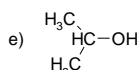
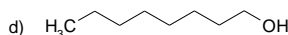
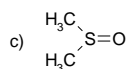
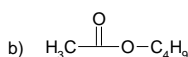
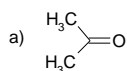


Chimie Analitică

**Admitere Master
IULIE 2019**

Un analit A dizolvat în apă se extrage într-un solvent organic nemiscibil cu apa. Volumul fazei apoase este de 5 ori mai mare decât cel al fazei organice, iar randamentul procesului de extracție este de 90%.

1. Deduceți relația matematică care exprimă randamentul procesului de extracție al speciei A între faza apoasă și faza organică în funcție de constanta de distribuție a speciei A între cele două faze (K_d) și raportul volumetric dintre acestea ($\theta = V_o/V_{aq}$). 2 pct.
2. Determinați valoarea constantei de distribuție (K_d) a analitului A între cele două faze. 1 pct.
3. Determinați raportul de concentrare (r_C) asociat condițiilor din enunțul problemei. 1 pct.
4. Care este concentrația analitului A în faza apoasă în urma procesului de extracție, dacă concentrația acestuia la echilibru în faza organică este $0,9 \times 10^{-3}$ M. 1 pct.
5. Care a fost concentrația inițială a analitului A în faza apoasă, dacă volumul acesteia este de 25 mL. 1 pct.
6. Denumiți toți solvenții de mai jos plecând de la formulele lor structurale și alegeți solvenții organici adecvați procesului descris în enunțul problemei.



2 pct.

7. Cunoscându-se faptul că analitul A este un acid organic slab ($pK_a = 4,5$), alegeți dintre variantele de mai jos specia ce va trebui adăugată în faza apoasă pentru a-i crește randamentul de extracție:
 - a) acid propionic 10^{-2} M (pK_a acid propionic = 4,9);
 - b) acid fosforic 90%;
 - c) hidroxid de sodiu 5 M;
 - d) trietilamină 10^{-2} M.

1 pct.

Observații:

Este OBLIGATORIE folosirea notațiilor din text în rezolvarea subiectelor.
Orice notație care se va introduce pe parcursul rezolvării va trebui explicitată.

REZOLVARE CHIMIE ANALITICĂ

1. $K_d = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}$ 0,25 pct

$[A]_o$ = concentrația la echilibru a speciei A în faza organică 0,125 pct

$[A]_{aq}$ = concentrația la echilibru a speciei A în faza apoasă 0,125 pct

$$\eta = \frac{n_o(A)}{n_{initial,aq}(A)} \times 100$$
 0,25 pct

η = randamentul procesului de extracție 0,080 pct

$n_o(A)$ = moli analit A extras în faza organică 0,085 pct

$n_{initial,aq}(A)$ = moli analit A existenți inițial în faza apoasă 0,085 pct

$$\eta = \frac{[A]_o \times V_o}{[A]_o \times V_o + [A]_{aq} \times V_{aq}} \times 100$$
 0,5 pct

V_o = volumul fazei organice

V_{aq} = volumul fazei apoase

$$\eta = \frac{\frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \times V_o}{\frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \times V_o + V_{aq}} \times 100 = \frac{K_d \times V_o}{K_d \times V_o + V_{aq}} \times 100 = \frac{K_d \times V_o}{V_o \times \left(K_d + \frac{V_{aq}}{V_o} \right)} \times 100$$
 0,5 pct

$$= \frac{K_d}{K_d + \frac{1}{\theta}} \times 100 = \frac{K_d \times \theta}{K_d \times \theta + 1} \times 100$$

2. $\eta = 90\%$, $\theta = 1/5 = 0,2$ 0,5 pct

$$0,9 = (0,2 \times K_d) / (0,2 \times K_d + 1)$$

$$0,18 K_d + 0,9 = 0,2 \times K_d$$

$$0,02 \times K_d = 0,9$$

$$K_d = 0,9 / 0,02 = 45$$
 0,5 pct

3. $r_c = \frac{[A]_o}{[A]_{initial,aq}} = \frac{n_o(A)}{V_o} \times \frac{V_{aq}}{n_{initial,aq}(A)} = \frac{n_o(A)}{n_{initial,aq}(A)} \times \frac{V_{aq}}{V_o} = \frac{\eta}{100} \times \frac{1}{\theta}$ 0,75 pct

$$r_c = 90/100 \times 1/0,2 = 0,9 \times 5 = 4,5$$
 0,25 pct

4. $[A]_{aq} = ?$; $[A]_o = 0,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ 1 pct

$$K_d = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}; [A]_{aq} = \frac{[A]_o}{K_d} = \frac{0,9 \times 10^{-3}}{45} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

5. $[A]_{initial,aq} = ?$ $V_{aq} = 25 \text{ mL}$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{initial,aq}}(A) &= n_o(A) + n_{\text{aq}}(A) = [A]_o \times V_o + [A]_{\text{aq}} \times V_{\text{aq}} \\
 &= 0.9 \times 10^{-3} \times 5 + 2 \times 10^{-5} \times 25 = 4.5 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-5} = 450 \times 10^{-5} + 50 \times 10^{-5} & 0,75 \text{ pct} \\
 &= 500 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-3} \\
 [A]_{\text{initial,aq}} &= 5 \times 10^{-3} \text{ mmoli} / 25 \text{ mL} = 0,2 \times 10^{-3} \text{ M} & 0,25 \text{ pct}
 \end{aligned}$$

- 6,
- a) acetona 0,2 pct
 - b) acetat de butil 0,2 pct
 - c) dimetilsulfoxid 0,2 pct
 - d) n-octanol 0,2 pct
 - e) i-propanol 0,2 pct

Următorii solvenți organici sunt utilizabili în extracția lichid-lichid din apă:

- b) acetat de butil 0,5 pct
- d) n-octanol 0,5 pct

7, Extracția compușilor slab acizi din apă este favorizată de obținerea în faza apoasă a unui mediu acid ($\text{pH} < \text{pK}_a$). 0,5 pct

Dintre variantele **a)** și **b)**, varianta **b)** este cea care generează în apă un pH suficient de acid pentru a crește consistent randamentul de extracție. 0,5 pct