

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 احدى او بعض خواصها الفيزيائية او الكيميائية مثل الكثافة او اللون او التوصيلية.

\*ان التحليل الوزني يعتمد على عزل المادة المعلومة التركيب الكيميائي بصورة نقيه 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 المرسيات 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 الترسيح 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 نقل طرائق التحليل الوزني دقة عن الطرائق الأخرى عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه أكثر من 1% في النمادج البسيطة حيث تكون نسبة الخطأ أقل من جزء او جزئين بالألف. ونقل دقة هذه الطرائق مع زيادة تعقيد النموذج حيث تزداد نسبة الخطأ

الخطوات التي يتبعها المحلل الكيمياء في التحليل الكمي الوزني

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

أ-الماء لأنه أكثر توفرا وأرخص تمنا

ب-الحوامض المخففة مثل HCl ، HNO<sub>3</sub>

ج-الحوامض المركزة بما فيها الماء الملكي

د-HF لإذابة السليكا

هـ-الصهر-يتم بخلط النموذج مع NaOH او NaNO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> وسحقه جيدا تم صهره في درجات حرارة عالية بحيث يتحول الى صيغة دائية 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 كيمياء وذلك بإضافة عامل مرسب الى المكون المراد ترسيبه منتجا بذلك مركب صحيح الذوبان يسمى الراسب

٣-ترسيب الراسب وغسله-يجب اتباع الخطوات الصحيحة في عملية الترسيب لمنع 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 غرويا

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

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

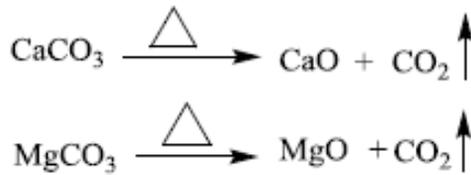
## تحليل العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

وتقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرق -

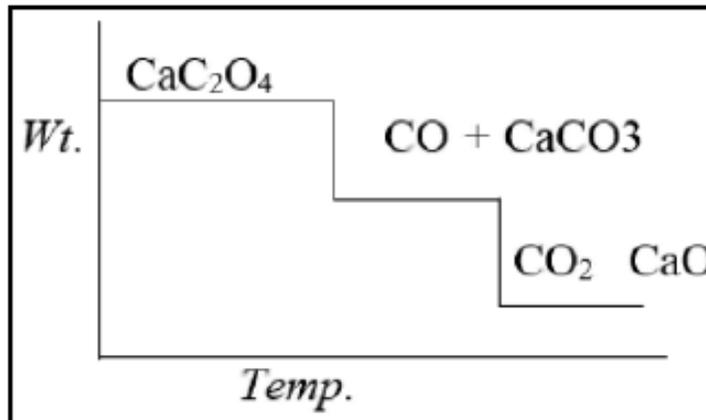
١- طرق التطاير هي على نوعين -

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  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  حيث ينطلق غاز  $\text{CO}_2$  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 النموذج في جو من الأوكسجين النقي ويمتص  $\text{CO}_2$  الناتج من عملية الحرق في انبوبة مليئة بقطعة الاسيست المشبعة ب  $\text{NaOH}$

## 2- طرق العزل

تعزل في هذه الحالة كمياً مكونة معينة من المادة المحللة في حلة حرة ونقية وتوزن في الميزان الحساس وتستعمل هذه الطريقة مثلاً في تحيين الذهب والنحاس كمياً في سبائكها فعند اذابة سبيكة حاوية على  $(\text{Cu} + \text{Au})$  في الماء الملكي تتحول لمحلول يحتوي على ايونات  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Au}^{+3}$ . وعند إضافة مادة مختزلة ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) الى محلول الناتج فان ايونات الذهب تختزل الى عنصر الذهب ولا يؤثر المختزل على ايونات النحاس. ومن ثم يرشح الذهب ويغسل بمحلول مخفف  $\text{HCl}$  لإزالة المواد الشائبة ثم يستخدم التيار الكهربائي في خلية كهربيائية لعرض تحيين  $\text{Cu}$  المترسب على الكاتود الموزون ومن الفرق بالوزن قبل وبعد التحليل نحصل على وزن  $\text{Cu}$

## 3- طرق الترسيب: ونقسم الى:

أ- الترسيب الكهربائي: حيث يتم الفلزات في الخلية الكهربيائية على قطب الكاتود. وتمتاز هذه الطريقة بعدم الحاجة الى عمليات الترشيح. ويكون التلوث فيها نادراً 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 نيرنست.

ب- الترسيب الكيميائي: حيث تتفاعل المادة المراد تحليلها كيميائياً مع الكاشف الكيميائي لاعطاء ناتج ذي قابلية ذوبان محدودة اذ بعد اجراء الترشيح والعمليات الملائمة توزن المادة الصلبة المترسبة والمعلومة التركيب فمثلاً لتحيين ايون  $\text{SO}_4^{2-}$  في مادة ما يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض  $\text{HNO}_3$  ويضاف اليها  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  حيث تترسب  $\text{BaSO}_4$  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 شيوعاً في التحليل الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة وإمكانية تكوين املاح سحيحة الذوبان نتيجة لتفاعلات الكيميائية عادة وهنا تستخدم المرسبات وهي نوعين -

1- 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 غالباً ما يرسب مجموعة من ايونات الفلزات في وقت واحد مما يسبب التداخل عند تحليل احداها مثال ذلك عند ترسيب الباريوم بواسطة العامل المرسب الكبريتات على شكل  $\text{BaSO}_4$  فان العناصر المتداخلة التي تترسب ( $\text{Sr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$ ) والتي يؤدي خطأ في النتائج وبالتالي يجب ازالتها من خلال استخدام عوامل الحجب

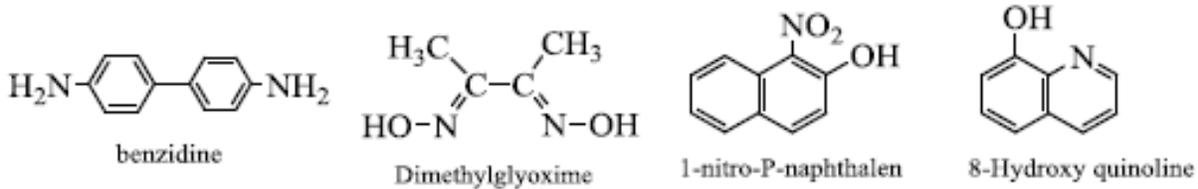
## تحليل العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

الصيغة الوزنية	الصيغة الترسيبية	المتداخلات	العنصر المراد تحينه	المرسب
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Al, Cr, Co, Ni, Zn, Cu	Fe <sup>+2</sup>	OH <sup>-</sup>
AgCl	AgCl		Cl <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> ⊙

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

**ب-المرسبات العضوية Organic Precipiting**

هي مركبات او كواتف عضوية لها القابلية على تكوين معقدات تعاضدية حلقية مخلبية ضئيلة الذوبان مع الايون الفلزّي. وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي ومن الأمثلة على المرسبات العضوية تنائي ميثيل كلايوكسيم الذي يعتبر كاشف وعامل مرسب للنّيكّل 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 ميثيل كلايوكسيم Dimethylglyoxime الذي يرسب النيكل في وسط قاعدي ضعيف بلون راسب احمر قاني ليعطي كتفا حساسا للنّيكّل. وكذلك الكاشف العضوي رباعي فنيل يورون صوديوم ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BNa) الذي يعتبر انتقائي لأيون البوتاسيوم والامونيوم في الوسط الحامضي. ومن الكواتف الأخرى المعروفة منها الفا نايتر و بارا نفتالين والبنزادين و 8-هيدروكسي كوينولين



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

ا-ان المرسبات المتكونة بفعل الكواتف 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 مكوت الراسب بمادة دائية 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 الفلزّي ان تنتج كمية كبيرة من الراسب



## التحليل الوزني (الكتلي)

هو احد انواع التحليل الكمي حيث يتم فيه تقدير كتلة او كمية المادة المراد تقديرها ويقسم الى عدة اقسام اهمها طريقة الترسيب وطريقة التطاير او التحرر.

## طرائق التطاير او التحرر

## Volatilization or Evolution methods

طريقة التطاير هي طريقة كيميائية وزنية تستخدم لتقدير المركبات او العناصر المراد تقديرها او تعيين وزنها على هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج وهنا يعتمد التحليل على

## 1-وزن المادة المتطاير

2- على وزن المادة الغير متطايرة وكذلك تعتمد طرائق التطاير بصورة أساسية على ازالة المكونات المتطايرة ويتم ذلك بعدة اشكال :

أ -حرق النموذج في الهواء أو في محيط غازي مناسب  
ب -معاملة النموذج بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب الى شكل غير متطاير .

ت -معاملة النموذج بكاشف كيميائي مناسب يحول المكون المطلوب الى شكل ثابت غير متطاير وعزله عن مكونات النموذج الاخرى التي يفترض ان تتحول الى شكل متطاير.  
ان المادة المتطايرة المتكونة يمكن امتصاصها بكمية موزونة مسبقا من مادة ماصة مناسبة اذا كانت المادة المتطايرة هي المكون المراد تقدير كميته اما اذا كان المكون المطلوب غير متطاير فتقدر كميته عن طريق وزن المتبقي من النموذج اي ان فرق الوزن قبل وبعد عملية الحرق او المعاملة الكيميائية نستدل منه على مقدار او كمية المكون المطلوب تقديره وذلك بالطرائق الحسابية البسيطة.

تستخدم طريقة التطاير بشكل ناجح لحساب كمية الرطوبة في نموذج ما ، كما تستخدم لحساب ماء التبلور في المركبات المتميئة وذلك عن طريق تسخين النموذج الى درجة حرارة معينة تكفي لتطاير ماء التبلور وتحسب كمية هذا الماء عن طريق وزن النموذج قبل وبعد عملية

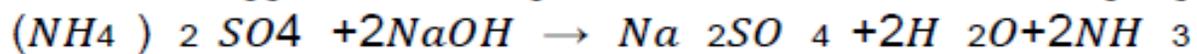
التسخين كمثال على ذلك حساب ماء التبلور في كلوريد الباريوم المائي (BaCl.2H<sub>2</sub>O).

كما يمكن تقدير كمية الماء بامتصاصه بمادة مجففة مناسبة مثل كلوريد الكالسيوم اللامائي (CaCl<sub>2</sub>) او بركلورات المغنيسيوم تستخدم طرائق التطاير ايضا لحساب كمية ثاني اوكسيد الكربون CO<sub>2</sub> في المواد الحاوية على الكربونات ، حيث تتم عادة معاملة مثل هذه النماذج بزيادة من حامض الهيدروكلوريك وامتصاص CO<sub>2</sub> المتطاير بوساطة مادة ماصة مناسبة موزونة مسبقا مثل قطع الاسبستوس المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم . ان تفاعل هذه المواد مع حامض الهيدروكلوريك يمكن تعجيله او تسريعه بصورة كبيرة عن طريق التسخين ويحرر غاز ثنائي اوكسيد الكربون اولا على مجفف لغرض امتصاص الماء ومن ثم امتصاصه بوساطة القاعدة ، حيث تعبأ انبوبة جافة ونظيفة بهذه المادة الماصة وتوزن . وتستخدم هذه الطريقة لتقدير الكربون في الحديد وفي بعض السبائك ، حيث يحرق النموذج في جو من الاوكسجين النقي بوجود عامل مساعد ، ويمتص غاز ثنائي اوكسيد الكربون الناتج عن عملية الحرق هذه في انبوبة مليئة بقطع من الأسبستوس المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم .

تستخدم طرائق التطاير ايضا لتقدير كمية الهيدروجين والكربون في بعض المركبات العضوية ، حيث يحرق النموذج ويمتص الماء وثاني اوكسيد الكربون الناتج بصورة منفصلة في انابيب مناسبة ، فالماء مثلا يمتص اولا بانبوبة جافة مليئة ببركلورات المغنيسيوم او كلوريد الكالسيوم اللامائي ، ثم تدخل الغازات الخارجة في هذه الانبوبة الى انبوبة ثانية مليئة بقطع من الاسبستوس المشبع بهيدروكسيد الصوديوم ، حيث يتم امتصاص غاز ثنائي اوكسيد الكربون.

من المجالات الاخرى التي تستخدم فيها طرائق التطاير هي عمليات تقدير غير وزنية مثل تقدير المركبات الامونية ، حيث يسخن النموذج من المركب الامونوي مع قاعدة مناسبة ، حيث تتحرر الامونيا كميًا وتمتص بزيادة معروفة من حامض قياسي والزيادة من هذا الحامض يمكن معرفتها من عملية تسحيح حامض -قاعدة

والطريقة ليست طريقة وزنية



↑

فالأمونيا الناتجة تمتص بحامض محسوب التركيز ويزيد على مكافئتها والزيادة من الحامض تسحح ومنها يمكن معرفة كمية الحامض التي عادت الامونيا.

