V_2}{V_1}\right)^2}$$

... dopo n-estrazioni

$$F_{2,n} = \frac{1}{\left(1 + P \cdot \frac{V_2}{V_1}\right)^n} = \left(\frac{V_1}{V_1 + P \cdot V_2}\right)^n$$

significato:
 ogni volta si estrae $\frac{1}{1 + P \cdot \frac{V_2}{V_1}}$
 quindi n volte significa moltiplicare

Frazione estratta: $F_{2,n} = 1 - F_{1,n}$

ESEMPIO 6: Si voglia confrontare la frazione estratta di un analita contenuto nel volume V_1 di fase 1 (a) dopo una singola estrazione con un volume V_2 di fase 2; (b) dopo n estrazioni con volumi V_2/n di fase 2, nell'ipotesi che $V_1 = V_2$ e $P = 1$

Caso (a)

$$F_{1,1} = \frac{1}{\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right)^1} = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right) = \frac{V_1}{2 \cdot V_1} = 0,5 \quad (63)$$

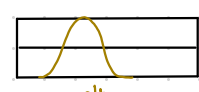
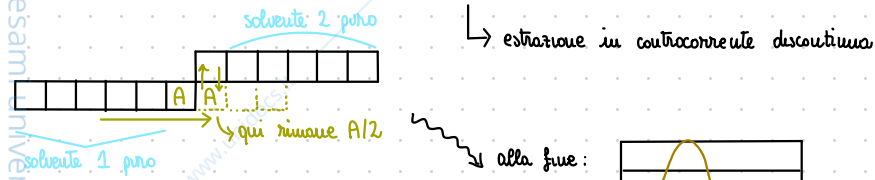
Caso (b) stesso V di estrazione del caso A

$$F_{1,n} = \frac{1}{\left(1 + \frac{V_2/n}{V_1}\right)^n} = \left(\frac{n \cdot V_1}{n \cdot V_1 + V_2}\right)^n = \left(\frac{n}{n+1}\right)^n$$

per $P=1, V_1=100 \text{ mL}, V_2=100 \text{ mL}$ ed $n=10$ si ha $F_{1,1} = 0,5$ e $F_{1,10} = 0,385$

* tutte aliquote piccole sono meglio di una grande
 = concetto diluizioni
 cioè meglio + diluizioni con aliquote + piccole che una con aliquota + grande
 ② diluisco molto di più

Vecchio strumento x estrazione: estrattore di Kraig (ora obsoleto MA è un punto di contatto con cromatografia)



ottengo una distribuzione GAUSSIANA

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari