

المحاضرة الاولى

علم الكيمياء التحليلية / يدرس بشكل رئيسي تعيين التركيب الكيميائي للمواد او المركبات وتحديد نسبتها الكمية ويضم:

١- التحليل الوصفي Qualitative analysis: -يتم فيها الكشف عن المواد (المركبات او العناصر) ولا يهتم بكمية هذه المواد

٢- التحليل الكمي Quantitative: ويشمل تحديد مقادير او كميات المواد المراد تحليلها ويقسم الى:

أ-طرائق التحليل الحجمي Volumetric analysis: ويعتمد على حجوم المواد لذلك يجب استخدام أدوات ذات حجوم قياسية مضبوطة.

ب-طرائق التحليل الوزني Gravimetric analysis: وتهدف الى التوصل الى فصل مكونات مادة ما ومعرفة تركيزها بدلالة الوزن على ان تكون المادة معلومة التركيب الكيميائي.

ج-التحليل الالي Instrumental analysis:- وفيه تقدر المادة كميًا بقياس احدي او بعض خواصها الفيزيائية او الكيميائية مثل الكثافة او اللون او التوصيلية.

*ان التحليل الوزني يعتمد على عزل المادة المعلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية تامة وتوزن بميزان تحليلي حساس، وعلى الرغم من الوقت الطويل الذي تتطلبه هذه الطرق لإنجازها والنواقص الكثيرة التي تعاني منها فأنها ما تزال هي الطرق القياسية التي يعول عليها في تعيين العناصر والمركبات الكيميائية.

*وتقترب دقة هذه الطرائق من (0.01 – 0.02)% وقد تطورت حساسية وانتقائية هذه الطرق باستخدام المرسبات العضوية.

حساسية الطرائق الوزنية

هناك بعض الأمور التي تؤثر على حساسية طرائق التحليل الوزني ومنها:

١-صعوبة فصل كمية صغيرة في الراسب من حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من مكونات أخرى.

٢-الفقدان في الراسب بسبب الذوبانية او خلال عمليات الترشيح والغسل

٣-يفضل استخدام هذه الطرق عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه اكثر من 1% ولا ينصح بها اذا كان التركيز اقل من 0.1%

دقة طرائق التحليل الوزني

لا تقل طرائق التحليل الوزني دقة عن الطرائق الأخرى عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه اكثر من 1% في النماذج البسيطة حيث تكون نسبة الخطأ اقل من جزء او جزئيين بالألف. وتقل دقة هذه الطرائق مع زيادة تعقيد النموذج حيث تزداد نسبة الخطأ

الخطوات التي يتبعها المحلل الكيميائي في التحليل الكمي الوزني

١-الاذابة والوزن: يوزن النموذج بدقة بميزان حساس تصل دقته الى 0.1 ملغم ويتم اختيار المذيب المناسب مثال ذلك:

١-الماء لأنه أكثر توفراً وأرخص ثمناً

ب-الحوامض المخففة مثل HCl ، HNO₃

ج-الحوامض المركزة بما فيها الماء الملكي

د-HF لإذابة السليكا

ه-الصهر-يتم بخلط النموذج مع NaOH او NaNO₃ + Na₂CO₃ وسحقه جيداً ثم صهره في درجات حرارة عالية بحيث يتحول الى صيغة ذائبة يمكن ان تذاب بالماء او الحوامض المخففة ليسهل تحليلها الصهر يتم في فرن حرق او بواقد خاصة

٢-الترسيب-هي عملية خلق طور جديد صلب نتيجة لتفاعل كيميائي وذلك بإضافة عامل مرسب الى المكون المراد ترسيبه منتجا بذلك مركب شحيح الذوبان يسمى الراسب

٣-ترشيح الراسب وغسله -يجب اتباع الخطوات الصحيحة في عملية الترشيح لمنح فقدان أي جزء من الراسب ويتم غسل الراسب بمحلول غسل مناسب ويراعى بعض الشروط في اختيار محاليل الغسل حيث يفضل ان يكون محلول الغسل الكتروليتي سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف ان يكون ايون مشترك مع الراسب لتقليل الذوبانية وان لا يتداخل مع الراسب ولا يعيده الى الحالة الغروية اذا كان غروباً

٤-تجفيف الراسب وحرقة - بعض الرواسب تجفيفها بدرجات حرارة معتدلة قبل عملية الوزن والبعض الاخر يتطلب درجات حرارة عالية

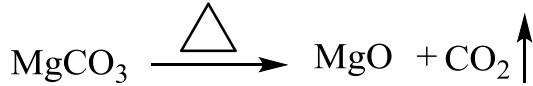
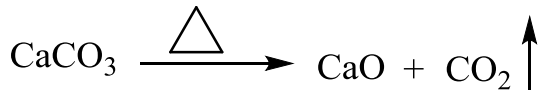
٥-وزن الراسب - يوزن الراسب بميزان حساس بعد ان يبرد في المجفف وتجري بعض الحسابات لتعيين نسبته المئوية في النموذج الأصلي

وتقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرق -

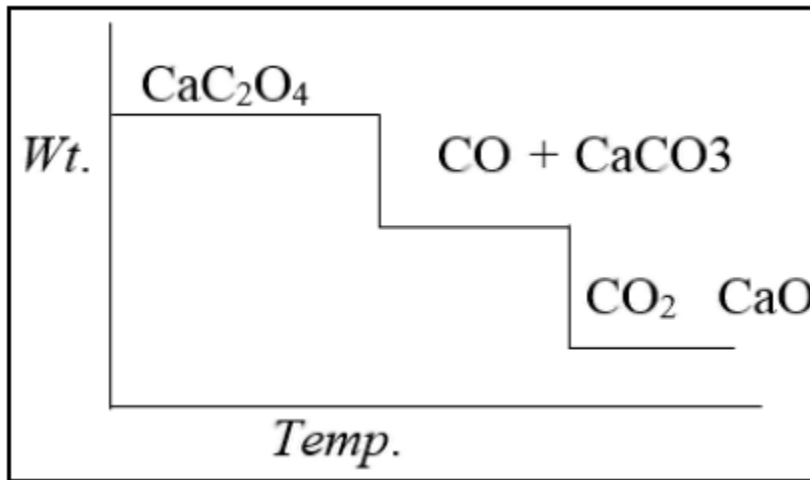
١- طرق التطاير هي على نوعين -

١- انحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية

وهي انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخرى معلومة الصيغة الكيميائية يمكن وزنها بسهولة مثال تستخدم الطريقة القياسية في تحليل حجر الكلس تعتمد على تسخين وزن معين من النموذج بدرجة 900 °C حيث ينطلق غاز CO₂ فيعتبر النقص في الوزن نتيجة لذلك مقياسا جيدا للكربونات في حجر الكلس أي توزن المادة المتبقية بعد الإزالة التامة



ان انحلال او كزالات الكالسيوم بالحرارة وتحولها الى أوكسيد الكالسيوم كمادة ذات صيغة وزنية ثابتة كما موضح في المخطط



ب- امتصاص النواتج الغازية

تعتمد هذه الطريقة بالأساس على امتصاص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية ومن ثم وزنها بميزان حساس فمثلا تستخدم هذه الطريقة لتقدير الكربون في الحديد او في السبائك حيث يحرق الانموذج في جو من الاوكسجين النقي ويمتص CO₂ الناتج من عملية الحرق في انبوبة مليئة بقطع الاسبت المشبعة ب NaOH

٢- طرق العزل

تعزل في هذه الحالة كيميا مكونة معينة من المادة المحللة في حلة حرة ونقية وتوزن في الميزان الحساس وتستعمل هذه الطريقة مثلا في تعيين الذهب والنحاس كيميا في سبائكها فعند اذابة سبيكة حاوية على $(Cu + Au)$ في الماء الملكي تتحول لمحلول يحتوي على ايونات Cu^{+2} , Au^{+3} . وعند إضافة مادة مختزلة (H_2O_2) الى محلول الناتج فان ايونات الذهب تختزل الى عنصر الذهب ولا يؤثر المختزل على ايونات النحاس. ومن ثم يرشح الذهب ويغسل بمحلول مخفف HCl لإزالة المواد الشائبة ثم يستخدم التيار الكهربائي في خلية كهربائية لغرض تعيين Cu المترسب على الكاثود الموزون ومن الفرق بالوزن قبل وبعد التحليل نحصل على وزن Cu

٣- طرق الترسيب: وتقسم الى:

أ- الترسيب الكهربائي: حيث يتم الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود. وتمتاز هذه الطريقة بعدم الحاجة الى عمليات الترشيح. ويكون التلوث فيها نادرا عند السيطرة الجيدة على ظروف التفاعل الكهروكيميائي وللحصول على راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنتظمة. ان الحسابات المستخدمة في الترسيب الكهربائي تعتمد على بعض المدلولات الفيزيائية والكيميائية مثل شدة التيار والجهد والمقاومة والفعالية او التركيز حيث يمكن الاستعانة بقانون اوم وفارداي وقانون اوم ومعادلة نيرنيست.

ب- الترسيب الكيميائي: حيث تتفاعل المادة المراد تحليلها كيميائيا مع الكاشف الكيميائي لاعطاء ناتج ذي قابلية ذوبان محدودة اذ بعد اجراء الترشيح والعمليات الملائمة توزن المادة الصلبة المترسبة والمعلومة التركيب فمثلا لتعيين ايون SO^{2-} في مادة ما يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض HNO_3 ويضاف اليها $Ba(NO_3)_2$ حيث تترسب $BaSO_4$ ويفصل الراسب بالترشيح ويغسل الراسب بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويحرق ويوزن ويحسب وزن الراسب ومن ثم النسبة المئوية للكبريت في النموذج المحلل وهناك نوعان من طرق الترسيب

* ان الترسيب الكيميائي الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية يعتبر من أكثر الطرائق شيوعا في التحليل الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة وإمكانية تكوين املاح شحيحة الذوبان نتيجة لتفاعلات الكيميائية عادة وهنا تستخدم المرسبات وهي نوعين –

١- المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitating

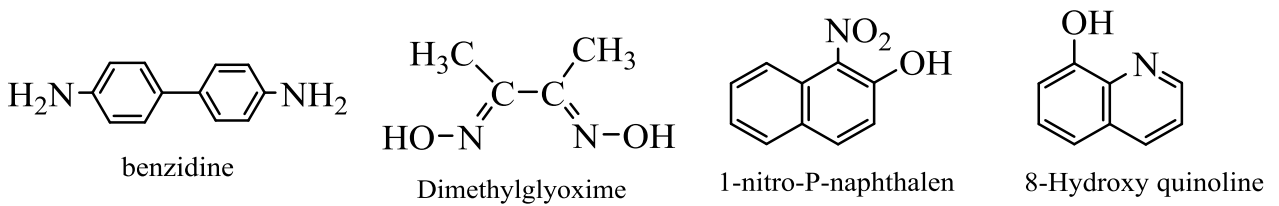
ان معظم المرسبات اللاعضوية المستعملة في التحليل الوزني هي من نوع الكبريتيدات والكبريتات والكاربونات والكرومات والهيدروكسيدات الخ
هذا النوع من المرسبات على الاغلب غير متخصص اذ انه غالبا ما يرسب مجموعة من ايونات الفلزات في وقت واحد مما يسبب التداخل عند تحليل احداها مثال ذلك عند ترسيب الباريوم بوساطة العامل المرسب الكبريتات على شكل $BaSO_4$ فان العناصر المتداخلة التي تترسب (Sr, Pb, Ca) والتي يؤدي خطأ في النتائج وبالتالي يجب ازالتها من خلال استخدام عوامل الحجب

الصيغة الوزنية	الصيغة الترسيبية	المتداخلات	العنصر المراد تعينه	المرسب
Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	Al, Cr, Co, Ni, Zn, Cu	Fe ⁺²	OH ⁻
AgCl	AgCl		Cl ⁻	AgNO ₃

ينشأ فعل غالبية المرسبات اللاعضوية عن طريق تكوينها املاح شحيحة الذوبان او أكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها او تعينها

ب-المرسبات العضوية Organic Precipitating

هي مركبات او كواشف عضوية لها القابلية على تكوين معقدات تعاضدية حلقة مخلبية ضئيلة الذوبان مع الايون الفلزي. وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي ومن الأمثلة على المرسبات العضوية ثنائي مثيل كلايوكسيم الذي يعتبر كاشف وعامل مرسب للنكل في المحيط القاعدي وكذلك كاشف 8-هيدروكسي كينولين الذي يتفاعل مع عدد كبير من الايونات ويعتبر مرسب عام ومن أفضل الأمثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع المغنيسيوم. وكذلك يستخدم كاشف داي مثيل كلايوكسيم Dimethylglyoxime الذي يرسب النكل في وسط قاعدي ضعيف بلون راسب احمر قاني ليعطي كاشفا حساسا للنكل. وكذلك الكاشف العضوي رباعي فنيل بورون صوديوم ((C₆H₅)₄BNa) الذي يعتبر انتقائي لأيون البوتاسيوم والامونيوم في الوسط الحامضي. ومن الكواشف الأخرى المعروفة منها الفا نايترو بارا نفتالين والبنزادين و ٨-هيدروكسي كوينولين



*ان لاستخدام المرسبات العضوية مميزات تتفوق بها عن المرسبات اللاعضوية ومنها: -

- ا-ان المرسبات المتكونة بفعل الكواشف العضوية غالبا ما تكون قليلة الذوبان جدا في الماء ولذا يمكن تجنب فقدان جزء من الراسب خلال عملية الترسيب
- ب-ان الترسيب المشترك اقل في حالة استعمال المركبات العضوية الترسيب المشترك يعني مكوث الراسب بمادة ذائبة اعتياديا في المحلول ولا تترسب فيه تحت نفس الظروف ولكنها تنزل مع الراسب مصاحبة له
- ج-ان للمرسبات المتكونة معها عادة وزن جزئي عالي جدا بحيث ان كمية صغيرة من الايون الفلزي ان تنتج كمية كبيرة من الراسب

د-النواتج المتكونة بالكواشف العضوية شديدة الألوان غالبا وهذا يوفر إمكانية جيدة للكشف عنها وتعينها بالطرق الطيفية

ه-تكون ذات انتقائية عالية ويمكن زيادة انتقائيتها عن طريق استخدام عوامل الحجب او تثبيت pH المحلول
و-الرواسب المتكونة ذات دقائق كبيرة تسمح بأجراء عملية الترشيح بسهولة وكما تقلل تأثيرات التلوث

المحاضرة الثانية**الصفات الواجب توفرها في الرواسب**

١- التركيب الكيميائي: يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابتة بحيث يمكن معرفة نسبة العنصر المحلل في المركب (في الراسب) وان لا يكون متغيرا مثلا يترسب Ba^{+2} على



*ليس كل الرواسب معروفة وثابتة التركيب. مثلا هيدروكسيد الالمنيوم والذي هو أوكسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي أوكسيد الالمنيوم.

٢- الذوبانية: يجب ان تكون الرواسب شحيحة الذوبان جدا بحيث يمكن إتمام الترسيب ويتم ذلك عادة بإضافة زيادة من العامل المرسب.

٣- التكوين البلوري: تفضل المرسبات التي تؤدي الى تكوين راسب ذي تكوين بلوري كبير بحيث يمكن فصل الراسب بالترشيح دون ان يمر من خلال ورقة الترشيح.

٤- النقاوة: كلما كانت الرواسب نقية لا تعاني من وجود الشوائب كانت النتائج أفضل ويمكن زيادة النقاوة بالاهتمام بكيفية الترسيب والغسل والترشيح.

٥- الثبات الحراري: يجب ان تكون الرواسب ثابتة حراريا ضمن المدى الحراري المستخدم ولا تتفكك الى مركبات أخرى.

٦- الوزن الجزيئي للراسب: يفضل ان يكون كبيرا مما يوفر فرصة لتقدير الكميات الضئيلة من العنصر وتقليل الاضرار.

التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني

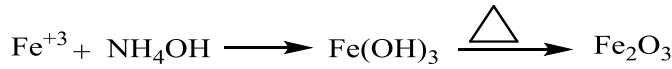
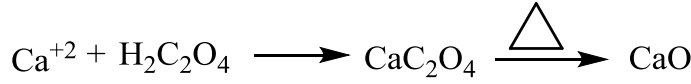
سبق وان وضعنا بان التحليل الوزني يعتمد على قياس وزن مادة معلومة التركيب لها علاقة كيميائية بالمادة المحللة أي وزن مادة معينة مفصولة بالترسيب بحالة كيميائية نقية او على شكل مادة أخرى ذات تركيب كيميائي معلوم حاوي على الايون او المادة المراد تعيينها وغالبا ما تحول المادة المراد تعيينها الى راسب شحيح الذوبان

* حيث يؤخذ وزن معين مضبوط من النموذج ويذاب في مذيب ملائم ويضاف الى المحلول المتكون كاشف كيميائي مناسب يتفاعل مع واحد من مكونات النموذج وهو العنصر او الايون المراد تعيينه في النموذج ويكون معه راسبا شحيح الذوبان نقياً معلوم الصيغة الكيميائية ينفصل عن بقية النموذج أي الحصول على (الصيغة الترسيبية). وعند ترشيح الراسب المنفصل وغسله بغاسل ملائم لإزالة بعض الشوائب التي تدوب فيه يجري

تجفيفه او حرقه في جفنة مناسبة بدرجة حرارة عالية الى حين الحصول على ثابت ويوزن بالميزان الحساس
أي الحصول على الصيغة الوزنية

س/عرف ما يلي ١-الصيغة الترسيبية ٢-الصيغة الوزنية

س/اعط امثلة تبين الصيغة الترسيبية والوزنية



يفقد الماء ويتحول الى Fe_2O_3 الذي يوزن بهذه الصيغة، وعلى هذا الأساس نميز صيغتان في التحليل الوزني
هما الصيغة الترسيبية $\text{Fe}(\text{OH})_3$ والصيغة الوزنية Fe_2O_3

س/هل ان جميع المواد لها صيغة ترسيبيه تختلف عن صيغتها الوزنية؟

ج/كلا هناك مواد تكون صيغتها الترسيبية هي نفسها الصيغة الوزنية. فمثلا ايون الباريوم Ba^{+2} مثلا يرسب
بواسطة محلول H_2SO_4 المخفف على شكل كبريتات الباريوم ويرشح ويجفف وتحرق وتبرد على شكل كبريتات
الباريوم BaSO_4 أيضا لان تركيبه الكيميائي لا يتغير نتيجة حرقه في درجات الحرارة العالية جدا.
*ولمعرفة كمية المادة المراد تقديرها تجري الحسابات باستخدام النسبة والتناسب وعلى الشكل التالي:

$$\frac{\text{الوزن الجزئي للمادة الموزونة}}{\text{وزن المادة الموزونة}} = \frac{\text{الوزن الجزئي للمادة المراد تقديرها}}{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}$$

وزن المادة المراد تقديرها = وزن المادة الموزونة x الوزن الجزئي للمادة المراد تقديرها

الوزن الجزئي للمادة الموزونة

حيث ان : الوزن الجزئي للمادة المراد تقديرها = العامل الوزني

الوزن الجزئي للمادة الموزونة

وزن المادة المراد تقديرها = وزن المادة الموزونة x العامل الوزني

س/عرف العامل الوزني Gravimetric factor؟

هو عامل يظهر او يربط الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (أي المادة المبعوث عنها) بالبسط والوزن الجزيئي للمادة الموزونة (أي الراسب) في المقام بغية إيجاد النسبة المئوية او وزن المادة المراد تقديرها (المبحوث عنها). وهو ايضا يمكن اعتباره كعامل تحويل وزن المركب الى وزن العنصر.

مثال/ اضيف $AgNO_3$ الى محلول حاوي على الكلوريد فتكون راسبا من $AgCl$ وزنه (0.9214 g) جد وزن الكلوريد

$$\text{وزن الكلوريد} = \text{وزن } AgCl \text{ المترسب} \times \frac{\text{الوزن الذري } Cl^-}{\text{الوزن الجزيئي } AgCl}$$

$$= 35.46/143.34 \times 0.9214$$

$$= 0.2282 \text{ g من } Cl^- \text{ موجودة في النموذج}$$

مثال/تم تحليل نموذج وزنه 1.5 g يحتوي على الكلوريد. أضيفت $AgNO_3$ الى محلوله وتكون راسب من $AgCl$ وزنه. ماهي النسبة المئوية للكلوريد في النموذج؟

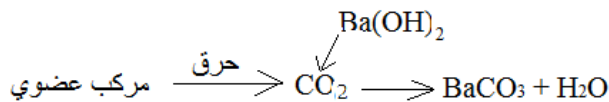
$$\text{النسبة المئوية للكلوريد} = \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية للكلوريد} = \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \frac{\text{الوزن الذري } Cl^-}{\text{الوزن الجزيئي } AgCl}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$= 100 \times \frac{\frac{35.46}{143.34} \times 0.9214}{1.5}$$

$$= 15.20\%$$

مثال/نموذج من مركب عضوي وزنه 0.179 g تم حرقه في كمية كافية من الهواء ثم تم جمع ثاني أوكسيد الكربون الناتج من الحرق في محلول حاوي على $Ba(OH)_2$. احسب %C الموجود في النموذج اذا علمت ان وزن $BaCO_3$ المتكون هو (0.561g)؟



*حيث يمرر CO_2 (ناتج الحرق) في أنبوب موزون يحتوي الاسكارايت (الياف اسبست مشبعة بال $Ba(OH)_2$) ويمتص الماء المتكون بواسطة مادة مجففة $CaCl_2$ الالاماني

$$\text{wt of C} = \text{wt BaCO}_3 \times \frac{\text{M.wt C}}{\text{M.wt BaCO}_3}$$

$$\text{C}\% = \frac{\text{wt of C}}{\text{wt of sample}} \times 100$$

$$\text{C}\% = \frac{\text{wt of BaCO}_3 \times \frac{\text{M.wt C}}{\text{M.wt BaCO}_3}}{\text{wt of sample}} \times 100$$

$$\text{C}\% = \frac{0.561 \times \frac{12}{197.32}}{0.179} \times 100$$

$$\text{C}\% = 19.05\%$$

مثال/ ما هو وزن CO_2 المتحرر من نموذج وزنه 1.2 g يحوي على نسبة 44% من MgCO_3 ؟

$$\text{MgCO}_3\% = \frac{\text{wt of MgCO}_3}{\text{wt of sample}} \times 100$$

$$44 = \frac{\text{wt of MgCO}_3}{1.22} \times 100$$

$$\text{wt of MgCO}_3 = 0.528 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{wt of CO}_2 \text{ liberated} &= \text{wt of MgCO}_3 \times \frac{\text{M.wt CO}_2}{\text{M.wt MgCO}_3} \\ &= 0.528 \text{ g} \times \frac{44}{84.32} \\ &= 0.2755 \text{ g} \end{aligned}$$

مثال/ احسب P% الموجود في نموذج من وزنه 0.68 g وتم ترسيب الفسفور على شكل MgNH_4PO_4 الذي احرق ووزن على شكل MgP_2O_7 والذي كان وزنه 0.435 g؟



$$\text{P}\% = \frac{\text{wt of Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{\text{M.wt of (2 P)}}{\text{M.wt of Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}{\text{wt of sample}} \times 100$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.435 \times \frac{2 \times 31}{222}}{0.68} \times 100 \\ &= 17.8\% \end{aligned}$$

مثال/ ما هو وزن AgI وهو المادة المراد تقديرها من وزن المادة الموزونة MgI_2 في نموذج وزنه 0.24 g والذي يحتوي على 30.6% من MgI_2 ؟

$$MgI_2\% = \frac{\text{wt of } MgI_2}{\text{wt of sample}} \times 100$$

$$30.6 = \frac{\text{wt of } MgI_2}{0.24} \times 100$$

$$\text{wt of } MgI_2 = 0.07344 \text{ g}$$

$$\text{wt of AgI} = \text{wt of } MgI_2 \times \frac{\text{M.wt of } (2Ag)}{\text{M.wt of } MgI_2} \implies = 0.07344 \times \frac{469.544}{278.108} = 0.123 \text{ g}$$

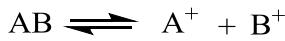
المحاضرة الثالثة**Solubility of precipitates** ذوبانية الرواسب

*تعرف الذوبانية او الاذابة بكونها اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة. أي ان العملية هي امتزاج جزيئي متجانس لمادتين او أكثر لا تتفاعلان مع بعضهما كيميائياً.
*اما قابلية الذوبان Solubility التي تعرف بكونها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة. وتعتبر قابلية مهمة في التحليل الوزني لأنها مقياس للطبيعة الكمية في عملية الترسيب كما يمكن التمييز بين العملية الكمية وغير الكمية بزيادة قابلية الذوبان
ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي يجب ان تكون على اقل ما يمكن حتى لا يؤدي ذلك الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب

*ولتلافي الأخطاء التي تنتج بسبب الذوبانية يجب اختيار ظروف مثلى بحيث لا تتجاوز فيها الذوبانية عن 10^{-6} مول/لتر عن طريق التحكم بحجم محلول الترسيب والغسل كذلك يمكن خفض هذه الذوبانية باستخدام الايون المشترك او الترسيب في محيط غير مائي مثل ترسيب $PbSO_4$ في كحول +ماء علما هناك معلومات تتوفر عن قابلية الذوبان في جداول موجودة في الكتب وتندرج في طياتها المركبات الفيزيائية .

***حاصل الاذابة (K_{sp}) Solubility Product**

يعرف حاصل الاذابة لملاح شحيح الذوبان (ذوبانيته اقل من 0.01 مول/لتر بحاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات الموجودة في المحلول مرفوعا لاس عدد الايونات المشتركة في معادلة التوازن الكيميائي لمحلول الالكتروليت المشبع الثنائي الذي يتأين الى: -



ففي محلول يحوي على المركب الشحيح الذوبان AB تنشأ حالة التوازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته وحالة التوازن هذه تخضع لقانون فعل الكتلة ويحسب ثابت التوازن كما يلي:

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

*أي حاصل ضرب فعاليات المواد الناتجة مقسوما على حاصل ضرب فعاليات المواد الداخلة وتساوي كمية ثابتة: -

$$1 = aA^+ aB^-$$

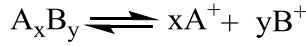
$$K_{eq} = aA^+ aB^-$$

يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

ويستخدم حاصل الاذابة بدلا من ثابت عند وضع التراكيز بدلا من الفعاليات حيث تصبح المعادلة:

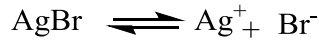
$$K_{sp}=[A^+][B^-]$$

أي ان حاصل الاذابة K_{sp} لا يكون كمية ثابتة الا في المحاليل المخففة وذلك لان كلما يزيد التركيز للايونات كلما ازدادت الذوبانية بسبب تاثير التجاذب للايونات اما في حالة الالكتروليت A_xB_y فانه يتاين الى



$$K_{sp} = [A]^x[B]^y$$

امثلة عن حاصل الاذابة لبعض الاملاح



$$K_{sp}=[Ag^{+}][Br^{-}]$$



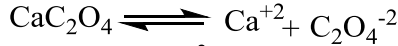
$$K_{sp}=[Ba^{+2}][F^{-}]^2$$



$$K_{sp}=[Pb^{+2}]^3[PO_4^{-3}]^2$$



$$K_{sp}=[Pb^{+2}][OH^{-}]^2$$



$$K_{sp}=[Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}]$$



$$K_{sp}=[Bi^{+3}][I^{-}]^3$$

س/ماهي الفعالية Activity؟

الفعالية هي التركيز الفعال وتختلف عن التركيز الحقيقي لكون الفعالية تتغير مع الشدة الايونية والتي تعتمد على التجاذبات والتنافرات فيما بين جميع الايونات الموجودة في المحلول وليس ايونات الفصائل المتفاعلة لوحدها إضافة الى الفسح المحدودة التي تحتلها الأصناف المتنوعة واغلفة التمدوب لها

تحسب الفعالية بضرب التراكيز المولارية بمعاملات الفعالية Activity coefficients

$$a=cf$$

ملاحظة /فعالية الايونات في المحاليل المخففة للأملاح اقل من التركيز أي تميل الايونات لان تعمل وكأنها توجد بكميات اقل مما توجد فعلا في المحلول وهذا يؤدي الى صرف التوازن بين الملح الصلب وايوناته باتجاه تكوين ايونات أكثر ولكن عند إضافة ايونات أخرى مختلفة مثل Na^{+} ، NO_3^{-} ، SO_4^{-2} . وبذلك يصبح ال $AgCl$ اكثر



ذوبانا

وتستخدم الفعالية بدلا من التراكيز المولارية في حالة المحاليل المخففة جدا

س/ماهي الشدة الايونية Ionic strength

وهي مقياس لشدة المجال الكهربائي الناتج من الايونات الموجودة في المحلول وهي خاصية للمحلول وليس لاي ايون خاص في المحلول

$$\mu=1/2 \sum c_i z_i^2$$

س/ما هو معامل الفعالية Activity coefficients

وهي النسبة بين الفعالية التركيز المولاري وبذلك تكون اقل من الواحد الصحيح

$$F=a/c$$

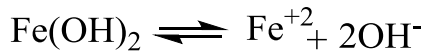
***متى يحصل الترسيب:**

$IP < K_{sp}$ الحاصل الايوني (في هذه الحالة لا يحدث ترسيب (المحلول غير مشبع))

$IP = K_{sp}$ الحاصل الايوني (في هذه الحالة لا يحدث ترسيب (المحلول مشبع))

$IP > K_{sp}$ الحاصل الايوني (في هذه الحالة لا يحدث ترسيب (المحلول يفوق الاشباع))

مثال/ احسب K_{sp} ل $Fe(OH)_2$ إذا علمت ان $[OH^-]$ في المحلول المشبع من هذا الملح هو $1.17 \times 10^{-5} M$ ؟

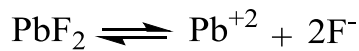


$$K_{sp} = [Fe^{+2}] [OH^-]^2$$

بما انه لدينا تركيز $[OH^-]^2$ هو ضعف تركيز $[Fe^{+2}]$ هذا يعني ان نصف تركيز ايونات $[OH^-]$ هو الذي يكافئ ايونات الحديدوز.

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \left[\frac{1.17 \times 10^{-5}}{2} \right] [1.17 \times 10^{-5}]^2 \\ &= [0.585] [1.3689 \times 10^{-10}] \\ &= 8 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

مثال/ وجد ان تركيز F^- في محلول مشبع من PbF_2 هو $4.2 \times 10^{-3} M$ احسب K_{sp} ل PbF_2 ؟



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Pb^{+2}] [F^-]^2 \\ &= \left[\frac{4.2 \times 10^{-3}}{2} \right] [4.2 \times 10^{-3}]^2 \\ &= 3.7 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

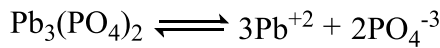
مثال/ رشح محلول مشبع $MgCO_3$ ووجد ان تركيز ايونات $[Mg^{+2}]$ في الراشح هو $3.2 \times 10^{-3} M$ احسب

K_{sp} ل $MgCO_3$ ؟



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Mg}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}] \\ &= [3.2 \times 10^{-3}] [3.2 \times 10^{-3}]^2 \\ &= 1.02 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

مثال/ احسب K_{sp} ل $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ اذا علمت ان ما يذوب منها في اللتر الواحد بدرجة 20°C هو $1.4 \times 10^{-4} \text{ g}$ وان الوزن الجزيئي لها هو (811.4 g/mole) ؟



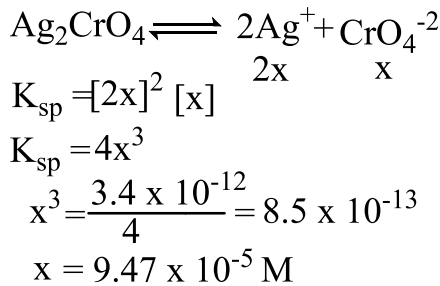
*يجب تحويل التركيز من الغرام الى (مول/ لتر) وذلك عن طريق تقسيم التركيز الغرام /لتر على الوزن الجزيئي

$$\frac{1.4 \times 10^{-4} \text{ g/L}}{811.4 \text{ mole/g}} = 1.73 \times 10^{-7} \text{ mole/L}$$

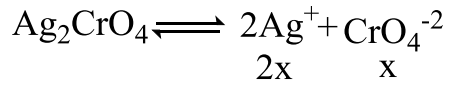
*هنا ايونات Pb^{+2} هي ثلاثة اضعاف تركيز PO_4^{-3} . ومقدار ايونات PO_4^{-3} ضعفين ايونات Pb^{+2}

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Pb}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2 \\ &= (3 \times 1.73 \times 10^{-7})^3 (2 \times 1.73 \times 10^{-7})^2 \\ &= 1.6736 \times 10^{-32} \end{aligned}$$

مثال/ أ-احسب تركيز ايونات Ag^+ في محلول مشبع ب Ag_2CrO_4 كرومات الفضة التي لها $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-12}$ ؟



ب-احسب تركيز ايونات Ag^+ اذا كان هذا المحلول يحوي زيادة من ايونات CrO_4^{-2} مقدارها $(2 \times 10^{-2} \text{ M})$ ؟



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{-2}]$$

$$3.4 \times 10^{-12} = (2x)^2(2 \times 10^{-2})$$

$$4x^2 = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-2}}$$

$$x = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-12}}{8 \times 10^{-2}}}$$

$$x = 0.651 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2x = 2 \times 0.651 \times 10^{-5} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

المحاضرة الرابعةالعوامل المؤثرة على الذوبانية

١-تأثير حجم دقائق المذاب ٢-درجة الحرارة ٣-طبيعة المادة المذابة ٤-طبيعة المذيب ٥- الايون المشترك ٦-
تأثير القوة الايونية ٧-تأثير الدالة الحامضية pH

١-تأثير حجم دقائق المذاب –ان الكثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة أكبر بكثير من ذوبانية بلوراتها الكبيرة

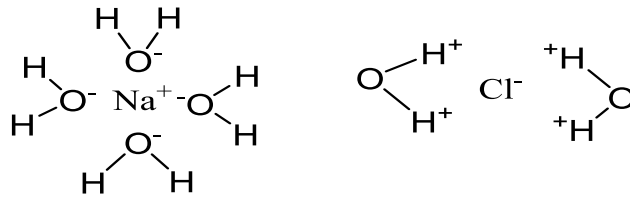
مثال/ذوبانية بلورات كبريتات الباريوم الصغيرة أكبر 1000 مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة بينما لا يوجد فرق ملموس في ذوبانية دقائق AgCl الكبيرة والصغيرة

يمكن الاستفادة من هذه الخاصية في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة ومنتظمة باجراء ما يسمى (بهضم الراسب) وهي عملية ترك الراسب مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه والغرض هو اتاحة الفرصة لذوبان الدقائق الصغيرة لتنمو على حسابها الدقائق الكبيرة (نضوج الراسب بطريقة اوستوالد)

٢-تأثير درجة الحرارة على الذوبانية –تتطلب عملية الاذابة امتصاص حرارة للتغلب على قوى الجذب بين الجزيئات والايونات للمادة الصلبة المراد اذابتها

عملية التمدوب (الذوبان): هي عملية انتشار او اتحاد لدقائق المادة المذابة بين او مع دقائق المذيب وفي حالة كون الماء مذيب تسمى العملية (الاماهة) وعملية التمدوب تؤدي الى تحرر طاقة تسمى حرارة التمدوب او انثالي التمدوب

مثال/ذوبان ملح الطعام في الماء



طاقة الشبكة البلورية (U_{MA}) هي قوة او طاقة التجاذب بين الايونات الموجبة والسالبة ضمن الشبكة البلورية للجزيئة

علل/ بلورات كلوريد الصوديوم لا تذوب في رابع كلوريد الكربون او البنزين ولكنها تذوب بشكل جيد في الماء الجواب /لان هذه المذيبات لا تمتلك ثابت عزل كهربائي عالي ولا تمتلك عزم ثنائي القطب كبير للتغلب على طاقة الشبكة البلورية وعزل الايونات الموجبة (Na^+) عن الايونات السالبة (Cl^-) على عكس الماء الذي يعتبر مذيب قطبي ذو ثابت عزل كهربائي عالي

إذا كانت طاقة التميؤ (الاماهة) المتحررة مساوية او اكبر من طاقة الشبكة البلورية اللازمة لكسر الاصرة
(U_{MA}) تحصل الاذابة

في حالة ملح الطعام NaCl تكون طاقة التميؤ مساوية لطاقة الشبكة البلورية لذلك لا يكون الذوبان مصحوبا
بتحرر طاقة او تغير في درجة حرارة المحلول

$$\Delta H_{\text{solution}} = \sum \Delta H_{\text{hyd.}} + U_{\text{MA}}$$

علل/تزداد عملية الذوبان بزيادة درجة الحرارة

الجواب/لان طاقة التميؤ عادة اقل من طاقة الشبكة البلورية (U_{MA}) لذلك فان الذوبان يحتاج الى حرارة تسخين
ويزداد بزيادتها

علل/ذوبان Na₂SO₄ كبريتات الصوديوم يكون مصحوب بارتفاع درجة حرارة المحلول

الجواب /لان حرارة تميؤها اعلى من طاقة شبكتها البلورية لذلك فان ذوبانها يكون مصحوبا بتحرر طاقة

٣-طبيعة المادة المذابة – ان مقدار الذوبانية يتوقف على (U_{MA}) وكلما كانت عالية يكون الملح شحيح الذوبان
ويتم التغلب على (U_{MA}) بواسطة انثالي التمزوب (الحرارة الناتجة عن التمزوب او احاطة او اتحاد ايونات
المذاب بجزيئات الماء)

$$K = \frac{1}{D} \times \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

قانون كولوم

K* القوة اللازمة لفصل دقيقتين او أيونين مختلفتين بالشحنة عن بعضها تتناسب طرديا مع حاصل ضرب
الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينهما
e₁, e₂ شحنة الايونين السالب والموجب
r المسافة بينهما

D ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي

يتضح من ذلك ان الذوبانية تقل بزيادة شحنة الايون

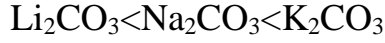
تزداد بزيادة المسافة او نق

تزداد بزيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب

***ذوبانية املاح القلويات الترابية املاح الكالسيوم والمغنيسيوم اقل من ذوبانية املاح الفلزات القلوية مثل املاح
الصوديوم والبوتاسيوم**

ذوبانية الاكاسيد المائية الهيدروكسيدات للفلزات الرباعية اقل من الثلاثية وهي اقل من الثنائية

يمكن ترسيب هيدروكسيد القصدير الرباعي من محيط معتدل لحمض النتريك اما هيدروكسيد الحديدك فيرسب من وسط حامضي pH=3 بينما يرسب المغنيسيوم من وسط قاعدي pH=11
* نق تزداد ذوبانية املاح فلزات الزمرة الواحدة في الجدول الدوري بزيادة الايون (الوزن الذري) وهذا نظريا صحيح والامثلة قليلة

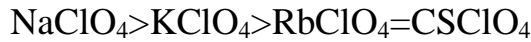


*ولكن في أحيان كثيرة يحصل العكس أي ان الذوبانية تزداد بنقصان نق واحد الأسباب هو –

أ-الحجب وتأثير طاقة التميؤ على الذوبانية فالكاتيونات الصغيرة التي تحمل شحنة عالية يتكون غلافها المائي من (4-6) جزيئات ماء اما الانيونات فتميؤها اقل بكثير من الكاتيونات وغلافها التميؤي يتكون من (1-2) جزيئة ماء وبصورة عامة فان كبر الغلاف المائي واستقراره يقل بزيادة العدد الذري او نصف القطر (ضمن الزمرة الواحدة) مما يعني نقصان الحجب ويؤدي الى نقصان الذوبانية



وبمعنى اخر:



وكذلك الحالة بالنسبة لنترات وبروميديات ويوديدات هذه الكاتيونات وكذلك هاليدات Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2}

ملاحظة /الكاتيونات=الايونات الموجبة

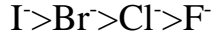
الانيونات=الايونات السالبة

الهاليدات=كلوريدات، بروميدات

ب-قابلية الاستقطاب والذوبانية: تحتوي الايونات البسيطة مثل (OH^- , I^- , Br^- , Cl^- , S^{-2} , O^{-2} , CN^-) على

غلاف الكتروني واسع يتم تشويبه بسهولة بواسطة الكاتيونات مما يؤدي الى استقطاب الذرة او الايون لتكوين

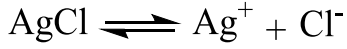
الغلاف الالكتروني اما الجزيئات المتناظرة مثل SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} فلا تمتلك قابلية الاستقطاب ولكنها تكون واضحة في الهاليدات حيث تزداد قابلية الاستقطاب بزيادة نق الايون



٤- **طبيعة المذيب**: المذيبات القطبية هي مذيبات للعديد من الاملاح الايونية لانه كلما زادت قطبية المذيب كلما زاد الجذب بينه وبين ايونات (الملح) المذاب بالإضافة الى ان قوى جذب ايونات المذاب الملح لبعضها البعض ضمن الشبكة البلورية يتناسب عكسيا مع ثابت العزل للمذيب

٥- **تأثير الايون المشترك**: تقل ذوبانية الرواسب او الاملاح في محلول يحتوي على ايون مشترك مع ايونات الراسب حسب قاعدة ليه شاتليه

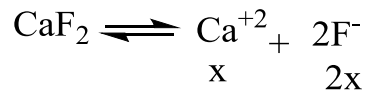
مثال /تقل الذوبانية AgCl عند وجود زيادة في ايونات Cl^- , Ag^+ في المحلول لان



فاذا اضيفت زيادة من ايونات Cl^- الى هذا النظام المتوازن سيختل التوازن ولأجل إعادة التوازن ينحرف التفاعل باتجاه اليسار أي لصالح تكوين الراسب

مثال/ احسب الذوبانية المولارية للملح CaF_2 ١- في الماء النقي ٢- في محلول $CaCl_2$ (0.01 M) ٣- في محلول NaF (0.010M) علما ان ثابت حاصل الاذابة ل CaF_2 ($K_{sp}=4 \times 10^{-11}$) ؟

الجواب

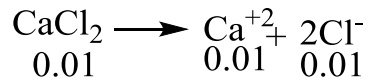
1-in water

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (2x)^2$$

$$4 \times 10^{-11} = 4x^3$$

$$x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

2-in CaCl₂ (0.01 M)

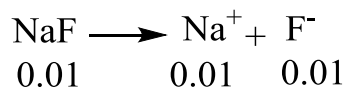
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (2x)^2$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = x + 0.01, [\text{F}^-] = 2x$$

$$4 \times 10^{-11} = (x + 0.01) (2x)^2$$

$$x \ll 0.01 \text{ therefor } x \text{ neglect}$$

3-in NaF (0.01 M)

$$[\text{Ca}^{+2}] = x, [\text{F}^-] = 0.01 + 2x$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (0.01 + 2x)^2$$

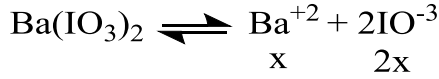
$$x \ll 0.01 \text{ therefor } x \text{ neglected}$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (0.01)^2$$

$$x = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

*ويلاحظ النقصان الكبير في ذوبانية الناتج عند وجود الايون المشترك في الحالتين 2,3

مثال/ احسب كمية المادة الذائبة مقاسة بالمول/لتر من $Ba(IO_3)_2$ في محلول من KIO_3 تركيزه (002 M) إذا كان حاصل الاذابة يساوي $K_{sp} Ba(IO_3)_2 = 157 \times 10^{-9}$ ؟

الحل:

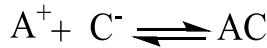
$$K_{sp} = [Ba^{+2}] [IO_3^{-}]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = [x] [2x + 002]^2$$

$0.02 \gg 2x$ therefor $2x$ neglected

$$1.57 \times 10^{-9} = [x] [002]^2$$

$$X = 3.8 \times 10^{-6} M$$

درجة الترسيب ومعاملات ترسيب

لمعرفة مقدار ما يترسب من A او مقدار ما يتبقى منه في المحلول بالاستعانة ب K_{sp} كذلك معرفة ما يتبقى من A في المحلول بعد إضافة زيادة من العامل المرسب (الايون المشترك) C كما يمكن معرفة كم زادت او نقصت الذوبانية عند استخدام او عدم استخدام الايون المشترك ولمعرفة النسب المئوية للترسيب وكم تكون كمية الايون المشترك المضاف للحصول على اعلى نسبة للترسيب

$$\alpha = \frac{(C_0 V_0) - (C^{-} V^{-})}{(C_0 V_0)}$$

$$= 1 - \frac{(C^{-} V^{-})}{(C_0 V_0)}$$

C_0 التركيز الابتدائي قبل الترسيب للايون A

V_0 مل الحجم الابتدائي لمحلول A

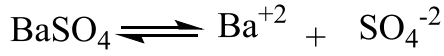
C^{-} التركيز المولاري لما يتبقى من A بعد الترسيب

V_0 مل حجم المحلول النهائي بعد مزج محلولي التفاعل

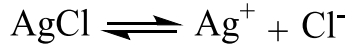
٦-تأثير القوة الايونية –تزداد ذوبانية الرواسب بصورة عامة في المحاليل الالكتروليتية التي تحوي ايونات غريبة عن الذوبانية في الماء الخالص والسبب هو تعرض ايونات المذاب او الراسب الى الجذب من قبل ايونات الالكتروليت مما يؤدي الى انحراف التوازن الى اليمين

***ملاحظات حول تأثير الالكتروليت على الذوبانية –**

أ-يزداد تأثير ايونات الالكتروليت كلما زادت الشحنات الكهربائية على الايونات المتفاعلة مثال: -



هنا نجد ان تأثير وجود كمية معتلة من نترات البوتاسيوم KNO_3 على راسب BaSO_4 أكبر من تأثيره على راسب AgCl



حيث ان التوازن في المعادلة الأولى ينحرف أكثر نحو اليمين من التوازن في المعادلة الثانية

ب-ان التأثيرات لا تعتمد على نوع الالكتروليت وانما على ما يسمى (القوة الايونية Ionic Strength) وهي مقياس لشدة المجال الكهربائي الناتج من الايونات الموجودة في المحلول والتي تعتمد على تركيز وتكافؤ الايونات –

$$\text{Ionic Strength} = I = \mu = \frac{1}{2} (M_1Z_1^2 + M_2Z_2^2 + M_3Z_3^2 \dots \text{etc})$$

μ = القوة الايونية

c = تركيز كل ايون في المحلول

z = شحنة الايون

المحاضرة الخامسة

٧-تأثير الدالة الحامضية pH على الذوبانية –

تتأثر ذوبانية الرواسب في التحليل الكمي الوزني بحامضية المحلول فمثلا تقل ذوبانية الهيدروكسيدات بزيادة تركيز ايون الهيدروكسيد OH⁻ في المحلول بسبب فصل الايون المشترك و عليه فان تمام ترسيب هيدروكسيد الفلز يعتمد على pH المحلول

مثال/ هيدروكسيد المغنيسيوم Mg(OH)₂ يبدأ بالترسيب في pH=9.6 ويكتمل ترسيبه في pH=11 أي ان الترسيب الكامل لايون المغنيسيوم بشكل هيدروكسيد يتم في pH=11

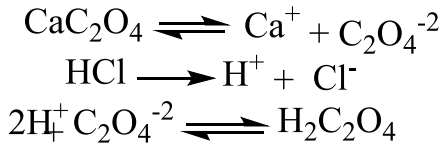
مثال/ هيدروكسيد الحديدك يبدأ بالترسيب في pH=2 ويكتمل الترسيب في pH=3.5

*ان الذوبانية تزداد بزيادة الحامضية وتقل بزيادة تركيز OH⁻

علل/تزداد ذوبانية رواسب واملاح الحوامض الضعيفة مثل الكربونات CO₃⁻² والاوكرالات C₂O₄⁻² والفوسفات PO₄⁻³ والكرومات CrO₄⁼ والكبريتات SO₄⁼ والفلوريدات F⁻ عند زيادة تركيز ايون الهيدروجين الحامضية في محلول؟

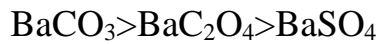
الجواب/ايون الهيدروجين في المحلول يتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح او الراسب مؤديا لتكوين حامض ضعيف التفكك مما يؤدي الى اختلال التوازن وازاحة التفاعل نحو تفكك الملح أي زيادة في ذوبانية الجزء الصلب من الملح

مثال / اوكرالات الكالسيوم CaC₂O₄ تزداد ذوبانيته تفككه عند إضافة حامض HCl له



ويختلف مقدار الزيادة في ذوبانية الاملاح عند إضافة نفس الكمية من الحامض باختلاف نوعية الملح

مثال/ الزيادة النسبية في الذوبانية للأملاح التالية عند إضافة نفس الكمية من الحامض اليها



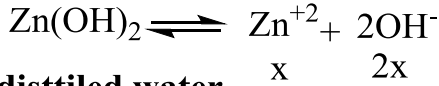
السبب ان حامض الكربونيك المتكون من BaCO₃ هو أضعف من حامض الاوكزاليك المتكونة من BaC₂O₄ كما ان التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو اقل من التفكك الثاني لحامض الكبريتيك

يتضح ان ايونات الرواسب المستخدمة في التحليل مثل OH⁻, CO₃⁼, SO₄⁼, CrO₄⁼, F⁻

تسلك و كانها قاعدة بروتشتد حيث انها تتحد مع H⁺ مكونة حوامض ضعيفة التفكك مما يؤدي الى زيادة ذوبانية هذه الاملاح و عليه فان الترسيب الكمي يعتمد على pH المحلول ولذا يجب معرفة pH التي يبدأ بها الترسيب

للفلز pH التي يكتمل فيها الترسيب أي ما يسمى بحدود pH الترسيب

مثال/احسب ذوبانية في محلول ١-ماء مقطر ٢- pH=6 -٣ pH=9 اذا كان (K_{sp}=2 x10⁻¹⁷)؟



1- in distilled water

$$K_{sp} = [\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$

$$2 \times 10^{-17} = (x)(2x)^2$$

$$2 \times 10^{-17} = 4x^3$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

2- pH=6

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 6 = 8 \implies \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \implies [\text{OH}^-] = 10^{-8}$$

$$2 \times 10^{-17} = (x)(2x + 10^{-8})^2 \implies x = 0.2 \text{ M}$$

3-pH=9

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 9 = 5 \implies \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \implies [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

$$2 \times 10^{-17} = (x)(2x + 10^{-5})^2 \implies x = 0.2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

*يلاحظ ان الذوبانية تزداد في الوسط الحامضي مقارنة مع الماء المقطر، وكما تقل في الوسط القاعدي

*تأثير الدالة الحامضية على ترسيب وفصل الايونات

١- تأثير الدالة الحامضية على ترسيب الكبريتيدات

سنتطرق الى ترسيب ايونات الفلزات ثنائية التكافؤ على هيئة كبريتيدات من محلول مشبع من كبريتيد الهيدروجين (كعامل مرسب) تركيزه $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$. وغالبا ما تكون تراكيز ايونات الفلزات المراد ترسيبها 10^{-2} M علما بان ترسيب ايون الفلز يكون تاما اذا كان المتبقي من تركيز ايون الفلز في المحلول لا يزيد عن المدى 10^{-5} M



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \times 10^{-7} \text{-----(1)}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{=}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \times 10^{-14} \text{----- (2)}$$

وبضرب المعادلة (1) x المعادلة (2)

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1 \times 10^{-21}$$

$$\frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[0.1]^2} = 1 \times 10^{-21}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-22}}{[H^+]^2} \text{----- (3)}$$

يتبين من المعادلة (3) ان تركيز ايونات الكبريتيد يتناسب عكسيا مع مربع تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول. ولناخذ كبريتيد الفلز ثنائي التكافؤ MS فان ثابت حاصل ذوبانه

$$K_{sp} = [M^{+2}] [S^{2-}] \text{.....(4)}$$

وبالتعويض عن $[S^{2-}]$ من المعادلة (3) في المعادلة (4) نحصل على:

$$K_{sp} = [M^{+2}] \frac{1 \times 10^{-22}}{[H^+]^2}$$

$$\frac{K_{sp}}{[M^{+2}]} = \frac{1 \times 10^{-22}}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^2 = \frac{[M^{+2}] \times 10^{-22}}{K_{sp}}$$

وبأخذ اللوغاريتم للطرفين نحصل على:

$$2 \log [H^+] = -22 \log 10 + \log [M^{+2}] - \log K_{sp}$$

وبضرب طرفي المعادلة (-1) وتحويل لوغاريتم التركيز الى الدوال المقابلة لها نحصل على:

$$2 \text{pH} = 22 - \log [M^{+2}] + \log [K_{sp}]$$

واما كان تركيز ايون الفلز المتبقي في المحلول لا يزيد عن $10^{-5} M$

$$\text{pH} = \frac{22 - \log 10^{-5} + \log K_{sp}}{2} = \frac{22 + 5 + \log K_{sp}}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{27 + \log K_{sp}}{2}$$

وتعتبر قيمة ال pH المستخرجة من المعادلة الأخيرة هي الحد الأدنى للدالة الحامضية فاذا تم ترسيب ايون الفلز في $\text{pH} = 1$ فانه يمكن ترسيبه في $\text{pH} = 2$ او 3..... الخ. اما اذا كانت قيمة ال pH سالبة فان ايون الفلز يمكن ان يترسب في أي دالة حامضية.

مثال/في أي دالة حامضية يمكن ل MnS ان يترسب ترسيبا تاما. علما ان ثابت حاصل الذوبان ل

$$K_{sp} MnS = 14 \times 10^{-15} ?$$

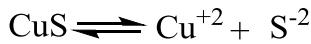
$$pH = \frac{27 + \log K_{sp}}{2}$$

$$pH = \frac{27 + \log 1.4 \times 10^{-15}}{2}$$

$$pH = 6$$

مثال/احسب ذوبانية CuS في ١-الماء ٢-في محلول تركيز $[H^+] = 10^{-1}M$ ٣-في محلول تركيز $[H^+] = 10^{-4}M$ ؟ $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-45}$

1-in water



$$K_{sp} = [Cu^{+2}] [S^{-2}]$$

$$8.5 \times 10^{-45} = (x)(x) \Rightarrow x^2 = 8.5 \times 10^{-45} \Rightarrow x = 9.219 \times 10^{-23}M$$

$$2- \text{ in } [H^+] = 10^{-1}M \Rightarrow pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH = 1$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log[M^{+2}]}{2}$$

$$1 = \frac{-44.07 + 22 - \log[Cu^{+2}]}{2}$$

$$-\log[Cu^{+2}] = 24.07 \Rightarrow [Cu^{+2}] = 9.93 \times 10^{-24}M$$

$$K_{sp} = [Cu^{+2}] [S^{-2}] \Rightarrow 8.5 \times 10^{-45} = (9.93 \times 10^{-24})(x) \Rightarrow x = \frac{8.5 \times 10^{-45}}{9.93 \times 10^{-24}} = 0.855 \times 10^{-21}M$$

$$3- \text{ in } [H^+] = 10^{-4}M \Rightarrow pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH = 4$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log[M^{+2}]}{2}$$

$$4 = \frac{-44.07 + 22 - \log[Cu^{+2}]}{2} \Rightarrow 4 \times 2 = -44.07 + 22 - \log[Cu^{+2}]$$

$$-\log[Cu^{+2}] = 30.07 \Rightarrow [Cu^{+2}] = 9.93 \times 10^{-30}M$$

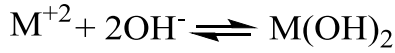
$$K_{sp} = [Cu^{+2}] [S^{-2}] \Rightarrow 8.5 \times 10^{-45} = (9.93 \times 10^{-30})(x) \Rightarrow x = \frac{8.5 \times 10^{-45}}{9.93 \times 10^{-30}} = 0.855 \times 10^{-15}M$$

*س(واجب): كم يتبقى من ايونات Mn^{+2} في المحلول عند ترسيب الـ MnS في $pH = 8$ ؟

٢-تأثير الدالة الحامضية على ترسيب الهيدروكسيدات

نظرا لاختلاف ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات بعضها عن البعض الاخر فمن الممكن اختيار قيمة pH مناسبة لغرض ترسيب هيدروكسيدات فلز ترسيبها تلقائيا وكما هو الحال مع الكبريتيدات، فيمكن إيجاد الحد الأدنى للدالة

الحامضية الذي يتم فيها ترسيب الفلز على شكل هيدروكسيدات بالاستعانة بمعادلة ثابت حاصل الذوبان. فلغرض ترسيب ايون الفلز الثنائي التكافؤ (M^{+2}) مثلا على شكل $M(OH)_2$ تكتب معادلة التفاعل كما يلي:



$$K_{sp} = [M^{+2}] [OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{sp}}{[M^{+2}]} \text{-----(1)}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[M^{+2}]} \right)^{1/2} \text{-----(2)}$$

اما الفلزات الثلاثية فتكون:

$$[OH^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[M^{+3}]} \right)^{1/3} \text{-----(3)}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لمعادلة (2):

$$-\log [OH^-] = 1/2(\log [M^{+2}] - \log K_{sp})$$

$$pOH = 1/2(\log [M^{+2}] - \log K_{sp}) \text{.....(4)}$$

$$pK_w = pH + pOH \longrightarrow pOH = pK_w - pH \text{.....(5)}$$

نعوض بالمعادلة (5) في المعادلة (4):

$$pK_w - pH = 1/2(\log [M^{+2}] - \log K_{sp}) \text{.....(6)}$$

$$pH = pK_w - 1/2(\log [M^{+2}] - \log K_{sp}) \text{.....(7)}$$

اما للفلز ثلاثي التكافؤ فتصبح:

$$pH = pK_w - 1/3(\log [M^{+3}] - \log K_{sp})$$

مثال/ ما قيمة الحد الأدنى والحد الأقصى للدالة الحامضية اللازمة لترسيب هيدروكسيد الالمنيوم كميًا، علما ان قيمة حاصل الذوبان ($K_{sp} = 10^{-33}$)؟

$$pH = pK_w - 1/3(\log [M^{+3}] - \log K_{sp}) \text{ عند بدء الترسيب:}$$

$$pH = 14 - 1/3(\log 0.1 - \log 10^{-33})$$

$$pH = 3.66$$

$$pH = pK_w - 1/3([M^{+3}] - \log K_{sp}) \text{ عند تمام الترسيب:}$$

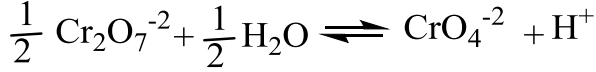
$$pH = 14 - 1/3(\log 10^{-5} - \log 10^{-33})$$

$$pH = 4.66$$

س(واجب): إذا كان حاصل اذابة هيدروكسيد المغنيسيوم ($K_{sp} = 3.4 \times 10^{-11}$) ففي أي pH يبدأ ترسيب 0.01 من ايونات المغنيسيوم وفي أي pH يتم الترسيب؟

٣-تأثير الدالة الحامضية على ترسيب الكرومات:

ان كرومات الفلزات شحيحة الذوبان تذوب في الحوامض القوية فكرومات الباريوم مثلا تذوب بتركيز معتدل من حامض الهيدروكلوريك ويمكن كتابة معادلة التفكك البروتوني الناتج عن تفاعل الدايكرومات مع الماء.



$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{-2}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]^{1/2}} = 10^{-6.5} \text{-----(1)}$$

$$K_{sp} = [\text{M}^{+2}][\text{CrO}_4^{-2}] \text{-----(2)}$$

وبقسمة المعادلة (2) على (1) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K_a} = \frac{[\text{CrO}_4^{-2}][\text{M}^{+2}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]^{1/2}}{[\text{CrO}_4^{-2}][\text{H}^+]}$$

$$[\text{M}^{+2}] = \frac{K_{sp}[\text{H}^+]}{K_a[\text{CrO}_4^{-2}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]^{1/2}}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين ينتج:

$$\log [\text{M}^{+2}] = \log K_{sp} + \log[\text{H}^+] - \log K_a - 1/2 \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]$$

وبالتعويض عن قيمة $K_a = 10^{-6.5}$ ينتج:

$$\log [\text{M}^{+2}] = \log K_{sp} - \text{pH} + 6.5 - 1/2 \log[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}]^2$$

ويمكن اعتبار تركيز الدايكرومات بعد عملية الترسيب تساوي 10^{-2} M ومنه يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$\text{pH} = \log K_{sp} - \log [\text{M}^{+2}] + 7.5 \quad (\text{الفلزات الثنائية})$$

$$\text{pH} = \log K_{sp} - 2 \log [\text{M}^{+2}] + 7.5 \quad (\text{الفلزات الاحادية})$$

مثال/في أي أس هيدروجيني يمكن ترسيب كرومات الباريوم ترسيبا كيميا علما ان حاصل اذابته $(10^{-9.7})$ ؟

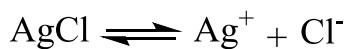
$$\text{pH} = \log K_{sp} - \log [\text{M}^{+2}] + 7.5$$

$$\text{pH} = 9.7 + 5 + 7.5 = 22.2$$

س(واجب):كم يبقى من ايونات الباريوم ذائبا في المحلول عند ترسيب كرومات الباريوم في (pH=1)؟

٨-تأثير تكوين المعقدات على الذوبانية:

من الأمثلة المالوفة في التحليل النوعي هو التمييز بين كلوريد الفضة وكلوريد الزئبقوز حيث يذوب كلوريد الفضة عند إضافة كمية كافية من الامونيا ان سبب ذوبانية كلوريد الفضة نتيجة لتكوين ايون معقد وكما يأتي:



هذه المعادلات توضح تنافس كل من ايون الكلوريد والامونيا للارتباط مع الفضة ان نتيجة هذا التنافس تعتمد على حاصل اذابة كلوريد الفضة من جهة وثابت تكوين المعقد الامونياكي من جهة أخرى فاذا كان ثابت تكوين المعقد (ثابت الاستقرار) (عكس ثابت التأين) صغيرا فسوف لا يذوب كلوريد الفضة اما إذا كان ثابت تكوين المعقد كبيرا فسوف يتكون المعقد $Ag(NH_3)_2^+$ (أي يذوب $AgCl$) وهذا ما يحصل هنا. والمعادلة التالية توضح العلاقة بين K_{sp} وثابت الاستقرار لمعقدات الفضة من نوع $Ag(L)_2^+$ وهي تصلح لحل كل المسائل المتعلقة بتكوين ايونات معقدة للفضة من نوع $Ag(CN)_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(S_2O_3)_2^-$

$$B.K_{sp} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

حيث (B) ثابت تكوين المعقد، K_{sp} ثابت حاصل الذوبان، [X] تركيز الايون المعقد وتمثل ذوبانية الملح شحيح الذوبان، [L] تركيز الليكاند (NH_3 , CN , $S_2O_3^{2-}$).

مثال/كم ملغم من بروميد الفضة يذوب في 100 ml من امونيا (1 M) علما ان ثابت حاصل الذوبان لبروميد الفضة $K_{sp}=3 \times 10^{-13}$ وثابت تكوين المعقد $B=1.5 \times 10^7$ ؟

$$B.K_{sp} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

$$1.5 \times 10^7 \times 3 \times 10^{-13} = \frac{[Br]^{-2} \text{ or } [Ag(NH_3)_2]^+}{1^2}$$

$$[Br]^{-2} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 188 \text{ g/mol} = 846 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

$$846 \times 10^{-5} \text{ g/L} = 846 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$$

$$8.46 \begin{matrix} \swarrow & \searrow \\ & \end{matrix} \begin{matrix} 1000 \\ 100 \end{matrix} \Rightarrow x = 8.46 \times 100/1000 = 0.846 \text{ mg/100 ml}$$

*أي ان الذوبان جزئي ولكنه كبير نسبيا ويمكن ان يزداد بزيادة تركيز الامونيا.

س/واجب: كم ملغم من يوديد الفضة يذوب في 100 ml من امونيا 1 M علما ان ثابت حاصل الذوبان ليوديد الفضة 10^{-16} وثابت تكوين المعقد 1.5×10^7 .

س/واجب اشتق المعادلة أعلاه

٩-تأثير العوامل المؤكسدة والمختزلة على الذوبانية

يضطر المحلل الكيميائي بعض الأحيان الى اذابة الرواسب التي حصل عليها في التحليل النوعي او الكمي وذلك اما لتنقية الرواسب او للتقدير بطرق أخرى لغرض المقارنة او يضطر المحلل الى اذابة مجموعة الرواسب لفصلها عن بعضها والكشف عنها وتقدير في بعض الأحيان قد لا تنفع المذيبات الاعتيادية كالماء والحوامض المخففة او القواعد المخففة او المركزة فيضطر المحلل الى استعمال العوامل المؤكسدة او المختزلة لاذابة تلك الرواسب ومن الأمثلة على ذلك ترسيب ايونات المجموعة الثانية على شكل كبريتيدات بواسطة كبريتيد

الهيدروجين H_2S وفي وسط حامضي ضعيف (0.25 M) من حامض الهيدروكلوريك حيث يحصل على رواسب HgS, PbS, CuS, CdS, SnS الخ ولا تذوب هذه الرواسب لا في الماء ولا في الحوامض الاعتيادية المخففة وانما تذوب في حامض النتريك معتدل التركيز حيث تذوب PbS, CuS, CdS, SnS عدا HgS فانه غير ذائب في حامض النتريك ويعزى ذلك الى ان جهد حامض النتريك يساوي 0.95 v وهو اكبر من الجهود القياسية ل $PbS=0.35 v, CuS=0.59 v, CdS=0.3 v, SnS=0.33 v$ اما HgS فيبقى غير ذائب بسبب جهده القياسي العالي (1.03v) الذي لا يقوى حامض النتريك على اختزاله فيبقى HgS مترسبا ويفصل بالترشيح

المحاضرة السادسة**التكوين البلوري للرواسب**

ان التكوين البلوري وحجم دقائق الراسب هي من الصفات الأساسية للرواسب في التحليل الكمي الوزني فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كانت عملية الترشيح سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فقدان الراسب اثناء الترشيح اقل ما يمكن في حين ان الرواسب الغروية يكون تكتلها وترشيحها أصعب على عكس الرواسب البلورية

كما ان حجم دقائق الرواسب يؤثر في ذوبانية الكثير من الرواسب حيث ان ذوبانية اقل بكثير من ذوبانية الدقائق الصغيرة كذلك فان الدقائق الكبيرة تكون اقل عرضة للتلوث في الدقائق الصغيرة بسبب صغر مساحتها السطحية وبصورة عامة فان الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية

علل/الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية
الجواب /بسبب كبر حجم البلورات وصغر المساحة السطحية لها مما يقلل من امتزاز الملوثات على سطحها على عكس الرواسب الغروية التي تمتاز بمساحة سطحية كبيرة فتكون أكثر عرضة للتلوث

***حجم دقائق الرواسب ونموها –**

هناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة ومنها

١- درجة الحرارة التي يجري عندها الترسيب

٢- سرعة مزج الكواشف

٣- تركيز الكواشف

٤- مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل

***فترة التخليق –** هي الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي ويعتمد طول هذه الفترة على:

١- طبيعة الراسب المتكون – حيث انها تكون طويلة بالنسبة لراسب كبريتات الراسب كلوريد الفضة راسب

غروي ويؤثر طول هذه الفترة على عدد النوى المتكون وبالتالي على حجم بلورات الراسب

٢- حالة فوق الاشباع النسبية – استطاع العالم فون –فايمرن ان يثبت ان ظاهرة فوق الاشباع تلعب دورا

مهما في طول فترة التخليق وبالتالي في حجم دقائق فقد استنتج ان سرعة الترسيب الابتدائي تتناسب مع

حالة فوق الاشباع النسبية

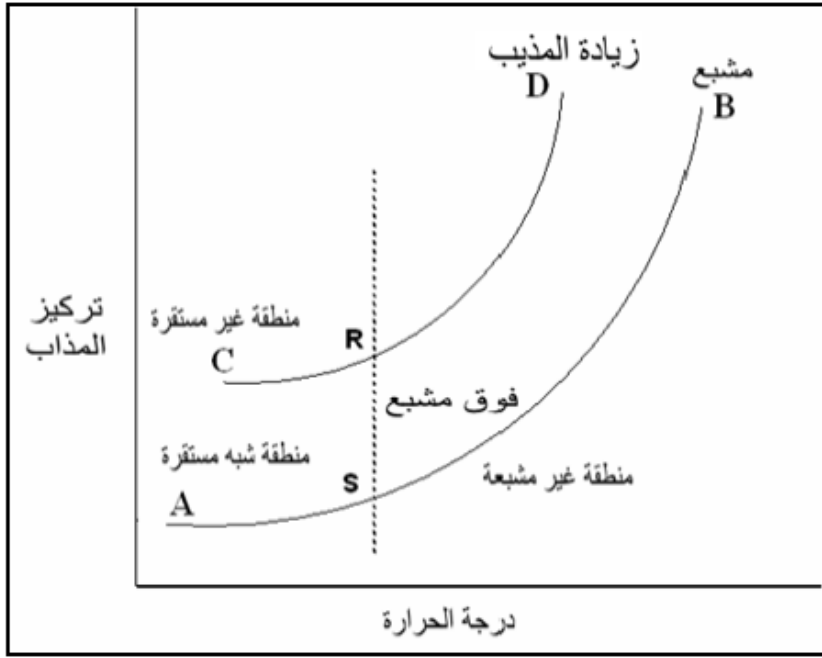
$$V \propto \frac{Q - S}{S}$$

حيث ان V سرعة الترسيب الابتدائي، Q هي التركيز الانبي للمذاب المراد ترسيبه ، S هي ذوبانية الراسب

$$\frac{Q-S}{S}$$

المتكون ، $Q - S$ هي فوق الاشباع لحظة بداية الترسيب وتكون العلاقة S صحيحة وقابلية للتطبيق فقط عندما تكون :

- 1- عندما تكون Q اقل من S لا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لأنها منطقة غير مشبعة
- 2- عندما تكون Q مساوية الى S لا يظهر راسب أيضا
- 3- عندما تكون Q أكبر من S سيكون المحلول في حالة استعداد لتكوين الراسب أي عندما تكون Q أصغر من R
- 4- يمكن الاستمرار بزيادة Q (بإضافة محاليل) حتى تكون Q أكبر من R في المنطقة غير المستقرة وفي هذه المنطقة يحصل ترسيب ذاتي ويستمر هذا الراسب حتى تكون $(Q=S)$



ان حالة فوق الاشباع النسبي تزول بعد فترة قصيرة وذلك بتكوين الراسب ان حجم الدقيقة للراسب تتناسب

$$\frac{Q-S}{S}$$

عكسيا مع معدل حالة فوق الاشباع النسبي بعد أي إضافة للكاشف أي كلما كان S كبيرا كان الراسب يميل الى ان يكون غرويا وكلما كان صغيرا فان الراسب يميل ان يكون بلوريا

*مراحل عملية الترسيب

- 1- عملية تكوين النوى التنوي: هي العملية التي يتجمع فيها حد أدنى من الايونات او الجزيئات لتكوين طور جديد صلب وقد تكون هذه العملية متجانسة او غير متجانسة

٢-عملية نمو البلورات: هي النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق أكبر حيث تتجمع شبكة من الكاتيونات والانيونات على النواة وتعتمد سرعة النمو على المساحة السطحية وعلى حالة فوق الاشباع النسبية

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 = \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n$$
$$\text{Rate of growth } K_2 = \left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

عندما تكون $K_1 < K_2$ عندما تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليل فان النمو هي السائد

***العوامل التي تؤثر على حجم الدقائق المتكونة –**

ان سرعة تكوين النوى تزداد أيضا مع حالة فوق الاشباع النسبية فاذا ازدادت حالة فوق الاشباع بسرعة كبيرة نتيجة إضافة كميات كبيرة من العامل المرسب سيؤدي ذلك الى تكون عدد كبير من القوى الصغيرة الحجم انا إذا بقيت $(Q-S/S)$ منخفضة فان عدد القوى المتكونة سيبقى قليلا ونموها كبيرا مما يؤدي الى بلورات كبيرة الحجم وتجعل الذوبانية منخفضة فيجب جعل Q صغيرة وذلك عن طريق:

١-استعمال محاليل مخففة

٢-المحلول قبل الترسيب

٣-تحميض المحلول قبل البدء بالترسيب

الحالة الغروية –

المحلول الغروي – هو المحلول الذي تبقى فيه دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكتل بفعل الجاذبية الأرضية وعند امرار حزمة ضوئية خلاله تنتشت خطوط الاشعة بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول

ظاهرة تاثير تيندال Tyndell effect- هي ظاهرة خاصة بالمحاليل الغروية وهي تبعثر الاشعة الضوئية عند مرورها في المحاليل الغروية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة وهذا ناتج عن وجود جسيمات عالقة لا تستقر في قاع الاناء ويدعى بالعالق الغروي

***تختلف المحاليل الغروية عن المحاليل الحقيقية بكونها –**

١-تتصف بظاهرة تيندال

٢-تتصف بالحركة البراونية وينتج هذا النوع من الحركة عن اصطدامات بقوى غير متساوية وسريعة ومستمرة بين جزيئات المذاب والمذيب

٣-جميع جسيمات العالق الغروي تمتلك مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها

٤-دقائق العالق الغروي مشحونة بشحنة كهربائية مما يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تكتلها

س/بماذا تختلف الغرويات المتخثرة عن المادة البلورية وكيف تفسر احتفاضها بكميات من المذيب

الجواب /

١- ان الجسيمات المتخثرة تكون متصلة مع بعضها بغير انتظام معين بينما المادة البلورية تكون ارتباطاتها باتجاهات ثلاثة على الشبكة البلورية

٢- ان جسيمات المتخثرة يكون طورها الصلب غير بلوري

٣- كثافتها اقل من الراسب البلوري

٤- ذات طبيعة مسامية تعطيه القابلية على احتوائه كمية كبيرة من المذيب بداخله بحيث تكون المسافات بعيدة بين الجسيمات يمنع اقترابها بقدر المسافة اللازمة للتجاذب وبذلك تبقى الجسيمات الصلبة متناثرة في الحالة الغروية.

* ان اهم خاصية للسطوح الكبيرة هي قابليتها العالية على الامتزاز والتي هي السبب في التصاق او ارتباط الجزيئات والايونات على سطح المادة الصلبة
* ويكون الامتزاز على نوعين -

١- الامتزاز الفيزيائي. عن طريق قوى تشبه قوى فاندر فال

٢- الامتزاز الكيميائي-تحصل ارتباطات قوية مع المادة المازة مكونة مركبات سطحية كما في الرواسب الغروية

قواعد الامتزاز:

١- دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة

٢- تميل الى امتزاز الايونات الأكبر شحنة

٣- تميل الى امتزاز ايونات تكون معها مركبات شحيحة الذوبان

٤- تميل الى امتزاز الايونات عالية التركيز

فمثلا راسب كلوريد الفضة في محلول يحتوي على زيادة في ايونات الفضة حيث يحصل امتزاز لأيونات الفضة على سطح الراسب الغروي مما يجعله مشحونا بشحنة موجبة ويمكن للراسب ان يمتز بالإضافة الى ايوناته ايونات أخرى موجبة قد تكون موجودة في المحلول مثل H^+ , Na^+ تسمى هذه الطبقة بطبقة الايونات الممتزة الأولية Primary ion layer ان الراسب يمكن ان يكتسب شحنة سالبة فيما لو تواجد في محيط فيه زيادة من ايونات الكلوريد ان وجود شحنة على سطح الراسب سواء كانت موجبة او سالبة يؤدي الى حصول عدم تجانس في المحلول فتتكون بالنتيجة طبقة ايونات مضادة Counter ion layer معاكسة بالشحنة لشحنة الراسب وتبقى

هذه الطبقة محتفظة بغلافها المائي مما يجعل الراسب منتشرا وليس متكتلا في المحلول وتكون هذه الطبقة سميكة اذا كان المحلول مخففا

ان طبقة الايونات الممتازة الأولية وطبقة الايونات المضادة تكون ما يسمى بالطبقة المزدوجة الكهربائية Electric double layer التي تحيط دقائق الراسب وتجعله يسلك سلوك الدقائق الغروية

العوامل التي تساعد على تكتل الراسب الغروي:

١-التسخين: يزيد الطاقة الحركية ويزيد عدد التصادمات ويزيد التقاء شحنة موجبة باخرى سالبة

٢-التحريك: يساعد على تجمع الدقائق وتكتلها

٣-إضافة الكتروليت: امتزازه يؤدي الى تحطيم الطبقة الكهربائية المزدوجة

التخثر او التكتل – هي عملية نمو جسيمات الراسب الغروي الى حجم اكبر عن طريق إزالة او تقليل تاثير الطبقة المضادة

أنواع الرواسب الغروية

١-المستحلبات: هي راسب تحوي كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر ويكون ذا طبيعة جيلاتينية (هلامية) ومن خواصه انه محب للماء Hydrophilic ولا يتفكك الا بدرجات الحرارة العالية وله قدرة على التميؤ واستعادة الماء لذا يجب تبريد مثل هذه الرواسب بمجففات خاصة مثل هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد الالمنيوم

٢-رواسب الصل Sol: تحوي على كمية قليلة من الماء ويمكن ان تفقده بالتسخين وهي غير قابلة للتميؤ كارهة للماء Hydrophobic ولكن إذا تعرضت الى كمية كبيرة من الماء فالأمر يختلف مثل كلوريد الفضة الذي يفقد الماء في 110 C° وعند غسله بالماء بكمية كبيرة يعود الى الحالة الغروية

*الشيغرة Peptization : ظاهرة عودة الراسب الى الحالة الغروية حيث تعود دقائقه المتخثرة الى الحالة الأولى وتصبح عالقة في المحلول

تعلييل/لا يجوز غسل الراسب الغروي بالماء

الجواب/حتى لا يعود الى الحالة الغروية (الشيغرة) ويصبح صعب الترشيح لذلك يغسل بمحلول الكتروليت مناسب مثل غسل كلوريد الفضة بمحلول مخفف لحمض النتريك

***تلوث الرواسب**

ان عملية الترسيب تؤدي على الاغلب الى الحصول على رواسب ملوثة لدرجة ما ويحصل هذا التلوث عادة نتيجة لترسيب ايونات غريبة او امتزازها مع او على الراسب الأصلي (هذه الايونات تعترض ان تبقى ذائبة مع المحلول الام) او ان يكون لرواسبها حاصل اذابة مقارب لحاصل اذابة الراسب الأصلي وعليه فوجود مرسبات انتقائية هو امر نادر وهذا ما يزيد من احتمالية تلوث الرواسب بأيونات أخرى

المحاضرة السابعة

***أنواع التلوث:**

١- التلوث عن طريق الترسيب التلقائي للأيونات الأخرى مثل التلوث الذي يحصل عند ترسيب ايونات الكلوريد بشكل كلوريد الفضة بأيونات البروميد واليوديد الموجود في المحلول الام

أسبابه – لان حاصل اذابة كل من يوديد وبروميد الفضة أصغر من حاصل اذابة كلوريد الفضة

*تجنبه ومعالجته تتم بالفصل المسبق للأيونات الملوثة قبل اجراء عملية الترسيب

٢- التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك

يحصل بسبب ترسيب ايونات مع الايون الأصلي بسبب اشتراكها معه بالعامل المرسب ومن أسبابه هي:

١- تكوين بلورات مختلطة

٢- يسبب عدم اتباع شروط الترسيب (pH ، عدم استخدام عوامل حجب) عدم استخدام عوامل حجب مثل تلوث يوديد الفضة عند وجود ايونات الكلوريد في المحلول وازافة ايونات الفضة كعامل مرسب

أنواع التلوث بالترسيب المصاحب –

١- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي: هو امتزاز الايونات الغريبة الذائبة في المحلول على الراسب حتى لو لم تشترك مع الراسب بالعامل المرسب ويزداد هذا الامتزاز كلما كانت المساحة السطحية للراسب كبيرة وكلما كانت دقائق الراسب صغيرة وعليه فالرواسب الجيلاتينية اكثر عرضة للتلوث من الرواسب البلورية

***تعليق** /ايونات الكالسيوم أكثر عرضة للامتزاز من ايونات المغنيسيوم من قبل رواسب الكبريتات؟

الجواب/لان كبريتات الكالسيوم اقل ذوبانا من كبريتات المغنيسيوم

***تعليق**/كبريتيد الهيدروجين يمتاز بقوة وسهولة من قبل كبريتيدات الفلزات؟

الجواب /كبريتيد الهيدروجين الكتروليت ضعيف التفكك

ب- الترسيب المشارك بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية ويحصل هذا التلوث غالبا عند ترسيب الهيدروكسيدات ومثال ذلك يتلوث هيدروكسيد الالمنيوم الذي يترسب عند pH=6

***تعليق** /يترسب هيدروكسيد المغنيسيوم عند pH=11؟

الجواب/ لاحتمال حصول ارتفاع مفاجئ ل pH عند نقطة تماس الامونيا (عامل مرسب) مع المحلول.

ولو لم يكن الالمنيوم موجودا فان $Mg(OH)_2$ سيذوب عند التحريك المستمر حيث ان وجود $Al(OH)_3$ يعمل على امتزاز او حمل $Mg(OH)_2$ ولتجنب حدوث ذلك يفضل:

١- استخدام محاليل منظمة Buffer solution

٢- الترسيب في محاليل متجانسة

ج- الترسيب المصاحب بسبب الاكتناء –

*هنا تدخل المواد الملوثة ضمن دقائق الراسب او ضمن الشبكة البلورية وليس على السطح واسبابه –

١- ما يحصل اثناء عملية تكون ونمو البلورات حيث تتكون فجوات بين البلورات

٢- بسبب الامتزاز الداخلي للدقائق الأولية للراسب يسمى المحلول المكتنى داخل الفجوات بالمحلول الصلب

***أنواع الاكتناء**

١- الاكتناء الميكانيكي

٢- الامتزاز الداخلي (الاكتناء الامتزازي)

خلال النمو البلوري تكون السطوح الداخلية للراسب معرضة لامتزاز ايونات ملوثة يفترض ان تبقى ذائبة في المحلول الام وهذه الايونات الغريبة تحل محلها تدريجيا ايونات الشبكة البلورية الا ان هذا الاحلال لا يكون تام ويخضع الامتزاز الداخلي لنفس قواعد الامتزاز ان طريقة وسرعة إضافة العامل المرسب تلعب دورا مهما في الامتزاز الداخلي

مثال /تلوث راسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$

والاضافة البطيئة تؤدي الى الحصول على بلورات كبيرة ذات مساحة سطحية صغيرة اقل قابلية على امتزاز الملوثات من البلورات الصغيرة

٣- تكوين بلورات مختلطة (الترسيب المشارك المتجانس)

يحصل تبلور متجانس او متمائل بين بلورات الراسب وبعض الملوثات يؤدي الى تكوين خليط من البلورات خلال عملية التبلور

مثال /التبلور المتماثل للكروم مع المنيوم في شب البوتاس فلو خلطنا بلورات $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ عديمة اللون مع بلورات شب الكروم $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ واذيبت وتركت لتتبلور ثانية نحصل على بلورات ذات لون قرمزي هي خليط متجانس من النوعين واسبابه ان الايونات التي لها نفس العدد التناسقي ونفس انصاف الأقطار يمكن ان يحل بعضها محل البعض الاخر كلياً او جزئياً في الشبكة البلورية بدون تخريب الشبكة او تأثير على ثبات الشبكة واستقرارها ومثال ذلك التبلور المتماثل للراديوم والباريوم

٤- تكوين مركبات كيميائياً كما هو الحال عند ترسيب ايونات الرصاص او ايونات الزئبق على شكل كبريتيدات يكون أحياناً مصحوب بترسب ايونات I^- , Br^- , Cl^- اذا كانت موجودة في المحلول.

٣- الترسيب اللاحق

هو نوع من أنواع التلوث يحصل عند وجود ايونين يترسبان بنفس العامل المرسب احدهما بعد الاخر بفترة قصيرة مثل تلوث ايونات الكالسيوم بايونات المغنيسيوم عند ترسيبها بشكل او كزالات فعند إضافة العامل المرسب (الوكزالات) يترسب الكالسيوم او لا ولكن اذا وجدت ايونات المغنيسيوم Mg^{+2} في المحلول وترك المحلول مع الراسب لفترة من الزمن (عملية هضم) سوف يحصل ترسب تدريجي لايونات المغنيسيوم على الراسب الأولي (او كزالات الكالسيوم) ولمنع حصول هذا التلوث ينصح بعدم هضم الراسب واجراء ترشيح مباشر للمحلول وعلاجه باذابة الراسب وإعادة الترسيب.

*اما الفرق بين الترسيب اللاحق والترسيب المصاحب

١- ترك الراسب (هضم) يزيد من التلوث بالترسيب اللاحق ويقل التلوث بالترسيب المصاحب

٢- تحريك الراسب وتسخينه تزيد التلوث اللاحق وتقلل التلوث المصاحب

تجنب التلوث وطرائق معالجته:

ان معالجة التلوث تختلف بحسب نوعية التلوث الحاصل لذلك يمكن تقسيمها الى

١- تلوث لا يمكن تجنبه الا بالفصل المسبق لايونات الملوثة كما في حالة التلوث بسبب الترسيب التلقائي فمثلاً

إذا وجدت ايونات من اليود مع الكلور فان اليود يتداخل عند ترسيب الكلوريد على هيئة $AgCl$

٢- تلوث يمكن السيطرة عليه وتجنبه وبالتالي يمكن تقليل الاخطار الناجمة عنه مثلاً التلوث بسبب الارتفاع

الموضعي للاس الهيدروجيني نتيجة لإضافة العامل المرسب كما في حالة إضافة هيدروكسيد الامونيوم وذلك

بإضافة محلول منظم.

وكذلك يمكن تقليل تلوث راسب كبريتات الباريوم بالامتزاز الداخلي لايونات الكلوريد وذلك إضافة كلوريد الباريوم الى حامض الكبريتيك وليس العكس ولكن هذه تجعل الراسب معرض لامتزاز الكاتيونات وهو تلوث أكثر خطرا من التلوث بالأيونات

المحاضرة الثامنة*العمليات المهمة التي يمكن ان يتبعها المحلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث

١- الترسيب من المحاليل المخففة:

يزداد التلوث عادة بزيادة تركيز المواد الملوثة ولهذا يفصل الترسيب في محاليل مخففة وحسب قاعدة فون فايمرن فانه يكون قيمة Q صغيرة في وحدة الحجم في المحلول اذا حصل الترسيب من محاليل مخففة، بينما تكون S ثابتة عندئذ تكون حالة فوق الاشباع النسبية ($Q-S/S$) صغيرة وعندئذ يتكون الراسب ببطء بنمو النوى البلورية بأعداد قليلة وبحجوم كبيرة نسبياً، الا ان للتخفيف حدوداً فزيادة حجم المحاليل يؤدي الى زيادة فقدان الراسب بالذوبانية وان عمليات الترسيب والترشيح ستكون بطيئة ومملة. لذا يجب التوافق بين حجوم المحاليل المستعملة والظروف المناسبة للترسيب والهضم والترشيح والغسل حيث (Q) هو تركيز المادة المضافة قبل الترسيب الابتدائي والتي تمثل درجة فوق الاشباع وان (S) ذوبانية الراسب وتمثل ($Q-S$) حالة فوق الاشباع في لحظة تكوين نوى الراسب وهذه العلاقة مفيدة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q اكبر من S لانها تمثل حالة فوق الاشباع التي تؤدي الى الترسيب ولهذا فان عملية الترسيب تمر بمرحلتين الأولى هي عملية لتكوين النوى نوى الراسب وذلك بتجمع حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين الراسب المرحلة الثانية وتتضمن نمو الدقائق او البلورات وزيادة حجمها وتعتمد سرعة النمو هذه على المساحة السطحية لتجمع الكاتايونات والايونات وعلى حالة فوق الاشباع النسبية لفرضية فون فايمر

$$\text{عدد النويات} = \frac{Q-S}{S} = \text{سرعة الترسيب الابتدائي}$$

على ان تكون النسبة $\frac{Q-S}{S}$ على اقل ما يمكن وذلك للحصول على بلورات قليلة لكنها كبيرة الحجم

٢- إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك

تؤدي إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر سواء كان بالقضيب الزجاجي او التحريك الميكانيكي يؤدي الى إبقاء Q صغيرة وتؤدي الى نمو بلورات كبيرة منتظمة ويجب الاحتراس من الإضافة وعدم التركيز على موضع معين لان ذلك يؤدي الى حصول حالة فوق اشباع عالية نسبياً تؤدي الى تكوين نوى بلورية لكنها صغيرة الحجم سهلة التلوث وغالبا ما يضاف العامل المرسب بزيادة طفيفة للتأكد من تمام الترسيب ولتقليل الذوبانية للراسب بتأثير الايون المشترك

٣- اتباع الظروف المثلى للتجربة والسيطرة عليها:

يمكن تقليل الأخطاء الناجمة عن التلوث باتباع الظروف الملائمة والسيطرة عليها فتلوث $BaSO_4$ بالامتزاز الداخلي لايون الكلوريد يمكن تقليله بإضافة محلول كلوريد الباريوم الى محلول حامض الكبريتيك وليس العكس *كما ان ترسيب ايونات الفضة على شكل $AgCl$ بإضافة زيادة طفيفة من ايونات الكلوريد كعامل مرسب فان ايونات الكلوريد الأولية تمتز على سطح دقائق الراسب الراسب يمتز ايوناته اما الطبقة الخارجية المعادلة فستكون على شكل كاتايونات ملوثة الراسب لكن لو اجري الترسيب في وسط من حامض النتريك فايونات الهيدروجين الموجبة ستكون غالبية على الايونات الأخرى الموجبة وتحل محلها لذلك فان حامض HCl سيترسب ترسيبا مشاركا مع $AgCl$ وحامض الهيدروكلوريك مادة متطايرة تزال في درجة حرارة تجفيف راسب $AgCl$. كما يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديدك من وسط يحوي ملح الكتروليتي مثل نترات الامونيوم فالطبقة الممتزة الأولية هي ايونات الهيدروكسيل السالبة اما الطبقة المعادلة فستكون ايونات الامونيوم الموجبة لذا فان المركب الذي سيشارك ترسب هيدروكسيد الحديدك هو احد مركبات الامونيوم المتطايرة ويزال اما بالتجفيف او الحرق

٤- الترسيب من محاليل ساخنة

الترسيب من المحاليل الساخنة يجعل النواة الصغيرة المتكونة للراسب اسرع اندماجا مع بعضها لتكوين البلورات الكبيرة منتظمة الشكل والحجم قليلة التلوث وذلك لان في المحلول الساخن تكون S في علاقة فون فايمرن اكبر منه في درجات الحرارة المنخفضة وعندئذ تكون قيمة $S - Q$ منخفضة وبذلك يكون فوق الاشباع النسبي منخفضا ويكون الترسيب بطيئا قليل التلوث (لذا تسخن المحاليل عادة قرب درجة الغليان او لاي درجة حرارة ملائمة)

٥- اختيار الدالة الحامضية المناسبة للترسيب:

تعتمد شحنة المعادلة على إشارة شحنة الايون الممتز أو لا على سطح الراسب، وتتأثر بالدالة الحامضية للمحلول pH فيترسب هيدروكسيد الحديدك في أي pH فوق 3، فاذا تكون راسب $Fe(OH)_3$ في وسط حامضي فأنها تجذب ايونات الهيدروجين الموجبة التي تعادلها الايونات السالبة. وهذا لا يشكل خطرا وخاصة إذا كان الحامض متطاير، حيث نتخلص منه بالتسخين. اما إذا رسب في وسط قاعدي فان الراسب يمتز على سطح ايونات الهيدروكسيل السالبة التي تعادل بأيونات موجبة، وهذه تشكل تلوث واضح لا يمكن تجاوزه لأنها تكون مركبات غير متطايرة (اكاسيد معدنية) عندما يسخن او يحرق الراسب. ولكن إذا كانت الايونات المعادلة ايونات الامونيوم، فأنها تتطاير عند حرق الراسب ويصبح الراسب غير ملوث.

بصورة عامة، يمكن تجنب التلوث بسبب تكون مراكز pH موضعية باستخدام محاليل منظمة (buffer solution) مثل $(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH})$ او $(\text{CH}_3\text{COOCl} + \text{CH}_3\text{COOH})$ او الترسيب من المحاليل المتجانسة.

٦- هضم الراسب:

تزداد نقاوة الراسب عند اجراء عملية الهضم عليها، ويعرف هضم الراسب بانها عملية ترك الراسب مع محلول الام (بعد تسخينه وتحريكه) لفترة معينة من الزمن في درجة حرارة اقل من الغليان ($90-95^\circ\text{C}$). يطلق على عملية الهضم أيضا بالتعتيق او تعميم الراسب (Aging of the precipitate) والتي تحصل خلالها بعض التغيرات حيث تندمج النوى الصغيرة ببعضها بتأثير درجة الحرارة لتكون بلورات أكبر تترسب في قعر المحلول، فعملية الاندماج هذه وتكوين البلورات الكبيرة تخلص الراسب من نسبة عالية من الايونات الملوثة الذائبة في المحلول. تؤدي عملية هضم الراسب الى تقليل تكوين الفجوات بين دقائق الراسب، لان عملية الهضم تبطئ من عملية الترسيب وتزيد في نمو حجم البلورات المتكونة لتقليل الترسيب المشترك.

الا ان عملية الهضم غير مجدية مع الرواسب الجيلاتينية مثل هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد الالمنيوم التي لها القابلية على جذب الايونات من المحلول او الالتصاق بالراسب، كما ان عملية الهضم لمثل هذه الرواسب تحفز الترسيب اللاحق وتلوث الراسب الأصلي براسب جديد.

٧- عملية غسل الراسب:

تعتبر عملية غسل الراسب ضرورية لتخلص من الملوثات الكائنة مع المحلول الام او المرافقة للعامل المرسب. وان غسل الراسب يقلل من كمية الايونات الممتزة على سطح الراسب، لان إضافة دفعات من محلول الغسيل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة على حساب توازنات الايونات الملوثة مع الراسب اعتمادا على التوازن الحاصل ما بين الايونات الملوثة والراسب والايونات الموجودة في المحلول. وبتعبير اخر، فأن جزء من هذه الايونات سوف تنتقل الى المحلول بموجب معادلة هنري-فان:

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

حيث K = كمية ثابتة، C_s = تركيز الايونات على السطح الماز، C_m = تركيز الايونات في المحلول

اما إذا كانت كمية التلوث بسبب الامتزاز السطحي كبيرة، فأنها تخضع لمعادلة فرويندليش

$$K = \frac{C_s}{(C_m)^{1/n}}$$

حيث (n) كمية أكبر من الواحد تعتمد قيمتها على طبيعة الراسب والمواد الممتزة.

هناك أنواع من محاليل الغسل لتنظيف الراسب من الملوثات حسب الدور الذي تقوم فيه:

- ١- محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للراسب مثل محلول نترات الالمنيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديدك
- ٢- محاليل تقلل ذوبانية الراسب ويفضل احتوائها على ايون مشترك مع الراسب بتركيز معتدل لغرض تقليل ذوبانية الراسب. ويجب اختيار الايون المشترك بعناية ودراسة علمية، لان زيادة الايون المشترك قد تؤدي الى تكوين معقدات ذائبة مع الراسب. مثل محلول او كزالات الالمنيوم لغسل راسب او كزالات الكالسيوم
- ٣- محاليل تمنع التحلل المائي لاملاح الحواض والقواعد الضعيفة وتكون في حالة اذا كان الراسب ملحا لحمض ضعيف فيوجد خطر من التحلل المائي عند غسل الراسب بالماء المقطر فيكون أحد نواتج التحلل المائي هذا قاعدة، ولهذا يفضل في مثل هذه الحالات ان يكون محلول الغسيل قاعديا. مثال ذلك غسل راسب فوسفات المغنيسيوم الامونيونية $(Mg(NH_4)PO_4)$ يميل الى التحلل المائي مكونا فوسفات حامضية HPO_4^- وايون الهيدروكسيل OH^- ، ولمنع حصول مثل هذا التحلل المائي يغسل هذا الراسب بمحلول امونيا المخفف

الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل للرواسب

- ١- لا تأثير لها على ذوبانية الراسب ولكنها تساعد على ذوبان المواد الغريبة
- ٢- ان لا يعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولا يساعد على تشتت دقائق الراسب المتكتلة بل يساعد تبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازالتها بالحرق
- ٣- ان لا يكون مع الراسب مركبات متطايرة او ذائبة واذا كان للمحلول الغاسل تأثير كيميائي على الشوائب فيجب ان تكون نواتج تفاعله مع الشوائب مركبات ذائبة او سهلة التطاير
- ٤- ينبغي ان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف
- ٥- يجب ان لا يحتوي على مواد يمكن ان تتداخل في عمليات التحليل الأخرى التي يمكن اجراؤها على الراشح

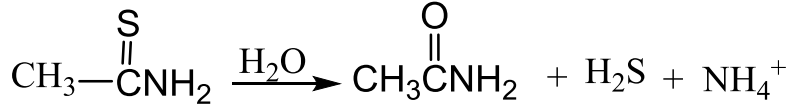
المحاضرة التاسعة

٨- الترسيب في محاليل متجانسة

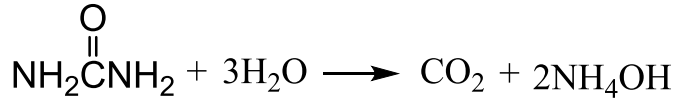
هي عملية خلق او توليد العامل المرسب توليدا بطيئا في داخل المحلول عن طريق تفاعل كيميائي مناسب وبذلك يتكون الراسب في جميع أجزاء المحلول في وقت واحد مما يقلل من التلوث بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية عند نقاط تماس العامل المرسب بالمحلول ويعطي فترة أطول لتكون الراسب والنتيجة الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة سهلة الترشيح قليلة التلوث

*وفيما يلي امثلة على الترسيب المتجانس:

أ-ترسيب المجموعة الثانية في التحليل النوعي على شكل كبريتيدات: حيث تترسب هذه المجموعة على شكل كبريتيدات باستخدام كبريتيد الهيدروجين H₂S المتحرر من التحلل المائي للمركب العضوي ثايواستمايد

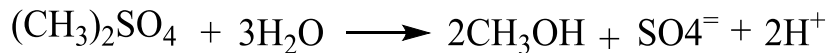


ب-ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم وهيدروكسيد الحديدك: حيث العامل المرسب هنا والذي هو الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا في 100 °C



وبفعل ايون الامونيوم المنظم فيمكن السيطرة على pH المحلول بحدود 7.5 وهو pH الملائم لترسيب الحديدك او الألمنيوم لكنه يمنع ترسب ايونات المغنيسيوم على شكل هيدروكسيد.

ج-ترسيب كبريتات القلوويات الترابية: يستفاد من تكوين الكبريتات في المحلول المتجانس في ترسيب كبريتات الفلزات ذات الذوبانية العالية مثل كبريتات الكالسيوم ويتم الحصول عليه من التحلل المائي للمركبات الكبريتات العضوية مثل كبريتات ثنائي الميثيل او كبريتات الاثيل.



فتحرر الميثانول او الايثانول الى المحلول يقلل ذوبان الراسب المتكون.

*مزايا الترسيب المتجانس

١-تترسب البلورات ببطء لذا تكون كبيرة الحجم

٢-كبر حجمها يجعلها سهلة الترشيح

٣-الراسب المتكون يكون خالي من الشوائب الداخلية والسطحية (الترسيب المشترك واللاحق)

٤-بسبب نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعل بالإمكان حرقه بدرجات حرارية اقل مقارنة بالراسب المتكون بالطريقة الاعتيادية

***عيوب الترسيب المتجانس:**

١-يبدأ الترسيب عادة على جدران الاناء او على قضيب التحريك وهنا يسبب صعوبة إزالة الراسب.

٢-الترسيب في محاليل متجانسة يحتاج الى وقت أطول من الطرق الاعتيادية.

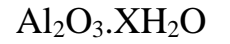
٣-ان استعمال المذيبات العضوية يجعل من الطريقة عالية التكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.

أنواع الماء المرتبط مع الرواسب

١-ماء ممتز على السطح الخارجي بكميات تعتمد على الرطوبة الجوية مثل كلوريد الفضة $AgCl$

٢-ماء مكتنى يحويه الراسب في الفجوات الداخلية ضمن البلورة (المحلول الصلب) مثل $BaSO_4$

٣-ماء امتزاز داخلي يمتاز اثناء النمو البلوري ويزداد في الرواسب الجيلاتينية ويتم التخلص منه بالحرق مثل



٤-ماء أساس موجود مع الراسب يسبب التميؤ او التبلور مثل $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ويمكن التخلص منه بالحرق

المحاضرة العاشرة

المعالجة الإحصائية للنتائج التحليلية

لا تقتصر مهمة المحلل الكيميائي على اجراء التجارب والعمليات واخذ القراءات الصحيحة فقط بل يجب ان يجري بالخطوات التالية:

- 1- ان يدون النتائج بنظام ويحسبها حساب صحيحا.
- 2- ان يقوم بأجراء التجربة عدة مرات (على الأقل ثلاثة مرات) ويعين القيمة المثلى ثم يقرر ادراج او عدم ادراج بعض النتائج التي قد تظهر شاذة بالنسبة للنتائج الأخرى.
- 3- ان يقيم نتائجها التي حصل عليها حيث يوجد حدود للأخطاء المحتملة التي تخضع لها النتيجة النهائية ويتم ذلك باتباع احدى الطرق الإحصائية البسيطة

أنواع الأخطاء ومصادرها

الخطأ: هو اختلاف بين القيمة الحقيقية والقيمة المقاسة سلبا (عندما تكون القيمة الحقيقية صغر من القيمة المقاسة بالتجربة) او إيجابا (عندما تكون القيمة الحقيقية أكبر من القيمة المقاسة بالتجربة).

أ- الأخطاء المحددة او النظامية: وهي التي تكون قابله للتعين والحساب وغالبا ما تكون ثابتة ويمكن تحديد وتعين مسبباتها ومن اهمها:

1- أخطاء الجهاز: مثل عدم التأكد من قراءات المقياس او استخدام أدوات غير معيره او اخطاء من عدم كفاءة التقنيات.

2- أخطاء طريقة التحليل: وهي أخطاء ناتجة عن التفاعلات او الكواشف التي تسلك سلوك غير مثالي ويتمثل في تأخير التفاعل او عدم اكتماله او تلوث الراسب وفي بعض الأحيان تحلل الراسب اثناء عملية الغسل او الحرق او ارتفاع قابلية ذوبان الراسب.

3- أخطاء فردية بشرية: هناك عدة قياسات تعتمد على كفاءة الملاحظة حيث يستلزم التحكم بالقياس فيسبب عدم مقدرة المحلل على التمييز بين الألوان المختلفة او قلة أدراك الحسي وبالتالي يؤثر على التمييز في اختبار النتائج المختبرية.

ب- الأخطاء الغير النظامية او الغير محددة: وهي الأخطاء التي يصعب معرفة مصدرها ومقدارها ومن امثلتها:

1- تغيرات بسبب الظروف الجوية مثل درجة الحرارة والضغط والرطوبة إضافة الى تغير الفولتية.

٢- أخطأ في النتائج بسبب اضطرابات تسببها الأجهزة التي تعمل بالقرب من مكان القياس او بسبب الضوضاء (الازدحامات).

المصطلحات الإحصائية في الحسابات التحليلية:

١- الدقة او التوافق: يجب التمييز بين هذين المصطلحين:

الدقة: هي مقياس لمدى التقارب بين القيم المقاسة مختبريا والقيمة الحقيقية فكما كانت القيم المقاسة قريبه من القيمة الحقيقية ازدادت دقة القياس أي ان الفرق ($X^- - X_t$) صغير. وكما كانت الأخطاء المحددة قليلة زادت دقة القياس.

التوافق: هو مقياس لمدى تقارب نتائج مجموعة مكونة من التجارب مع بعضها البعض. أي انها تكرارية القياس مع إعطاء نفس النتيجة وكما قلنا الأخطاء العشوائية كان الاختلاف في القيم العددية للنتائج مكرره من التجارب صغير وكان التوافق عالي والانحراف القياسي صغير.

مثال/ قام ثلاثة اشخاص بتحليل عينه (كل على حده) للحديد وكانت نتائج التحليل المبينة في الجدول ادناه. علما ان القيمة الحقيقية للنسبة المئوية للحديد هي %14. اوجد ايهما أفضل دقة وتوافق؟

التجربة	المحلل الاول	المحلل الثاني	المحلل الثالث
X ₁	14.0	10.1	14.0
X ₂	14.2	10.0	9.2
X ₃	14.0	10.3	10.3
X ₄	14.2	10.2	11.1
X ₅	14.1	10.0	12.1
X ₆	14.1	10.0	9.1

الإستنتاج

المحلل الاول: دقيق ومتوافق، المحلل الثاني: غير دقيق ولكن متوافق، المحلل الثالث: غير دقيق وغير متوافق

التوافق في النتائج لا يعني بالضرورة دقة النتائج

٢- القيمة الحقيقية (X_t): هي القيمة الصادقة وعندما يصعب معرفتها يستعاض عنها بالقيمة الأكثر احتمالا والتي يكون احتمال الخطأ فيها صغير.

٣- القيمة المقاسة (الملاحظة) X_i : وهي القيمة التي نحصل عليها من التجربة فاذا كان عدد القيم المقاسة (n) فيمكن للقياسات ان تأخذ القيم:
 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$

٤- الخطأ المطلق (E): هو الاختلاف او الفرق بين القيمة الحقيقية والقيمة المقاسة ويمكن ان تكون E موجبة او سالبة
 $E = (X_i - X_t)$

الخطأ المطلق = القيمة المقاسة - القيمة الحقيقية

٥- الخطأ النسبي (E%): هو نسبة الخطأ من القيمة الحقيقية مضروب $100 \times$

٦- المعدل او الوسط الحسابي (X^-): هو مجموع القيم المقاسة مقسوم على عددها.

٧- المنوال: هي القيمة الأكثر تكرارا في مجموعة القيم المقاسة.