حساب النتائج من البيانات الوزنية:

تتطلب عملية التحليل الوزني قياسين عمليين وبالأخص ، وزن النموذج المأخوذ ( Total Sample ) ووزن الناتج ذي التركيب المعلوم والمشتق من النموذج. ومن الاعتيادي فان هذه البيانات تحول الى النسبة المئوية للانلايت بواسطة عملية حسابات بسيطة فاذا كان A هي الانلايت فيمكن كتابة القانون بالشكل التالي :

$$A\% = \frac{W \text{ of } A}{W \text{ of sample}} \times 100\%$$

حيث :

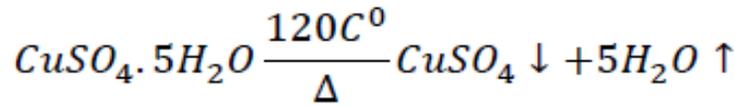
A : هي وزن المادة المراد تقديرها ( الانلايت )

W : الوزن

مثال /

احسب النسبة المئوية لماء التبلور في مركب كبريتات النحاس المائية (  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ) اذا تم تسخينها بدرجة حرارة 120 مئوي اذا علمت ان وزن النموذج قبل التسخين كان 15 غرام وبعد جمع كمية الماء المتطاير وكان وزنه 3 غرام .

الحل /



$$A\% = \frac{W \text{ of } A}{W \text{ of sample}} \times 100\%$$

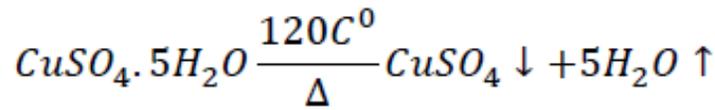
$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{W \text{ of } \text{H}_2\text{O}}{W \text{ of } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times 100\%$$

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{3 \text{ gm}}{15 \text{ gm}} \times 100\%$$

$$= 20\% \text{ of } H_2O$$

وتسمى هذه الطريقة الحسابية بالطريقة المباشرة اما الطريقة الثانية فتسمى الطريقة الغير مباشرة وهي كما في المثال التالي :  
مثال /

تم تسخين كتلة من كبريتات النحاس المائية (  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ) وزنها 15 غرام ثم وجد ان وزن الجزء الغير متطاير هي 12 غرام احسب النسبة المئوية لماء المتطاير .  
الحل /



ومن قانون الكتلة العام

$$W_{AB} = W \text{ of } A + W \text{ of } B$$

$$W \text{ of } CuSO_4 \cdot 5H_2O = W \text{ of } CuSO_4 + w \text{ of } H_2O$$

$$15 \text{ gm} = 12 \text{ gm} + X$$

$$X = 3 \text{ gm of } H_2O$$

$$A\% = \frac{W \text{ of } A}{W \text{ of sample}} \times 100\%$$

$$H_2O\% = \frac{W \text{ of } H_2O}{W \text{ of } CuSO_4 \cdot 5H_2O} \times 100\%$$

$$H_2O\% = \frac{3 \text{ gm}}{15 \text{ gm}} \times 100\%$$

$$H_2O \% = 20\%$$

مثال /

تم تحليل عينة كتلتها 1.451 غرام من كلوريدات الباريوم المائية (  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  ) بطريقة التطاير الغير مباشرة . ثم تم تسخين العينة بدرجة

130مئوي وجد ان كتلة العينة الغير متطاير من (BaCl<sub>2</sub>) هي 1.236 غرام  
احسب النسبة المئوية للماء ؟

الحل /



$$W \text{ of BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = w \text{ of BaCl}_2 + w \text{ of } 2\text{H}_2\text{O}$$

$$1.451 \text{ gm} = 1.236 \text{ gm} + w \text{ of } 2\text{H}_2\text{O}$$

$$w \text{ of } 2\text{H}_2\text{O} = 1.451 - 1.236$$

$$w \text{ of } 2\text{H}_2\text{O} = 0.215 \text{ gm}$$

$$A\% = \frac{W \text{ of } A}{W \text{ of sample}} \times 100\%$$

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{W \text{ of } \text{H}_2\text{O}}{W \text{ of } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times 100\%$$

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{0.215 \text{ gm}}{1.451 \text{ gm}} \times 100\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \% = 14.8\%$$

## المحاضرة الثالثة

## التحليل الكيميائي الكمي الوزني : Gravimetric analysis

يمكن تعريف التحليل الوزني بأنه : تقنية او أسلوب تحليلي يتم فيه تحويل المادة المراد تقديرها عن مكونات النموذج الذي يحتويه بصورم نقية على شكل عنصر او مركب معلوم للمادة المراد تقديرها .

ويشمل جميع التقنيات التي تقيس الكتلة او التغير في الكتلة ، في اغلب الاحيان تتطلب هذه الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل المكون المراد تقديره الى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا يمكن وزنه بشكل دقيق ، من معرفه التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبالاستعانة بمعادلات التفاعل ومعرفة الاوزان الذرية يمكن وبطريقة حسابية بسيطة معرفة مقدار او النسبة المكون المجهول في النموذج ، يمكن تقسيم طرق التحليل الوزني الى اربعة طرق هي :

الطرق المستخدمة في التحليل الوزني :

- |                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| precipitation methods       | 1 - طرق الترسيب           |
| evolution or volatilization | 2 - طرق التطاير           |
| particulate gravimetric     | 3 - طرق الوزنية الدقائقية |
| elector gravimetric methods | 4 - طرق الترسيب الكهربائي |

فعند ما يكون تقدير ايون الكلوريد  $Cl^-$  عن طريق ترسيبه بشكل مركب  $AgCl$  باستخدام ايونات الفضة  $Ag^+$  ( محلول نترات الفضة ) هذه تسمى بالطرق الترسيبية .  
وعند استخدام Thermal or chemical enering الطاقة الحرارية او الكيميائية لازالة مكون او مكونات القابلة للتطاير ، مثلا عند تعين الرطوبة Moisture في المواد الغذائية يتبخر الماء الموجود في العينة وتسمى مثل هذه الاساليب بالطرق التطايرية .  
اما الطرق الوزنية الدقائقية فهي الطري التي تضمن تعيين دقائق المادة المحللة analyte بعد فصلها عن المنشأ ( النموذج ) باستخدام طرق الترشيح او الاستخلاص ، وعندما يتم ترسيب ال analyte كمادة صلبة على السطح قطب الكاثود في الخلية الكهروكيميائية فهذه تدعى طرق التحليل الوزني الترسيبي الكهربائي .

مميزات طرق التحليل الوزني :

- 1 - تعتبر طرق سهله لا تحتاج الى اجهزة معقدة وقليلة الكلفه .
- 2 - يكون الراسب ذو وزن جزيئي عالي وبلورات كبيرة سهلة الغسل والترشيح والتجفيف .
- 3 - تمتاز بدقة عالية وخصوصا اذا كان الترسيب من محلول متجانس .

مساوئ طرق التحليل الوزني :

- 1 - تعتبر طريقة بطيئة احيانا تحتاج فترة زمنية طويلة مقارنة بالطرق الالية .
- 2 - حصول تلوث احيانا اثناء عملية الترسيب بسبب وجود مواد متشابهة بالخواص التركيبية تترسب مع المادة المراد تعينها .
- 3 - التلوث الحاصل من عدم التطاير بعض النواد او عدم خروجها اثناء الغسل والتجفيف فهذا يقلل من دقة الطريقة .

طرق الترسيب الكيمياء الوزني :

وهي اكثر الطرق شيوعا في التحليل الكيمياء الكمي الوزني ، تعتمد بالاساس على الذوبانية وحاصل الاذابة وامكانية تكوين رواسب او املاح شحيحة الذوبان نتيجة تفاعلات كيميائية معينة وان اغلب الرواسب المعروفة في التحليل الكيمياء النوعي Qualitative الوزني .

خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي :

Preparation of Sample and dissolution	1 - تهيئة النموذج والاذابة
Precipitation of analyte	2 - الترسيب
Digestion ore Aging of Solution	3 - الهضم والتغمير
Filtration of precipitation	4 - ترشيح الراسب
Washing of precipitation	5 - غسل الراسب
Drying and ignition	6 - تجفيف وحرق الراسب
Weighing and Calculation	7 - الوزن والحسابات

اولا : تهيئة النموذج والاذابة :

- A - اختيار وزن وناسب من العينة المراد تقديرها ( تقدير مكون ما فيها ) .
- B - تجفيف العينة لمدة لا تقل عن ساعتين بدرجة حرارة 100 الى 120 درجة مئوية ، لازالة الرطوبة (الحصول على وزن مضبوط) .
- C - حساب التغيرات في الوزن مثل فقدان الماء او المواد التطايرة او كليهما .
- D - اذابة العينة واختيار المذيب المناسب ، وتتوقف عملية الاذابة على نوع الارتباطات لمكونات النموذج ( العينة ) .

- 1- فمكونات ذات الارتباطات الايونية يكون الماء مذيب مناسب لها .
- 2- المكونات ذات الارتباطات الذرية يكون حامض HCl مذيبا مناسب لها .
- 3 - الارتباطات الجزيئية اللاقطبية تكون المذيبات الهيدروكاربونية مثل البنزين مناسب لها .
- 4- الارتباطات الجزيئية القطبية يعتمد اختيار المذيب على قطبية النموذج وان المذيبات

E - استخدام ظروف مناسبة اخرى للتجربة وهي :

- 1- تثبية حامضية المحلول PH المحلول .
- 2- درجة حرارة المحلول .
- 3- ازالة المواد المتداخلة قبل بدء عملية الترسيب Separation of temperature .
- 4- ملاحظة ان كان هناك تطاير قد يحصل interfering .

ثانيا : الترسيب Precipitation of analgte :

الترسيب : هي عملية المكونات المراد تقديرها ال analyte عن بقية المكونات الموجودة في المحلول عن طريق اضافة العامل المرسيب (( precipitant )) المناسب . هي عملية خلق طور جديد - عادة صلب نتيجة تفاعل كيميائي .

تتم عملية الترسيب بأضافة زيادة من العامل المرسيب الذي يتفاعل مع المكون المراد ترسيبه بشرط ان يكون لدينا مركب شحيح الذوبان يحتوي المادة المراد تقديرها .

## تحلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

العامل المرسب precipitant : يمكن تعريف العامل المرسب هو المادة الكيميائية التي تسبب ترسيب المادة الذاتية المراد تقديرها مكونة رواسب او املاح شحيحة الذوبان في الماء والعوامل المرسبة فتتكون ايونات لا عضوية او كواشف عضوية ويجب ان يتصف العامل المرسب :

- 1 - الانتقائية Selectivity : يفضل ان يكون الكاشف المرسب ذو الانتقائية العالية الامكان ويكون معقد او ملح ( راسبا ) قليل الذوبان المحلول ومميز اما بالون او بحجم البلورات .
- 2 - التخصصية Specificity : بصورة عامة لا يوجد مرسب خاص جدا لايون واحد فقط دون غيره من المواد ، وان الطريقة الوزنية خصوصية من بعض الطرق الاخرى ، الواقع ان المرسبات المستخدمة هي انتقائية اكثر من كونها تخصصية حيث يمكن ان ترسب مجموعة من الايونات وليس ايون واحد . والامثلة عليها ترسيب المواد على شكل هاليدات او كبريتيدات او هيدروكسيدات او كرومات وغيرها .

3 - هضم الراسب Digestion :- عملية ايقاف الراسب المتكون في حالة تماس مع المحلول ( السائل الاصيلي ) في درجات حرارة عالية لفترات تتراوح بين بضع دقائق الى عشرة ساعات . لكن في هذه العملية حصول تغيرات عديدة .

- أ - ترتيب الايونات داخل الهيكل البلوري لبلورات الراسب .
- ب - اعادة ترسيب من جديد مما يجعل البلورة ملساء وشكله المنتظم ويمنع الملوثات (الامتزاز) على السطح او بين الطبقات في حالة الترسيب الغير منتظم بعبارة اخرى يقلل التلوث .
- ت - نمو البلورات بشكل اكبر من السابق .

4 - ترشيح الراسب وغسله Filtration of washing : ان عملية الترشيح تكون سهله عند اتباع الطرق والاساليب الصحيحة في عملية الترسيب ، تستخدم ورقة الترشيح او المواد الاخرى ويكون الترشيح جيدا كلما كان حجم البلورات المترسبة كبير ، ويفضل الترشيح السريع لمنع الترسيب اللاحق .

ان عملية غسل الراسب تجري ضمن قواعد معينة واختيار ( المذيب ) محلول الغسل المناسب يسمح بازالة الملوثات المتبقية على الراسب والتي لم تزول بعملية الهضم وان سائل الغسل يمتاز بما يلي :

- G- يكون الغسل اكثر فائدة عندما يكون حجوم قليلة ولعدة مرات .
- A- ان لا يذوب الراسب المراد ترشيحه بل يذيب المواد الغريبة .
- B- مناسباً لاذابة الشوائب الموجودة على الراسب .
- C- يفضل استخدام مذيبات الكتروليتيه للراسب الغروية مثل  $AgCl$  و  $Fe(OH)_3$  كونه يساعد على عملية التبادل الايوني في حالة حصول تلوث بالامدصاص يفضل استخدام حامض النتريك المخفف مثلا لغسل راسب  $AgCl$  .
- D- يفضل ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لاتؤدي الى تكوين ايونات معقدة زائدة .

تحلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

E- يجب ان لاختار محاليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب او يشتت دقائق الراسب المتكتلة .

F- ان يكون سهل التطاير في درجات حراره التجفيف .

6- التجفيف والحرق :- بعد اكمال من ترشيح وغسل الراسب وقبل اجراء عملية الوزن قد يتبقى جزء من الشوائب الطيارة اضافة الى المذيب المستخدم في عملية الاذابة الاولية لنموذج والترسيب ، والمذيب المستخدم في عملية الغسل فيمكن التخلص منها اما بالحرق او التجفيف فعند وجود الشوائب يمكن التخلص منها بالحرق ، اما الرطوبة فيمكن التخلص منها بعملية التجفيف .

ومن الجدير بالذكر ان المكون المراد تقديره ال analyte يرسب احيانا على شكل او هيئة تركيبها غير مطابق لما يشار له بصيغتنا الوضعية لذا فلراسب الناتج يحول الى شكل اخر لغرض وزنه .

• ان الصيغة الاولى تسمى بالصيغة الترسيبية والصيغة الثانية تسمى بالصيغة الوزنية .

في ما يلي امثلة توضح الصيغة الترسيبية والوزنية لتحليل بعض العناصر :

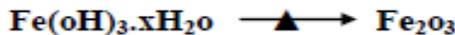
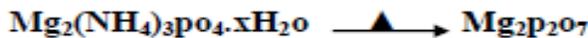
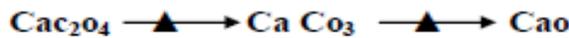
الصيغة الوزنية	الصيغة الترسيبية	(العنصر المحلل) Analyte
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe
Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Zn(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Zn
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hg <sub>4</sub> Vo <sub>4</sub>	V

أي ان بعض الرواسب تحرق لتحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة الوزنية . اضافة الى ذلك فالرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقد تكون ملتصقة بها خارجيا او موجودة معها بشكل من الاشكال وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب ( التجفيف ) او حرقه وتعتمد هذه الحالة على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب .

- 1- ماء مميز adsorbed water على السطح الخارجي وتعتمد كمية على رطوبة الجو .
- 2- ماء محتبس Occluded water وهذا الماء يحويه الراسب في فجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة .
- 3- ماء الامتزاز الداخلي : ويكون قد امتز خلال عملية النمو البلوره وتزداد كمية في الرواسب الجلاتينية .
- 4- ماء التبلور .

ان فوائد عملية التجفيف والحرق يمكن تلخيصها :

- 1 - ازالة الرطوبة وجميع انواع الماء المتواجد مع الراسب كما ذكر سابقا .
- 2 - ازالة المواد المتطايرة الناتجة من ماء الغسيل والشوائب العضوية .
- 3 - تحويل المادة المترسبة الى مادة اخرى مثلا تحويل الاوكزالات الى الكربونات ، وهناك امثلة منها :



## تحليل العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

7- الوزن والحسابات : يستخدم الميزان الدقيق في الوزن لوزن المادة بعد تجفيفها او حرقها وان الصيغة الموزونة هي التي تعتمد في عملية الحسابات التالية .

الحسابات في التحليل الوزني :  
ان المعادلة التالية لا تعطينا وصفا نوعيا ولكن ايضا وصفا كيميا حيث ان هذه المعادلة تبين الامور التالية :



- 1- ان هذه المعادلة تبين ان ايون واحد من الفضة يتفاعل مع ايون واحد من الكلوريد  $\text{Cl}^-$  ليعطي جزيئة واحدة من كلوريد الفضة .
- 2- ان مولا واحد من ايونات الكلوريد تتفاعل مع مولا واحدا من ايونات الفضة ليعطي جزيئة مولا واحدا من جزيئات كلوريد الفضة .
- 3- ان  $107.868\text{g}$  من ايونات الفضة تتفاعل مع  $35.45\text{g}$  من كلوريد ليعطي  $143.32\text{g}$  من كلوريد الفضة على اعتبار ان الوزن

عدد المولات = -----

الوزن الجزيئي

- 4- ان ما ذكر سابقا في الفقرات تبين ان المادة تكون نقية pure ويكون التفاعل تاما . completion

مثال ) ما هي كمية الصوديوم الموجودة في  $50\text{g}$  من  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ؟

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$2\text{Na}$
m.wt 142.04	$2 \times 22$
50g	x

$$X = \frac{50 \times 2 \times 22}{142.04} = 16.19\text{g of Na}$$

لو نظرنا الى المثال اعلاه نلاحظ

$$\text{ان كمية المادة المطلوبة} = \frac{\text{الوزن الذري للمادة المطلوبة} \times 2}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الحاوية على المكون 1}} \times \text{وزن المادة}$$

ومن هذه النسبة يمكن اشتقاق العامل الوزني .

العامل الوزني Gravimetric Factor :

يمكن تعريف العامل الوزني :- هو النسبة بين وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها Analyte الى وزن الصيغة للتركيب او الشكل او للصيغة الوزنية بأخذ النظر لعدد المولات في البسط و المقام .

$$G.F = \frac{\text{F.w of analyte}}{\text{F.w of weighing}} \times \frac{a}{b} = \frac{\text{الوزن الفورمالي للمادة}}{\text{الوزن الفورمالي للصيغة الموزنة}} = \text{العامل الوزني}$$

حيث ان a,b عبارة عن اعداد صحيحة لجعل وزن الصيغة F.w في البسط والمقام متكافئة كيميائياً .

● ان وزن المادة المحللة يمكن ايجادها حيث :

$$\text{Wt of Analyte} = G . F \times \text{wt . ppt}$$

وزن المادة المحللة = العامل الوزني × وزن الصيغة الموزنة

● اما النسبة المئوية :

$$A \% = \frac{\text{Wt of analyte}}{\text{Wt of sample}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المراد تحليلها}}{\text{وزن العينة}} = \% A$$

مثال 1 ) احرق نموذج يزن 0.703g من مسحوق الغسيل التجاري ويعد اذابة والترسيب باستعمال حامض Hcl ومحلول  $Mg^{2+}$  بوجود الامونيا تكون راسيا تم ترشيحه وحرقه فتحول الى  $Mg_2P_2O_7$  وزنه 0.434g احسب النسبة المئوية للفسفور في النموذج .

الحل :

$$P \% = \frac{\text{Wt of P}}{\text{Wt of sample}} \times 100$$

$$\text{W of P} = \frac{\text{At . W of P}}{\text{M . wt of } Mg_2P_2O_7} \times \frac{2}{1} \times \text{wt of ppt} = \frac{2 \times 31}{222} \times 0.434$$

$$\text{Wt of P} = 0.1212 \text{ g} , \quad P\% = \frac{0.1212}{0.703} \times 100 = 17.24$$

## تحليل العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

مثال 2 ) احسب كمية  $BaCl_2$  ( 208.24 ) الموجودة في محلول ما ، عندما اضيف له كمية كافية من نترات الفضة تكون راسبا من  $AgCl$  بعد ترشيحه وتجفيفه وجد ان وزنه  $1.3456g$  ( وزن الراسب ) ؟

الحل :

$$\begin{aligned} \text{كمية (الوزن) } BaCl_2 &= \frac{\text{F.w of } BaCl_2}{\text{F.w of } AgCl} \times \frac{1}{2} \times 1.3456 \\ &= \frac{208.24}{143.321} \times \frac{1}{2} \times 1.3456 \end{aligned}$$

$$\text{كمية (الوزن) } BaCl_2 = 0.978 g$$

مثال 2 ) نموذج يحتوي على مزيج من  $NaCl$  و  $Na_2SO_4$  ما هية نسبة كلوريد الصوديوم في النموذج اذا علمت ان ان وزنا خوره  $0.9532$  غرام من النموذج تم اذابتها وترسيبها باستخدام ايونات  $Ag^+$  اعطت راسبا وزنه  $0.7033$  غرام بعد التجفيف ؟

الحل:

$$\begin{aligned} \text{وزن } NaCl &= \frac{\text{F.w of } NaCl}{\text{F.w of } AgCl} \times \frac{1}{1} \times 0.7033 \\ &= \frac{58.44}{143.321} \times 0.7033 = 0.287 \end{aligned}$$

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{وزن المادة المحللة}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\begin{aligned} NaCl \% &= \frac{0.287}{0.953} \times 100 \\ &= 30.09 \end{aligned}$$

امثلة عامة لحساب العامل الوزني :

المادة المجهولة ( Analyte )	وزن الصيغة الموزنة ( ppt )	العامل الوزني ( G.F )
MgI <sub>2</sub>	AgI	$\frac{F.w \text{ MgI}_2}{F.w \text{ AgI}} \times \frac{2}{1}$
FeS <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	$\frac{F.w \text{ FeS}_2}{F.w \text{ BaSO}_4} \times \frac{1}{2}$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\frac{F.w \text{ P}_2\text{O}_5}{\text{Mg}_2 \text{ P}_2\text{O}_7}$
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{F.w (\text{NH}_4 \text{ Al}(\text{SO}_4)_2)}{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2}{1}$
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	$\frac{F.w \text{ K}_3\text{PO}_4}{F.w \text{ K}_2\text{PtCl}_6} \times \frac{2}{1}$
HgO	Hg <sub>5</sub> (I <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{F.w \text{ HgO}}{F.w \text{ Hg}_5 (\text{I}_0)_2} \times \frac{5}{1}$
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{At.w \text{ Fe}}{F.w \text{ Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2}{1}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\frac{F.w \text{ Fe}_2\text{O}_3}{F.w \text{ Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{3}{2}$

ملاحظات وقواعد ليجاد العامل الوزني :

- 1 - ان العمل الوزني يجب ان يحتوي على الصيغ الكيميائية للAnalyte المادة المراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة الموزنة في المقام .
- 2 - اذا كان هناك ذرة مشتركة غير الاوكسجين ( O ) بين الصيغتين بين البسط والمقام يجب ان تضرب بالبسط والمقام بعدد صحيح تتساوى معه عدد هذه الذرات في البسط والمقام .

## حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

مثال 4 ) نموذج يحتوي على ايون الكلوريد وزنه 1.5g احسب النسبة المئوية المنوية للكلوريد في النموذج اذا اعطا راسباً من كلوريد الفضة مقداره 0.9214 غم عند معاملته مع محلول ايونات الفضة ؟

الحل :

$$\text{Cl \%} = \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\text{Cl \%} = \frac{\frac{\text{Cl}}{\text{Agcl}} \times 1}{1.5} \times 0.9214 \times 100$$

$$\text{Cl \%} = \frac{\frac{35.47}{143.34} \times 0.9214}{1.5} \times 100 = 15.2$$

مثال 5 ) احسب اقل كمية من محلول نترات الفضة تركيزه 0.08M تحتاج الى ترسيب الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة Agcl ؟

الحل :

$$\text{A} - 0.208 \text{ g BaCl}_2 \longrightarrow \frac{0.208}{\text{m.wt}} = \text{no .of mol}$$

$$\text{b} - 200 \text{ ml of } 0.05 \text{ M kel} \longrightarrow 200 \times 0.05 = 0.08 \times V_2$$

$$\text{c} - 115 \text{ ml of } 0.1 \text{ M AlCl}_3$$

## تحليل العلو - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

مثال 6) عند تحليل نموذج من الفلدسبار وزنه 0.415 غم وجد ان وزن مزيج (kcl + Nacl) يساوي 0.0715 غم وقد تم الحصول من هذه الكلوريدات على من 0.1548 غم من  $K_2PtCl_6$  احسب النسبة المئوية ل  $Na_2O$  الموجودة في الفلدسبار؟

الحل :

$$KCl = \frac{2kcl}{K_2PtCl_6} \times 0.1548$$

$$= \frac{2 \times 74.46}{485.79} \times 0.1548 = 0.047448 \text{ g}$$

$$NaCl + kcl = 0.0715 \text{ g}$$

$$NaCl = 0.0715 - 0.047448 \text{ g}$$

$$NaCl = 0.02405 \text{ g}$$

$$Na_2O = \frac{Na_2O}{2NaCl} \times 0.02405$$

$$= \frac{62}{116.9} \times 0.02405$$

$$= 0.012755 \text{ g}$$

$$\% Na_2O = \frac{0.012755}{0.4150} \times 100$$

$$= 3.07 \%$$

مثال 7) نموذج يحتوي على  $AgCl$  و  $AgI$  يزن 1.5 g تم اختزالها الى عنصر الفضة ( $Ag$ ) وكان وزنها 0.85 g احسب النسبة المئوية لـ  $AgCl$  و  $AgI$  في النموذج الاصلي؟

الحل :

$$X + Y = 0.85 \text{ g}$$

$$AgCl = \frac{AgCl}{Ag} \times (X) \longrightarrow AgCl = \frac{143.32}{107.87} \times X$$

كمية الفضة من  $AgCl$  المختزلة = X

$$\text{AgI} = \frac{\text{AgI}}{\text{Ag}} \times Y \longrightarrow \text{AgI} = \frac{234.77}{107.87} \times Y$$

وزن الـ ( Ag ) من اختزال AgI = Y

$$\begin{aligned} \text{AgCl} &= 1.3286 \quad X \\ \text{AgI} &= 2.1764 \quad Y \\ \text{AgCl} + \text{AgI} &= 1.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1.5 &= 1.3286 X + 2.1764 Y \\ X + Y &= 0.85 \quad \text{ومن السؤال} \\ X &= 0.85 - Y \end{aligned}$$

$$1.3286 X + 2.1764 (0.85 - X) = 1.5$$

$$-0.8478 X = -0.35$$

$$X = 0.4128$$

$$Y = 0.4371$$

$$\begin{aligned} \text{وزن AgCl} &= 1.3286 \times 0.4128 \\ &= 0.5484 \end{aligned}$$

$$\text{AgCl \%} = \frac{0.5484}{1.5} \times 100 = 36.56$$

$$\text{وزن AgI} = 2.1764 \times 0.4371 = 0.952$$

$$\text{AgI \%} = \frac{0.952}{1.5} \times 100 = 63.4$$

مثال 8 ) نموذج يحتوي على خام الحديد بنسبة 26.24 % وعند قياس نسبة الرطوبة وجد انها تساوي 1.56 احسب النسبة المئوية للحديد في هذا الخام للنموذج الجاف ؟

الحل :

• من خلال معطيات السؤال فإن لكل 100 غم من النموذج هن 1.56 غم من الرطوبة .

