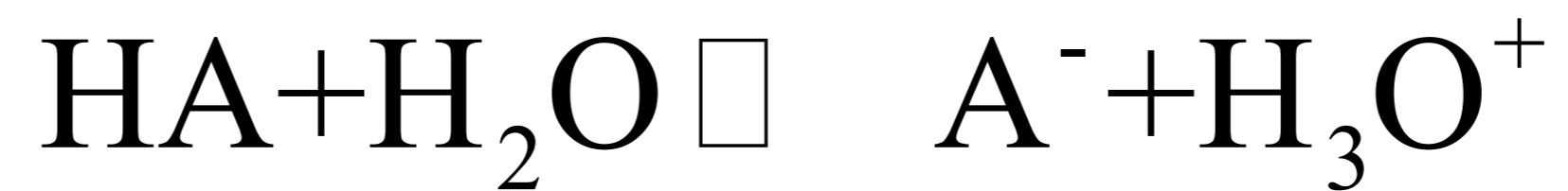




Экстракция слабых кислот, оснований и амфотерных электролитов

Экстракция слабых кислот

Органическая фаза



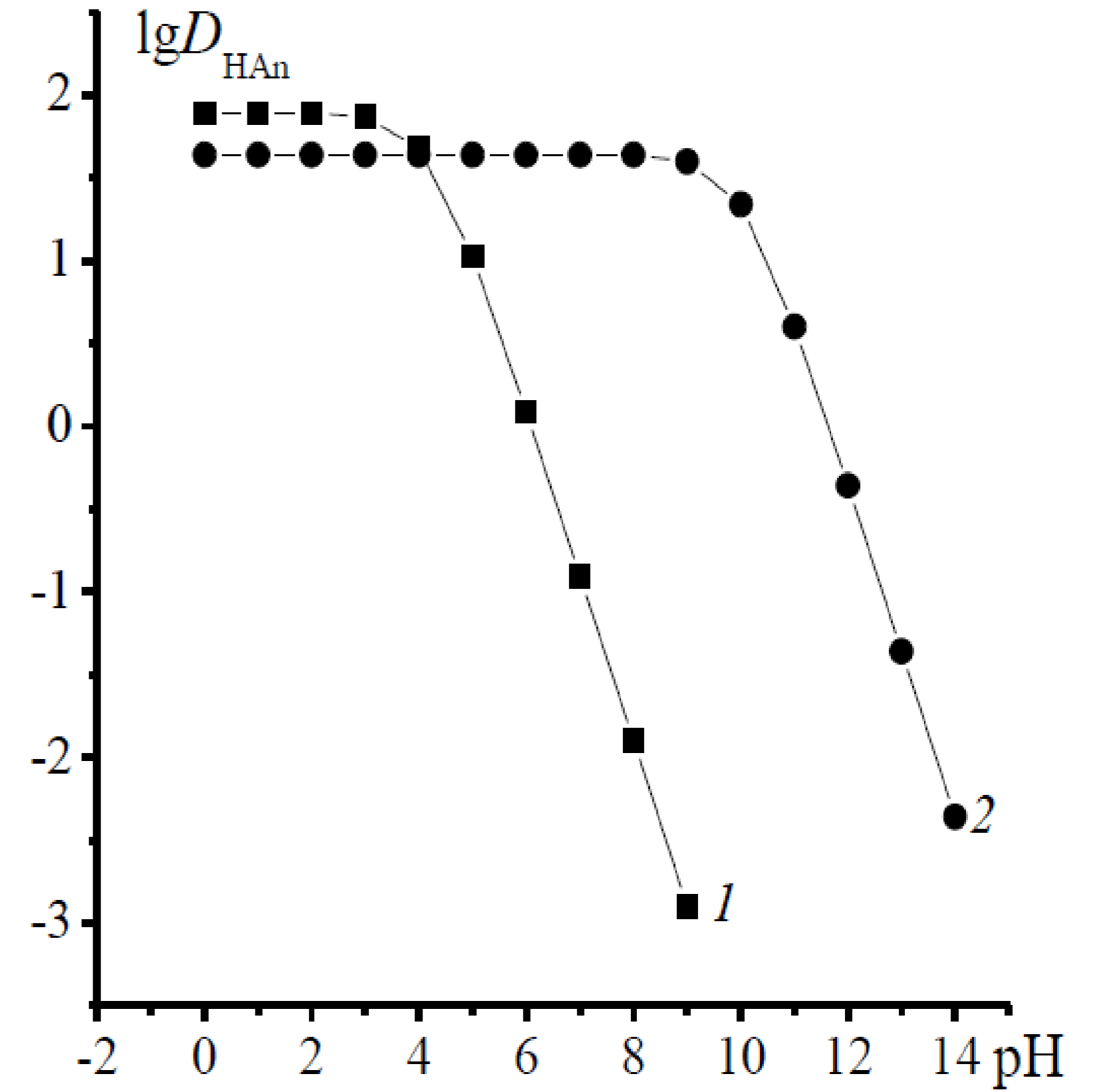
Водная фаза



$$D_{HA} = \frac{[HA]_0}{[HA]_B + [A^-]_B}$$

