طرائق الفصل Separation Methods:

ان الهدف من الفصل الكيميائي هو الحصول على مكون واحد او اكثر من مكونات خليط ما بصورة نقية.

ويعرف الفصل الكيميائي بانه الظرف الافتراضي اينما او حيثما يوجد عزل تام (بواسطة m من المناطق المرئية بالعين المجردة) لكل من m من المكونات الكيميائية والتي يتضمنها المزيج، وبعبارة اخر ان الغرض من أي عملية فصل هو عزل m من المكونات باشكالها النقية في m من الاوعية المنفصلة. وقلنا افتراضية لان الفصل لا يكون تاما بشكل مطلق ولاتعزل المركبات المفصولة فعليا بل تسجل عملية فصلها على شكل مخطط بياني.

ففي حالة كون A و B مكونين موجودين في طور متجانس لاجل ان نفصل A عن B يجب ان نبحث عن وسيلة لذلك. فمثلا يضاف طور ثاني او يكون طور ثاني نتيجة لتفاعل بحيث يؤدي ذلك الى ان يكون لكل من A و B طور خاص به. وهكذا الى عدد n من المكونات ويستلزم وجود عدد n الاطوار.

ان هذه المكونات المتوزعة بين الاطوار او بين طورين تصل الى حالة من التوازن وهذه الحالة حالة نظرية. ويكون لها ثابت توازن (K_D) بعد ذلك يمكن فصل الاطوار ميكانيكيا.

ثابت التوازن:

في حالة فان نسبة التركيز (الفعاليات) كل مكون (مذابة) في الطورين ثابته ويعبر عنها بثابت التوازن (K_D) ويسمى معامل التجزئة او التوزيع.

$$(K_D)_A = \frac{(C_A)_1}{(C_A)_2}$$

حيث ان $(C_A)_1$ و $(C_A)_2$ تركيز المادة A في الطور الاول والثاني على التوالي.

هذا بالنسبة للمكون A اما للمكون B

$$(K_D)_B = \frac{(C_B)_1}{(C_B)_2}$$

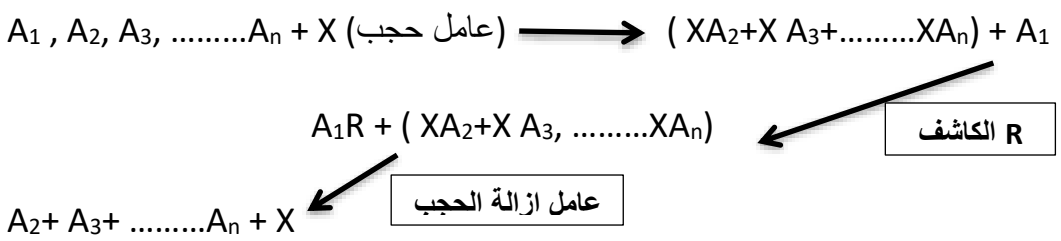
تصنيف طرق الفصل :

ان الفصل الكيميائي يكون بعدة طرائق الغرض مها هو فصل الطورين عن بعضهما ويمكن تقسيم هذه الطرق الى:

١- الفصل بلترسيب: ويكمن ذلك بايجاد مادة عضوية او غير عضوية مرسبة للمكون الاول دون المكونات اللاخرى.
٢- الفصل باستخلاص.
٣- الفصل بالتطاير.
٤- الفصل بالطرائق الكروموتغرافية.

الحجب Masking :

تتضمن عملية الحجب اضافة مواد كيميائية تتفاعل مع بعض المواد المعينة لتكوين مركبات ثابتة تمنع هذه المواد من التفاعل مع الكاشف المراد تفاعله مع المادة المحلله.



لقد برهنت عملية الفصل باستخدام عوامل الحجب عل انها طريقة فعالة للتوصل الى طرائق فصل انتقائية ويمكن استخدامها بأبطال عمل المتداخلات.