بمعنى اخر هو ان غرام حديد 100 - 1.56 = 98.44

$$\begin{array}{cc} 98.44 & 100 \\ \text{Fe} & 26.24 \end{array}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{26.24 \times 98.44}{100} = 26.66 \%$$

مثال 9) ان معد الدولومايت النقي عبارة عن مزيج من  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{MgCO}_3$  . ان 1 غم من هذا النموذج تم احتراقه فترك مزيجاً من ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) وزنه 0.52 غم احسب النسبة المئوية للـ  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{MgCO}_3$  في النموذج ؟

$$\begin{aligned} 51 \% &= \text{CaCO}_3 && \text{الحل :} \\ 49 \% &= \text{MgCO}_3 \end{aligned}$$

مثال 10) عند تحليل نموذج من الفلدسبار وزنه 0.5 غم وجد ان وزن خليط كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم كما وجد ان معاملة عينة مماثلة من هذا النموذج محلول نترات الفضة يعطي 0.2451 g من كلوريد الفضة . ماهي النسبة المئوية لكل من  $\text{K}_2\text{O}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$  في النموذج ؟

$$\begin{aligned} 1.6 \% & && \text{الحل :} \\ 10 \% & && \end{aligned}$$

اسئلة اضافية

#### QUANTITATIVE CALCULATION

1. A 523.1-mg sample of impure KBr is treated with excess  $\text{AgNO}_3$  and 814.5 mg AgBr is obtained. What is the purity of the KBr?
2. What weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  precipitate would be obtained from a 0.4823-g sample of iron wire that is 99.89% pure?
3. The aluminum content of an alloy is determined gravimetrically by precipitating it with 8-hydroxyquinoline (oxine) to give  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ . If a 1.021-g sample yielded 0.1862 g of precipitate. what is the percent aluminum in the alloy?
4. Iron in an ore is to be analyzed gravimetrically by weighing as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . It is desired that the results be obtained to four significant figures. If the iron content ranges between 11 and 15%, what is the minimum size sample that must be taken to obtain 100.0 mg of precipitate?
5. The chloride in a 0.12-g sample of 95% pure  $\text{MgCl}_2$  is to be precipitated as AgCl. Calculate the volume of 0.100 M  $\text{AgNO}_3$  solution required to precipitate the chloride and give a 10% excess.
6. Ammonium ions can be analyzed by precipitating with  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  as  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  and then igniting the precipitate to platinum metal, which is weighed  $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \xrightarrow{\text{heat}} \text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})]$ . Calculate the percent ammonia in a 1.00-g sample that yields 0.100 g Pt by this method.
7. A sample is to be analyzed for its chloride content by precipitating and weighing silver chloride. What weight of sample would have to be taken so that the weight of precipitate is equal to the percent chloride in the sample?
8. Pyrite ore (impure  $\text{FeS}_2$ ) is analyzed by converting the sulfur to sulfate and precipitating  $\text{BaSO}_4$ . What weight of ore should be taken for analysis

so that the grams of precipitate will be equal to 0.1000 times the percent of  $\text{FeS}_2$ ?

9. A mixture containing only  $\text{BaO}$  and  $\text{CaO}$  weighs 2.00 g. The oxides are converted to the corresponding mixed sulfates, which weigh 4.00 g. calculate the percent Ba and Ca in the original mixture.

10. A mixture containing only  $\text{BaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  contains one-half as much  $\text{Ba}^{2+}$  as  $\text{Ca}^{2+}$  by weight. What is the percentage of  $\text{CaSO}_4$  in the mixture?

11. A mixture containing only  $\text{AgCl}$  and  $\text{AgBr}$  weighs 2.000 g. It is quantitatively reduced to silver metal, which weighs 1.300 g. Calculate the weight of  $\text{AgCl}$  and  $\text{AgBr}$  in the original mixture.

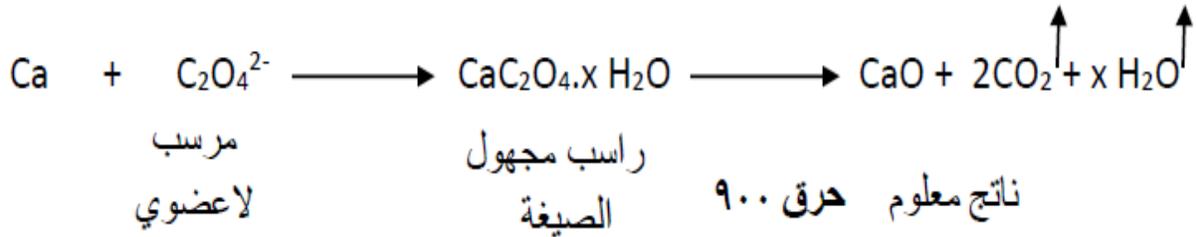
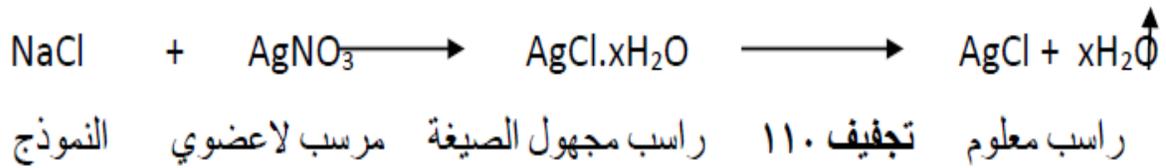
12. The ratio of the weight of silicon tetrachloride to the weight of an equivalent amount of silver has been found to be 0.393802. Assuming  $\text{Cl} = 35.457$  and  $\text{Ag} = 107.880$ , calculate the atomic weight of silicon.

13. How many milliliters of silver nitrate solution containing 20.00 grams of  $\text{AgNO}_3$  per 100 ml. are required to precipitate all the chloride as  $\text{AgCl}$  from a solution containing 2.012 grams of dissolved  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?

## المحاضرة الرابعة

ب- الترسيب الكيميائي:

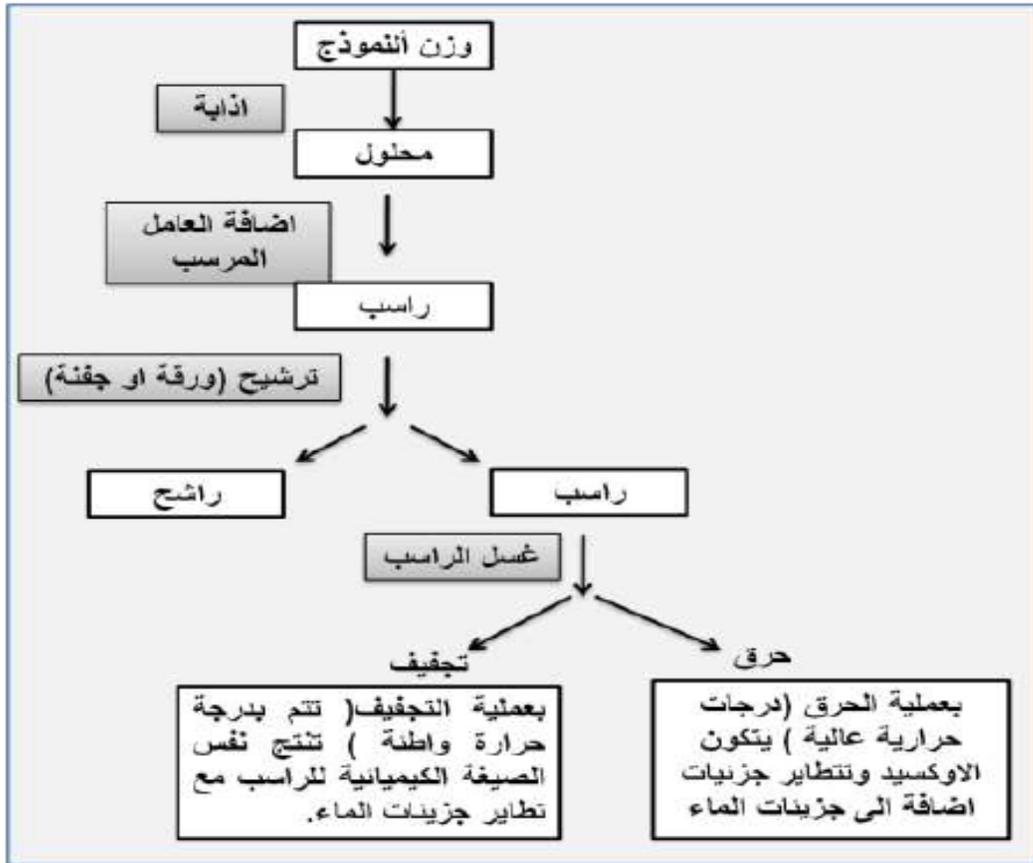
وهي الطريقة التي يتم فيها اضافة مادة تدعى بالعامل المرسب (عضوي او لاعضوي) الى المادة المعينة ليتكون راسب (ملح شحيح الذوبان) يرشح ويغسل و(يجفف او يحرق) ثم يوزن الناتج النهائي ويكون معلوم الوزن والصيغة الكيميائية امثلة



ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مرت سابقا والتي تتضمن تكوين رواسب مثل  $\text{BaSO}_4$  و  $\text{AgCl}$  تكون صالحة للترسيب الوزني.

ان طرائق الترسيب الوزني بشكل عام تتم بالخطوات التالية:

- 1- تحضير المحلول Preparation of the solution
- 2- اضافة عامل مرسب (عضوي او لاعضوي) Precipitation
- 3- هضم الراسب Digestion
- 4- ترشيح (فصل الراسب عن الراشح) (ورق ترشيح او جفن ترشيح) Filtration
- 5- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing
- 6- تجفيف الراسب (تحصل على نفس الصيغة الكيميائية) حرق الراسب ( يتكون او اكسيد) Drying or Igniting
- 7- وزن الراسب او الناتج واجراء الحسابات Weighing
- 8- اجراء الحسابات Calculation



كيفية اذابة النموذج

- الماء
- الماء الساخن (تسخين)
- حامض مخفف
- حامض مخفف + تسخين
- حامض مركز
- الماء الملكي

**الصفات الواجب توفرها في الرواسب الجيدة:**

- ١- التركيب الكيميائي: يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابته بحيث يمكن معرفة نسبة العنصر المحلل في المركب (في الراسب) وان لا يكون متغيرا. مثلا يترسب  $Ba^{2+}$  على هيئة  $BaSO_4$ .



لحساب وزن  $Ba^{2+}$  لوحده لابد من ظرب وزن الراسب بمقدار يدعى المعامل الوزني ويساوي

$$\frac{\text{Atomic wight of Ba}}{\text{M.wt of BaSO}_4}$$

- ❖ ليس كل الرواسب معروفة وثابته التركيب، مثلا هيدروكسيد الألمنيوم والذي هو اوكسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي اوكسيد الألمنيوم وكذلك  $Fe(OH)_3$  يحرق ويحول الى  $Fe_2O_3$ .
- ٢- الذوبانية: يجب ان تكون الرواسب شحيحة الذوبان جدا بحيث يمكن اتمام الترسيب ويتم ذلك عادتاً بإضافة زيادة من العامل المرسب.
- ٣- التكوين البلوري: تفضل المرسيات 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 افضل ويمكن زيادة النقاوة بالاهتمام بكيفية الترسيب والغسل والترشيح.
- ٥- الثبات الحراري: يجب ان تكون الرواسب ثابتة حرارياً ضمن المدى الحراري المستخدم ولا تتفكك الى مركبات اخرى.

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

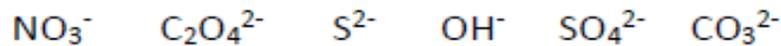
٧- تخصصية او انتقائية : كلما كان العامل المرسب نوعيا لمكون ما كلما كان مرغوبا به، لان ذلك يساعد على ترسيب المكون المطلوب دون غيره.

### انواع المرسبات:

هناك نوعان من المرسبات

#### ١- المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitant

هي مركبات لاعضوية املاح لحوامض ضعيفة تكون غير انتقائية ولها حساسية قليلة بالتراكيز الواظنة، والرواسب التي تكونها غير ملونه وذات وزن جزيئي قليل من امثلتها



فمثلا  $\text{H}_2\text{S}$  يقوم بترسيب كل من العناصر التالية:

Cu, Zn, Co, As, Sn, Sb, Mo, Bi

ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى ترسب عدد من الايونات ان وجدت بالمحلول مجموعة واحدة ثم يؤدي الى تلوث الراسب.

#### ٢- المرسبات العضوية Organic Precipitant

هي مركبات عضوية تستعمل لغرض ترسيب بعض الايونات الفلزية مكونة معقدات ذات اواصره تساهمية تناسقية وايونية وهذه المرسبات تتصف بم يلي:

- ١- انتقائية عالية مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
- ٢- الرواسب تكون ذات وزن جزيئي عالي مما يعطي افضلية وامكانية للكشف عن تراكيز واطئة من العنصر.
- ٣- رواسبها غالبا ما تكون شحيحة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.
- ٤- رواسبها غالبا ما تكون ملونة مما يتيح فرصا لتقديرها بالطرق اللونية ذات الحساسية العالية.

- ٥- غالباً ما تكون رواسبها ذات بلورات كبيرة الحجم يسهل ترشيحها وغسلها.
- ٦- يمكن وزن الرواسب العضوية بعد تجفيف الراسب مثل راسب ثنائي مثل كلابوكسيمات او حرق الراسب للحصول على صيغة وزنية ثابتة مثل تقدير الزركونيوم بترسيبه مع حامض المنديليك.
- ❖ ان من سلبيات هذه الكواشف
- ١- تكون بعض المرسبات العضوية لزجة تلتصق بشدة على الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى آخر ولهذا يلجأ الى استعمال اوعية متعددة الاتلين.
  - ٢- لا تكون المرسبات العضوية نقية جدا لكون تنقيتها غير كاملة (تحتوي على شوائب) ويؤدي هذا الى وقوع تفاعلات جانبية غير متوقعة احيانا نتيجة تفاعل الشوائب الموجودة.
  - ٣- المرسبات العضوية قليلة وغالية الثمن لصعوبة مراحل تحضيرها مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
  - ٤- ان رواسبها تكون زاحفة على جدران حاوياتها اثناء الترشيح والغسل مما يؤدي الى الخسارة في بعض الراسب عند عدم الاحتياط لذلك.

## القواعد الأساسية لعملية الترسيب:

- ١- يجب ان يجري الترسيب في محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بدوائية الراسب.
- ٢- يجب ان يضاف العامل المرسل ببطئ الى محلول ساخن مع التحريك بقضيب زجاجي. ان افضل اشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسل ببطئ وينتشر عبر المحلول بصورة منتظمة.
- ٣- ترسل المواد التي تكون بسهولة معلقة عروية باضافة الكتروليت مثل املاح الامونيوم او مواد اخرى كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر للراسب.
- ٤- يجب ان يهضم الراسب أي يترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين الحين والآخر مالم تتوقع ترسل لاحق لمواد اخرى شائبه وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالاً.
- ٥- يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسل الذي يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايره مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم او نترات الامونيوم وهذا للمواد ذات الطبيعة الخروية او غسل الراسب بالعامل المرسل على ان يزال أي مكون في محلول الغسيل غير متطاير وذلك باستعمال محلول غسل آخر لا يؤثر في الراسب.
- ٦- واذا اقتضت الضرورة يجب ان يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه.

## الحسابات في التحليل الكمي الوزني:

في التحليل الكمي الوزني عادة يكون الوزن النهائي ليس للمادة المبحوث عنها مباشرة، بل على الاغلب لمادة اخرى تحويها فمثلاً عند ترسيب كبريتات الباريوم من محلول كلوريد الباريوم يحرق الراسب ويوزن على شكل كبريتات الباريوم وليس باريوم.



ولنرض معرفة وزن المادة المبحوث عنها يجب اجراء حسابات معينة تعتمد على النسبة والتناسب. وذلك من خلال استخدام المعامل الوزني **Gravimetric Factor** مصطلح مهم يستخدم في التحليل الوزني يمثل الصيغة الكيميائية للمادة المطلوبة في البسط مقسوم على الصيغة الكيميائية للمادة الناتجة في المقام من خلاله يمكن حساب نسبة اي مكون

## تحلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (المجهولة)}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الناتجة (الراسب) (الناتج من الحرق)}}$$

وإذا كانت هناك ذرة مشتركة بين الصيغتين (عدا الأوكسجين) في البسط والمقام فيجب ظرب أحدهما أو كليهما برقم معين بحيث يؤدي ناتج الظرب إلى تساوي عددها أي الذرة المشتركة في البسط والمقام والجدول التالي يوضح ذلك.

المعامل الوزني	المادة المعلومة	المادة المجهولة
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{MgI}_2}{2 \text{ (الوزن الجزيئي AgI)}}$	AgI	MgI <sub>2</sub>
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{FeS}_2}{2 \text{ (الوزن الجزيئي BaSO}_2)}$	BaSO <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{P}_2\text{O}_2}{\text{الوزن الجزيئي } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_5}$	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\frac{2 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{K}_3\text{PO}_4)}{3 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{K}_2\text{PtCl}_6)}$	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

ويمكن إيجاد النسبة المئوية لمكون ما في عينة من خلال العلاقة التالية:

$$\text{وزن المادة المحللة \%} = \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

❖ فمثال لإيجاد وزن الكلوريد في راسب كلوريد الفضة

$$\text{وزن Cl}^- = \text{وزن AgCl} \times \text{العامل الوزني}$$

وزن ذري Cl

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{وزن ذري Cl}}{\text{وزن جزيئي AgCl}}$$

وزن جزيئي AgCl

وزن ذري Cl

$$\text{وزن Cl}^- = \text{وزن AgCl} \times \frac{\text{وزن ذري Cl}}{\text{وزن جزيئي AgCl}}$$

وزن جزيئي AgCl

أما النسبة المئوية للكلوريد في العينة (النموذج) فتكون

$$\% \text{ Cl} = (\text{وزن الكلوريد} / \text{وزن النموذج}) \times 100$$

مثال آخر حساب وزن الحديد في الاوكسيد الناتج من الحرق  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

العامل الوزني (الكيميائي) = (الوزن الذري  $2 \times \text{Fe}$ ) / الوزن الجزيئي  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$2 \times (\text{الوزن الذري Fe})$$

$$\text{وزن Fe} = \text{وزن Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \times (\text{الوزن الذري Fe})}{\text{الوزن الجزيئي Fe}_2\text{O}_3}$$

الوزن الجزيئي  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

مثال / رسبت ايونات الكلوريد على شكل كلوريد الفضة، وعومل الراسب وجفف ووزن. وكان

وزن كلوريد الفضة (0.129 gm)، احسب كمية الكلوريد؟

وزن ذري Cl

$$\text{وزن Cl}^- = \text{وزن AgCl} \times \frac{\text{وزن ذري Cl}}{\text{وزن جزيئي AgCl}}$$

وزن جزيئي AgCl

$$\frac{35.45}{143.32} \times 0.129 = \text{وزن Cl}^-$$

$$= 0.03492 \text{ عم}$$

مثال / اذبيت كمية مجهولة من  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ورسبت على شكل  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ثم عومل الراسب وحرق ووزن على شكل  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  الذي كان وزنه (0.3515 gm) احسب وزن كبريتات المغنيسيوم المائبة؟

$$\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئي } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{الوزن الجزيئي } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \text{وزن } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{وزن } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2 \times 246}{222.6} \times 0.3515 = \text{وزن } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{وزن } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.7784 \text{ عم}$$

س واجب/ كم هو وزن راسب يوديد الفضة الذي يمكن الحصول عليه من 0.073 عم يوديد المغنيسيوم؟

س واجب / احسب النسبة المئوية للفضة في احد املاحها اذا علمت ان الترسيب من محلول يحتوي على 0.5 عم من هذا الملح يعطي 0.4216 عم من راسب كلوريد الفضة؟

## المحاضرة الخامسة

## 3- طريقة الترسيب (Precipitation method)

وتتضمن تكوين الراسب فمثلا لتعيين ايون الكبريتات لمادة ما. يذاب وزن معين من تلك المادة في الماء وتحمض بحامض  $HNO_3$  ويضاف اليها نترات الباريوم حيث يتكون راسب من كبريتات الباريوم .  
يفصل الراسب بالترشيح ثم يغسل بالماء المقطر ومن ثم يجفف ويحرق ويوزن ثم تحسب منه النسبة المئوية للكبريتات في ال النظرية نموذج المحلل , هذه الطرق تحتاج الى وقت لذلك اصبحت من الطرق الاخيرة التي يلجى اليها المحللون ولكن يجب ان يتعلمها الكيميائي بسبب ان الاسس النظرية لها مهمة كالفصل والتبلور والتجفيف .

## صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني

- 1- تركيبه البلوري معروف
- 2- ان يكون قليل الذوبانية
- 3- يجب ان تكون بلوراته كبيرة بحيث يمكن ترسيبها
- 4- نقي ( خالي من الشوائب )
- 5- يكون ذات ثباتية عالية بدرجات الحرارة
- 6- ان يكون ذو وزن جزيئي كبير
- 7- ان يكون غير متميع

## خطوات الترسيب

- 1- وزن كمية معلومة وبشكل مضبوط من النموذج
- 2- اذابة النموذج
- 3- اضافة المعامل المرسل
- 4- الترشيح ( فصل الراسب )

- 5- غسل الراسب
- 6- التجفيف او الحرق
- 7- الوزن
- 8- اجراء الحسابات المطلوبة

#### انواع الرواسب

- 1- رواسب متخثرة Curdy Precipitate: هذه الرواسب تكون على شكل عالق غروي لا يمكنها تكوين بلورات كبيرة ومثالها Ag Cl
- 2- رواسب جيلاتينية Gelatinous Precipitate: أثناء تكوين هذه الرواسب يتم حجر كمية من الماء والعديد من الملوثات وتكون ذات مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها.
- 3- رواسب بلورية Crystalline Precipitate: تكون هذه الرواسب منتظمة الشكل وذات بلورات مميزة منفصلة سهلة الترشيح واكثر نقاوة من الرواسب الأخرى.

#### النموذج او العينة

يمكن ان تكون بحالة صلبة او سائلة او غازية وان طريقة اخذ العينة تختلف في كل حالة من تلك الحالات ويجب ان تكون العينة صغيرة وملائمة لنقلها الى المختبر . ويفضل ان يكون المحلل الكيميائي على معرفة مسبقة بالامور التالية عند اختيار طريقة التحليل:

- 1- مصدر العينة
- 2- شكلها الخارجي
- 3- مكوناتها . وان لم تكن معروفة فيفضل اجراء تحليل نوعي (وصفي) قبل التحليل الكمي
- 4- مقدار الرطوبة
- 5- بعض الخواص الفيزيائية مثل درجة الغليان او درجة الانصهار والوزن الجزيئي لمكونات النموذج .

#### الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي الوزني

- 1- النمذجة : وهي طريقة الحصول على نموذج يمثل العينة بشكللا صحيح نذا كانت العينة غير متجانسة
- 2- اعداد النموذج ويمثل طحن ومزج وجانسة العينة الصلبة والتخلص من الرطوبة
- 3- قياس النموذج وذلك بقياس حجم وكتلة النموذج لغرض التعبير الصحيح للمكون المراد تقديره
- 4- اذابة النموذج ويمثل استعمال مذيب مناسب لجميع اجزاء العينة
- 5- فصل المواد المتداخلة

- في عملية الترسيب ينبغي ان تخضع الراسب لشروط معينة وهي :-
- 1- ان يكون للرواسب تركيب كيميائي معروف بشكا مضبوط ويجب ان تتطابق النسبة المئوية لمكونات الراسب مع تلك الموشرة لها بصيغة الكيميائية
  - 2- يجب ان تكون ذويانية الرواسب على اقل ما يمكن ويجب ان تحصل خسارة ملموسة في كمية الراسب عند جمعه وترسيبه وغسله .

### خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي

#### 1- تهيئة الراسب

يشمل تهيئة جميع المحاليل اللازمة لترسيب إضافة إلى تحضير ووزن النموذج المراد تقديره.

#### 2- الترسيب

يتكون الراسب نتيجة عمليتين الأولى تتكون جسيمات صغيرة قطرها (1-100) نانومتر تسمى النوى والثانية نمو النوى إلى جسيمات كبيرة . ولا تظهر النوى مباشرة بعد إضافة العامل المرسب إلى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الأحيان فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب .

#### 3- هضم الراسب ( التعمير ) Digestion (or Aging

بصورة عامة تكون ذوبا نية الدقائق الصغيرة للراسب اكبر من ذوبا نية الدقائق الكبيرة وهذه الدقائق الصغيرة تعود وترسب على الدقائق الكبيرة إذا أعطيت الوقت الكافي لذلك . وعملية الهضم تساعد على نمو البلورات كما تساعد على تكتل الرواسب الغروية . والعملية هي تسخين الراسب والمحلول الأم عند (90-95) م وتركه لفترة زمنية.

#### 3- ترشيح الراسب Filtration

الغرض من عملية الترشيح هو فصل الراسب عن المحلول الأم . وعملية الترشيح تكون أسهل وأسرع إذا كانت البلورات كبيرة . وتزداد العملية صعوبة كلما كانت البلورات كبيرة . وتزداد العملية صعوبة كلما كانت البلورات صغيرة . لذا فان ترشيح الرواسب الغروية أصعب من ترشيح الرواسب البلورية عادة .

#### 4- غسل الراسب

5- تجري عملية الترسيب عادة من محاليل تحتوي على ايونات غريبة عدى الايونات المطلوب ترسيبها . ولهذا فان الرواسب المتكونة على الأغلب ملوثة . وعملية الغسل تصبح ضرورية لإزالة بقايا هذه

## كلمة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

الملوثات على سطح الراسب . كما تكون ضرورية ( عملية الغسل ) لتقليل نسبة أو كمية الايونات الملوثة على سطح الراسب .

### 6- التجفيف والحرق

تجري عمليات التجفيف على الأغلب بين ( 110-150 ) م باستخدام أفران التجفيف (Oven) . أما عملية الحرق فتجري بدرجة حرارة أعلى من 250 م وحتى 1200 م وهنا يستعمل مصباح غازي أو فرن تصل درجة حرارته إلى 1200 م .

### 7- الوزن

بعد انتهاء من عملية حرق الراسب ( أو تجفيفه ) ينقل الراسب إلى مجفف Desicator وتترك في داخل المجفف حتى تبرد وتأخذ درجة حرارة المختبر ثم توزن .

### 8- الحسابات

يعتمد التحليل الكمي الوزني على وزن شينين اثنين هما النموذج الأصلي والمادة المراد تقديرها ومن ثم الربط بين الاثنين لإيجاد النسبة المئوية أو تركيز المادة المطلوبة . في كثير من الأحيان لا يمكن وزن المادة المراد تقديرها بشكل مباشر أثناء التحليل . بل إن التحليل ينتج مادة أخرى توزن ثم تربط بوزن المادة المحللة وهذا الربط يتم بواسطة العامل الوزني Gravimetric Factor أو يسمى العامل الكيمياوي .

### قواعد عامة لإيجاد العامل الوزني

- 1- إن العامل الوزني يجب أن يحتوي على الصيغة الكيميائية للمادة المراد تقديرها في البسط والصيغة الكيميائية للمادة المعطومة في المقام .
- 2- إذا كان هناك ذرة مشتركة ( غير الأوكسجين ) بين الطبقتين في البسط والمقام فعلياً بضرب البسط والمقام أو كليهما برقم أو برقمين مختلفين يجب أن يكون عدد هذه الذرات المشتركة في البسط والمقام .

## تحلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

الحسابات في التحليل الكمي الوزني

في التحليل الكمي الوزني عادة يكون الوزن النهائي ليس للمادة المبحوث عنها مباشرة بل على الاغلب لمادة اخرى تحويها فمثلا عند ترسيب كبريتات الباريوم من محلول كلوريد الباريوم والامثلة على ذلك كثيرة CaO عند تقدير الكالسيوم.  
وفي نهاية عملية التحليل يصبح من الضروري اجراء حسابات لمعرفة كمية المادة المبحوث عنها بعد معرفة المادة الموزونة.

مثال :

اذيب نموذج من الحديد يزن 0.2 غم وبعد تاكسد الحديد الثنائي في النموذج الى الحديد الثلاثي على شكل هيدروكسيد الحديد ورشح الراسب وجفف الراسب واحرق في درجة 1000 م الى  $Fe_2O_3$  ووزن فكان وزنه 0.11 غم احسب النسبة الوزنية للحديد في النموذج ؟

الحل:  $160 = \text{M.W. of } Fe_2O_3$ 

$$0.077 = \frac{2 \times 56}{160} \times 0.11 = \text{Wt. of Fe}$$

$$\% 38.5 = \frac{100 \times 0.077}{0.2} = \% \text{ Fe}$$

المعامل الوزني Gravimetric Factor or Chemical Factor :

(Gf) هو النسبة الكتلة المولية بين للمكون المراد تقديرة الى الكتلة المولية الوزنية (صيغة الراسب)

$$\text{المعامل الوزني Gf} = \frac{\text{وزن الجزيئي او وزن الصيغة للمادة س (المطلوبة) (M)}}{\text{وزن الجزيئي او وزن الصيغة للمادة الموزونة الناتجة (M)}}$$

$$\text{النسبة المئوية للمادة س (المطلوبة)} = \frac{\text{وزن المادة الناتجة} \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} \times 100 \%$$

$$\text{النسبة المئوية للمادة س} = \frac{\text{وزن المادة الناتجة} \times (\text{س} / \text{الناتجة M.W.})}{\text{وزن النموذج}} \times 100 \%$$

اهمية المعامل الوزني : يقوم بتحويل وزن المادة الناتجة الى مايعادلها من وزن المادة المطلوبة (س)  
ايجاد المعامل الوزني لبعض المواد

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl	AgCl	A.w.Cl / M.w. AgCl
SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	M.w. SO <sub>4</sub> / M.w.BaSO <sub>4</sub>
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2A.w.Fe / M.w.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2(A.w.In) / M.w.In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HgO	Hg <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	5(M.w.HgO) / M.w.Hg <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
I	Hg <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	2(A.w.I) / M.w.Hg <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
P	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2(A.w.P) / M.w. Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

امثلة

س/ احسب العامل الوزني للكلوريد في راسب كلوريد الفضة؟

$$Gf = \frac{Mof\ Cl}{M\ of\ AgCl} = \frac{35.5}{143.5} = 0.25$$

س/ احسب العامل الوزني ل Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> في Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ؟ ج=1.105

العلاقة بين كتلة المادة المراد تقديرها في الراسب مع كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) وايجاد النسبة المئوية

$$m \text{ الصيغة الوزنية} \times Gf = \text{المادة المطلوب تقديرها } m$$

$$\% \text{ للمكون المراد تقديره} = \frac{m \text{ للمادة المطلوبة}}{m \text{ النموذج}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ للمكون المراد تقديره} = \frac{Gf \times m \text{ الصيغة الوزنية}}{m \text{ النموذج}} \times 100 \%$$

مثال : ما كتلة CaO الناتج من حرق 3.164 من اوكزالات الكالسيوم (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) بشكل تام؟

$$Gf = \frac{\text{M of CaO}}{\text{M of CaC}_2\text{O}_4} = \frac{56}{128} = 0.4375$$

$$m \text{ Cao} = Gf \times m \text{ CaC}_2\text{O}_4 \text{ الصيغة الوزنية}$$

$$= 0.4375 \times 3,164 = 1.384 \text{ g}$$

المرسبات (عوامل الترسيب)

Precipitants (precipitation agents)

هي المادة التي تضاف الى المحلول لترسيب المادة المطلوبة  
والمرسبات على نوعين :

1- مرسبات لاعضوية Inorganic Precipitant

2- مرسبات عضوية Organic Precipitant

1- المرسبات اللاعضوية : هي اما ان تكون املاحا لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات والكاربونات والكرومات والكبريتات او هيدروكسيدات الفلزات وينشأ عنها تكوين املاحا شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها او تعيينها . ومن اهم المرسبات اللاعضوية محلول الامونيا الذي يستعمل لترسيب Al, Fe وكبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub>S لترسيب As, Sn, Ge , Zn , Cu وكبريتيد الامونيوم لترسيب ايونات Hg , Co .  
عيوبها :

تكون غير متخصصة أي يرسب اكثر من عنصر حيث يرسب المرسب اللاعضوي في ان واحد عدد من ايونات الفلزات مما يسبب تداخل عند تحليل احدهما بوجود الاخر.

كلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

2-المرسبات العضوية : وهي مركبات عضوية تستعمل لترسيب بعض الايونات الفلزية حيث تكون بعض المركبات الحلقية معقدة ضئيلة الذويان جدا مثل مركب ثنائي مثل كلابوكسيم الذي يستعمل لترسيب النيكل في وسط قاعدي

ماهي اهم الصفات الواجب توفرها في المرسب ؟

ج/ 1- ان يكون متخصص

2- ان يكون راسب ذو وزن جزيئي كبير

3- ان يكون راسب قليل الذويانية

4- ان يكون راسب سهل الغسل والترشيح

5- ان يكون راسب ذو نقاوة عالية

6- ان يعطي ناتج شديد اللون

## المحاضرة السادسة

ذوبانية الرواسب Solubility of precipitates

\*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 تتفاعل مع بعضهما كيميائيا.  
\*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 متلى 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 وتدرج في طياتها المركبات الفيزيائية .

**\*حاصل الاذابة (K<sub>sp</sub>) Solubility Product**

يعرف حاصل الاذابة لملاح سحيج 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 المتسبب التثائي الذي يتأين الى: -



ففي محلول يحوي على المركب السحيج الذوبان AB تتسا 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: -

أي ان فعالية الجزء الصلب  $1=aAB$

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

يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

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

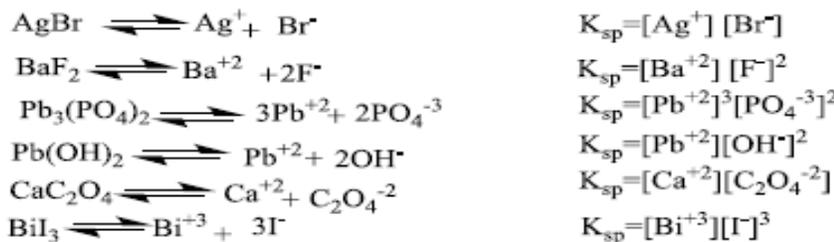
حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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

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



امتلة عن حاصل الاذابة لبعض الاملاح



س/ماهي الفعالية **Activity**؟

الفعالية هي التركيز الفعال وتختلف عن التركيز الحقيقي لكون الفعالية تتغير مع القوة 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 التمزوب لها

تحسب الفعالية بضرب التراكيز المولارية بمعاملات الفعالية **Activity coefficients**

$$a=cf$$

ملاحظة /فعالية الايونات في المحاليل المخففة للأملح 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



وتستخدم الفعالية بدلا من التراكيز المولارية في حالة المحاليل المخففة جدا

س/ماهي القوة الايونية **Ionic strength**

وهي مقياس لقوة 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**

## كلمة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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  $1.17 \times 10^{-5} M$  ؟

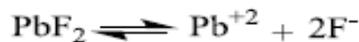


$$K_{sp} = [Fe^{+2}] [OH^-]^2$$

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

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

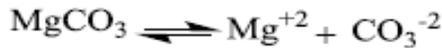
مثال/ وجد ان تركيز  $F^-$  في محلول مشبع من  $PbF_2$  هو  $4.2 \times 10^{-3} M$  احسب  $K_{sp}$  ل  $PbF_2$  ؟



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

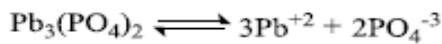
مثال/ رشح محلول مشبع  $MgCO_3$  ووجد ان تركيز ايونات  $[Mg^{+2}]$  في الرشح هو  $3.2 \times 10^{-3} M$  احسب  $K_{sp}$  ل  $MgCO_3$  ؟

## حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية



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

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



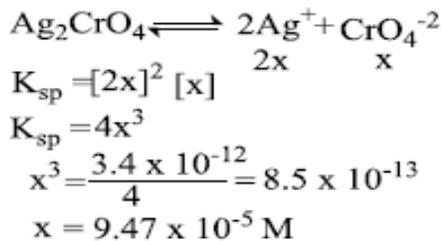
\* يجب تحويل التركيز من الغرام الى (مول/ لتر) وذلك عن طريق تقسيم التركيز الغرام /لتر على الوزن الجزيئي