$$D_{HA} = \frac{[HA]_0}{[HA]_B + \frac{K_a [HA]_B}{[H^+]}} = \frac{[HA]_0}{[HA]_B \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)}$$

$$D_{HA} = \frac{P_{HA}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$



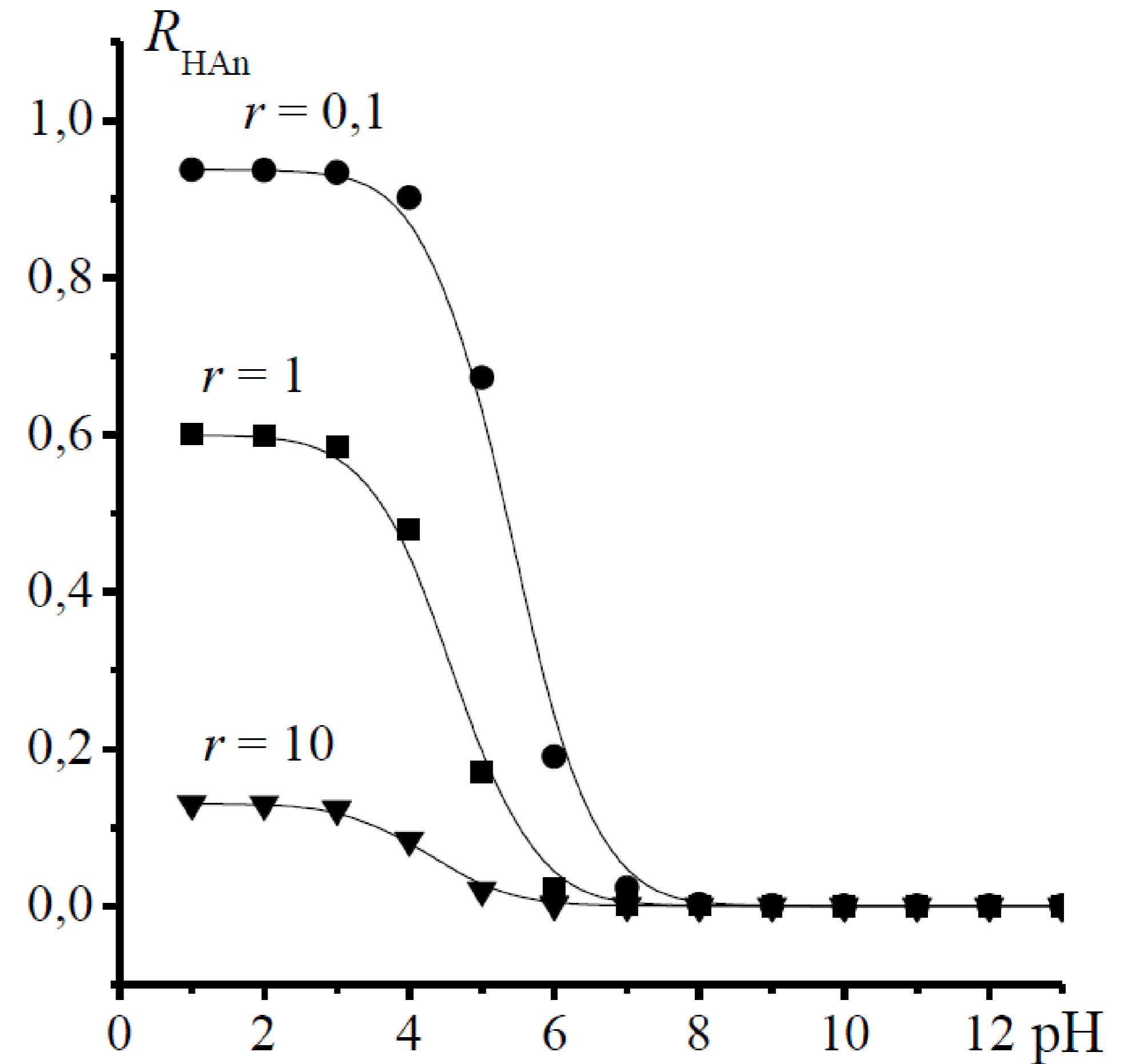
Мольная доля HA:

$$\alpha_{HA} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

$$D_{HA} = P_{HA} \alpha_{HA}$$

$$R_{HA} = \frac{D_{HA}}{D_{HA} + r}$$

$$R_{HA} = \frac{P_{HA}}{P_{HA} + \frac{r}{\alpha_{HA}}}$$



Экстракция слабых оснований

Органическая фаза

B_o



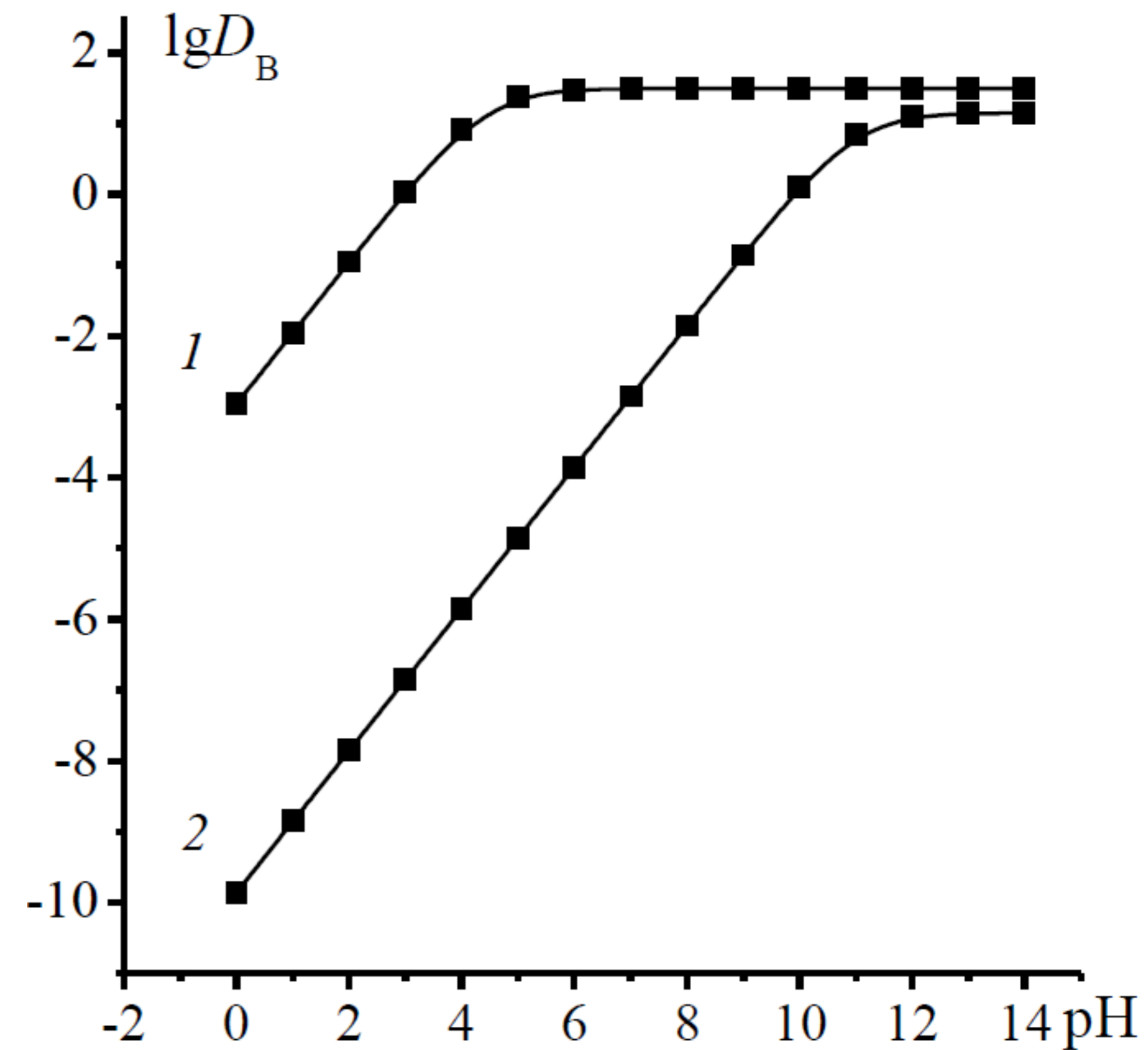
Водная фаза