٨- المدى (r): هو الفرق بين أكبر قيمة وأصغر قيمة في مجموعة القيم المقاسة.

٩- الانحراف (d): هو الفرق بين أي قيمة من القيم المقاسة والوسط الحسابي للقيم.
 $d_i = X_i - X^-$

١٠- الانحراف القياسي: مصطلح للتعين عن عقلانية (مقبولية) النتائج ويرمز لها (S) اذا كان عدد القيم المقاسة صغير او (σ) اذا كان عدد القيم المقاسة كبير

١١- التباين: هو مربع الانحراف القياسي أي

مثال/ تم تحليل عينة لمعرفة محتوى الكالسيوم فيها وكانت النتائج لخمس عمليات تحليل كالآتي:

(50.20, 50.25, 50.05, 50.10, 50.15) احسب المدى والانحراف القياسي والانحراف والوسيط؟

المحاضرة الحادية عشر

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشر

ان عملية فصل مكونين او أكثر في مزيج معين سوف يتطلب البحث عن الخواص الفيزيائية او الكيميائية التي يمكن ان يعتمد عليها في إيجاد طريقة فصل مقبولة لفصل المكونين عن بعضهما. حيث تقسم طرائق الفصل الى:

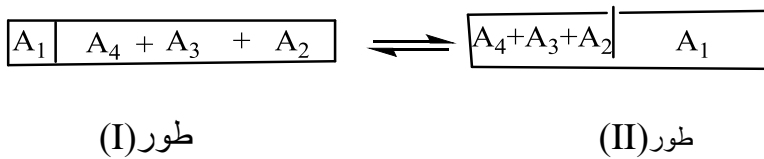
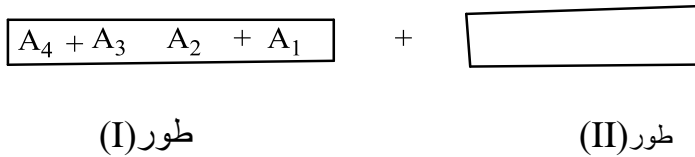
A-طرائق تعتمد بالدرجة الأولى على قوانين الترموديناميك: وهنا يتم الفصل اما بصورة مباشرة او غير مباشرة وهاتين الطريقتين تخضع لقانون الترموديناميك وتعتمد على نشوء توازن بين طورين علما ان طرائق الفصل التي تعتمد على نشوء جالة اتزان لا يمكن ان يكون هناك فصل تام 100% لان المكون المراد فصله وليكن A_1 يجب ان لا تبقى منه في الطور الموجود فيه بكمية تزيد عن 0.1% كذلك يجب عدم انتقال مكونات أخرى كميتها اكثر من 0.1% مع المكون A_1 وهذه الطرق هي

١- **الطريقة المباشرة (نشوء طور جديد):** ينشا الطور الجديد نتيجة لتفاعل كيميائي مثلا كما في عمليات الترسيب حيث ينشا طور جديد صلب نتيجة التفاعل كيميائي وهذا الطور الجديد يحوي على المكون A_1 مثال



*ومن هذه الطرائق: أ-طرائق الترسيب ب-طرائق التبلور ج-طرائق التطاير د-طرائق التقطير

٢- **الطريقة الغير مباشرة:** في هذه الطريقة يحول النظام ذو الطور الواحد (I) الذي يحوي المكون المراد فصله A_1 الى نظام ذو طورين يحتوي احدهما على المكون A_1 ويحوي الثاني على المكونات الأخرى. ويتم ذلك بإضافة طور ثاني جديد (II) الى الطور الأول (I) الحاوي على المكونات (A_1, A_2, A_3, A_4) ويرج الطوران في قمع الفصل وعند تكرار عملية الرج وتبادل الاطوار يحصل الاتزان وبالنتيجة فصل او عزل المكون A_1 عن بقية المكونات كما موضح بالشكل التالي:



فمثلا يوجد الالمنيوم في محلول مائي فعند استخلاصه يضاف مذيب عضوي وليكن الكلوروفورم مذابا فيه كاشف عضوي ال الاوكسين Oxine هذا الطور II سوف يكون في تماس مع الطور I الذي يحوي الالمنيوم الذي سوف يتأصر AI بدوره مع الاوكسين وينتقل الالمنيوم من الطور المائي الى الطور العضوي ومن هذه الطرائق:

١- طرائق الاستخلاص بالسائل ٢- طرائق التوزيع المتعدد ٣- طرائق تبادل الايوني ٤- لامتزاز ٥- الامتصاص

B- طرائق الفصل التي تعتمد على الفرق في الطاقة الحركية او الفرق في كتلة دقائق مكون معين عن دقائق المكونات الأخرى. حيث يمكن الاستفادة من الاختلاف في الجاذبية والقوة الطاردة. (ان هذه الطرق تعتمد على قوانين الترموداينمك والتأثيرات الحركية معا وذلك لعدم وجود حدود فاصلة فيها). ومن هذه الطرائق:

١- طرائق الكروماتوغرافيا Chromatography: هي طرائق متعددة لفصل مكونات خليط، حيث يجري توزيع المكون المطلوب فصله بين طورين هما الطور الثابت والطور المتحرك. وفي اغلب الأحيان تكون طرائق الكروماتوغرافيا طرائق فصل وتقدير وأنها تمتاز بالسهولة والسرعة وكما انها تصلح لفصل وتقدير كميات صغيرة من المكونات

٢- طرائق الديليزة Dialysis: هي نفوذ دقائق المذابة خلال الاغشية المسامية. وان الدقائق المذابة تنفذ عادة خلال الغشاء من المناطق الأعلى تركيز الى المناطق الاوطأ تركيز. وان ما يميز المحاليل الحقيقية عن المحاليل الغروية (العوالق) بإمكانية المحاليل الحقيقية النفوذ خلال الاغشية عكس المحاليل الغروية.

٣- طرائق الانتقال الكهربائي Electrophoresis: هو انتقال الدقائق المشحونة في محلول الكتروليتي تحت تأثير مجال كهربائي

المحاضرة الثانية عشر**طرائق الفصل بالترسيب**

طرائق الفصل بالترسيب تعتمد أساسا على انشاء طور جديد، صلب عادة، نتيجة لتفاعل كيميائي وهذا الطور الصلب الجديد يراعي فيه ان يكون أصغر حجما من الطور الأصلي، كما يفضل ان ينتقل المكون المطلوب فصله الى هذا الطور الصلب الجديد دون المكونات الملوثة الغير مرغوب فيها.

ان اختيار الطريقة المناسبة للفصل تعتمد على المكون المطلوب فصله إذا كان متواجد بتراكيز ضئيلة او معتدلة:

اولا-فصل المكون المتواجد بتراكيز ضئيلة بالترسيب

توجد عدة طرق لفصل المكونات المتواجدة بتراكيز ضئيلة عن طريق الترسيب غير المباشر لفصل المكون المطلوب ومن هذه الطرق التي لها تطبيقات واسعة في الكيمياء التحليلية هي:

١-المجمعات Collectors: وهي عملية تجميع المكون المراد فصله عن الراسب. فالراسب المتكون في هذه الحالة سيكون كبير نسبيا بحيث يسهل جمعه وفصله عن المحلول الام عن طريق الترشيح. وله القابلية على جمع أكبر كمية من المكون المطلوب دون المكونات الأخرى المشوشة. وان يساعد على اغناء المكون عن طريق نقله من الحجم الكبير للمحلول الام الى حجم صغير نسبيا. وتستخدم المجمعات بشكل واسع عند ترسيب الكبريتيدات. فمثلا يستخدم CuS كمجمع وحامل للمولبيديوم والزنك. وكذلك يمكن فصل كميات ضئيلة جدا من Mn على شكل MnO_2 بمساعدة Fe^{+3} حيث يعمل الحديد الثلاثي كحامل لـ MnO_2 مهما بلغت هذا الاوكسيد من الصغر.

٢-تكوين البلورات المختلطة: تتكون البلورات المختلطة عادة عندما يكون المجمع بلورات مماثلة لبلورات المكون والتجميع سيكون تاما تقريبا. وهذا يتحقق بسبب أن انصاف اقطار الايون المجمع قريبة او مساوية لقطر الايون المطلوب تجميعه ب-يشترك الاثنان بعامل مرسب واحد يكون معهما مركب شحيح الذوبان.

٣-استخدام طرائق الترسيب التجزيئي: هذه الطريقة تشبه طريقة إضافة المجمعات سوى ان المجمع في هذه الحالة موجود ضمن مكونات النموذج ولا يضاف من قبل المحلل الكيميائي. فمثلا يمكن فصل الكاديوم بوجود كمية كبيرة من الزنك بترسيبهم على شكل كبريتيدات حيث يكون الزنك كمجمع وحامل في نفس الوقت بشرط عند التقدير النهائي للكاديوم لا يوجد تداخل للزنك يؤثر في عملية التقدير.

٤-طرق ترسيبيه تعتمد على الامتزاز: بعض الرواسب لها القابلية على تكوين مركبات شحيحة الذوبان مع كميات ضئيلة من المكونات الأخرى الموجودة في المحلول. فمثلا $Fe(OH)_3$ له القابلية على تكوين زرنخات

الحديدك الشحيحة الذوبان مع As^{+5} و As^{+3} وكذلك مع الفوسفات حيث يكون فوسفات الحديدك بسبب حصول امتزاز لزرنيخات الحديدك على راسب $Fe(OH)_3$.

٥- تكوين ملغم مع الزئبق: يمكن فصل الفلزات الموجودة بشكل تركيز ضئيل عن طريق مفاعلتها مع الزئبق مكونة راسب على شكل ملاغم الامر الذي يؤدي الى فصل هذه الفلزات عن فلزات اخرى لا تكون ملغما مع الزئبق فمثلا يمكن فصل الكميات الضئيلة من العناصر الموجودة في سبيكة من الالمنيوم. حيث يؤخذ نموذج الالمنيوم ويغطى بحوالي ١ غم من الزئبق ثم يذاب في حامض الهيدروكلوريك حيث يذوب الالمنيوم بينما الفلزات مثل الكاديوم والكالسيوم والثاليوم والارصين والبرموث والاييريديوم تترسب مع الزئبق على شكل ملغم. ومن الممكن استعادة الزئبق اذابة الملغم حيث يترسب (الزئبق) بوساطة حامض الفورميك.

٦- الفصل بالترسيب الكهربائي: من الممكن فصل فلزين الواحد عن الآخر إذا كان هنالك فرق جهد كافي بينهما. فعند مرور تيار ثابت خلال محلول يحوي ايونات النحاس والكاديوم فان ايون النحاس هو الذي سيترسب على قطب الكاثود أولا لأنه يمتلك جهد اختزال أكبر.

ثانيا- فصل المكون المتواجد بتركيز معتدلة: ان عملية فصل الايونات وتصنيفها في مجاميع او طوائف أساس التحليل النوعي (الوصفي) وان عمليات الفصل هذه تستند بالدرجة الأولى على الاختلاف في ذوبانية كبريتيدات الفلزات وهيدروكسيداتها. مما يتيح تصنيفها في مجاميع او طوائف فالأيونات التي تشترك بعامل مرسب واحد تصنف عادة في مجموعة واحدة (او طائفة) وعلى هذا الأساس فمن الممكن فصل ست مجاميع عن بعضها البعض وهي:

الاولى	الثانية	الثالثة	الرابعة	الخامسة	السادسة
+HCl	+H ₂ S	+NH ₄ OH	+(NH ₄) ₂ S	+(NH ₄) ₂ CO ₃	لا يوجد لها عامل مرسب
AgCl	HgS	Fe(OH) ₃	MnS	BaCO ₃	Na ⁺
Hg ₂ Cl ₂	CuS	Cr(OH) ₃	ZnS	SrCO ₃	K ⁺
PbCl ₂	CdS	Al(OH) ₃	CoS	CaCO ₃	Mg ⁺²
	Bi ₂ S ₃	التي لها حاصل اذابة	NiS		
	As ₂ S ₃	اقل من 10 ⁻³⁰	التي لها حاصل اذابة		
	Sb ₂ S ₃		اكبر من 10 ⁻²⁵		
	SnS				
	تترسب كبريتيدات الفلزات				
	التي لها حاصل اذابة اقل من				
	10 ⁻²⁵				

طرائق التقطير والتطاير

التقطير وهي من طرائق الفصل المباشر لا تتطلب إضافة طور مساعد جديد. والطور الجديد ينشأ بسبب الطرق الفيزيائية ويتم ذلك بفصل أحد المكونات عن طريق تبخيره ونقله الى طور غازي جديد دون المكونات الأخرى. ثم تكثيف هذا البخار الى سائل عند خفض درجة حرارة الطور الغازي وهذه الطرق الفيزيائية في التبخير والتكثيف تسمى طرق التقطير. يتم في طرائق التقطير فصل مكونين يكون الفرق في درجة غليانهما كبيرا اما إذا كان المكونين متقاربين في درجة غليانهما فلا يمكن فصلهما لان بخار أحد الخلائط يحمل جزء من بخار المكون الاخر. وهذه العملية تعتبر من عمليات التقطير البسيطة التي يتم فيها فصل المكون الأول عن المكون الثاني ولمرة واحدة بالاستفادة من الاختلاف الملحوظ في درجة غليانهما. اما اذا كانت عملية التقطير مستمرة (أي لمرات عديدة) بهدف فصل احد المكونات والحصول على بصورة نقية دون المكونات الأخرى فعند اذ يسمى بالتقطير التجزيئي. فالمكون الأكثر تطايرا والذي له ضغط بخاري اعلى (درجة غليان أدني) ستركز أكثر في الطور البخاري. ان عمود التقطير التجزيئي يتكون من صفائح عديدة وكل صفيحة لها غطاء يفتح الى الأعلى فقط وكل صفيحة تكافئ جهاز تقطير بسيط يؤدي عملية تقطير مفردة. وفي أسفل عمود التقطير التجزيئي مرجل يجهز بالخللائط السائلة المطلوب فصلها. حيث تسخن الخلائط في المرجل والبخار المتكون سيندفع الى الأعلى أي الى الصفائح. ولا يمكن عودة البخار لان الغطاء الذي يخرج منه يفتح الى الأعلى فقط وهذا يعني ان في هذه العملية هناك سائل يتبخر ويصعد الى الأعلى، وبخار يتكثف وينزل الى القعر أي الى المراجل. حيث تجري عملية التسخين والتبخير والعمود معزول جدا. ويصل النظام بأكمله الى حالة الاتزان، ومثال ذلك استخدام التقطير التجزيئي في فصل المكونات النفطية الخفيفة (Benzene 80 °C) عن المكونات الثقيلة (Toluene 111 °C) و (Xylene 137 °C).

التطاير

تعتمد هذه الطرائق في الأساس على إزاحة المكونات المتطايرة وذلك من خلال:

- ١- الحرق البسيط للنموذج في تيار من الهواء او بوجود غاز مناسب.
- ٢- معاملة النموذج بكاشف كيميائي حيث يؤدي التفاعل الى تكوين مركب على شكل متطاير للمكون المطلوب فصله او تفاعل يؤدي الى بقاء المكون بشكل غير متطاير والمكونات الغير المرغوبة تكون بشكل متطاير، ومثال على ذلك فصل ايون الامونيوم وذلك من خلال معاملة المحلول بقاعدة حيث يتحول ايون الامونيوم الى امونيا متطايرة، التي يمكن جمعها بطريقة مناسبة.