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

\* هنا ايونات  $\text{Pb}^{+2}$  هي ثلاثة اضعاف تركيز  $\text{PO}_4^{-3}$ . ومقدار ايونات  $\text{PO}_4^{-3}$  ضعفين ايونات  $\text{Pb}^{+2}$

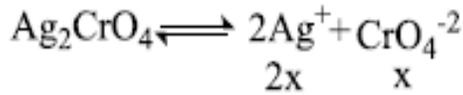
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Pb}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2 \\ &= (3 \times 1.73 \times 10^{-7})^3 (2 \times 1.73 \times 10^{-7})^2 \\ &= 1.6736 \times 10^{-32} \end{aligned}$$

مثال/ أاحسب تركيز ايونات  $\text{Ag}^+$  في محلول مشبع ب  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  كرومات الفضة التي لها  $K_{sp} = 3.4 \times 10^{-12}$  ؟



ب-احسب تركيز ايونات  $\text{Ag}^+$  اذا كان هذا المحلول يحوي زيادة من ايونات  $\text{CrO}_4^{-2}$  مقدارها  $(2 \times 10^{-2} \text{ M})$  ؟

## المحاضرة السابعة



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

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

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

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

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

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

## العوامل 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

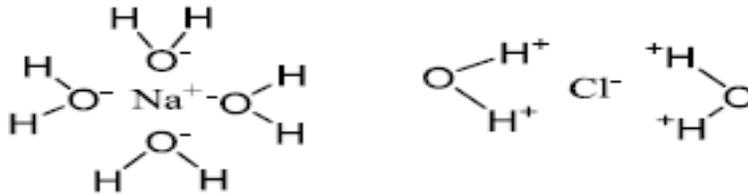
٧. تأثير الدالة الحامضية PH

## 1-تأثير حجم دقائق المذاب

ان الكثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة أكبر بكثير من ذوبانية بلوراتها الكبيرة مثل/ذوبانية بلورات كبريتات الباريوم الصغيرة أكبر 1000 مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة بينما لا يوجد الكبيرة والصغيرة AgCl فرق ملموس في ذوبانية دقائق 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).

## 2-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 على عكس الماء الذي يعتبر ( $\text{Cl}^-$ ) عن الايونات السالبة ( $\text{Na}^+$ ) طاقة الشبكة البلورية وعزل الايونات الموجبة 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  $\text{NaCl}$  تكون طاقة التميؤ مساوية لطاقة الشبكة البلورية لذلك لا يكون الذوبان مصحوبا بتحرر طاقة او تغير في درجة حرارة المحلول

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

## علمة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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  $Na_2SO_4$  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 التمدوب (الحرارة الناتجة عن التمدوب 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 و عكسيا مع مربع المسافة بينهما  
 $e_1, e_2$  شحنة الايونين السالب والموجب  
 $r$  المسافة بينهما

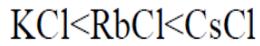
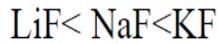
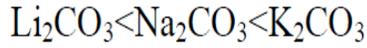
$D$  ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي  
يتضح من ذلك ان الذوبانية تقل بزيادة شحنة الايون  
تزداد بزيادة المسافة او نق

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 المانية الهيدروكسيدات للفلزات الرباعية اقل من الثلاثية وهي اقل من الثنائية

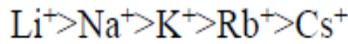
يمكن ترسيب هيدروكسيد القصدير الرباعي من محيط معتدل لحامض النتريك اما هيدروكسيد الحديدك فيرسب من وسط حامضي pH=3 بينما يرسب المغنيسيوم من وسط قاعدي pH=11  
 \* نق تزداد ذوبانية املاح فلزات الزمرة الواحدة في الجدول الدوري بزيادة الايون (الوزن الذري) وهذا نظريا صحيح والامثلة قليلة



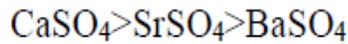
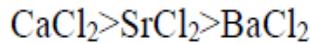
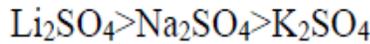
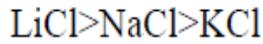
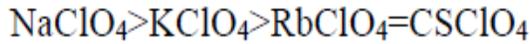
## علمية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

\*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 الايونات 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  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$

ملاحظة /الكاتيونات=الايونات الموجبة

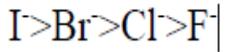
الانيونات=الايونات السالبة

الهاليدات=كلوريدات، بروميدات

ب-قابلية الاستقطاب والذوبانية: تحتوي الايونات البسيطة مثل ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{CN}^-$ ) على غلاف الكتروني واسع يتم تشويبه بسهولة بواسطة الكاتيونات مما يؤدي الى استقطاب الذرة او الايون لتكوين

## المحاضرة الثامنة

الغلاف الإلكتروني 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

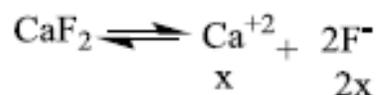
٥- تأثير الايون المشترك: تقل ذوبانية الرواسب او الاملاح في محلول يحتوي على ايون مشترك مع ايونات الراسب حسب قاعدة ليه شاتليه

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  $CaF_2$  ( $K_{sp}=4 \times 10^{-11}$ ) ؟

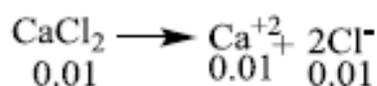
**1-in water**

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

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

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

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

**2-in CaCl<sub>2</sub> (0.01 M)**

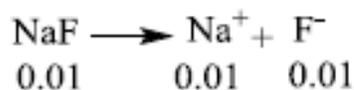
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

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

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

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

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

**3-in NaF (0.01 M)**

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

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

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

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

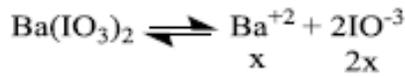
$$4 \times 10^{-11} = (x) (0.01)^2$$

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

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

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:



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

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

$$0.02 \gg 2x \text{ therefor } 2x \text{ neglected}$$

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

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

### درجة الترسيب ومعامل الترسيب



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 لايون A

$V_0$  مل الحجم الابتدائي لمحلول A

$C^-$  التركيز المولاري لما يتبقى من A بعد الترسيب

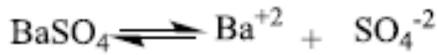
$V_0$  مل حجم المحلول النهائي بعد مزج محلولي التفاعل

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

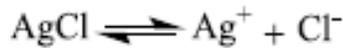
## حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

\*ملاحظات حول تأثير الالكتروليت على الذوبانية -

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



هنا نجد ان تأثير وجود كمية معتلة من نترات البوتاسيوم  $\text{KNO}_3$  على راسب  $\text{BaSO}_4$  أكبر من تأثيره على راسب  $\text{AgCl}$



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 -

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

$\mu$  = القوة الايونية

$c$  = تركيز كل ايون في المحلول

$z$  = شحنة الايون

## المحاضرة التاسعة

## العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب

١- تأثير درجة الحرارة : تزداد ذوبانية الرواسب بإرتفاع درجة الحرارة وتختلف هذه الزيادة حسب نوع الراسب . فإذا كانت الزيادة

طفيفة فيفضل الترشيح عند درجة حرارة عالية للأسباب التالية \* : سرعة الترشيح \* . حبيبات الراسب تكون أكبر \* . للتقليل من الشوائب حيث أنها تذوب في المحلول الساخن . أما إذا كانت الذوبانية تزداد بمقدار كبير بإرتفاع درجة الحرارة فيفضل الترشيح على البارد مثل فوسفات المغنيسيوم والأمونيوم ويرشح بعد تبريدها بالماء المتلج .

٢- تأثير المذيب : تتغير ذوبانية الرواسب بتغير المذيب وتستخدم هذه الخاصية في فصل بعض المواد عن بعضها مثل فصل

الإسترانشيوم عن الكالسيوم . حيث تذوب نترات الكالسيوم في مزيج من الكحول والإيثر وتبقى نترات

الإسترانشيوم ، كما يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم وذلك بترسيب البوتاسيوم على شكل بوتاسيوم

كلوروبلاتينيت  $K_2PtCl_6$  من مذيب مكون من الماء والكحول .

٣- تأثير الأيون المشترك : تقل ذوبانية الرواسب بإزدياد تركيز الأيون المشترك وتستخدم هذه الخاصية في إضافة زيادة من الكاشف

لتمام الترسيب ويستخدم أيضا محلول يحتوي على الأيون المشترك في غسيل الراسب لتقليل الذوبانية.

ويجب أن يكون الأيون المشترك قابل للتبخير ولا يكون معقد مع الراسب يذوب في المحلول .

٤- تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول : يتوقف تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول على ذوبانية الرواسب على نوع الأملاح ويكون هذا

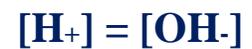
التأثير كالتالي :

أ - أملاح الأحماض الضعيفة : تزداد ذوبانية أملاح الأحماض الضعيفة كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين . وتكون المواد المرسبة في هذه الحالة هي أنيونات الأحماض الضعيفة مثل الأكسالات والكبريتيد والفسفات وتتحد هذه الأنيونات مع أيونات الهيدروجين ليكون الأحماض الضعيفة الصعبة التآين وكلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول كلما تكونت الأحماض الضعيفة وبالتالي ينخفض تركيز الأيون المرسب (الأنيونات) .

ب- أملاح الأحماض القوية : ومن الأمثلة على أملاح الأحماض القوية كلوريد الفضة وبروميد الفضة ويوديد الفضة. والمادة المرسبة في هذه الحالة هي أيونات الكلوريد والبروميد واليوديد والتي لا تميل إلى الإتحاد بأيونات الهيدروجين وذلك لأن الأحماض المكونة لها حمض الهيدروكلوريك وحمض بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين جميعها أحماض قوية تتآين تآين كلي في المحلول . وبالتالي فإن تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول يمكن إهماله لأن الترسيب لا يعتمد عليه . بإستثناء الكبريتات التي تتحد بأيونات الهيدروجين في حالة وجود

كمية كبيرة منها وتكون حمض الكبريتيك الذي يتآين على مرحلتين وبالتالي يكون تآينه غير كامل ويفضل ترسيب الكبريتات في وسط متعادل أو قاعدي.

ج - هيدروكسيدات الفلزات شحيحة الذوبان : في هذه الحالة فإن أيون الهيدروكسيد هو الأيون المرسب ويتأثر تركيزه بتركيز أيونات الهيدروجين حسب العلاقة:



فإذا كانت قيمة حاصل الإذابة لهيدروكسيد الفلز ( الراسب ) عالية نسبيا فإنه يحتاج إلى نسبة عالية من الهيدروكسيد أي يكون الرقم الهيدروجيني عالي أيضا . أي أنه يتم ترسيب

الهيدروكسيدات في أوساط ذات رقم هيدروجيني مختلف يعتمد على حاصل الإذابة للهيدروكسيد فيجب زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يتم فيه الترسيب بزيادة حاصل الإذابة للراسب المتكون .  
**٥- تأثير تكون المتراكبات :** من معادلة حاصل الإذابة:

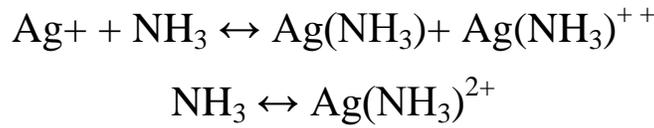


نلاحظ أنه لو إنخفض تركيز أحد الأيونات المكونة للراسب نتيجة دخولها في تكوين مركب معقد ثابت (مترابك صعب التفكك ) فإن ذلك يؤدي إلى عدم إكمال الترسيب . وتكون المتراكبات على الأشكال التالية

\* : تكوين مترابك مع الهيدروكسيد وهو ما يعرف بالتميه . تكوين مترابك مع الكاشف مثل:



\*تكوين مترابك مع أيون غريب مثل



هذا المترابك يذوب في الماء ولذلك تستخدم هذه الخاصية في فصل الفضة عن الزئبق في المجموعة الأولى من التحليل الوصفي.

