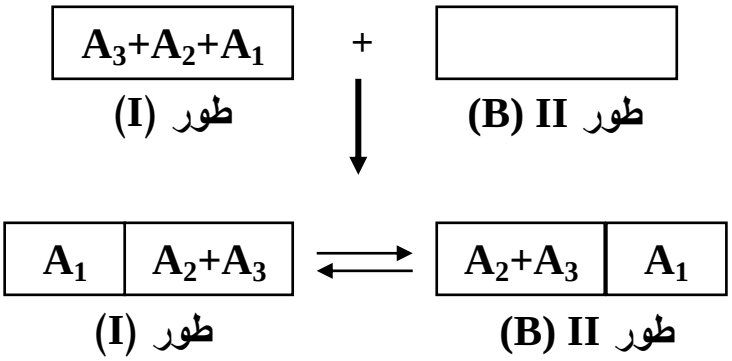
الفصل التاسع – الجزء الاول

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

في هذه الطرائق يحول النظام ذو الطور الواحد الذي يحوي على المكون المراد فصله (A_1) إلى نظام ذو طورين يحتوي احدهما على هذا المكون (A_1) ويحوي الثاني على المكونات الاخرى. ويتم ذلك باضافة طور ثاني مثل (B) إلى الطور الاول (I) الحاوي على المكونات (A_1+A_2+A_3-) ويرج الطوران، وعند تكرار عملية الرج وتبادل الاطوار يحصل الاتزان والنتيجة عزل المكون (A_1) عن المكونات الاخرى.



ومن الامثلة على هذه الطرائق:

الاستخلاص بالمذيب:

ان عمليات استخلاص سائل– سائل تعتمد على توزيع جزيئات المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما ولا يتاثران ببعضهما. هذا التوزيع بين الطورين يخضع لعملية الاتزان ويعتمد على ذوبانية ذلك المكون في كل طور من الطورين.

<u>مثال على ذلك:</u>

استخلاص جزيئة اليود I_2 المتواجد في الماء. ان اليود قليل الذوبان في الماء لكونه جزيئة غير قطبية في حين ان الماء مذيب قطبي لغرض استخلاص اليود I_2 من الماء يضاف طور ثاني مساعد مثل سائل رابع كلوريد الكاربون CCl_4 وهو

مذيب عضوي غير قطبي خامل، لذلك فان ذوبانية اليود في رابع كلوريد الكاربون هو اعلى من ذوبانيته في الماء وبالتالي فان استمرار عملية رج الطورين (في قمع الفصل) يؤدي إلى استمرار انتقال جزيئات اليود من الطور المائي إلى الطور العضوي لحين حصول حالة التوازن.

I_2 water I_2 (CCl_4)

$C_{I2(w)}$: $C_{I2(CCl4)}$

كمية ثابتة أي ان:

$$\text{كمية ثابتة} = \frac{\text{تركيز اليود في الطور المائي}}{\text{تركيز اليود في الطور العضوي}}$$

وعند تركيد الطورين السابقين سينفصلان عن بعضهما. الطور الخفيف في الاعلى والطور الثقيل في الاسفل.

وبسبب الذوبانية الجيدة لليود في رابع كلوريد الكاربون ضمن المتوقع ان تنتقل نسبة كبيرة من جزيئات اليود، من الطور المائي إلى الطور العضويز

معامل التوزيع (Kd): Distribution Coefficient

ان عملية توزيع جزيئات المكون (A_1) بين الطور I والطور II (الطورين لا يمتزجان) هي عملية مستمرة وديناميكية حيث هناك انتقال مستمر لجزيئات المكون A_1 من الطور I إلى الطور II، وتنشا حالة التوازن اذا تساوت الطاقة الحرة في كلا الطورين أي يتساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الاول مع الجهد الكيميائي للمكون في الطور الثاني. وبالاستعانة بمعادلة فيرنست يمكن ايجاد الجهد الكيميائي للمكون A_1 المذاب في الطور الاول (M_1) والجهد الكيميائي له في الطور الثاني (M_2).

ففي حالة المحاليل المنخفضة فان:

$$M_1 = M_1^0 + RT \ln X_1$$
$$M_2 = M_2^0 + RT \ln X_2$$

حيث:

X_2, X_1: هي التراكيز المولارية في الطور الاول والطور الثاني على التوالي.

M_2^0, M_1^0 : هي الجهد الكيميائي القياسي في الطور الاول والطور الثاني.

وعند التوازن:

$$M_1 = M_2$$

$$M_1^0 + RT \ln X_1 = M_2^0 + RT \ln X_2$$

$$RT \ln X_1 - RT \ln X_2 = M_2^0 - M_1^0$$

وباعادة ترتيب هذه المعادلة:

$$\ln \frac{X_1}{X_2} = \frac{M_2^0 - M_1^0}{RT}$$

Or

$$\frac{X_1}{X_2} = \exp^{\left(-\frac{\Delta M^0}{RT}\right)} = kd$$

ملاحظة مهمة:

يستخدم Kd فقط عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزئية في الطورين. ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزئية صعب واحيانا يكون نادرا بسبب عملياتب اتحاد أو تفكك أو تكوين معقدات مثل:

مثل:

1. حامض الخليك في الطور المائي بشكل متفكك وغير متفكك.

$$CH_3OOH \Rightarrow CH_3COO^- + H^+$$

غير متفكك متفكك

ولكن عند استخلاصه وباضافة طور عضوي مثل البنزين فسوف يشكل جزيئة ثنائية (دايمر).

؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟؟

دايمر (جزئية ثنائية)

2. جزيئة اليود I_2 غير مستقطبة وذات ذوبانية ضعيفة في الماء ولكنها تذوب في CCl_4. فعند اضافة محلول مائي لايون اليوديد I^- على شكل محلول يوديد

البوتاسيوم (KI) فسوف يتكون معقد (I_3^-) الذي تكون ذوبانيته في الطور المائي اكبر من ذوبانيته في الطور العضوي أي يكون التوزيع اليود لصالح الطور المائي.

$$I_2 + I^- = I_3^-$$

في مثل هذه الحالات يستعاض عن معامل التوزيع (Kd) بنسبة التوزيع Distribution Ratio (D) وذلك لتواجد المكون باكثر من حالة جزيئية في الطورين.

$$\text{D} = \frac{\text{تركيز المذاب بكل اشكال تواجده في الطور الاول}}{\text{تركيز المذاب بكل اشكال تواجده في الطور الثاني}}$$

أي:

$$D = \frac{(C_A)_I}{(C_A)_{II}}$$

وعليه فان نسبة التوزيع D في حالة حامض الخليك:

$$D = \frac{[CH_3cooH]_{org}}{[CH_3cooH]_{oq} + [CH_3coo^-]_{oq}}$$

.aq: (aqueous) طور مائي.

.org: (organic) طور عضوي

وان نسبة التوزيع لليود بوجود I^-:

$$D = \frac{[I_2]_{org.}}{[I_2]_{aq.} + [I_3^-]_{aq.}}$$

بينما معامل التوزيع:

$$Kd = \frac{[A]_I}{[A]_{II}}$$

ومعامل التوزيع kd يكون مساويا بالنسبة التوزيع D عندما تكون دقائق المكون A على نفس الحالة الجزيئية في الطورين:

أي ان:

$$\text{kd} = \frac{\text{التركيز المولاري للمكون A في الطور الاول}}{\text{التركيز المولاري لنفس الصنف في الطور الثاني}}$$

وهو مساوي عادة للطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من الطور إلى طور اخر (من الطور المائي مثلا إلى الطور العضوي).

وبالنسبة لمثال اليود واليوديد فان:

$$D = Kd/ (1+ k_f[I^-])$$

حيث K_f هو ثابت تكوين المعقد.

ملاحظة:

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور العضوي}}{\text{تركيز المذاب في الطور المائي}}$$

وهنا سنعتبر ان:

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}{\text{تركيز المذاب في الطور الثقيل}}$$

قوانيين استخلاص سائل – سائل:

1. اذا كانت المادة المذابة اصلا في طور خفيف:

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

2. اذا كانت المادة مذابة اصلا في طور ثقيل:

$$\frac{m_n}{m_0} = \frac{X_n}{X_0} \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

حيث:

D: نسبة التوزيع

V_1: حجم الطور الخفيف

V_2: حجم الطور الثقيل

n: عدد مرات الاستخلاص

X_n: تركيز المذاب المتبقي بعد الاستخلاص

X_0:تركيز المذاب الاصلي قبل الاستخلاص

m_0: كتلة المذاب الاصلية في الطور المائي قبل اجراء الاستخلاص

m_n: كتلة المذاب المتبقية في الطور المائي بعد اجراء الاستخلاص

النسبة المئوية للاستخلاص: Percentage Extraction (E%)