$$D_B = \frac{[B]_0}{[B]_B + [HA^+]_B}$$

$$D_B = \frac{[B]_0}{[B]_B + \frac{K_b [B]_B}{[OH^-]}} = \frac{[B]_0}{[B]_B \left(1 + \frac{K_b}{[OH^-]}\right)}$$

$$D_B = \frac{P_B}{1 + \frac{K_b}{[OH^-]}} = \frac{P_B}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$



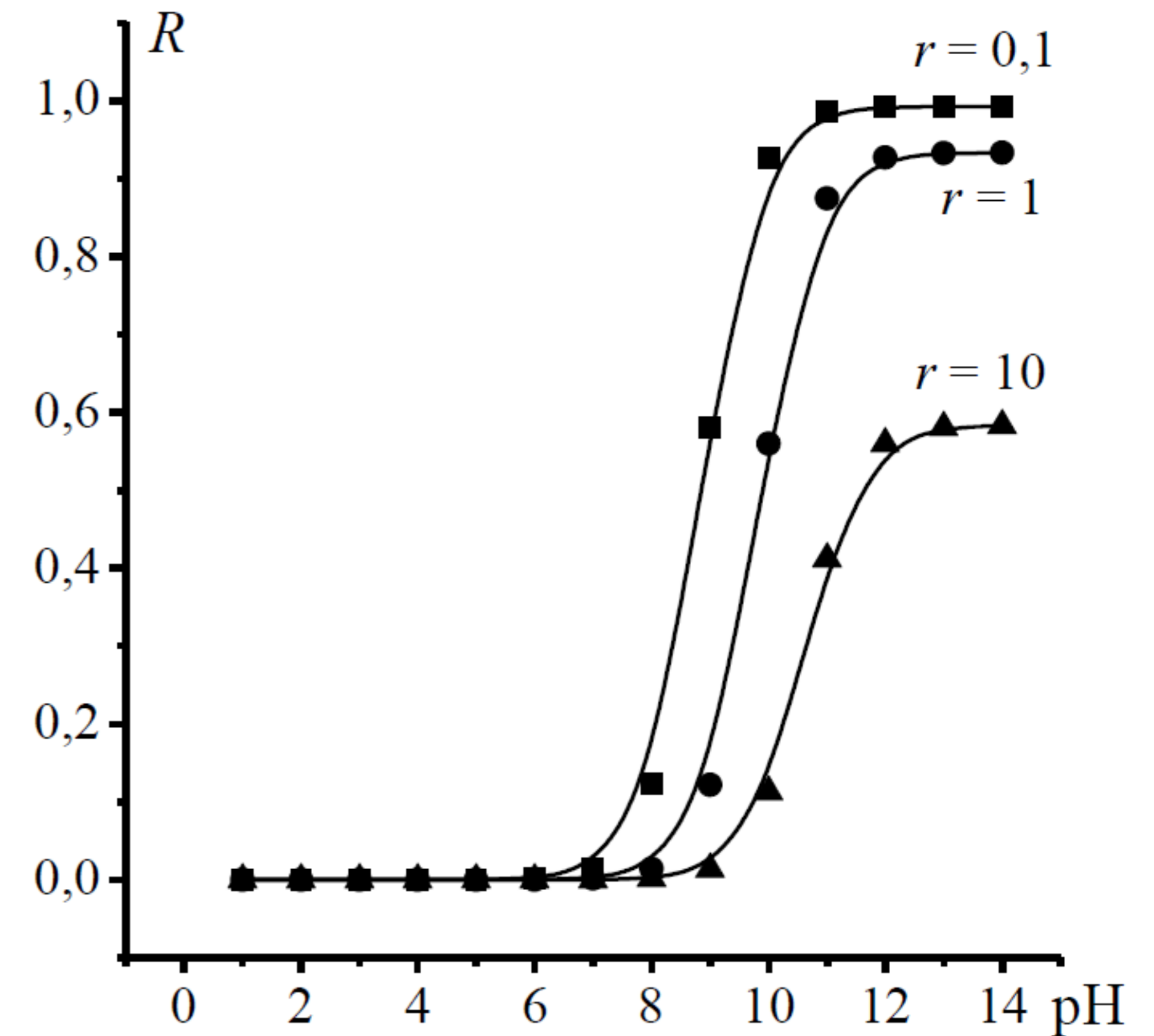
Мольная доля основания В:

$$\alpha_B = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}}$$

$$D_B = P_B \alpha_B$$

$$R_B = \frac{D_B}{D_B + r}$$

$$R_B = \frac{P_B}{P_B + \frac{r}{\alpha_B}}$$



Экстракция амфолитов

Органическая фаза



Водная фаза



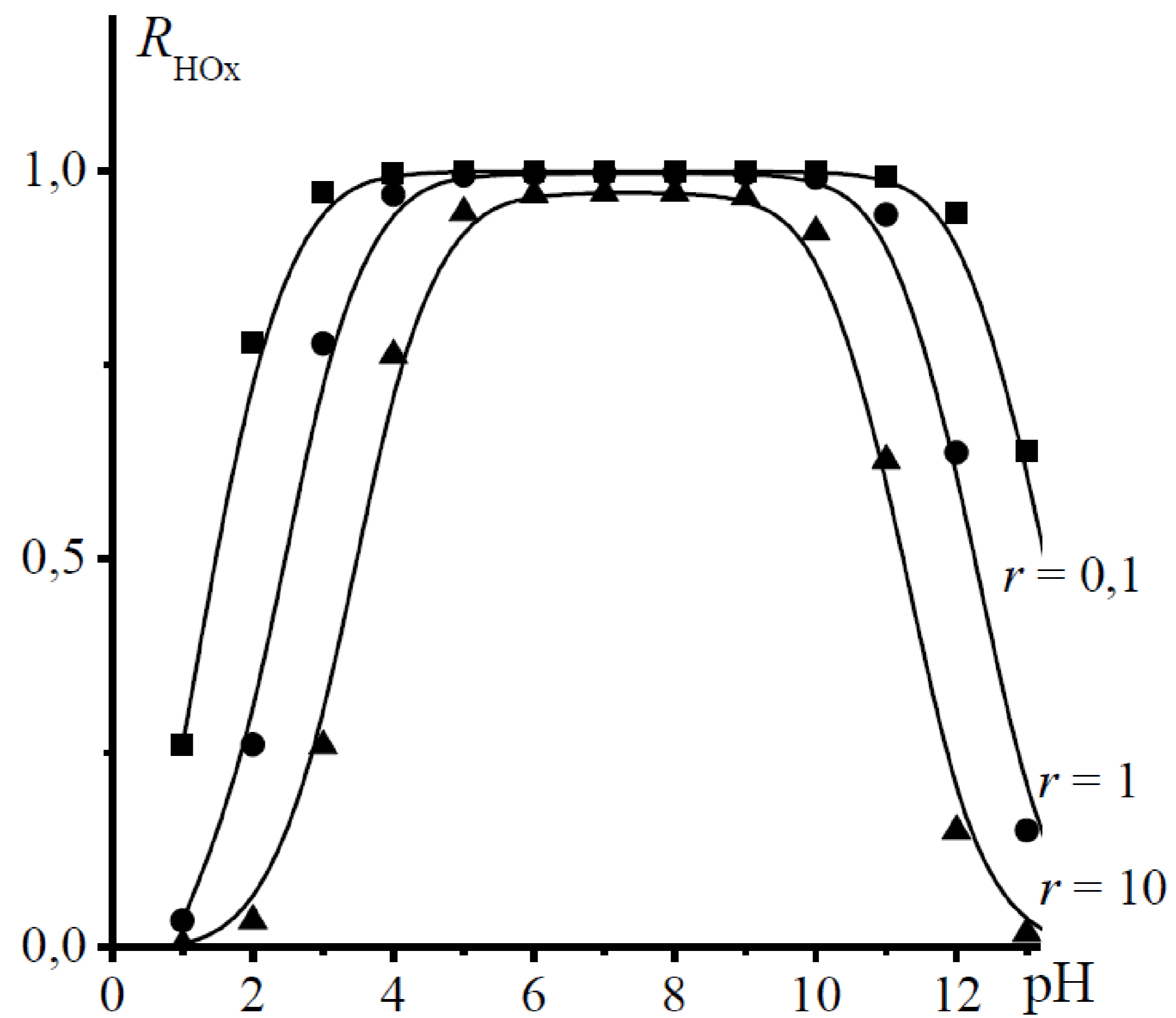
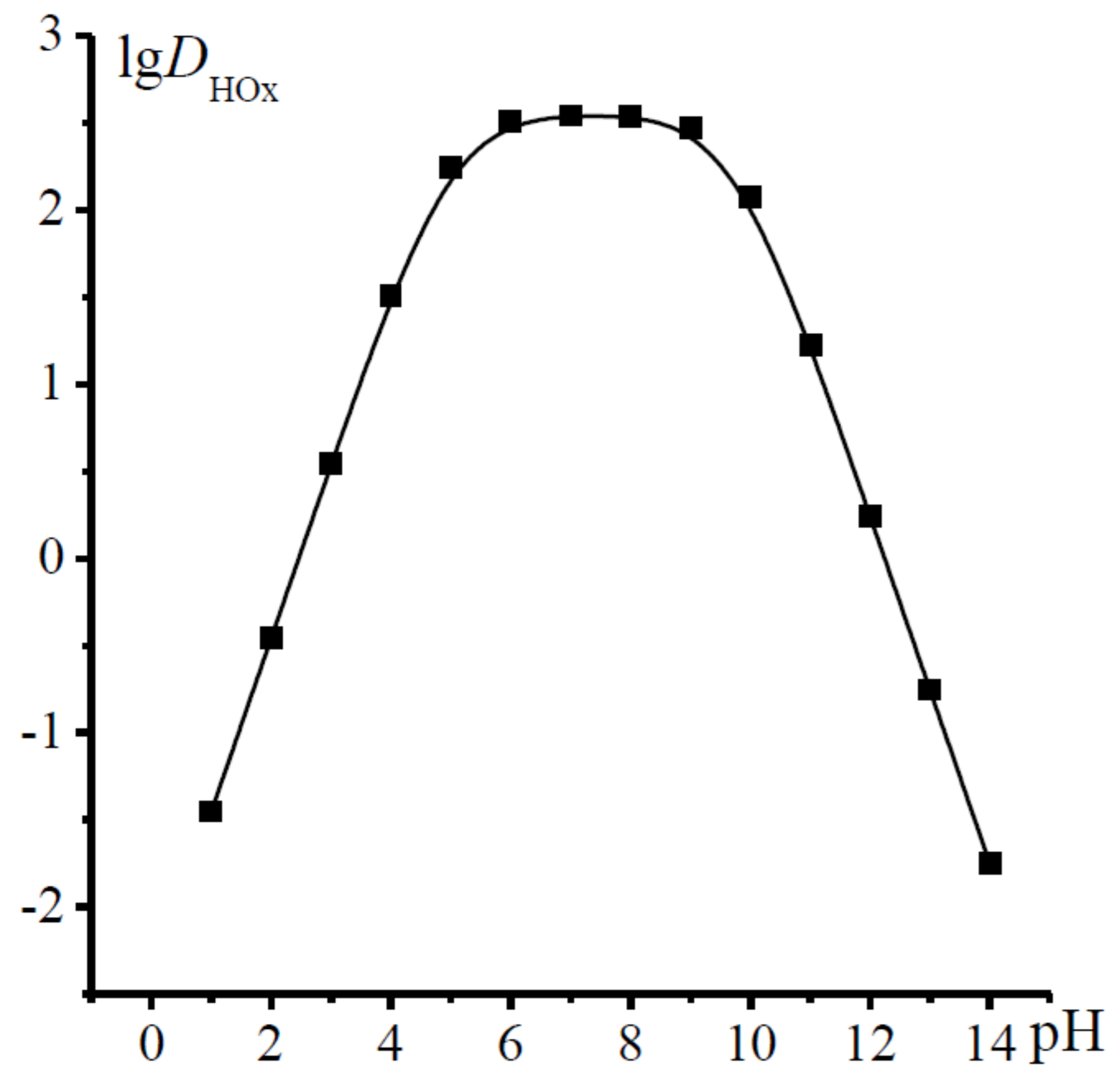
$$D_{HAm} = \frac{[HAm]_o}{[HAm]_B + [H_2Am^+]_B + [Am^-]_B}$$