### ميكانيكية تكوين الراسب

لكي يتكون الراسب يجب أن يكون حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة للراسب مرفوع إلى أس يساوي عدد الأيونات أكبر من حاصل الإذابة:



وعند إضافة الكاشف المرسب فإنه يتكون تركيز فوق مشبع من الملح (الراسب) وعندما يكون التركيز فوق المشبع Q أكبر من الذوبانية S أي أن  $Q > S$  فإنه يتكون الراسب . وتحدث عملية تكوين الراسب بطريقتين :

١- تكوين نواة جديدة : وهي عبارة عن إتحاد عدد بسيط من الجزيئات ( أربعة أو خمسة جزيئات ) مع بعضها لتشكيل حالة صلبة وسرعة تكوين هذه الحبيبات تعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{سرعة تكون الحبيبات} = K1((Q-S)/S).n$$

حيث أن  $n = 4$  تقريبا

٢- نمو حبيبات الراسب : سرعة نمو الحبيبات تعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{سرعة نمو الحبيبات} = K2((Q-S)/S)$$

وهي عبارة عن ترسيب فوق النويات الموجودة فعلا ويحتوي الراسب على عدد حبيبات أقل وحجمها أكبر ويسمى  $(Q-S)/S$  فوق الإشباع النسبي وعندما يكون فوق الإشباع النسبي كبير فإن عملية التكوين تكون أكبر من عملية النمو أما إذا كانت قيمة فوق الإشباع النسبي صغيرة فإن عملية النمو تكون أكبر من عملية التكوين . ولكي نحصل على راسب ذو حبيبات كبيرة يجب أن يكون فوق الإشباع النسبي صغير . وعندما يكون فوق الإشباع النسبي كبير فإن عملية تكوين حبيبات جديدة هي التي تكون مسيطرة . أما عندما يكون فوق الإشباع النسبي صغير فإن نمو الحبيبات هو المسيطر وهو المطلوب للحصول على الراسب ذو الحبيبات الكبيرة لسهولة ترسيبها . ويمكن الحصول على ذلك بتقليل قيمة فوق الإشباع النسبي وذلك إما بزيادة قيمة  $S$  أو بتقليل قيمة  $Q$  ويتم ذلك بإتباع الخطوات التالية:

٣- رفع درجة حرارة الوسط فتزداد الذوبانية

٤- الترسيب من محاليل مخففة

٥- تقليل الرقم الهيدروجيني أي زيادة حموضة الوسط

٦- إضافة كمية صغيرة من الكاشف المرسب ببطء مع

٧- التحريك المستمر للمحلول

٨- هضم الراسب لإذابة الحبيبات الصغيرة وتكوين

٩- حبيبات كبيرة بترك المحلول فترة زمنية طويلة

١٠- الترسيب من محلول متجانس

**الترسيب في محلول متجانس :** في هذه الطريقة يولد الكاشف كيميائيا داخل المحلول ببطء شديد نسبيا فيبقى تركيز الكاشف المرسب صغير (Q صغيرة) وفي هذه الحالة يبقى فوق الإشباع النسبي صغير جدا خلال عملية الترسيب كما يكون الكاشف متجانس في جميع الأجزاء

**مميزات الراسب في المحلول المتجانس- :**

١- بما أن فوق الإشباع النسبي صغير إذا تنمو بلورات الراسب وتكون ذات حجم كبير

٢- نقاوة الراسب أفضل من نقاوته عند الترسيب العادي لأن الترسيب يتم ببطء . مثال :

ترسيب أيونات الألومنيوم أو الحديد من محلول يحتوي على اليوريا التي ينتج عنها أيون الهيدروكسيد



كما تستعمل اليوريا في زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول فيتكون الراسب مثل:



مثال آخر : يمكن الحصول على أيون الكبريتات من كبريتات الميثيل حسب التفاعل التالي:



والذي يستخدم لترسيب الرصاص والإسترانشيوم والباريوم.

## أنواع الرواسب

يوجد نوعان من الرواسب

١- **رواسب بلورية** : وهي عبارة عن رواسب حبيباتها كبيرة ولذلك فإنها تمتاز بما يلي : أ -

ترسو في القاع بسرعة . ب - يتم ترشيحها بسرعة وبسهولة . ت - مساحة سطح حبيباتها صغيرة بالنسبة للحجم ولذلك تقل الشوائب المدمصة .

٢- **رواسب غروية** : ومن خصائص هذا النوع من الرواسب ما يلي

أ - حجم حبيباتها صغير جدا بحيث لا تنفصل بورقة الترشيح العادي

ب - حبيبات هذا النوع من الرواسب تحمل شحنة موجبة أو سالبة ينتج عنها الحركة

البراونية التي تمنعها من الترسيب في أسفل الإناء ( الرسو ).

ج- نسبة مساحة سطح الحبيبات إلى حجمها كبير جدا ويتسبب ذلك في إدمصاص الشوائب .

ث - يوجد طبقتين من الأيونات المدمصة على السطح . طبقة مدمصة أولية( من الأيون

المشترك أو الأيون ذو الشحنة الأكبر ) وطبقة أيونية معاكسة في الشحنة وتسمى الطبقتين

بالطبقة الأيونية المزدوجة.

## المحاضرة العاشرة

## 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 أكسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي أكسيد 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 بالترسيح دون ان يمر من خلال ورقة الترسيح.

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

٥- التبات 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

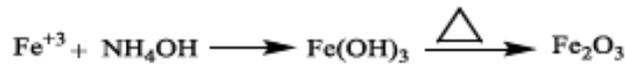
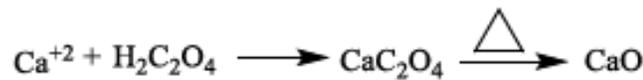
\* حيث يؤخذ وزن معين مضبوط من النموذج ويذاب في مذيب ملائم ويضاف الى المحلول المتكون كاتف كيميائي مناسب يتفاعل مع واحد من مكونات النموذج وهو العنصر او الايون المراد تعيينه في النموذج ويكون معه راسبا شحيح الذوبان نقيًا معلوم الصيغة الكيميائية يفصل عن بقية النموذج أي الحصول على (الصيغة الترسيبية). وعند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

## حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  الذي يوزن بهذه الصيغة، وعلى هذا الأساس نميز صيغتان في التحليل الوزني  
هما الصيغة الترسيبية  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  والصيغة الوزنية  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

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  $\text{Ba}^{+2}$  مثلا يرسب  
بواسطة محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  المخفف على شكل كبريتات الباريوم ويرشح ويجفف وتحرق وتبرد على شكل كبريتات  
الباريوم  $\text{BaSO}_4$  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:

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

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

الوزن الجزيئي للمادة الموزونة

حيث ان : الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها = العامل الوزني

الوزن الجزيئي للمادة الموزونة

وزن المادة المراد تقديرها = وزن المادة الموزونة x العامل الوزني

## 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 الترسيع سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فقدان الراسب اثناء الترسيع اقل ما يمكن في حين ان الرواسب الغروية يكون تكتلها وترسيعها 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 /يسبب 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 الترسيع

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 الترسيع الابتدائي تتناسب مع

حالة فوق الاشباع النسبية

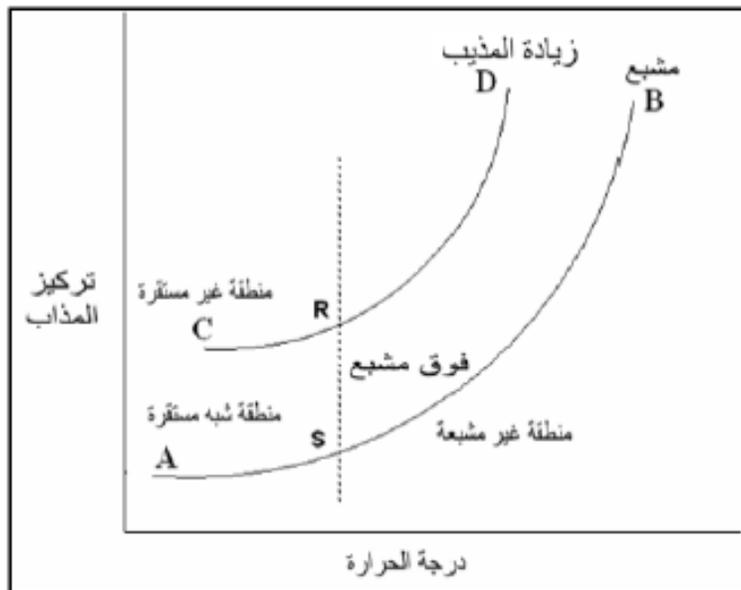
$$V \propto \frac{Q - S}{S}$$

## تحلية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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

المتكون ،  $Q - S$  هي فوق الاتساع لحظة بداية الترسيب وتكون العلاقة  $\frac{Q-S}{S}$  صحيحة وقابلة للتطبيق فقط عندما تكون :

- ١- عندما تكون  $Q$  اقل من  $S$  لا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لأنها منطقة غير مشبعة
- ٢- عندما تكون  $Q$  مساوية الى  $S$  لا يظهر راسب أيضا
- ٣- عندما تكون  $Q$  أكبر من  $S$  سيكون المحلول في حالة استعداد لتكوين الراسب أي عندما تكون  $Q$  أصغر من  $R$
- ٤- 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 الاتساع النسبي تزول بعد فترة قصيرة وذلك بتكوين الراسب ان حجم الدفيقة للراسب تتناسب

عكسيا مع معدل حالة فوق الاتساع 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

- ١- 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 تتكثل بفعل الجاذبية الأرضية وعند امرار حزمة ضوئية خلاله تنتسنت خطوط الاشعة بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول

ظاهرة تأثير 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 الإناء 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 تكثفها

س/يماذا تختلف الغرويات المتخثرة عن المادة البلورية وكيف تفسر احتفاظها 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 رفال

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 الممتازة 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

## علمية العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

هذه الطبقة محتفظة بغلافها المائي مما يجعل الراسب منتشرًا وليس متكتلاً في المحلول وتكون هذه الطبقة سميكة إذا كان المحلول مخففاً

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 التختتر او التكتل - هي عملية نمو جسيمات الراسب الغروي الى حجم اكبر عن طريق إزالة او تقليل تأثير الطبقة المضادة

### أنواع الرواسب الغروية

- ١-المستحلبات: هي راسب تحوي كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التختتر 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 تفقد 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

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

تعليل/لا يجوز غسل الراسب الغروي بالماء

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

### \*تلوث الرواسب

ان عملية الترسيب تؤدي على الاغلب الى الحصول على راسب ملوثة لدرجة ما ويحصل هذا التلوث عادة نتيجة لترسيب ايونات غريبة او امتزاجها مع او على الراسب الأصلي (هذه الايونات تعترض ان تبقى دائمة 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 الثانية عشر

## \*أنواع التلوث:

١- التلوث عن طريق الترسيب التلقائي للأيونات الأخرى مثل التلوث الذي يحصل عند ترسيب أيونات الكلوريد بشكل كلوريد الفضة بأيونات البروميد واليوديد الموجود في المحلول الأم  
أسبابه - لأن حاصل اذابة كل من يوديد وبروميد الفضة أصغر من حاصل اذابة كلوريد الفضة  
\*تجنبيه ومعالجته تتم بالفصل المسبق للأيونات الملوثة قبل إجراء عملية الترسيب

## ٢- التلوث عن طريق الترسيب المصاحب أو المشترك

يحصل بسبب ترسيب أيونات مع الأيون الأصلي بسبب اشتراكها معه بالعامل المرسب ومن أسبابه هي:

## ١- تكوين بلورات مختلطة

٢- بسبب عدم اتباع شروط الترسيب (pH ، عدم استخدام عوامل حجب) عدم استخدام عوامل حجب مثل تلوث يوديد الفضة عند وجود أيونات الكلوريد في المحلول وإضافة أيونات الفضة كعامل مرسب  
أنواع التلوث بالترسيب المصاحب -

١- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي: هو امتزاز الأيونات الغريبة الذاتية 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 أكثر عرضة للتلوث من الرواسب البلورية

\*تعليل/أيونات الكالسيوم أكثر عرضة للامتزاز من أيونات المغنيسيوم من قبل رواسب الكبريتات؟

الجواب/لأن كبريتات الكالسيوم أقل ذوباناً من كبريتات المغنيسيوم

\*تعليل/كبريتيد الهيدروجين يمتز بقوة وسهولة من قبل كبريتيدات الفلزات؟

الجواب /كبريتيد الهيدروجين الكتروليت ضعيف التفكك

ب- الترسيب المشترك بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية ويحصل هذا التلوث غالباً عند ترسيب الهيدروكسيدات ومثال ذلك يتلوث هيدروكسيد الألمنيوم الذي يترسب عند  $pH=6$

\*تعليل/يترسب هيدروكسيد المغنيسيوم عند  $pH=11$ ؟

## علمة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

**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 واسيابه -

١-مايحصل 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  $BaSO_4$

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

٣-تكوين بلورات مختلطة (الترسيب المتشارك المتجانس)

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

## حلقة العلوم - قسم الكيمياء - المرحلة الثانية

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 الحد التناسقي ونفس انصاف الأقطار يمكن ان يحل بعضها محل البعض الآخر كلياً او جزئياً في الشبكة البلورية بدون تخريب الشبكة او تأثير على تبات 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 الآخر بفترة قصيرة مثل تلوث ايونات الكالسيوم بايونات المغنيسيوم عند ترسيبها بشكل او كزالات فعند إضافة العامل المرسب (الاو كزالات) 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 الأولى (او كزالات الكالسيوم) ولمنع حصول هذا التلوث ينصح بعدم هضم الراسب واجراء ترسيح مياتر 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 وتقل 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 للايونات الملوثة كما في حالة التلوث بسبب الترسيب التلقائي فمثلا 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 مثلا 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