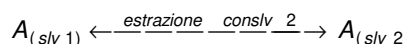
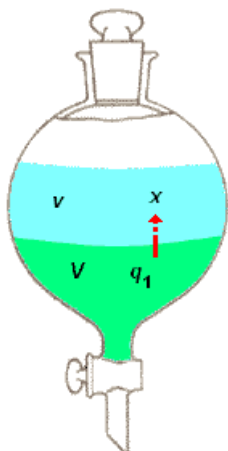


COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE

Quando una sostanza A è posta a contatto con due solventi non miscibili tra loro, si ripartisce in misura tale che, ad una data temperatura, il rapporto tra le concentrazioni nelle due soluzioni è costante.



Si definisce **coefficiente di ripartizione, K_r o R**, la costante che regola l'equilibrio di estrazione (come tutte le costanti dipende dalla temperatura), ed è data dal rapporto:

$$K_r = \frac{[A]_{slv2}}{[A]_{rimastanelslv1}}$$

Nell'esempio in figura abbiamo:

q_1 = quantità di A rimasta nel volume V di solvente iniziale
 x = quantità di A passata nel volume v di solvente estrattore
 perciò l'espressione del coefficiente di ripartizione diventa:

$$K_r = \frac{x}{\frac{q_1}{V}}$$

Se:

- ◆ K_r è maggiore di 1 significa che A è più solubile nel solvente 2 rispetto al solvente 1, quindi l'estrazione è efficace;
- ◆ K_r è minore di 1 significa che A è meno solubile nel solvente 2 rispetto al solvente 1, quindi l'estrazione non è efficace;
- ◆ K_r è circa uguale a 1 significa che A è ugualmente solubile nei due solventi, quindi l'estrazione è inutile.

Esempio

Siano noti i seguenti coefficienti di ripartizione dell'acido salicilico:

- K_{r1} tra acqua (slv 2) ed benzene (slv 1) è 0,4
- K_{r2} tra acqua (slv 2) ed cloroformio (slv 1) è 0,3
- K_{r3} tra acqua (slv 2) ed toluene (slv 1) è 0,5

Avendo a disposizione un sistema di acido salicilico in acqua, qual è il miglior solvente estrattore fra i tre elencati?

Poiché il quesito richiede l'estrazione da un sistema acquoso, occorre innanzitutto calcolare i reciproci dei K_r dati:

- $1/K_{r1} = K_1$ tra benzene (slv 2) ed acqua (slv 1) è 2,5
- $1/K_{r2} = K_2$ tra cloroformio (slv 2) ed acqua (slv 1) è 3,3
- $1/K_{r3} = K_3$ tra toluene (slv 2) ed acqua (slv 1) è 2,0

perciò il miglior solvente estrattore da acqua è il cloroformio.

ESTRAZIONE SINGOLA ED ESTRAZIONE MULTIPLA

Se introduciamo un volume di liquido, V, contenente una quantità q di sostanza A in un imbuto separatore ed a questo aggiungiamo un volume, v, di liquido immiscibile con il primo, allora (dopo aver agitato vigorosamente per aumentare la superficie di contatto fra i due liquidi) la sostanza A si ripartirà secondo il processo seguente:

- ◆ **dopo la prima estrazione**, nel solvente originale V, contenente la quantità di sostanza q, rimane la quantità $q - x = q_1$, dove x è la quantità passata nel solvente estrattore:

$$R = \frac{q - q_1}{\frac{q_1}{V}}$$

al numeratore è presente la quantità di sostanza $x = q - q_1$ passata nel solvente estrattore, v; al denominatore è presente la sostanza q_1 rimasta nel liquido iniziale, V.

- ◆ **dopo la seconda estrazione**, nel solvente originale V, contenente ora la quantità di sostanza q_1 , rimane la quantità $q_1 - x = q_2$, dove x è la quantità passata nel liquido estrattore:

$$R = \frac{q_1 - q_2}{\frac{q_2}{V}}$$

al numeratore è presente la quantità di sostanza $x = q_1 - q_2$ passata nel liquido estrattore, v ; al denominatore è presente la sostanza q_2 rimasta nel liquido iniziale, V .

Con facili passaggi matematici, si ricavano le quantità q_1 e q_2 rimaste nel solvente iniziale dopo la prima e la seconda estrazione:

$$q_1 - q \cdot \left(\frac{V}{V + K_r \cdot v} \right) \quad q_2 - q_1 \cdot \left(\frac{V}{V + K_r \cdot v} \right)$$

Combinando le due equazioni, si ottiene la quantità rimasta nel solvente dopo la seconda estrazione:

$$q_2 = q \cdot \left(\frac{V}{V + K_r \cdot v} \right)^2$$

Con analogo procedimento, si può ricavare la quantità di sostanza q_N rimasta nel liquido iniziale dopo N estrazioni (**legge di Berthelot e Jungfleisch**):

$$q_N = q \cdot \left(\frac{V}{V + K_r \cdot v} \right)^N$$

Matematicamente occorrono infinite estrazioni, nella realtà dopo poche estrazioni si ottengono bassissime quantità residue nel solvente iniziale.

Esempio 1

Il coefficiente di ripartizione di una sostanza tra acqua ed etere etilico è 0,2.

Calcolare la massa sostanza che viene estratta con 50 mL di etere in un'unica estrazione da una soluzione acquosa iniziale che contiene 4,00 g di sostanza/100 mL.

Poiché R acqua/etere = 0,2 mentre il quesito richiede l'estrazione da una soluzione acquosa, occorre considerare che R etere/acqua = 1/0,2 = 5

Ora si imposta l'equazione:

$$K_r = \frac{\frac{x}{v}}{\frac{q-x}{V}} \quad 5 = \frac{\frac{x}{50}}{\frac{4,00-x}{100}}$$

da cui si ricava $x =$ **massa estratta = 2,86 g**

Perciò: $q_1 =$ massa rimasta nella fase iniziale = $(4,00 - 2,86) = 1,14$ g

Esempio 2

Con i dati dell'esempio precedente, calcolare la quantità estratta utilizzando 5 frazioni di solvente estrattore ognuna costituita da 10 mL di etere.

Utilizzando la formula per N estrazioni, si ha:

$$q_5 = q \cdot \left(\frac{V}{V + K_r \cdot v} \right)^5 \quad q_5 = 4,00 \cdot \left(\frac{100}{100 + 5 \cdot 10} \right)^5$$

da cui si ricava $q_{10} =$ massa rimasta nella fase iniziale = 0,53 g

perciò: $x =$ **massa estratta = (4,00 - 0,53) = 3,47 g**

Dai due esempi proposti, risulta quindi che un'estrazione con un volume V frazionato in N parti approssimativamente uguali è più efficace della stessa operazione effettuata con un unico volume di liquido estrattore, in quanto riesce ad estrarre una maggior quantità di sostanza.