

Семинар 5 РАЗДЕЛЕНИЕ ПСЕВДОЭЛЕКТРОЛИТОВ

Будем считать разделение двух веществ **A** и **B** полным, когда одновременно выполняются критерии:

$R(A) \geq 0,95$; $R(B) \leq 0,05$. Т.е., вещество **A** на 95% и более находится в органической фазе, а вещество **B** на 95% и более - в водной фазе.

Так как степень экстракции псевдоэлектролитов (кислот, оснований, амфотеров) определяется их коэффициентами распределения **D**, то очевидно, что **R** будет определяться pH водной фазы. Кроме того, степень экстракции **R** будет зависеть и от соотношения объемов фаз **r**.

Таким образом, эффективность разделения двух псевдоэлектролитов можно регулировать как изменением pH водной фазы, так и изменением объемов фаз. С практической точки зрения отношение объемов фаз **r** не должно выходить из диапазона 0,1- 10.

5.1. Расчет оптимальной области pH при зафиксированном значении r.

В качестве примера рассмотрим расчет оптимальной области pH для разделения фенола и бензойной кислоты при зафиксированном значении $r=0,2$. Константа распределения фенола 7,1. Константа распределения бензойной кислоты 6,3.

Clear [pH, H];

KaBenz = $6.3 * 10^{-5}$;

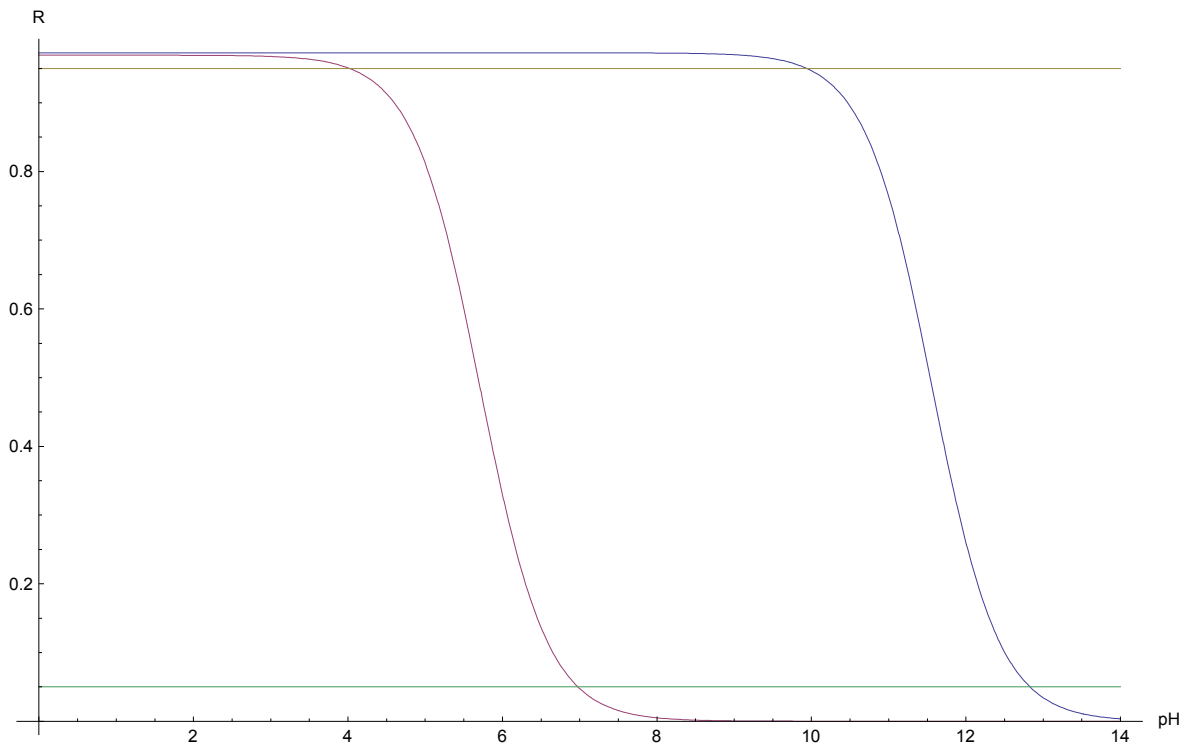
KaFen = 10^{-10} ;

r = 0.2;

PFen = 7.1;

PBenz = 6.3;

Постройте график зависимости степени экстракции от pH:



Проанализируем полученный рисунок. Так как и фенол, и бензойная кислота могут быть проэкстрагированы в органическую фазу (для обеих кислот существует область pH, где $R \geq 0,95$), то необходимо рассмотреть два варианта разделения веществ.

Вариант №1. Орг. фаза - бензойная к-та, водн. фаза - фенол.

Как видно из рисунка, линия бензойной кислоты пересекается с линией $R_{\max}=0,95$ при $\text{pH}=4,0$. Это означает, что бензойная кислота будет находиться в орг. фазе на 95% и более при $\text{pH} \leq 4,0$.

Фенол должен находиться на 95% и более в водной фазе. Это точка пересечения линии фенола и линии $R_{\min}=0,05$. Используя указатель координат находим, что это выполняется при $\text{pH} \geq 12,9$.

Таким образом, эти области pH **не накладываются** друг на друга и разделение этих двух веществ по варианту №1 **невозможно**.

Вариант №2. Орг. фаза - фенол, водн. фаза - бензойная кислота.

Как видно из рисунка, фенол экстрагируется в орг. фазу при $\text{pH} \leq 9,9$. Бензойная кислота будет находиться в водной фазе при $\text{pH} \geq 6,9$.

Таким образом, эти области pH **накладываются** в диапазоне $6,9 \div 9,9$. Это и есть искомая область pH.

Точные значения pH можно рассчитать и численно, решив два уравнения через функцию **NSolve**.

{{ pH → 9.94 }}

```
{{pH → 6.98}}
```

Сравнение значений pH, полученных напрямую из графика и полученных в результате точного решения уравнений, показывает их незначительное различие ($\pm 0,1$). Таким образом, для нахождения границ pH можно использовать как графический, так и расчетный методы.

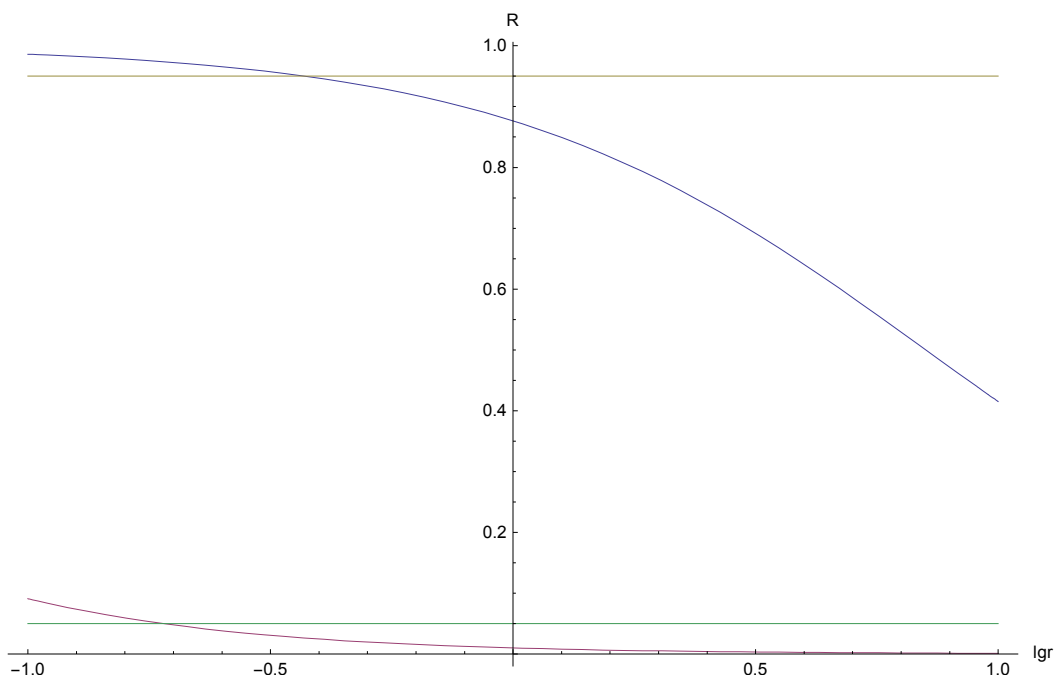
5.2. Расчет оптимальной области r при зафиксированном значении pH.

Иногда необходимо решить несколько другую задачу: рассчитать оптимальную область r для разделения веществ при зафиксированном значении pH водной фазы.

Рассмотрим решение этой задачи на примере той же пары веществ: фенола и бензойной кислоты. Зададим pH = 7,0.

```
Clear[H, PBenz, PFen, r, lgr];
KaBenz = 6.3 * 10^-5;
KaFen = 10^-10;
H = 10^-7;
PFen = 7.1;
PBenz = 6.3;
```

Постройте график и рассчитайте точные значения r при которых можно разделить эти два соединения.



```
NSolve::ifun : Inverse functions are being used by NSolve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. >>
```

```
{{lgr → -0.427929}}
```

NSolve::ifun : Inverse functions are being used by NSolve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. >>

```
{{lgr -> -0.721935}}
```

Так как соотношение объемов фаз можно варьировать в пределах от 0,1 до 10, (т.е. на 2 порядка), то удобнее рисовать зависимость в полулогарифмических координатах **R - lgr**. В программе численно рассчитаны значения логарифмов **r**: от -0,72 до -0,43. Это соответствует диапазону **r** от 0,19 до 0,37.

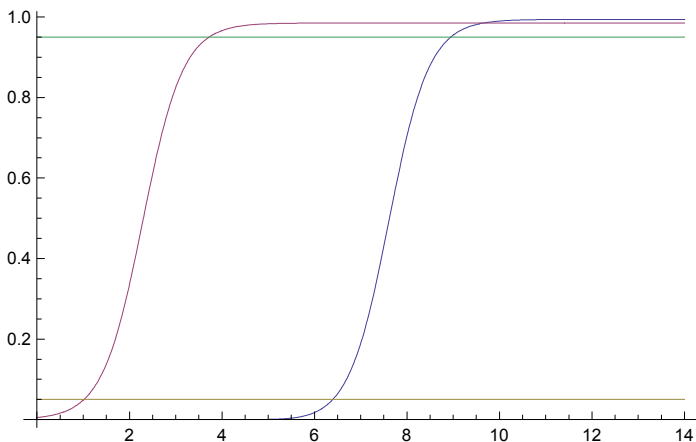
5.3. Расчет оптимальной области pH при разделении оснований.

Рассмотрим нахождение оптимальной области pH при разделении двух оснований. Принципиально эти расчеты аналогичны расчетам, приведенным в п.5.2 для кислот. Отличие состоит в использовании вместо констант кислотной ионизации **Ka** констант основной ионизации **Kb** и концентрации OH-анионов вместо концентрации H-катионов.

В качестве примера возьмем два основания: пиперазин (Pip) и 2-нафтиламин (Naf)

```
Clear [pH, H, OH];
Kb1Pip = 6.8 * 10^-5;
Kb2Pip = 3.6 * 10^-9;
KbNaf = 1.3 * 10^-10;
PPip = 16.5;
PNaf = 6.6;
r = 0.1;
Kw = 10^-14;
```

Постройте график и рассчитайте точные значения pH при которых можно разделить эти два соединения.



```
{{pH -> 5.55613 + 1.36438 i}, {pH -> 8.94709}}
```

```
{{pH -> 1.01599}}
```

```
{{pH -> 3.7206}}
```

{ {pH → 5.49753 + 1.36438 i}, {pH → 6.39518} }

Линия пиперазина находится правее (это более сильное основание) и видно, что он экстрагируется в орг. фазу при $\text{pH} \geq 8,9$. Нафтиламин будет находиться в водной фазе при $\text{pH} \leq 1,0$ и такой вариант разделения веществ не может быть осуществлен.

Другой вариант: в орг. фазе - нафтиламин ($\text{pH} \geq 3,7$), а пиперазин - в водной фазе ($\text{pH} \leq 6,4$) осуществим. оптимальная область pH : $3,7 \div 6,4$.

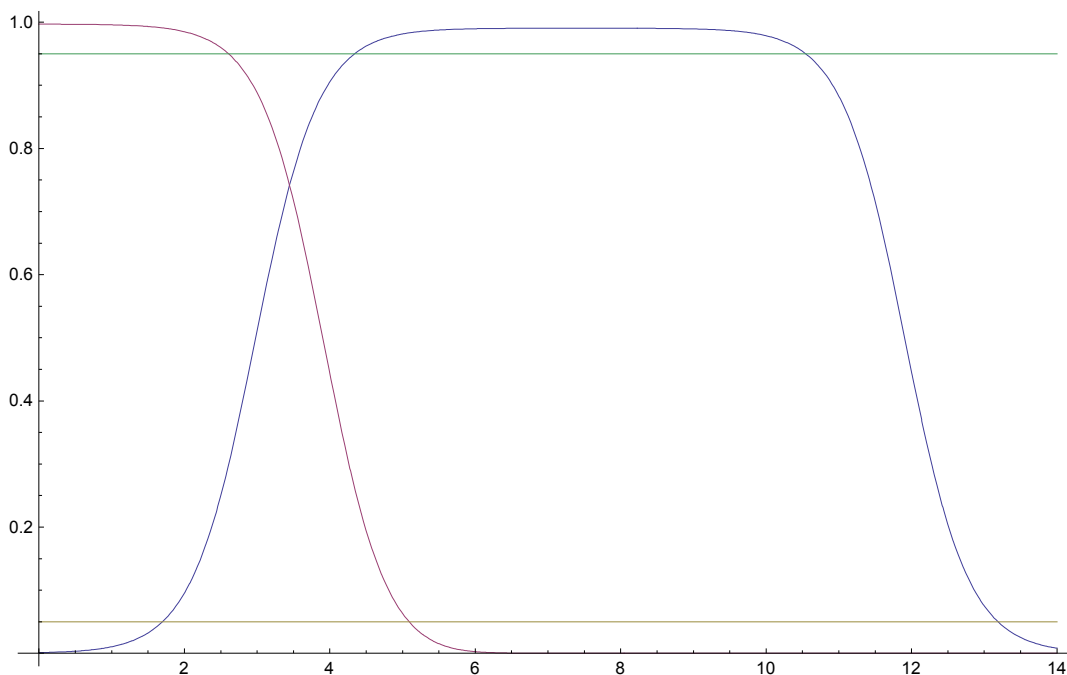
5.4. Расчет оптимальной области pH при разделении кислота- амфотер.

Так как зависимость $R\text{-pH}$ для амфотерных соединений проходит через максимум, то возможно существование нескольких оптимальных областей pH при разделении такого рода пар веществ.

В качестве примера рассмотрим разделение пары: о-оксихинолин (НОх) - малоновая кислота (Mal).

```
Clear[pH, H, OH];
KaHOx = 1.3 * 10^-10;
KbHOx = 10^-9;
Ka1Mal = 4.2 * 10^-2;
Ka2Mal = 2.1 * 10^-6;
PHOx = 26.4;
PMal = 85.5;
r = 0.25;
Kw = 10^-14;
```

Постройте график и рассчитайте точные значения pH при которых можно разделить эти два соединения.



Проанализируем полученный график.

Вариант №1.

Орг. фаза - о-оксихинолин, $pH \ 4,3 \div 10,5$.

Водн. фаза - малеиновая к-та, $pH \geq 5,1$.

Оптимальная область pH : $5,1 \div 10,5$.

Вариант №2.

Орг. фаза - малеиновая к-та, $pH \leq 2,6$.

Водн. фаза - о-оксихинолин, $pH \leq 1,7$ и $pH \geq 13,2$.

Оптимальная область: $pH \leq 1,7$.

Таким образом, для этой пары веществ возможны два варианта разделения, и выбор того или иного варианта разделения веществ будет определяться технологическими целями.

