

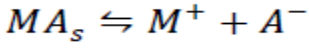
الحاضرة الثالثة

ذوبانية الرواسب:

تعرف الاذابة بانها عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة بين ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذيبة.

اما قابلية الذوبان : فيتعرف على انها كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة. ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي والوزني يجب ان تكون على اقل ما يمكن, حتى لا تؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

حاصل الاذابة : ان حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانية أقل من 0.01 مول /لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة معينة وبتعبير آخر هو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك الملح الشحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الأيون في معادلة التوازن الكيميائي كما في المعادلة التالية:



وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^* = \frac{a M^+ + a A^-}{a MA}$$

a = الفعالية

K^* = ثابت ثرمودايناميكي

وبما انه فعالية المواد الصلبة مساوية للواحد $a MA = 1$ اذن يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل:

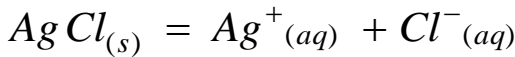
$$K^* = a M^+ \cdot a A^-$$

ويستخدم حاصل الاذابة بدلاً عن الثابت الثرمودايناميكي لتصبح:

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

وهذه المعادلة هي المستخدمة في حل المسائل المتعلقة بالذوبانية وحاصل الاذابة.

امثلة:



$$k = \frac{[Ag][Cl]}{[AgCl]}$$

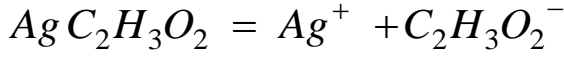
حيث أن تركيز المادة الصلبة النقية تقريبا ثابت فيمكن إضافته إلى الثابت ويسمى K_{sp} كما يلي

$$k[AgCl] = [Ag][Cl]$$

$$k_{sp} = [Ag][Cl] \quad (1)$$

ويمكن تعريف حاصل الإذابة بأنه حاصل ضرب تركيز الأيونات الذائبة في الماء كل مرفوع لاس عدد مولاتة.

وكذلك لمخ خلات الفضة



$$K_{sp} = [Ag]^2[C_2O_4]$$

وكذلك هيدروكسيد المغنسيوم



$$K_{sp} = [Mg][OH]^2$$

ويمكن استخدام حاصل الإذابة في حساب K_{sp} من نتائج الذائبة - حساب الذائبة من K_{sp} - حساب ترسيب الأملاح.

أمثلة على هذه الحسابات :

مثال:

عند درجة $25^\circ C$ عين تجريبيا أن ذائبة $BaSO_4$ في الماء هي 0.0091 g dm^{-3} . احسب قيمة K_{sp} لكبريتات الباريوم؟

الحل

الذائبة هي قوة المحلول ويرمز لها بالرمز S وهي تساوى

$$S = M \times MoWt \quad (2) \text{ or}$$

$$S = N \times eqWt \quad (3)$$

حيث $eqwt, N, Mo wt, M$ هم المولارية - الوزن الجزيئي - العيارية - الوزن المكافئ على الترتيب

في هذا المثال يمكن حساب تركيز كبريتات الباريوم من المعادلة رقم 2 كما يلي

$$M = \frac{S}{MoWt} = \frac{0.0091 \text{ g / dm}^3}{233 \text{ g / mol}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{sp} = [3.9 \times 10^{-5}]^2 = 1.5 \times 10^{-9}$$

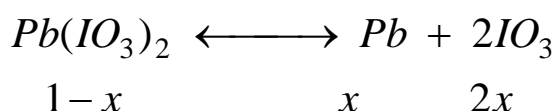
مثال

ذائبية يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ هي $4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ عند 25°C أوجد K_{sp} لهذا

الملح؟

الحل

أولا : نكتب معادلة التفاعل



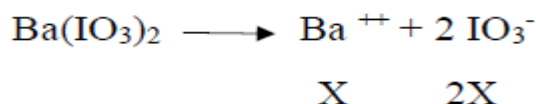
$$K_{sp} = [Pb][IO_3]^2 = [x][2x]^2$$

$$k_{sp} = (4 \times 10^{-5})(2 \times 4 \times 10^{-5})^2 = 2.6 \times 10^{-13}$$

مثال

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها هو 1.5×10^{-9} .

يمكن كتابة المعادلة بالشكل الاتي:



نفرض ان الذوبانية X مول/لتر

$$K_{sp} = 1.5 \times 10^{-9} = (X)(2X)^2$$

$$X = \frac{1.5 \times 10^{-9}}{4} = 7.3 \times 10^{-4} \text{ M/L}$$

ولحساب الذوبانية بوحدة غم/ لتر نضرب \times الوزن الجزيئي

$$487 \times 7.3 \times 10^{-4} = 0.3555 \text{ g/L} = 355.5 \text{ mg/L}$$

2- كم ملغرام من يودات الباريوم تذوب في 150 ميللتر من الماء

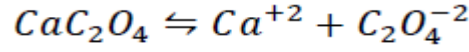
كانت الذوبانية في المثال أعلاه كانت الذوبانية $7.3 \times 10^{-4} \text{ M/L}$

$$\therefore 7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times \frac{150}{1000} = 0.0444 \text{ g/150 ml}$$

$$0.0444 \times 1000 = 44.4 \text{ mg/150 ml}$$

مثال

يهضم راسب اوكزالات الكالسيوم في محلول حجمه 300 مللتر. احسب النسبة المئوية للفقدان في وزن 0.25 غرام من الراسب علما ان ثابت حاصل الاذابة لاوكزالات الكالسيوم 1.9×10^{-9}



$$K_{sp} = X \cdot X = X^2$$

$$1.9 \times 10^{-9} = X^2 \longrightarrow X = 4.5 \times 10^{-5} M$$

الذوبانية بوحددة غم / لتر = $X \times M. Wt.$

$$\therefore X = 4.5 \times 10^{-5} \times 128 = 5.76 \times 10^{-5}$$

لان وزن صيغة اوكزالات الكالسيوم = 128 ثم نحسب الذوبانية في 300 مللتر عن طريق النسبة والتناسب

<u>الوزن بالغم</u>	<u>الحجم بالمللتر</u>
5.76×10^{-5}	1000
X	300

$$X = 1.728 \times 10^{-3} g / 300 ml$$

النسبة المئوية للفقدان = $100 \times \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}}$

$$\frac{1.728 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100 \approx 0.7$$

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب أو الأملاح

1-درجة الحرارة

ان ذوبان مادة من المواد في مذيب ما، يتطلب بصورة عامة امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوى الجذب بين جزيئات او ايونات تلك المادة المذابة الصلبة، ولكن في نفس الوقت تحصل عند الاذابة عملية أخرى، هي عملية انتشار او اتحاد دقائق المادة المذابة بين او مع دقائق المذيب وهذه العملية تسمى عملية التمدوب او الاذابة solvation واذا كان المذيب هو الماء فالعملية تسمى اماهة hydration وهي تؤدي الى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمدوب او انتالبي التمدوب heat of solvation وكمثال نأخذ عملية اذابة بلورات ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) في الماء ففي الشبكة البلورية ل NaCl هنالك تجاذب بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلوريد السالبة وهذه القوة المتجاذبة او طاقة التجاذب تسمى طاقة الشبكة البلورية [وتعرف بانها مقدار الجهد الذي ينبغي بذله من اجل فصل مكونات المركبات الكيميائية من ذرات او ايونات او جزيئات في الاجسام البلورية الصلبة وذلك الى مسافة لامتناهية عن بعضهم البعض] :

2- طبيعة المادة المذابة

يتضح من تأثير درجة الحرارة ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكتها البلورية، وكلما كانت هذه الطاقة عالية كلما كان الملح شحيح الذوبان، اذ يجب التغلب على هذه الطاقة لغرض ذوبان بلورات ذلك الملح، كما ان لشحنة الايون تأثير على الذوبانية، اذ تقل بزيادة شحنة الايون فمثلا ذوبانية القلويات الترابية مثل CaF_2 ، SrF_2 ، BaF_2 اقل من ذوبانية الفلزات القلوية مثل LiF ، NaF ، كما ان ذوبانية الاكاسيد المائية (الهيدروكسيدات) للفلزات الرباعية اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثلاثية وهذه بدورها اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثنائية ،

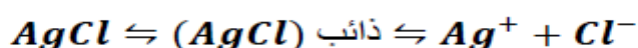
3- طبيعة المذيب

هنا يجب التميز بين المذيب القطبي والمذيب اللاقطبي فالأول هو الذي يمتلك ثابت عزل كهربائي Dielectric constant كبير نسبيا مثل الماء وعكسه وهو المذيب اللاقطبي مثل البنزين و رابع كلوريد الكربون. ويمكن القول ان القاعدة التي تنص على ان الشبيه يذيب شبيهه (like dissolve like) قاعدة صحيحة. وذلك لان المذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية لأنه كلما زادت قطبية المذيب زاد الجذب بينه وبين ايونات الملح كما ان قوى جذب ايونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب عكسيا مع ثابت العزل للمذيب اما الجزيئات البسيطة غير القطبية مثل اليود I_2 او جزيئة كلوريد الجرمانيوم GeCl_4 فتكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء لعدم وجود قوى جذب بينها وبين الماء.

ان ذوبانية مثل هذه الجزيئات تعتمد على التشتت بين جزيئات المذيب Dispersion فالماء يعتبر رديء للجزيئات اللاقطبية لأنه لا يتيح لها التشتت بين جزيئاته على العكس من ذلك بالنسبة للمذيبات القطبية لان الطاقة بين جزيئات المذيب اللاقطبي ضعيفة، الامر الذي يسهل عملية تشتت الجزيئات او المركبات بين جزيئات هذه المذيبات كما ان من الحقائق المهمة في الكيمياء التحليلية هو ان الاملاح تنخفض ذوبانيتها في الماء عند إضافة مذيب اخر عضوي يمتزج مع الماء نتل الايثانول او الاستون. وسبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي الذي يغلف الملح من قبل الايثانول او الاستون.

4- تأثير الايون المشترك

تبعاً لقاعدة لي شاتليه فمن المتوقع ان تنخفض ذوبانية الرواسب في محلول يحوي ايون مشترك مع ايونات الراسب، وكمثال على ذلك تنخفض ذوبانية كلوريد الفضة في محلول يحوي على زيادة من ايونات الكلوريد او ايونات الفضة لان الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة أخرى فهو يتفكك الى ايونات الكلوريد والفضة كما يلي:



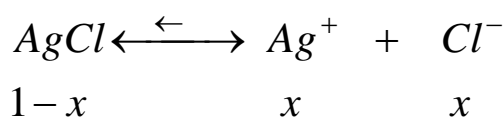
مثال 10

ما هي ذائبية كلوريد الفضة في محلول $0.001M$ لكلوريد الصوديوم؟ علماً بأن

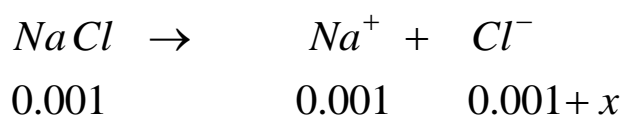
$$K_{sp}(AgCl) = 1.7 \times 10^{-10}$$

الحل

معادلة الأتزان تكون



وبالنسبة لملاح $NaCl$ يتفكك كاملاً في الماء



من هنا نجد زيادة في ايون الكلور وبذلك يحدث إزاحه نحو تكوين كلوريد الفضة وتقل ذائبية أيون الفضة، لما كانت x قيمة قليلة بالنسبة للوحدة وكذلك لتركيز أيون الكلور فلذلك يمكن إهمالها لهم

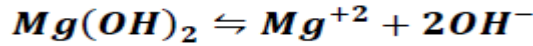
$$K_{sp} = [Ag][Cl] = [Ag][0.001] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[Ag] = 1.7 \times 10^{-8} \text{ M}$$

5- تأثير الدالة الحامضية pH على الذوبانية

هنالك أنواع من المركبات التي تتأثر بقوة تركيز الهيدروجين وايون الهيدروكسيد للمذيب ويمكن تمييز نوعين من هذا التأثير.
النوع الأول

عندما يكون ايون الهيدروجين H^+ ، H_3O^+ او الهيدروكسيل هو جزء من ذلك المركب المترسب.



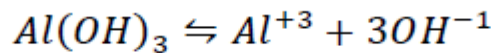
وعندما يكون المحلول حاويا على الهيدروكسيل او ان ايونات OH^- موجود في المحلول فان زيادة تركيز OH^- يعمل على حرف التفاعل نحو اليسار حسب قاعدة لي شاتليه وبذلك سوف تقل قابلية تفكك $Mg(OH)_2$ أي ان قابلية ذوبان المركب سوف تقل مع زيادة تركيز OH^- وذلك بفعل الايون المشترك.

النوع الثاني

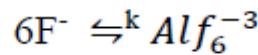
ويكون أكثر تعقدا من الأول حيث يكون أحد الايونات المكونة للراسب (الايون الموجب والسالب) قابلا للاتحاد مع H^+ او OH^- للمذيب المائي.

6- تأثير تكوين الايون المعقد على ذوبانية الرواسب

عند وجود ايون غريب ما له القابلية على التفاعل مع الايون الموجب او السالب للراسب المتكون يؤدي ذلك الي زيادة ذوبانية الراسب وتكوين معقد ذائب مستقر وكما يأتي:



+



معقد ذائب أكثر استقرارا من $Al(OH)_3$

التكوين البلوري للراسب

من الصفات الأساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها ، وكما هو معروف فان الراسب البلوري يكون الاسهل كونه سهل الترشيح والغسل ونسبه خسارته اقل من غيره اي مقارنه مع الرواسب الغروية، كما ان هنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للرواسب وعمليات التلوث اذ ان الراسب الغروي يكون أكثر عرضة للتلوث من الراسب البلوري .وهناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون منها

العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون:

- 1-درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب
- 2-سرعة مزج الكواشف
- 3-مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل
- 4-تركيز الكواشف

وقد لوحظ ان هنالك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التكوين وهي الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي تعتمد على:

- 1- طبيعة الراسب المتكون
- 2-حاله فوق الاشباع النسبي

وسوف نتكلم الان عن المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب ب(ميكانيكية الترسيب)ويمكن القول

ان عن عملية الترسيب تحصل على مرحلتين:

- 1-مرحلة تكون فيها النوى (عملية التنوية)
- 2-مرحلة نمو بلورات على هذه النوى

عملية التنوية:

تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدنى من الايونات او الجزيئات لتك الطور الصلب وعملية التنوي امان تكون غير متجانسة(تنوي غير متجانس)وفيها تحصل تجمعات النوى على دقيقة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول(دقيقة غبار مثلاً)وهي لا تعتمد على حالة فوق الاشباع وتحصل في المنطقة شبه المستقرة .او تكون عملية التنوي بشكل متجانس تلقائي وعندما تكون المحاليل على درجة عالية من فوق الاشباع حيث تتكون النواة عن طريق إعادة ترتيب الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة نتيجة الاقتراب وتحدث هذه العملية في المنطقة غير المستقرة.

عملية نمو الدقائق او البلورات

وتحصل هذه العملية بترسيب او نمو دقائق فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر وفي هذه الحالة وبغض النظر عن الطريق الذي تتخذه عملية التنوية فان شبكة من الايونات الموجبة سوف تتجمع حول النواة .وسرعة النمو تعتمد على المساحة السطحية والايونات السالبة المهينة لتجمع هذه الايونات وحالة فوق الاشباع النسبي المتمثلة بالمعادلة:

$$R = K_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right)$$

حيث ان

K= ثابت سرعة نمو الحبيبات

R= سرعة النمو (rate of growth)

Q = التركيز الانى للمذاب المراد ترسيبه.

S = الذوبانية.

وعليه فان Q-S = فوق الأشباع عند لحظة بداية الترسيب او تكوين نوى الراسب.

الحالة الغروية

ان لطبيعة الراسب اضافة الى شروط الترسيب الصحيحة دور مهم في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة . وفي كثير من الاحيان وخاصة عند عدم اتباع الطرق الصحيحة في الترسيب تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكثف وذلك بفعل الجاذبية الأرضية بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر بالعين المجردة ولكن عند امرار حزمه ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الأشعة فمن الممكن مشاهدته تبعث خطوط الأشعة الضوئية بسبب انعكاسها من على سطح الدقائق المعلقة في المحلول تدعى مثل هذه الظاهرة ب تأثير تندال مثل هذه الرواسب تعرف بالرواسب الغروية والتي تكون محاليلها مشابهة للمحاليل الحقيقية ولكنها تختلف عنها بما يلي:

- 1-ان جسيمات العالق الغروي صغيرة جدا بحيث يتراوح نصف قطرها بين 10^{-5} الى 10^{-7} خلال ورقه الترشيح الاعتيادية.
- 2-تتصف بتأثير تندال.
- 3-تمتلك دقائق العالق الغروي شحنة كهربائية ثابتة ومستقرة وهذا يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تجمعها وتكتلها .ونتيجة لذلك فان عدم استقرار العالق الغروي ناتج عن قوه التنافر الناتج عن وجود الشحنات التي تحيط بالجسيمات مما يجعلها دائما على مسافات بعيدة عن بعضها في المحلول ولها مساحة سطحيه كبيره مما يجعلها أكثر عرضه للتلوث سبب التصاق او ارتباط الايونات او الجزيئات على سطح الراسب بالامتزاز (الادمصاص)