كفاءة عملية الفصل بالاستخلاص والعوامل المؤثرة عليها

يعتمد اتمام عملية الاستخلاص على نسبة التوزيع وحجوم الطورين وعدد مرات الاستخلاص المنجزة. حيث يكون الاستخلاص عدة مرات اكفأ من الاسستخلاص لمرة واحدة (قد يتم الاستخلاص دفعة واحدة) بشرط استخدام نفس الحجم (اي حجم الطور المائي يساوي حجم الطور العضوي) ولا يكون التكرار ناجح الا اذا كانت نسبة توزيع المكون الاول اكبر بكثير من نسبة توزيع المكون الثاني فمثلا نسبة توزيع المكون A $D_A=10$ فان نسبة توزيع المكون B $D_B = 0.1$.

إذا كانت عملية الاستخلاص تجري دفعة واحدة وان المادة مذابة اصلا في **الطور الخفيف**: -

$$m_{11} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right) m_{o1}$$ او

$$\frac{m_{11}}{m_{o1}} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right) \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث:

m_1 : كتلة المذاب المتبقية في الطور الخفيف

m_{11} : كتلة المذاب المتبقية في الطور الخفيف في حالة عملية استخلاص واحدة

m_0 : كتلة المذاب الاصلية قبل الاستخلاص

m_{01} : كتلة المذاب الاصلية قبل الاستخلاص في الطور الخفيف في حالة عملية استخلاص واحدة

V_1: حجم الطور الخفيف

V_2: حجم الطور الثقيل

وإذا اعيدت الاستخلاص n من المرات وان المادة مذابة اصلا في **الطور الخفيف**

$$m_{1n} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)^n m_{o1}$$ او

$$\frac{m_{1n}}{m_{o1}} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)^n \ldots\ldots\ldots (2)$$

M_{1n} = كتلة المذاب المتبقية في الطور الخفيف في حالة المادة الاستخلاص n من المرات

M_{01} = كتلة المذاب الاصلية قبل الاستخلاص في الطور الخفيف في حالة المادة n من المرات

V_1= حجم الطور الخفيف

V_2 = حجم الطور الثقيل

اذا اعيدت عملية الاستخلاص n من المرات وان المادة المذابة اصلا في **الطور الثقيل**

$$\frac{m_n}{m_o} = \left(\frac{v_2}{Dv_1 + v_2}\right)^n \ldots\ldots\ldots (3)$$

ان المعادلات السابقة جرى اشتقاقها على اساس ان ان نسبة التوزيع تمثل تركيز المادة المذابة في الطور الخفيف مقسوما على تركيز المادة في الطور الثقيل. يمكن كتابة المعادلة (3) بالشكل التالي: -

$$\frac{m_n}{m_o} = \left(\frac{v}{Dv_0 + v}\right)^n$$

V_0 مل: حجم الطور العضوي

V: حجم الطور المائي

m_n : كتلة المادة المتبقية في الطور المائي بعد n مرة من الاستخلاص

m_0 : كتلة المادة الاصلية المذابة في الطور المائي قبل اجراء عملية الاسخلاص

مثال / نسبة توزيع المكون X بين CCl_4 والماء هو 19 احسب تركيز X المتبقي في الطور المائي بعد معاملة 50 مل من 0.1M من X على انها لا تتفكك او تتغير مع: -

1- 50 مل من CCl_4 :

$$\frac{m_n}{m_o} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)$$

$$m_n = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right) \mathrm{m_o}$$

$$m_n = \left(\frac{\frac{50}{19}}{\frac{50}{19} + 50}\right) 0.1 = 0.1 \times \frac{2.631}{52.631} = 0.1 \times 0.04998 = 4.9 \times 10^{-3}\ M$$

2- مرتا استخلاص في كل مرة 25 مل من CCl_4:

$$\frac{m_n}{\mathrm{m_o}} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)^{\mathrm{n}}$$

$$m_n = \left(\frac{\frac{50}{19}}{\frac{50}{19} + 25}\right)^2 0.1 = 0.1 \times (\frac{2.631}{27.631})^2 = 0.1 \times 0.04998 = 4.9 \times 10^{-3}\ M$$

3- خمس مرات استخلاص في كل مرة 10 مل CCl_4:

$$m_n = \left(\frac{\frac{50}{19}}{\frac{50}{19} + 10}\right)^5 0.1 = 0.1 \times (\frac{2.631}{12.631})^5 = 0.1 \times 0.0003904 = 4.9 \times 10^{-5}\ M$$