لغرض ايجاد قيمة E% للمادة المذابة في الطور المائي بعد استخلاص لمرة واحدة:

$$E\% = \frac{\text{الكمية التي انتقلت إلى الطور العضوي}}{\text{الكمية الكلية في الطور المائي والعضوي}} \times 100$$

$$E\% = \left(\frac{m_{org}}{m_{org} + m_{aq}} \right) \times 100$$

org.: organic عضوي، aq. :aqueous مائي

حيث يمثل المقام (maq+morg) الكمية الكلية الاصلية للمادة المذابة قبل بدء الاستخلاص. ولما كانت

$$C = \frac{m}{V} \Rightarrow m = CV$$

وبالتعويض فان القانون يصبح:

$$E\% = \frac{C_{org} \cdot V_{org}}{C_{org} \cdot V_{org} + C_{aq} \cdot V_{aq}} \times 100$$

حيث:

C_{ong}: تركيز المادة في الطور العضوي

$C_{aq.}$: تركيز المادة في الطور المائي

V_{ong}: حجم الطور العضوي

V_{aq}: حجم الطور المائي

وعند قسمة البسط والمقام على C_{aq} فان:

$$E\% = \frac{\left(\frac{C_{org}}{C_{aq}} \times V_{org}\right)}{\left(\frac{C_{org}}{C_{aq}} \times V_{org}\right) + \left(\frac{C_{aq}}{C_{aq}} \times V_{aq}\right)} \times 100$$

وبما ان: $D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$

$$\therefore E\% = \left(\frac{D \cdot V_{org}}{D \cdot V_{org} + V_{aq}}\right) \times 100$$

فقسم البسط والمقام على V_{org} ينتج:

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{aq.}}{V_{org}}} \times 100$$

هذا القانون يستخدم لايجاد النسبة المئوية للاستخلاص في حالة عدم تساوي حجوم الطورين المائي والعضوي. اما عندما يتساوى حجم الطورين $V_{org}=V_{aq}$ فان القانون يصبح:

$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100$$

ويكتب

$$E\% = \frac{100D}{D+1}$$

تصح هذه المعادلات في حالات اجراء عملية الاستخلاص لمرة واحدة فقط وان قيمة D محسوبة على انها:

$$D = \frac{\text{التركيز في الطور العضوي}}{\text{التركيز في الطور المائي}}$$

مثال (1):

كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديدك $Fecl_3$ (مذاب في طور مائي يحوي HCl) الذي يمكن ان تستخلص باستخدام الداي اثل اثير (طور خفيف) لمرتين؟ علما بان في كل مرة استخلاص يستخدم من الاثير حجم مساوي لحجم الماء (الماء طور ثقيل). نسبة التوزيع D=9.

الحل:

المادة مذابة في الماء أي في الطور الثقيل ولذا تنطبق المعادلة التالية عليه:

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2}\right)^n$$

وبما ان $V_2=V_1$ وان $n = 2$

$$\therefore \frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+1}\right)^2$$

$$= \left(\frac{1}{9+1}\right)^2 = 0.01$$

$$= \frac{1}{100} = 1\%$$

وهذه نسبة المادة المتبقية في الطور المائي بعد عمليتي الاستخلاص.

نسبة المادة المستخلصة بالاثير هي $100 - 1 = 99 = 99\%$

س/ كمية هي النسبة المئوية للاستخلاص بعد عملية استخلاص واحدة؟

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+1}\right)^1$$

$$= \left(\frac{1}{9+1}\right)^1 = \frac{1}{10} = 0.1$$

نسبة المادة المستخلصة: $100 - 10 = 99.9 = 90\%$

مثال (2):

20 مل من الماء تحوي حامض البيوتريك بتركيز 0.002 مولاري. استخلص لحامض باستخدام 10مل من الداي اثيل اثير (طور خفيف) وبعد عملية استخلاص واحدة بقي في الطور المائي 0.0005 مولاري من حامض البيوتريك احسب: أ. نسبة التوزيع D ، ب. النسبة المئوية للاستخلاص

الحل:

في هذا المثال المذيب العضوي داي اثيل اثير طور خفيف والماء طور ثقيل لذلك فان المادة مذابة اصلا في طور ثقيل كما مذكور في السؤال ولذلك يستعمل القانون التالي:

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2}\right)^n$$

V_1= 10مل، V_2= 20مل، n =1، X_0= 0.002 مولاري، X_m= 0.0005 مولاري

$$\frac{0.005}{0.002} = \left(\frac{20}{10D + 20}\right)^1$$

$$(10D + 20) = \frac{0.002}{0.005} \times 20$$

$$10D + 20 = 80$$

$$10D = 80 - 20$$

$$D = \frac{80 - 20}{10}$$

$$D = \frac{60}{10} = 6$$

ب. لايجاد نسبة الاستخلاص يجب ايجاد نسبة المتبقي والتي تحسب باحدى الطريقتين:

$$\frac{X_n}{X_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2}\right)^n$$

$$= \frac{20}{10 \times 6 + 20} = \frac{1}{4}$$

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{0.0005}{0.0002} = \frac{1}{4}$$

من % للمتبقي $= \frac{1}{4} \times 100 = 25\%$

% للاستخلاص = 100 – 25 = % 75

مثال (3)

50 مل من الماء يحتوي (0.1 غم) من يود احسب كمية اليود المتبقية في المحلول المائي بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 25 مل من رابع كلوريد الكربون (CCl_4) طور ثقيل وان قيمة $D = \frac{1}{85}$ طور

الحل:

في هذه المسالة الطور الثقيل هو رابع كلوريد الكربون CCl_4 والطور الخفيف هو الماء اذن المادة مذابة في طور خفيف اصلا وعليه يستخدم القانون الاول:

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}{\text{تركيز المذاب في الطور الثقيل}}$$

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

هنا V_1= 50مل، V_2= 25مل، $D = \frac{1}{85}$، m_0= 0.1 غم، n = 1 (أي استخلاص لمرة واحدة).

$$\frac{m_n}{0.1} = \left(\frac{\left(\frac{50}{85}\right)}{\left(\frac{50}{85} + 25\right)} \right)$$

$$\frac{m_n}{0.1} = \frac{0.588}{0.588 + 25}$$

$$\frac{m_n}{0.1} = \frac{0.588}{25.588}$$

$$m_n = \frac{2.1 \times 0.588}{25.588}$$

$= 2.3 \times 10^{-3}$ gm

ب. بعد ثلاث عمليات استخلاص تكون:

$$m_n = 0.1\left(\frac{\frac{50}{85}}{\frac{50}{85}+8.33}\right)$$

$M_n = 2.9 \times 10^{-5}$ gm

وهذا يدل على ان الاستخلاص عدة مرات هو أكفأ الاستخلاص لمرة واحدة.

مثال (4):

اذا كانت نسبة توزيع المادة A هي $D_A = 10$، وان نسبة توزيع المادة B هي $D_B = 0.1$ في نظام استخلاص يكون فيه $V_2=V_1$ المادتين مذابتين اصلا في الطور الثقيل، فكم ستكون نسبة استخلاص المادتين بعد عملية استخلاص واحدة وبعد علميتي استخلاص؟

الحل:

بما ان المادتين مذابتين اصلا في الطور الثقيل فيجب استخدام المعادلة التالية:

$$m_n = m_0\left(\frac{V_2}{DV_1+V_2}\right)^n$$

$V_2 = V_1$

أ. عند الاستخلاص لمرة واحدة فان n=1، وبالنسبة للمادة A فان:

$$\frac{m_{A1}}{m_{0A}} = \left(\frac{1}{D+1}\right) = \frac{1}{10+1} = \frac{1}{11} = 0.091$$

أي ان:

$$0.09 = \frac{\text{الكمية المتبقية من A في الطور الثقيل}}{\text{كمية A الاصلية قبل الاستخلاص}}$$

$$\% \ 9.1 = \frac{\text{كمية المادة المستخلصة من A}}{}$$

كمية A الاصلية قبل الاستخلاص = 100 − 9.1 = 90.9%

اما بالنسبة للمادة B فان:

$$\frac{m_B}{m_{0B1}} = \left(\frac{1}{0.1+1}\right) = \frac{1}{1.1} = 0.909 = 90.9\%$$

$$\%90.9 = \frac{\text{أي ان كمية المادة المتبقية من B في الطور الثقيل}}{\text{كمية B الاصلية}}$$

أي ان نسبة استخلاص = 9.1%

ب.

$$\frac{X_n}{X_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2}\right)^n$$

$$= \left(\frac{20}{80}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

نسبة المتبقي $= \frac{1}{4} \times 100 = 25\%$

ونسبة المستخلص = 75%

اذا كم هي نسبة المستخلص بعد عمليتي استخلاص؟