ازالة الحجب:

هي عملية معاكسة للحجب بحيث تؤدي الى تحرير المادة المحجوبة واسترجاع قابليتها للدخول في تفاعلات معينة ويمكن ذلك باحد الطريقيين:

١- تغير كبير في pH:

مثل اضافة حامض قوي يؤدي الى انفتاح التعاضد بين عامل الحجب والايون المتداخل مما يؤدي الى تكوين حامض ضعيف متطاير مثل HCN او تكوين حامض غير قابل للتفكك مثل حامض السترك.

٢- تكوين معقدات جديدة او مركبات اكثر استقرار من المواد المحجوبة مثل اضافة ايونات البورات لانفتاح المعقدات الفلوريدية، او استخدام الفورمالديهايد لازالة تاثير الحجب بايون السيانيد.

الاستخلاص Extraction:

يعتبر الاستخلاص من احد التقنيات القديمة ويعتبر ذو فعالية قوية لسهولته وبساطته واتساع مدى التطبيقات وسرعة انجازه. وكلمة الاستخلاص تعني عمليات استخلاص (سائل – صلب) وعمليات استخلاص (سائل – سائل). ولكن عادة يطلق على عمليات استخلاص (سائل – صلب) اسم الاذابة الانتقائية حيث يعامل الانموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب احد المكونات دون المكونات الاخرى للانموذج. اما تقنية استخلاص (سائل – سائل) فتعتمد على توزيع المذاب بين طورين سائلين لايمتزجان ولا يتأثران مع بعضهما البعض وهذا النوع يخضع لعملية اتزان.

معامل التوزيع Distribution Coefficient:

ان عملية توزيع المكون A بين الطور رقم I والطور II هي عملية دينامية حيث هنالك انتقال مستمر لجزيئات المكون A من الطور I الى الطور II وبالعكس. وتنشأ حالة اتزان اذا تساوت الطاقة الحرة في كل من الطورين أي اذا تساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الاول والجهد الكيميائي في الطور الثاني.

ويمكن ايجاد الجهد الكيميائي للمكون A المذاب في الطور الاول وجهده الكيميائي عند ذوبانه في الطور الثاني من الصيغة الخاصة بنيرنست:

$$\mu_1 = \mu_1^o + \mathrm{RT} \ln X_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^o + \mathrm{RT} \ln X_2$$

حيث X_1 و X_2 هي التراكيز المولارية في الطور I والطور II ، و μ^0_1 و μ^0_2 هي الجهد الكيميائي القياسي في كل طور.

وعند التوازن

$\mu_1 = \mu_1$

$$\mu_1^o + \mathrm{RT}\ln X_1 = \mu_2^o + \mathrm{RT}\ln X_2$$

وباعادة ترتيب المعادلة:

$$ln\frac{X_1}{X_2} = \frac{\mu_2^o - \mu_1^o}{RT}$$

$$\frac{X_1}{X_2} = \exp(\frac{-\Delta\mu^o}{RT}) = K_d$$

حيث K_d هو معامل التوزيع. وتصح هذه المعادلة عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزيئية في الطورين. ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في الطورين هو صعب ونادر عند اجراء عمليات الفصل بالاستخلاص وذلك بسبب حصول عمليات اتحاد وتفكك او تكوين معقدات .....الخ.

وبسبب ذلك يستعاض عادة عن معامل التوزيع K_d بما يسمى نسبة التوزيع D حيث يساوي:

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

$$D = \frac{\text{كتلة المذاب(وبكل اشكال تواجده) في الطور الاول}}{\text{كتلة المذاب(وبكل اشكال تواجده) في الطور الثاني}}$$

بينما معامل التوزيع

$$K_d = \frac{A_I}{A_{II}}$$

و K_d يكون مساويا ل D عندما تكون دقائق المكون (A) على نفس الحالة الجزيئية في الطورين.

أي ان

$$K_d = \frac{\text{التركيز المولاري للمكون } A \text{ في الطور الاول}}{\text{التركيزالمولاري لنفس الصنف في الطورالثاني}}$$

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

ويمكن التعبير عن نسبة التوزيع:

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

اشتقاق معادلة الاستخلاص:

$$D = \frac{(C_1)_I}{(C_2)_{II}}$$

ونفرض ان المادة مذابة اصلا في الطور الخفيف:

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1}$$

$$C_2 = \frac{m_2}{V_2}$$

$$D = \frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m_2}{V_2}}$$

فاذا كانت كتلة المذاب الاصلية قبل الاستخلاص هي (m_0) فان:

أ- اذا كان الطور المائي هو الثقيل والعضوي خفيف:

$m_1 = m_0 - m_2$

$$D = \frac{\frac{(m_0 - m_2)}{V_1}}{\frac{m_2}{V_2}}$$

$$D = \frac{V_2(m_0 - m_2)}{m_2 \times V_1}$$

$$D = \frac{V_2 m_0 - V_2 m_2}{m_2 \times V_1}$$

$$V_2 m_0 - V_2 m_2 = D \times m_2 \times V_1$$

$$V_2 m_0 = (D \times m_2 \times V_1) + V_2 m_2$$

$$m_0 = \frac{m_2(DV_1 + V_2)}{V_2}$$

$$\frac{m_2}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})$$

هذا اذا كانت عملية استخلاص واحدة. اما لو اعيدت عملية الاستخلاص بنفس الشروط الى (n) من المرات تصبح المعادلة:

$$\frac{m_2}{m_0} = (\frac{V_2}{DV_1 + V_2})^n$$

ب- اذا كان الطور المائي خفيف والعضوي ثقيل:

$m_2 = m_0 - m_1$

$$D = \frac{\frac{m_1}{V_1}}{\frac{m_0 - m_1}{V_2}}$$

$$D = \frac{m_1\ V_2}{V_1\ (m_0 - m_1)}$$

$$D = \frac{m_1\ V_2}{(V_1 m_0) - (V_1 m_1)}$$

$$m_1\ V_2 = (DV_1 m_0) - (DV_1 m_1)$$

$$(DV_1 m_0) = (m_1\ V_2) + (DV_1 m_1)$$

$$(DV_1 m_0) = m_1 (V_2 + DV_1)$$

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{DV_1}{V_2 + DV_1}$$

$$\frac{m_1}{m_0} = (\frac{DV_1}{V_2 + DV_1})^n$$

مثال/ كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديديك (مذاب في الطور المائي يحوي HCl) الذي يمكن ان يستخلص ب ستخدام الداي اثل ايثر (طور خفيف) لمرتين؟ علما ان في كل مرة استخلاص يستخدم حجم مساوي لحجم الماء. نسبة التوزيع تساوي 9؟

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

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{1}{9+1})^2$$

$$\frac{m_n}{m_0} = (\frac{1}{100})$$

$$\frac{m_n}{m_0} = 1\%$$

1% هي نسبة الماده المتبقيه في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص.

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 1 = 99%

س واجب/ كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديديك بعد عملية استخلاص واحدة؟

مثال/ 20 ml من الماء تحوي على حامض البيوتريك بتركيز (0.02 M) استخلص الحامض باستخدام 10 ml من الداي اثل اثير (طور خفيف). بعد عملية استخلاص واحدة بقيت في الطور المائي (0.0005) من حامض البيوتريك احسبي:

١- نسبة التوزيع؟ ٢- النسبة المئوية للاستخلاص؟

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

$$\frac{0.0005}{0.002} = (\frac{20}{10D + 20})$$

D = 6

٢- يحل بطريقتين **اما**

نسبة المتبقي = $m_n/m_0 \times 100$

$= 0.0005/0.002 \times 100$

$= 25\%$

اذن نسبة الاستخلاص = $100 - 25 = 75\%$

او

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{20}{(10 \times 6) + 20}\right)$$

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{40}\right) = 0.25$$

25% هي نسبة الماده المتبقيه في الطور المائي بعد عملية استخلاص.

اذن نسبة المادة المستخلصة = $100 - 25 = 75\%$

مثال/ 50 ml من الماء تحوي 0.1 gm من اليود جد:

١- كمية اليود المتبقية في المحلول المائي بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 25 mlمن رابع كلوريد الكاربون (طور ثقيل)؟

٢- بعد ثلاث عمليات استخلاص باستخدام (8.33 ml) mlمن رابع كلوريد الكاربون؟

علما ان D تساوي 1/85.

الحل / ١-

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

$$\frac{m_n}{0.1} = \left(\frac{\frac{1}{85} \times 50}{25 + \frac{1}{85} \times 50}\right)$$

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

٢-

$$\frac{m_n}{0.1} = \left(\frac{\frac{1}{85} \times 50}{8.33 + \frac{1}{85} \times 50}\right)^3$$

$$m_n = 2.9 \times 10^{-5}$$

من خلال هذا المثال فان عملية الاستخلاص بنفس كمية المذيب بشكل دفعات افضل من استخلاص بنفس الكمية دفعة واحدة.

اما عند استخدام خمسة مرات استخلاص باستخدام 5ml في كل مرة (واجب) ثم قارني النتيجة؟

مثال/ اذا كانت نسبة التوزيع للمادة A هي 10 وان نسبة التوزيع للمادة B هي 0.1 في نظام استخلاص يكون فيه (V_1=V_2) والمادتين مذابتين في الطور المائي (الثقيل) فكم ستكون نسبة استخلاص المادتين بعد عملية استخلاص واحدة وبعد عمليتي استخلاص؟

الحل/

١- بالنسبة للمادة A

أ- عملية استخلاص واحدة

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D + 1}\right) = \frac{1}{10 + 1} = \frac{1}{11} = 0.091$$

9.1%هي نسبة المتبقي من الماده A في الطور المائي بعد عملية استخلاص واحدة.

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 9.1 = 90.9%

ب- عمليتي استخلاص

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+\ 1}\right)^2 = (\frac{1}{10+1})^2 = \frac{1}{121} = 0.0826$$

8.26%هي نسبة المتبقي من الماده A في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص .

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 8.26% = 91.74%

٢- بالنسبة للمادة B

أ- عملية استخلاص واحدة

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+\ 1}\right) = \frac{1}{0.1+1} = \frac{1}{1.1} = 0.909$$

90.9%هي نسبة المتبقي من الماده B في الطور المائي بعد عملية استخلاص واحدة.

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 90.9 = 9.1%

ب- عمليتي استخلاص

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{D+\ 1}\right)^2 = (\frac{1}{0.1+1})^2 = \frac{1}{1.21} = 0.826$$

82.6%هي نسبة المتبقي من الماده B في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص .

اذن نسبة المادة المستخلصة = 100 – 82.6% = 17.4%

هذا يعني كفاءة فصل عالية بالنسبة للمادة A ولكن في نفس الوقت انتقائية واطئة وذلك لان استخلاص المكون (B) سيزداد هو ايضا والواقع فان تكرار عمليات الاستخلاص لايكون ناجحا الا اذا كانت نسبة التوزيع للمكون A اكبر بكثير من نسبة التوزيع للمكون الثاني B.

مثال/ كانت نسبة التوزيع لاستخلاص المادة A (0.9) ماهو اقل عدد من الاستخلاصات باستخدام 5 ml من الايثر يجب استخدامها لاستخلاص 99.9% من مادة A موجودة في 5 ml من محلول مائي (ثقيل) يحتوي على 0.04 gmمن المادة A؟

الحل/ المتبقي = 100 - 99.9 = 0.1%

$m_n/m_0 = 0.001 = 100 \div 0.1$

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

$$0.001 = (\frac{5}{(0.9 \times 5) + 5})^n$$

$0.001 = (0.526)^n$

Log 0.01 = n log 0.526

$n = 10.75 \cong 11$

القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين:

تم معرفة تاثير حجم الاطوار وعدد مرات الاستخلاص على كفاءة الفصل. اما القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الاطوار فتتوقف على عوامل عديدة، كالذوبانية وحاصل الاذابة والتوزيع.

وبصورة عامة يمكن اجمال هذه القوى بمايلي:

١- امتلاك المذاب او المذيب او كلاهما دايبول ثابت.
٢- امكانية خلق دايبول في دقائق مكون عن طريق الحث بسبب امتلاك المكون الآخر على دايبول ثابت.
٣- كما ان هنالك قوى غير قوى الاستقطاب تؤثر على الذوبانية مثل قوى التشتت.
٤- يضاف الى كل ذلك قوى كيميائية، كالمقدره على بناء شبكة ايونية، او تكوين اواصر هيدروجينية، او تكوين معقدات، او حصول تفاعلات اكسدة واختزال.

وتبعا لهذ القوى يمكن تصنيف انظمة الاستخلاص الى:

أ- استخلاص جزيئات بسيطة بمذيب عضوي:

ان القوى المؤثره هنا هي قوى فيزيائية على الأغلب. ويعتمد نظام الاستخلاص على توزيع الجزيئات البسيطة مثل جزيئة اليود I_2 بين طورين احدهما مائي ولآخر عضوي غير قطبي لايمتزج مع الطور المائي من جهة ولايوجد تاثير متبادل يذكر بين الطورين من جهة اخرى. ان اختلاف ذوبانية الجزيئة في الطورين هي التي ستحدد نسبة التوزيع على الاغلب.

ان نسبة التوزيع تزداد لصالح الجزيئات الكبيرة (تقل الذوبانية في الطور المائي كلما كانت الجزيئة كبيرة فمثلا نسبة توزيع الانلين بين الماء والبنزول هي 10 بينما نسبة توزيع 2-Naphthylamin هي 280 مثال آخر على حجم هي الغازات الخاملة من He الى Xe حيث تزداد ذوبانيتها في المذيب العضوي بزيادة الوزن الذري. كما ان زيادة طول السلسلة الكاربونية يؤدي الى زيادة معامل التوزيع بعامل مقداره (٤) تقريبا لكل مجموعة (CH_2) جديدة تضاف الى السلسلة، وكذلك وجود الذرات الهالوجينية يؤدي الى زيادة استخلاص المذاب من قبل الطور العضوي. هذا من جهة ولكن من جهة اخرى فان امكانية تكوين روابط هيدروجينية مع الماء يؤدي الى انخفاض نسبة التوزيع في الطور العضوي لصالح الطور المائي. وجود مجاميع

تأتلف مع جزيئات الماء كمجموعة OH او مجموعة COOH ستؤدي الى انخفاض نسبة توزيعها في الطور العضوي. وفيما يلي جدول يوضح نسبة التوزيع الداي اثل ايثر والماء:

المركب	$D = \frac{\text{التركيز في الطور العضوي}}{\text{التركيزه في الطور المائي}}$
يوديد البيوتيل $CH_3CH_2CH_2CH_2I$	3×10^3
بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$	3×10^2
بيوتانول $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	7.4
حامض البيوترك $CH_3CH_2CH_2COOH$	6.5

ب- النظام الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية:

من المعروف ان الاملاح اللاعضوية لها القابلية على الذوبان في الماء اكبر من المذيبات العضوية مثل البنزين والكلوروفورم .....الخ. بينما المركبات العضوية تكون بالعكس أي تذوب في العضوية اكثر من الماء مالم تحتوي المركبات العضوية على مجاميع محبة للماء (مثل OH و COOH). ومن الممكن تخفيض ذوبانية الاملاح اللاعضوية عن طريق تفاعلها مع الكاشف العضوي. ان خاصية هذه الكواشف هو طرد جزيئة الماء المتحدة مع الآيونات الفلزية، والتي هي احد اسباب ارتفاع قابلية الذوبان في الماء وبالتالي تكوين مركبات او معقدات مع الآيونات الفلزية تكون على الاغلب سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوة التشتت).

ان تكوين هذه المعقدات يتم بطريقتين:

١- اتحاد ايوني:

ويتم هذا عن طريق اتحاد مجموعة ايونية تضم الايونات اللاعضوية مع مجموعة ايونية معاكسة لها بالشحنة تضم الكاشف العضوي وبالتالي تكوين معقدات تكون غير مشحونة وسهلة الذوبان في المذيبات العضوية.

٢- تكوين آواصر تناسقية بين الكاشف العضوي وايون الفلز:

في هذا النوع يتعاضد الآيون الفلزي مع كاشف عضوي متعدد القاعدة لتكوين معقد حلقي (مخلبي) مستقر. ويسمى الكاشف المستخدم بالعضيد (ليكاند).