$$D = P\alpha$$

$$D_{HAm} = \frac{[HAm]_o}{[HAm]_B \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{K_b [H^+]}{K_w} \right)}$$

$$R = \frac{P}{P + \frac{r}{\alpha}}$$

$$D_{HAm} = \frac{P_B}{1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{K_b [H^+]}{K_w}}$$



Максимум степени экстракции амфолита:

- Производная от R по H^+ равна нулю.

или
$$H^+ = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$



Принцип аддитивности энергии Гиббса экстракционного процесса

Константы распределения в системе октан-вода

Распределяемое вещество	Константа распределения
Бензол	200
Толуол	800
Ксилол	3400

Принцип аддитивности:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_i^0$$

Для этанола:

$$\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = \Delta G_{\text{CH}_3}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{OH}}^0$$

$$\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = \Delta G_{\text{CH}_3}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{OH}}^0$$

$$\frac{\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0}{-2,3RT} = \frac{\Delta G_{\text{CH}_3}^0}{-2,3RT} + \frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^0}{-2,3RT} + \frac{\Delta G_{\text{OH}}^0}{-2,3RT}$$

$$\lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = I_{\text{CH}_3} + I_{\text{CH}_2} + I_{\text{OH}}$$



$$\lg P = \sum I_f$$

Расчет инкрементов

$$I_{\text{CH}_2} = \lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \lg P_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

$$I_{\text{CH}_2} = \frac{\lg P_{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OH}} - \lg P_{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}}}{m - n}$$

Расчет инкремента метильной группы

$$I_{\text{CH}_3} = \frac{\lg P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{2}$$

Некоторые ученые считают, что $I_{\text{C}} = I_{\text{H}} = \frac{1}{3} I_{\text{CH}_2}$ $I_{\text{CH}_3} = \frac{4}{3} I_{\text{CH}_2}$

Однако, более правильно: $I_{\text{CH}} = \frac{1}{2} I_{\text{CH}_2}$ $I_{\text{CH}_3} = \frac{3}{2} I_{\text{CH}_2}$

$$I_{\text{NH}_2} = \lg P_{\text{CH}_3\text{NH}_2} - I_{\text{CH}_3}$$

$$I_{\text{OH}} = \lg P_{\text{CH}_3\text{OH}} - I_{\text{CH}_3}$$

$$I_{\text{NH}_2} = \lg P_{\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2} - I_{\text{CH}_3} - 6I_{\text{CH}_2}$$

