جامعة تكريت

كلية التربية للبنات

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

المادة الكيمياء التحليلية

عنوان المحاضرة : الاستخلاص بالمذيب

اسم التدريسي: م.م.ياسمين مطشر خضر

الايميل الجامعي :ykhather@tu.edu.iq

الاستخلاص بالمذيب:

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 للنموذج. اما تقنية استخلاص(سائل – سائل) فتعتمد على توزيع المذاب بين طورين سائلين لايمتزجان ولا يتآثران مع بعضهما البعض وهذا النوع يخضع لعملية اتزان.

معامل التوزيع Distribution Coefficient:

هي عملية توزيع المكون A بين الطورين الأول والثاني حيث هنالك انتقال مستمر لجزيئات المكون A من الطور الاول الى الطورالثاني وبالعكس. وتنشأ حالة اتزان اذا تساوت الطاقة الحرة في كل من الطورين أي اذا تساوى الجهد الكيميائي.

طرق استخلاص بالمذيب:

الطريقة المباشرة

مثل اليود (I2) Ioden (متعادل الشحنة) يتم استخلاصة مباشرة بأضافة المذيب العضوي من رابع كلوريد الكاربون او الكلوروفورم.

$I_{2(0.1g)} + KI_{(0.3g)} \rightarrow KI_3$ Ioden Solution

I_2 (غير ذائب في الماء) + KI(ذائب في الماء) → KI_3 (ذائب في الماء)

$Eq.wt\ (S_2O_3{}^{2}) = M.wt / 1$

$S_2O_3 + S_4O_6 + 2e$ *تفاعل اكسدة*

تفاعل اختزال $I_2 + 2e \rightarrow 2I$

$I_2 + 2S_2O_3 \rightarrow 2I + S_4O_6$	Redox Reaction

$N_1V_1 = N_2V_2 \quad \rightarrow \quad 0.01 \times 3.4 = N_2 \times 5 \quad \rightarrow \quad N_{2\ (I_2)} = 0.007$

$$M = \frac{N}{K} = \frac{0.007}{2} = 0.035$$

$$I_2\text{(عدد مولات اليود في الطبقة المائية)} = \frac{M \times V}{1000} = \frac{0.035 \times 100}{1000} = 0.0035$$

$$\text{وزن } I_2 \text{ في الطبقة المائية} = \frac{M \times V \times M.wt}{1000} = 0.088$$

$$\text{عدد مولات اليود في الطبقة المائية} = \frac{\text{وزن } Wt}{M.wt} = \frac{0.088}{253.8} = 0.0035$$

وزن اليود الكلي = وزن اليود في الطبقة المائية + وزن اليود في الطبقة العضوية

$$0.1g = 0.088 + I_2$$

وزن اليود في الطبقة العضوية = 0.01116 g

يمكن اجراء الحسابات الاعلاه لحساب التركيز في الطبقة العضوية

Kd (Distribution coefficient or constant)

$$\frac{\text{تركيز المولاري للمذاب في الطبقة العضوية}}{\text{التركيز المولاري للمذاب في الطبقة المائية}} = \frac{(\text{Solut})\text{org}}{(\text{Solut})\text{aq}}$$

$$Wt\ of\ I_2\ in\ Organic = \frac{M \times V \times Mw.t}{1000} = 1.75 \times 10^{-3}$$

$$Kd = \frac{1.75 \times 10^{-3}}{3.5 \times 10^{-3}} = 0.502825$$

ملاحظة: كلما كانت قيمة Kd كبيره كلما ذهبت المادة المراد فصلها الى الطبقة العضوية بشكل كبير وبالتالي تزداد كفائة الفصل.

$$\%E(persent\ of\ Extract) = \frac{\text{عدد المولات في الطبقة العضوية}}{\text{عدد المولات في الطبقة العضوية +المائية}} \times 100$$

*يتم تعويضة في قانون عدد المولات $\frac{M \times V}{1000}$=

$$= \frac{(Solute)_{org}\ V_{org}}{(Solute)_{org}\ Vo + (solute)_{aq}\ V_{aq}} = \frac{100\ Kd}{Kd + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}$$