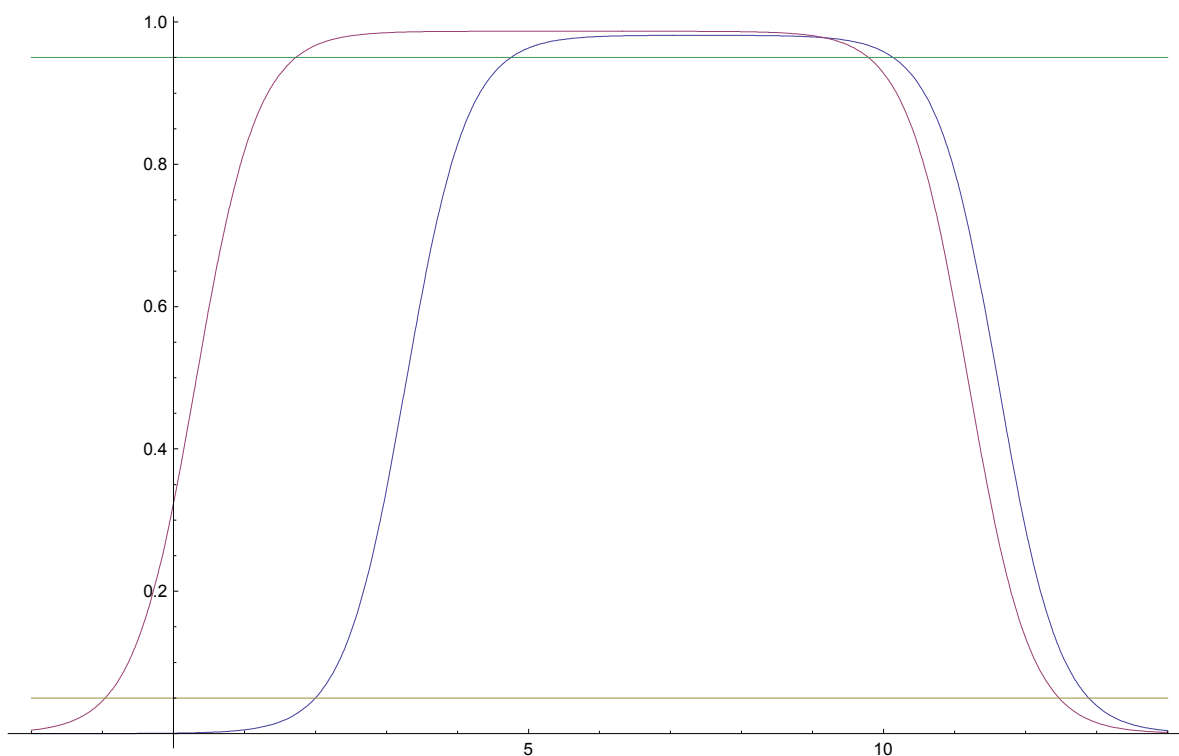
5.5. Расчет оптимальной области pH при разделении двух амфотерных соединений.

В качестве примера рассмотрим разделение пары: о-оксихинолин (НОх) - фенилаланин (ФА). Константы распределения равны 26,4 и 38,0 соответственно. Соотношение объемов фаз $r = 0,5$.

```

Clear [pH, H, OH];
KaHOx = 1.3 * 10^-10;
KbHOx = 10^-9;
KaFA = 10^-9.31;
KbFA = 10^-11.8;
PHOx = 26.4;
PFA = 38;
r = 0.5;
Kw = 10^-14;

```



Проанализируем полученный график.

Вариант №1.

Орг. фаза - о-оксихинолин, рН 4,8 ÷ 10,1.

Водн. фаза - фенилаланин, рН ≤ -1 и рН ≥ 12,5.

Оптимальная область рН: **отсутствует**.

Вариант №2.

Орг. фаза - фенилаланин, рН 1,8 ÷ 9,8.

Водн. фаза - о-оксихинолин, рН ≤ 2,0 и рН ≥ 12,9 .

Оптимальная область: рН 1,8÷2,0.

Таким образом, эту пару веществ можно разделить в очень узком диапазоне рН. Причем только в варианте, когда фенилаланин экстрагируется в органическую фазу.

5.6. Расчет оптимальной области рН и г при разделении двух соединений.

Постройте двумерную область **pH и r**, в которой можно разделить о-оксинолин (ox) и триэтиламин (tr). Константы распределения равны 112 и 42 соответственно.

$kb(tr)=1 \cdot 10^{-3.13}$;

$ka(ox)=1 \cdot 10^{-9.85}$;

$kb(ox)=1 \cdot 10^{-10.05}$;

$p(tr)=42$;

$p(ox)=112$;

Ответ:

