

FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 6ª RELACIÓN DE PROBLEMAS.

1.- Considerando que un determinado compuesto AB presenta un valor de  $K_D = 10$  para un sistema particular orgánico/acuoso, estimar el factor de recuperación de una separación para una relación de volúmenes ( $V_o/V_a$ ) de a) 10, b) 1 y c) 0.1, para una sola extracción y, d) en los tres casos anteriores, para dos extracciones sucesivas usando una nueva fase orgánica para la segunda extracción.

**Solución:** a)  $R(\%)=99.0$ ; b)  $R(\%)=90.9$ ; c)  $R(\%)=50.0$ ; d)  $R(\%)=99.99$ ,  $R(\%)=99.17$ ,  $R(\%)=75.0$

2.- Se trabaja con 1.000 g de material cuya constante de distribución entre una fase orgánica y una acuosa es de 50. Calcular la cantidad extraída de 100 mL de fase acuosa: a) con tres porciones de 10 mL de extractante, y b) con una porción de 30 mL de este disolvente. Calcular el factor de recuperación en cada uno de los casos.

**Solución:** a) 0.9954 g,  $R(\%)=99.54$ ; b) 0.9375 g,  $R(\%)=93.75$  %

3.- ¿A qué pH debe mantenerse una disolución de ditizona para que pueda extraerse el 91 % en  $CCl_4$  siendo  $V_o = V_a$ ?

**Datos:**  $K_{a_{HDz}} = 10^{-5}$ ;  $K_D(CCl_4/H_2O) = 10^4$

4.- La extracción de la oxina en cloroformo depende del pH. Calcular los valores de pH de una disolución acuosa para la cual el factor de recuperación de la oxina sea del 50 %.

**Datos:**  $K_{1(HOx)} = 10^{-5}$ ;  $K_{2(HOx)} = 2 \times 10^{-10}$ ;  $K_{D_{HR}} = 720$

**Solución:**  $pH=2.14$ ;  $pH=12.55$

5.- Una disolución de HA 0.1 M en hexano se agita con una disolución acuosa de pH 2 (igual volumen). ¿Cuál será el factor de recuperación? ¿Cuál será la concentración en la fase orgánica?

**Datos:**  $K_D=10^2$ ;  $K_a=10^{-5}$

**Solución:**  $R=0.99$  %, 0.09901 M

6.- Los datos que se han obtenido para la extracción del dimetilglioximato de níquel, de agua a cloroformo, son los siguientes:

$K_{D_{NiL2}} = 410$ ;  $K_{f_{NiL2}} = 2.3 \times 10^{17}$ ;  $K_{HL} = 2.6 \times 10^{-11}$ ;  $K_{D_{HL}} = 8.3 \times 10^{-2}$

El reactivo HL es más soluble en agua ( $s = 5.4 \times 10^{-3}$ ) que en cloroformo ( $s_{org} = 4.5 \times 10^{-4}$ ).

a) Calcular la constante de extracción del complejo,  $K_{ext}$

b) Calcular el rendimiento de extracción, cuando se realiza una sola extracción empleando volúmenes iguales de fase orgánica y fase acuosa, a  $pH = 5$  y  $pH = 3$ , utilizando soluciones de dimetilglioxima saturada.

**Solución:** a)  $K_{ext}=9.25$ ; b)  $R=99.75$  ( $pH = 5$ ),  $R=64.79$  % ( $pH = 3$ )

7.- Un ión metálico  $M^{2+}$  se extrae un 33 % como  $ML_2$  de 100 mL de una solución  $10^{-5}$  M a  $pH=5$  con 20 mL de una solución  $10^{-3}$  M de reactivo complejante HL en un disolvente orgánico. Calcular el porcentaje de extracción para la misma solución de un ión metálico empleando 50 mL de reactivo  $5 \times 10^{-4}$  M a  $pH = 6$ .

**Solución:**  $R = 96.9$  %

1.- Considerando que un determinado compuesto AB presenta un valor de  $K_D = 10$  para un sistema particular orgánico/acuoso, estimar el factor de recuperación de una separación para una relación de volúmenes ( $V_o/V_a$ ) de a) 10, b) 1 y c) 0.1, para una sola extracción y, d) en los tres casos anteriores, para dos extracciones sucesivas usando una nueva fase orgánica para la segunda extracción.

**Solución:** a)  $R(\%)=99.0$ ; b)  $R(\%)=90.9$ ; c)  $R(\%)=50.0$ ; d)  $R(\%)=99.99$ ,  $R(\%)=99.17$ ,  $R(\%)=75.0$

$$K_{D_{AB}} = \frac{[AB]_{FO}}{[AB]_{FA}} = 10 \qquad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^n \right] * 100$$

Siendo  $n$  el número de extracciones.

$$a) \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 10} \right) \right] * 100 = \left( 1 - \frac{1}{101} \right) * 100 = 99.0\%$$

$$b) \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 1} \right) \right] * 100 = \left( 1 - \frac{1}{11} \right) * 100 = 90.91\%$$

$$c) \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 0.1} \right) \right] * 100 = \left( 1 - \frac{1}{2} \right) * 100 = 50\%$$

$$a') \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 10} \right)^2 \right] * 100 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{101} \right)^2 \right] * 100 = 99.9\%$$

$$b') \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 1} \right)^2 \right] * 100 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{11} \right)^2 \right] * 100 = 99.17\%$$

$$c') \quad \%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 10 * 0.1} \right)^2 \right] * 100 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{2} \right)^2 \right] * 100 = 75\%$$

2.- Se trabaja con 1.000 g de material cuya constante de distribución entre una fase orgánica y una acuosa es de 50. Calcular la cantidad extraída de 100 mL de fase acuosa: a) con tres porciones de 10 mL de extractante, y b) con una porción de 30 mL de este disolvente. Calcular el factor de recuperación en cada uno de los casos.

**Solución:** a) 0.9954 g, R(%)=99.54; b) 0.9375 g, R(%)=93.75 %

a)

$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 50 * \frac{10}{100}} \right)^3 \right] * 100 = 99.54\%$$

La cantidad extraída en la fase orgánica es  $1.000 * 99.54 / 100 = 0.9954$  g

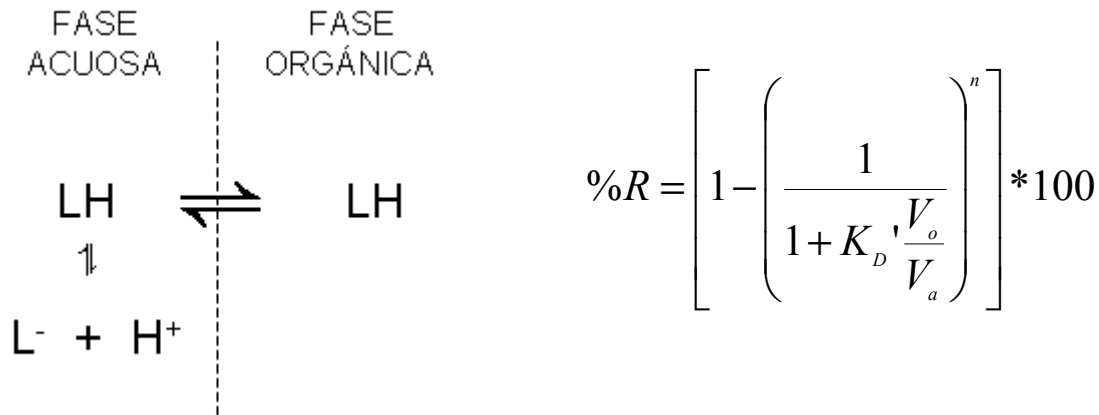
b)

$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 50 * \frac{30}{100}} \right) \right] * 100 = 93.75\%$$

La cantidad extraída en la fase orgánica es  $1.000 * 93.75 / 100 = 0.9375$  g

3.- ¿A qué pH debe mantenerse una disolución de ditizona para que pueda extraerse el 91 % en  $\text{CCl}_4$  siendo  $V_o = V_a$ ?

**Datos:**  $K_{a_{\text{HDz}}} = 10^{-5}$ ;  $K_D (\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}) = 10^4$



$$K_D' = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]'_{FA}} = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]_{FA} + [\text{L}^-]_{FA}} = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]_{FA} * \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)} = \frac{K_D}{\left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)}$$

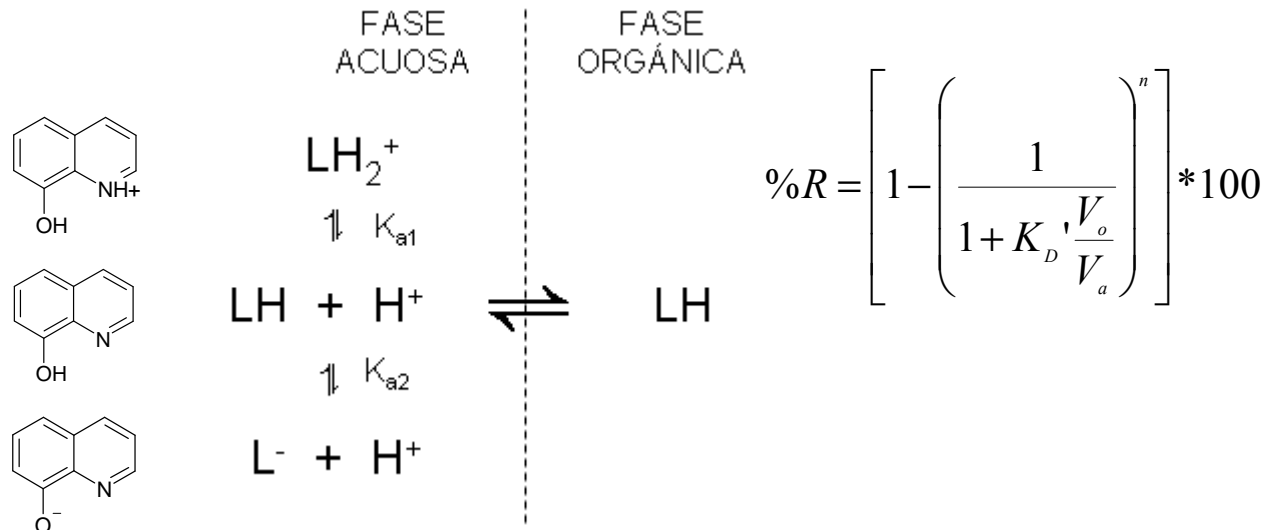
Combinando ambas expresiones:

$$0.91 = \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{10^4}{\left( 1 + \frac{10^{-5}}{[\text{H}^+]} \right)} * 1} \right] \quad \therefore [\text{H}^+] = 1.012 \times 10^{-8}; \text{pH} = 7.99 = 8.0$$

4.- La extracción de la oxina en cloroformo depende del pH. Calcular los valores de pH de una disolución acuosa para la cual el factor de recuperación de la oxina sea del 50 %.

**Datos:**  $K_{1(\text{HOx})}=10^{-5}$ ;  $K_{2(\text{HOx})}=2 \times 10^{-10}$ ;  $K_{DHR}=720$

**Solución:** pH=2.14; pH=12.55



$$K_D' = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]'_{FA}} = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}_2^+]_{FA} + [\text{LH}]_{FA} + [\text{L}^-]_{FA}} = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]_{FA} * \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$K_D' = \frac{[\text{LH}]_{FO}}{[\text{LH}]'_{FA}} = \frac{K_D}{\left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)}$$

Bien se soluciona la ecuación entera o se pueden hacer aproximaciones:

a)  $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$   $\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \gg 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}$   $\therefore K_D' = \frac{K_D}{\left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} \right)} = \frac{720 * 10^{-5}}{[\text{H}^+]}$

$$0.5 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + \frac{720 * 10^{-5}}{[\text{H}^+]}} * 1 \right) \right] \therefore [\text{H}^+] = 7.2 * 10^{-3}; \text{pH} = 2.14$$

Bien se soluciona la ecuación entera o se pueden hacer aproximaciones:

$$\text{a) } \text{pH} > \text{pK}_{a2} \quad \frac{K_{a2}}{[H^+]} \gg 1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \quad \therefore K_D' = \frac{K_D}{\left(\frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)} = \frac{720 * [H^+]}{2 \times 10^{-10}}$$

$$0.5 = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + \frac{720 * [H^+]}{2 \times 10^{-10}} * 1} \right) \right] \quad \therefore [H^+] = 2.78 \times 10^{-13}; \text{pH} = 12.55$$

5.- Una disolución de HA 0.1 M en hexano se agita con una disolución acuosa de pH 2 (igual volumen). ¿Cuál será el factor de recuperación? ¿Cuál será la concentración en la fase orgánica?

**Datos:**  $K_D=10^2$ ;  $K_a=10^{-5}$

**Solución:** R=0.99 %, 0.09901 M

$$K_D' = \frac{[AH]_{FO}}{[AH]'_{FA}} = \frac{[AH]_{FO}}{[AH]_{FA} + [A^-]_{FA}} = \frac{[AH]_{FO}}{[AH]_{FA} * \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = \frac{K_D}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)}$$

$$K_D' = \frac{K_D}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = \frac{10^2}{\left(1 + \frac{10^{-5}}{10^{-2}}\right)} = 99.9$$

$$\%R = \left[1 - \left(\frac{1}{1 + 99.9 * 1}\right)\right] * 100 = 99\%$$

$$V_{FO}[AH]_{FO} = \%R/100 * 0.1 V_{FA}$$

Como  $V_o = V_a$ , con un factor de recuperación del 99%, la concentración en la fase orgánica será:  
 $99/100 * 0.1 = 9.9 \times 10^{-2}$  M

6.- Los datos que se han obtenido para la extracción del dimetilglioximato de níquel, de agua a cloroformo, son los siguientes:

$$K_{D \text{ NiL}_2} = 410 ; K_f \text{ NiL}_2 = 2.3 \times 10^{17} ; K_{\text{HL}} = 2.6 \times 10^{-11} ; K_{D \text{ HL}} = 8.3 \times 10^{-2}$$

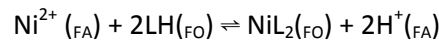
El reactivo HL es más soluble en agua ( $s = 5.4 \times 10^{-3}$ ) que en cloroformo ( $s_{\text{org}} = 4.5 \times 10^{-4}$ ).

c) Calcular la constante de extracción del complejo,  $K_{\text{ext}}$

d) Calcular el rendimiento de extracción, cuando se realiza una sola extracción empleando volúmenes iguales de fase orgánica y fase acuosa, a pH = 5 y pH = 3, utilizando soluciones de dimetilglioxima saturada.

**Solución:** a)  $K_{\text{ext}}=9.25$ ; b)  $R=99.75$  (pH =5),  $R=64.79$  % (pH = 3)

a) El proceso de extracción del quelato dimetilglioximato de níquel se representa como:



La constante de extracción que gobierna el proceso:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NiL}_2]_{\text{FO}} [\text{H}^+]_{\text{FA}}^2}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{FA}} [\text{LH}]_{\text{FO}}^2}$$

Teniendo en cuenta las diferentes constantes:

$$K_{D \text{ NiL}_2} = \frac{[\text{NiL}_2]_{\text{FO}}}{[\text{NiL}_2]_{\text{FA}}} \therefore K_{f \text{ NiL}_2} = \frac{[\text{NiL}_2]_{\text{FA}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{FA}} [\text{L}^-]_{\text{FA}}^2} \therefore K_{a \text{ HL}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{FA}} [\text{L}^-]_{\text{FA}}}{[\text{LH}]_{\text{FA}}} \therefore K_{D \text{ HL}} = \frac{[\text{LH}]_{\text{FO}}}{[\text{LH}]_{\text{FA}}}$$

Multiplicando y dividiendo  $K_{\text{ext}}$  por  $[\text{L}^-]_{\text{FA}}^2$ ,  $[\text{ML}_2]_{\text{FA}}$  y  $[\text{LH}]_{\text{FA}}^2$  se tiene:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NiL}_2]_{\text{FO}} [\text{H}^+]_{\text{FA}}^2}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{FA}} [\text{LH}]_{\text{FO}}^2} * \frac{[\text{L}^-]_{\text{FA}}^2 [\text{ML}_2]_{\text{FA}} [\text{LH}]_{\text{FA}}^2}{[\text{L}^-]_{\text{FA}}^2 [\text{ML}_2]_{\text{FA}} [\text{LH}]_{\text{FA}}^2}$$

Reordenando:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{ML}_2]_{\text{FA}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{FA}} [\text{L}^-]_{\text{FA}}^2} * \frac{[\text{L}^-]_{\text{FA}}^2 [\text{H}^+]_{\text{FA}}^2}{[\text{LH}]_{\text{FA}}^2} * \frac{[\text{NiL}_2]_{\text{FO}}}{[\text{ML}_2]_{\text{FA}}} * \frac{[\text{LH}]_{\text{FA}}^2}{[\text{LH}]_{\text{FO}}^2}$$

Es decir:

$$K_{\text{ext}} = K_{f \text{ NiL}_2} * K_{a \text{ HL}}^2 * \frac{K_{D \text{ NiL}_2}}{K_{D \text{ HL}}^2} = 2.3 \times 10^{17} * (2.6 \times 10^{-11})^2 * \frac{410}{(8.3 \times 10^{-2})^2} = 9.25$$



b) Como la disolución está saturada,  $[LH]_{FA} = cte = \text{solubilidad} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

$$K_D' = \frac{[NiL_2]_{FO}}{[NiL_2]_{FA}} = \frac{[NiL_2]_{FO}}{[NiL_2]_{FA} + [Ni^{2+}]_{FA}} = \frac{[NiL_2]_{FO}}{[NiL_2]_{FA} + \frac{[NiL_2]_{FA}}{K_{fNiL_2} [L^-]_{FA}^2}}$$

$$K_D' = \frac{K_D}{1 + \frac{1}{K_{fNiL_2} [L^-]_{FA}^2}}$$

$[L^-]_{FA}$  depende del pH:

$$K_{aHL} = \frac{[H^+]_{FA} [L^-]_{FA}}{[LH]_{FA}} \therefore [L^-]_{FA} = K_{aHL} \frac{[LH]_{FA}}{[H^+]_{FA}}$$

A pH = 5,  $[H^+] = 10^{-5}$ :

$$[L^-]_{FA} = 2.6 \times 10^{-11} * \frac{5.4 \times 10^{-3}}{10^{-5}} = 1.4 \times 10^{-8}$$

$$K_D' = \frac{K_D}{1 + \frac{1}{K_{fNiL_2} [L^-]_{FA}^2}} = \frac{410}{1 + \frac{1}{2.3 \times 10^{17} * (1.4 \times 10^{-8})^2}} = 401.1$$

$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 401.1 * 1} \right) \right] * 100 = 99.75\%$$

A pH = 3,  $[H^+] = 10^{-3}$ , hay menos L- disponible y por tanto la recuperación será menor:

$$[L^-]_{FA} = 2.6 \times 10^{-11} * \frac{5.4 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 1.4 \times 10^{-10}$$

$$K_D' = \frac{K_D}{1 + \frac{1}{K_{fNiL_2} [L^-]_{FA}^2}} = \frac{410}{1 + \frac{1}{2.3 \times 10^{17} * (1.4 \times 10^{-10})^2}} = 1.84$$

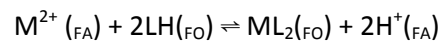
$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + 1.84 * 1} \right) \right] * 100 = 64.79\%$$

7.- Un ión metálico  $M^{2+}$  se extrae un 33 % como  $ML_2$  de 100 mL de una solución  $10^{-5}$  M a pH=5 con 20 mL de una solución  $10^{-3}$  M de reactivo complejante HL en un disolvente orgánico. Calcular el porcentaje de extracción para la misma solución de un ión metálico empleando 50 mL de reactivo  $5 \times 10^{-4}$  M a pH = 6.

**Solución:** R = 96.9 %

Como hemos visto en el problema 6:

El proceso de extracción del quelato viene dado por:



La constante de extracción que gobierna el proceso:

$$K_{ext} = \frac{[ML_2]_{FO} [H^+]_{FA}^2}{[M^{2+}]_{FA} [LH]_{FO}^2}$$

Con el rendimiento de la reacción, podemos obtener  $K_D'$ :

$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + K_D' \frac{V_o}{V_a}} \right)^n \right] * 100 \quad \therefore \quad 0.33 = 1 - \frac{1}{1 + K_D' * \frac{20}{100}}$$

$$K_D' = 2.463$$

Podemos suponer que el metal se encuentra en la Fase Acuosa todo como metal libre, entonces:

$$K_D' = \frac{[ML_2]_{FO}}{[ML_2]_{FA}} = 2.463 \approx \frac{[ML_2]_{FO}}{[M^{2+}]_{FA}}$$

Llevándolo a la expresión de la constante de extracción:

$$K_{ext} = \frac{[ML_2]_{FO} [H^+]_{FA}^2}{[M^{2+}]_{FA} [LH]_{FO}^2} = K_D' * \frac{[H^+]_{FA}^2}{[LH]_{FO}^2} = 2.463 * \frac{(10^{-5})^2}{(10^{-3})^2} = 2.463 \times 10^{-4}$$

Hemos supuesto que la concentración de LH en el equilibrio es prácticamente la inicial, puesto que se encuentra en concentración superior a la del metal.

Para la segunda extracción, podemos obtener el valor de  $K_D'$  a partir de  $K_{ext}$ :

$$K_D' = K_{ext} * \frac{[LH]_{FO}^2}{[H^+]_{FA}^2} = 2.463 \times 10^{-4} * \frac{(5 \times 10^{-4})^2}{(10^{-5})^2} = 61.575$$

$$\%R = \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + K_D' \frac{V_o}{V_a}} \right)^n \right] * 100 = \left[ 1 - \frac{1}{1 + 61.575 * \frac{50}{100}} \right] * 100 = 96.9\%$$