في هذا المثال اعتبرنا الطور العضوي هو الطور الثقيل وان الطور الخفيف هو الطور المائي

وان: - $D = \frac{\text{التركيز في الطور الخفيف (المائي)}}{\text{التركيز في الطور الثقيل (العضوي)}}$

مثال/ نسبة توزيع المادة y بين 2- هكسانول والماء تساوي 7 ما هو تركيز y المتبقي في الطور المائي إذا استخلصت 20 مل من 0.01 M من المادة y مع: -

1- مرتا استخلاص في كل مرة 10 مل من الكحول:

ان نسبة التوزيع $D = \frac{\text{التركيز في الطور الخفيف}}{\text{التركيز في الطور الثقيل}} = \frac{1}{7}$

$$\frac{m_n}{\mathrm{m_o}} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)^{\mathrm{n}}$$

$$m_n = \left(\frac{\frac{20}{7}}{\frac{20}{7} + 10}\right)^2 0.01 = 0.01 \times (\frac{2.857}{10.857})^2 = 4.938 \times 10^{-4}\ M$$

2- خمس مرات استخلاص في كل مرة 4 مل من الكحول:

$$m_n = \left(\frac{\frac{20}{7}}{\frac{20}{7} + 4}\right)^5 0.01 = 0.01 \times (\frac{2.857}{6.857})^5 = 1.255 \times 10^{-4}\ M$$

3- كم هو حجم الكحول اللازم لإنقاص تركيز y في الطور المائي الى اقل من 10^{-4} M إذا استخلص 50 مل من 0.1M من المادة y في عملية الاستخلاص واحدة؟

ج /لانقاص تركيز الايون y في الطور المائي الى اقل من 10^{-4} في عملية استخلاص واحدة عند استخلاص 50 مل من 0.1 M من المكون Y فيجب استخدام اكثر من 750 مل من الكحول لانقاص تركيز y الى اقل من 10^{-4} M حيث:

$$m_n = \left(\frac{\frac{50}{7}}{\frac{50}{7} + 750}\right) 0.1 = 0.1 \times \frac{7.1428}{757.1428} = 0.1 \times 0.009433 = 9.4 \times 10^{-4}\ M$$

مثال /في درجة حرارة 25° C يتوزع البروم بين 80 مل من الماء و 20 مل من CCl_4 بتركيز 0.6824 ملي مول و 4.5804 ملي مول في الطور العضوي احسب نسبة توزيع اليود بين الطورين ؟

$$\frac{\text{تركيز المادة المتبقية في الطور المائي}}{\text{تركيز المادة المتبقية في الطور العضوي}} = \frac{V_2}{DV_1 + V_2}$$

$$\frac{0.6842}{4.5804} = \left(\frac{20}{D80 + 20}\right)$$

D + 54.529 +13.648 = 91.608

$$D = \frac{77.96}{54.592} = 1.42$$

مثال / لتر من الماء يحتوي على (1.2 g) من اليود استخلص اليود باستخدام كبريتيد الكاربون واذا كانت نسبة التوزيع $D = \frac{1}{588}$ فكم هى كمية اليود المتبقية فى الطور المائي فى الحالات التالية:-

1- عملية استخلاص واحدة باستخدام 60 مل فى المذيب العضوي: -

$$\frac{m_{11}}{m_{o1}} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right)$$

$$m_{11} = \left(\frac{Dv_1}{Dv_1 + v_2}\right) m_{o1}$$

$$m_{11} = \left(\frac{\frac{1000}{588}}{\frac{1000}{588} + 60}\right) 1.2 = 1.2 \times \frac{1.7006}{1.7006 + 60} = 1.2 \times 0.02756 = 3.307 \times 10^{-2}\ M$$

2- ثلاث عمليات استخلاص باستخدام 20 مل من المذيب العضوي في كل مرة: -

$$m_{11} = \left(\frac{\frac{1000}{588}}{\frac{1000}{588} + 20}\right)^3 1.2 = 1.2 \times \left(\frac{1.7006}{21.7006}\right)^3 = 1.2 \times 4.812 \times 10^{-4} = 5.775 \times 10^{-4}\ M$$

مثال / إذا كانت نسبة توزيع المادة A في نظام استخلاص = 10 والمادة B =0.1 جد: -

1- معامل الفصل = $\frac{D_A}{D_B} = \frac{10}{0.1} = 100$

2- كم هي نسبة المادة A في الطور الخفيف بعد عملية استخلاص واحدة؟ وكم هي نسبة المادة B في نفس الطور؟

$$m_n = \left(\frac{v_2}{Dv_1 + v_2}\right) m_o$$

$V_2 = V_1 = 1$

$$\frac{m_{A1}}{m_{A0}} = \frac{1}{10+1} = \frac{1}{11} = 0.091$$

نسبة المتبقي = 0.091 × 100 = 9.1 %

اما نسبة المستخلص = 90.9 %

اما بالنسبة للمادة B فان

$$\frac{m_{B1}}{m_{B0}} = \frac{1}{0.1+1} = \frac{1}{1.1} = 0.909$$

نسبة المتبقي = 0.909 × 100 = 90.9 % , نسبة المستخلص = 9.1 %

واجب: 1- كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديديك $feCl_3$ المذاب في الطور المائي يحتوي على HCl والذي يمكن ان يستخلص باستخدام الداي اثيل اثير لمرتين في كل مرة يستخدم من الاثير حجم مساوا لحجم الماء (الطور الثقيل) نسبة التوزيع = 9؟

2- 20 مل من الماء تحتوي على حامض البيوتريك بتركيز 0.002 M استخلص الحامض باستخدام 10 مل من الداي اثيل اثير بعد عملية استخلاص واحدة بقيت في الطور المائي 0.0005 M من حامض البيوتريك:

1- كم هي نسبة التوزيع. , 2- كم هي النسبة المئوية للاستخلاص.

النسبة المئوية للاستخلاص

يتم ايجاد النسبة المئوية للاستخلاص E % لمادة مذابة في الطور المائي بعد استخلاصها لمرة واحدة كما يلي: -

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

$$E\,\% = 100 \times \frac{C_O V_O}{C_O V_O + C_W V_W}$$

حيث: C_O و C_W = تركيز المادة في الطور العضوي و المائي على التوالي

V_O و V_W = حجم الطور العضووي والمائي على التوالي, وبالقسمة على C_W

$$E\,\% = 100 \times \frac{\frac{C_O}{C_W} \quad V_O}{\frac{C_O}{C_W} V_O + \frac{C_W}{C_W} \quad V_W}$$

$$\frac{C_O}{C_W} = D$$

$$E\,\% = 100 \times \frac{D \;\; V_O}{D\, V_O + \quad V_W}$$

بالقسمة على V_O

$$E\,\% = 100 \times \frac{D}{D + \frac{V_W}{V_O}}$$

عند استخدام حجوم متساوية في الطرفين ($V_W = V_O$)

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

وهذه المعادلة تصح في حالة اجراء عملية الاستخلاص مرة واحدة فقط وان قيمة D تم حسابها على اساس $\frac{C_O}{C_W}$

القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين

تبين ان كفاءة الفصل تعتمد على عدة عوامل منها حجم الاطوار V_1 و V_2 وعدد مرات الاستخلاص n اما القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الاطوار فتتوقف على عدة عوامل منها الذوبانية وحاصل الاذابة والتوزيع ويمكن اجمال هذه القوى بما يلي: -

1- امتلاك المذاب او المذيب او كليهما على دايبول ثابت.
2- امكانية نشوء دايبول في دقائق مكون عن طريق الحث بسبب امتلاك المكون الاخر على دايبول ثابت.
3- هناك قوى غير الاستقطاب تؤثر على الذوبانية هي قوى التشتت.
4- قوى كيميائية كالمقدرة على بناء الشبكة ايونية او تكوين اواصر هيدروجينية او تكوين معقدات او حصول تفاعلات اكسدة واختزال، وتبعا لهذه القوى يمكن تصنيف انظمة الاستخلاص وبصورة غير دقيقة الى صنفين:

(1) النظام الاول هو استخلاص الجزيئات البسيطة باستخدام مذيبات خاملة والقوى المؤثرة هنا هي قوى فيزيائية على الاغلب على الرغم من ان دور القوى الكيميائية كتكوين اواصر هيدروجينية ينبغي ان يؤخذ بنظر الاعتبار.

(2) اما النظام الثاني فهو الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية لتكوين جزيئات جديدة قابلة للاستخلاص.

المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.