Инкременты групп в ароматическом кольце

$$I_{\text{C}_6\text{H}_5} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_6} - I_{\text{H}} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} - I_{\text{CH}_3}$$

$$I_{\text{OH}} = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} - I_{\text{C}_6\text{H}_5} - I_{\text{CH}_2}$$

Группа	Экстракционная система		
	«октан – вода»	«толуол – вода»	«октанол – вода»
–CH ₂ –	0,63	0,63	0,52
–CH ₃	0,94	0,94	0,78
–C ₆ H ₅	2,0	2,4	1,5
–ОН (спиртовая)	–3,7	–3,1	–1,2
–ОН (фенольная)	–3,1	–2,5	–0,65
≡N	–3,7	–3,5	–2,5
=NH	–3,8	–3,3	–1,2
–NH ₂	–3,4	–2,9	–1,0
–O–	–2,3	–2,0	–1,6
=C=O	–2,5	–2,1	–1,2
–COOH	–3,9	–2,8	–0,7
–Cl	–0,2	0,5	0,1
–Br	0,0	0,5	0,3
–I	0,5	0,9	0,7
–NO ₂	–1,4	–0,9	–0,9

Энергии Гиббса гидратации (1), самосольватации (2), распределения (3) между собственной фазой и водой и логарифмы констант распределения (4), ккал/моль

Вещество	1	2	3	4
<i>n</i> -Пентан	2,34	-3,40	-5,74	4,28
<i>n</i> -Октан	2,89	-5,33	-8,22	6,13
Циклогексан	1,24	-4,42	-5,66	4,22
Пентен-1	1,65	-3,30	-4,95	3,69
Бензол	-0,88	-4,56	-3,68	2,75
Толуол	-0,77	-5,16	-4,39	3,28
Этанол	-5,05	-5,08	-	-

$$\Delta G_{\text{распредел}}^0 = \Delta G_{\text{самосольв}}^0 - \Delta G_{\text{гидр}}^0$$

Сольвофобный эффект растворителей

Значения инкрементов метиленовой группы

Растворитель	I_{CH_2}	Растворитель	I_{CH_2}
Вода	0,63	Нитрометан	0,17
H ₂ SO ₄ (концентрированная)	0,44	CH ₂ I ₂	0,14
Глицерин	0,33	Ацетонитрил	0,13
Форма́мид	0,31	Метанол	0,11
Этиленгликоль	0,28	Диметилформа́мид	0,11
Диметилсульфоксид	0,22	Уксусная кислота	0,10
Диэтиленгликоль	0,20	Бензиловый спирт	0,09

Значения инкрементов метиленовой группы

Растворитель	I_{CH_2}	Растворитель	I_{CH_2}
Четыреххлористый углерод	-0,015	Дихлорэтан	0,044
Хлороформ	-0,005	Циклогексанон	0,045
Октан	0,00	Октанол	0,048
Толуол	0,00	<i>n</i> -Пропанол	0,068
Диэтиловый эфир	0,008	<i>изо</i> -Пропанол	0,074
Хлористый метилен	0,015	Этанол	0,078
1-Метилнафталин	0,018	Ацетон	0,083

Высаливание и всаливание органических соединений

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
$C_{\text{соли}}, \text{МОЛЬ/Л}$	I_{CH_2}	$I_{\text{C}_6\text{H}_5}$	I_{OH}	$I_{=\text{CO}}$	$I_{-\text{COO}-}$
4,1	0,95	3,3	-3,4	-2,4	-1,6
2,0	0,78	2,7	-3,5	-2,5	-1,8
0,80	0,70	2,5	-3,7	-2,6	-2,0
0,00	0,63	2,0	-3,7	-2,7	-2,3
K_2CO_3					
6,0	1,51	4,9	-3,7	-2,8	-
3,1	1,07	3,6	-3,7	-2,8	-
2,4	0,98	3,2	-3,7	-2,8	-2,3