نلاحظ رياضيا اذا كان $Vorg$ كبير فأن $\frac{V_{aq}}{V_{org}}$ يمكن اهمالها وهذا يؤدي الى %E=100

حساب تركيز المذاب في الطبقة المائية بعد الاستخلاص

$$X_{aq} = \frac{\text{عدد المولات في الطبقة المائية}}{\text{عدد المولات في الطبقة المائية +عدد المولات في الطبقة العضوية}} = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + (V_{org} \times Kd)}$$

يمكن حساب الكسر المولي لحساب كمية المذاب في الطبقة العضوية بعد الاستخلاص

$$X_{org} = \frac{No.of\ moles\ in\ Organic\ layer}{No.of\ moles\ in\ Organic\ layer + No.of\ mole\ in\ aqueoues\ layer}$$

$$\frac{V_{org} \times Kd}{(V_{org} \times Kd) + V_{aq}(\text{المائي})}$$

$$X_{aq} + X_{org} = 1$$

$$\%E = 100X_{org}$$

مثال: احسب حجم الكلوروفورم المطلوب للحصول على كفائة استخلاص بنسبة 99.9% للمذاب I_2

في هذه الحالة نستخدم أي من القانونين الاتيين للتعويض مباشرة للحصول في النهاية على

$$\%E = \frac{(solute)_{org}V_{org}}{(solute)_{org}V_{org} + (solute)_{aq}V_{aq}} \times 100$$

$$= \frac{100Kd}{Kd + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad \rightarrow \quad 99.9 = \frac{100 \times 0.50285}{0.50285 + \frac{100}{V_{org}}}$$

$$V_{org} = 198677.34\ ml \div 1000 = 198.677\ L$$

ولان عملية الاستخلاص مره واحده لا تكفي نلجأ دائما الى إعادة فصل الطبقة المائية بكمية أخرى من المذيب العضوي بعدد n من المرات.

الكسر المولي لحساب كمية المذاب المتبقي في الطبقة المائية بعد الاستخلاص $= X_{aqn}$

$$X_{aqn} = \left(\frac{V_{aq}}{V_{aq} + (V_{org} \times Kd)}\right)^n$$

$$\%E = 100(1 - X_{aqn})$$

مثال: ما هوعدد مرات استخلاص المطلوبة لاستخلاص المذاب بنسبة 99.9% للحصول على افضل كفاءة فصل

X_{aqn} =المادة االمذائبة الموجودة في الطبقات المائية بعد عده مرات من الاستخلاص

$\%E=100(1-X_{aq})$

$$99.9 = 100(1 - X_{aqn})$$

X_{aqn} =0.001

$$X_{aqn} = \left(\frac{V_{aq}}{V_{aq} + (V_{org} \times Kd)}\right)^n$$

$$0.001 = \left(\frac{100}{100 + (25 \times 0.502)}\right)^n = (0.8833)^n$$

$$10^{-3} = (0.8833)^n \qquad take\ log$$

$$-3 = n \log 0.8833$$

$$n = 58.34$$

مثال// افترض ان Kd=20 لمادة في 10ml من محلول المائي حدد أيها اعلى كفاءه (%E) في الحالات الاتية:

1- بعد عملية استخلاص واحده باستخدام 10 مل من المذيب العضوي

2- بعد عملية استخلاص واحده باستخدام 20 مل من المذيب العضوي

3- بعد استخلاصين متكررين باستخدام 10 مل من المذيب العضوي في كل حالة

1- $E = \frac{100Kd}{Kd+\frac{V_{aq}}{V_{org}}} = \frac{100\times20}{20+\frac{10}{10}} = 95.2\%$

2- $E = \frac{100Kd}{Kd+\frac{V_{aq}}{V_{org}}} = \frac{100\times20}{20+\frac{10}{20}} = 97.5\%$

3- $X_{aqn} = \left(\frac{V_{aq}}{V_{aq}+(V_{org}\times Kd)}\right)^n = \left(\frac{10}{10+(10\times20)}\right)^2 = 2.267\times10^{-3}$

4- $E = 100(1 - X_{aqn})$

$$E = 99.78\%$$