جامعة البصرة
كلية التربية –القرنة
قسم الكيمياء
الكيمياء التحليلية
المحاضرة الخامسة
المرحلة الثانية
الدراسة الصباحية

الدكتور بسام عاشور رشيد

التكوين البلوري للراسب:

تتكون الجسيمات الصلبة بواسطة الترسيب وعملية التبلور اعتمادا على مسلك كيميائي يؤدي الى انتقال بين طورين وهما الطور المائي وطور المادة الصلبة المترسبة وهي محاطة بالطور الاول .

يتكون الراسب نتيجة تكون جسيمات صغيرة جدا (1- 100) نانومتر تسمى النوى .

ثم تنمو هذه النوى الى جسيمات كبيرة . وان هذه النوى لا تظهر مباشرة بعد اضافة العامل المرسب الى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الاحيان ان هنالك فترة زمنية تسمى **بفترة ظهور الراسب** (وهي الفترة الزمنية الواقعة بين اضافة الكاشف المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب) فمثلا تكون فترة فترة ظهورراسب $AgCl$ قصيرة جدا بينما ظهور راسب$BaSO_4$ دقائق عديدة

وهذا التحول يصل الى حالة الاتزان و القوة المسيرة لحدوث عملية الترسيب توصف بالطاقة الحرة لكبس ? G Gibbs Free Energyوهي تساوي الفرق بكمية الطاقة المصروفة خلال التحول فاذا كان الفرق اقل من الصفر كان التحول تلقائي اما اذا اقل من الصفر فالتحول لا يحدث وعندما الفرق يساوي الى الصفر فالنظام في حالة اتزان وفي هذه الحالة لا تعتمد حالة الاتزان على الطور السائل ولا على الطور الصلب وانما على الشوارد الايونية التي اتحدت لتكوين هذا الراسب.

التكوين البلوري للراسب:

وحالة الترسيب يمكن كتابتها بالمعادلة:

$$A^+ + B^- = AB(s)$$

والمعادلة اعلاه هي معادلة الترسيب حيث يمكن وصفها بثابت الاتزان المتمثل بحاصل ثابت الذوبان :Ksp

$$Ksp=[A^+] [B^-]$$

ذوبانية الرواسب

ان عملية الذوبان او الاذابة هي عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة solvent

اما قابلية الذوبان فتعرف على انها كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم او وزن معين من المذيب بدرجة حرارة معينة .

ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون على اقل مايمكن ، كي لاتؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

ومن المعلوم ان العملية النهائية في التحليل الكمي الوزني هي عملية الوزن ، وحساسية الموازين التحليلية الاعتيادية هي عادة في حدود 0.1 ملغم وعلى هذا فالخطأ الناتج بسبب الذوبانية ينبغي ان لايتجاوز 0.05 ملغم .

وبما ان الترسيب يجري عادة في حدود 500 مل (بضمنها محلول الغسيل) فالخطأ الناجم عن الذوبانية ينبغي ان لا يتجاوز 0.05ملغم لكل 500مل أو 0.1 ملغم لكل لتر او مايساوي 10^{-4} غم/لتر فلو فرضنا ان الوزن الجزيئي للراسب 100فالذوبانية يجب ان لا تتجاوز

$10^{-4}/100 = 10^{-6}$ M

والحقيقة فان ذوبانية مقدارها 10^{-5} مول/لتر للراسب تكون مقبولة ، خاصة وان حجم محلول الترسيب والغسل قلما يصل الى 500مل .

وعلى اي حال فأننا نستخدم في التحليل الكمي الوزني رواسب لها ذوبانية اعلى من هذا الرقم ، مثل اوكزالات الكالسيوم $4.5 X10^{-5}$ مول/لتر او كبريتات الرصاص حوالي 10^{-4} مول/لتر كذلك كلوريد الفضة 10^{-5}مول/لتر ولكن من الممكن خفض هذه الذوبانية باستخدام الايون المشترك او الترسيب في محيط غير مائي (مثل ترسيب كبريتات الرصاص في كحول-ماء).

حاصل الاذابة Solubility product (K_{sp})

ان حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الجزء الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانيته اقل من 0.01 مول/لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة معينة .

هذه الكمية الثابتة تسمى حاصل الاذابة Solubility product (K_{sp}) ويمكن ايجاد قيمة هذه الكمية بالاستعانة بقانون فعل الكتلة ففي محلول يحتوي على المركب شحيح الذوبان MA تنشأ حالة توازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته كما في المعادلة :

$$MA \leftrightarrow M+ + A-$$

الجزء الصلب الجزء الذائب

وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^{M} = \frac{aM^{+} \cdot aA^{-}}{aMA}$$

اي ان حاصل ضرب فعاليات (a = فعالية) المواد الناتجة مقسومة على حاصل ضرب فعاليات المواد الداخلة تساوي كمية ثابتة (الثابت الثرموديناميكي K^{M}) وبما ان فعالية الجزء الصلب (aMA) تساوي 1، لذا يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي

$$K^{M} = aM^{+} \cdot aA^{-}$$

ويستخدم حاصل الاذابة K_{sp} بدلا عن الثابت K^{M} عند استبدال الفعاليات بالتراكيز حيث تصبح المعادلة :

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

حيث ان الاقواس تعني التراكيز المولارية

ومن الجدير بالذكر ان حاصل الاذابة لايكون كمية ثابتة الا في المحاليل المخففة وبصورة عامة فان حاصل الاذابة للمركب $M_m A_n$ ينشأ التوازن التالي :

$$M_m A_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$$

$$K_{sp} = [M^{n+}]^{m}\,[A^{m-}]^{n}$$

امثلة :

1- ماهو حاصل الاذابة ل Ag_2CrO_4 ؟

$$K_{sp}= [Ag^{+}]^2 [CrO_4^{-2}]^1$$

2- ماهو حاصل الاذابة لكلوريد الفضة وهيدروكسيد الحديديك ؟

الذوبانية أو قابلية الاذابة Solubility

يجب التمييز بين حاصل الاذابة وهو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك ملح شحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الايون في المركب ، وبين الذوبانية او قابلية الاذابة اي مقدار مايذوب من الملح مقدراً بالغرامات او المولات في حجم معين من المذيب (او في وزن معين من المذيب).

حساب مقدار الذوبانية من حاصل الاذابة

ان مقدار مايذوب من كلوريد الفضة مثلا (او اي ملح اخر) يتفكك الى ايوناته الاولية في داخل المحلول اي الى ايونات الفضة وايونات الكلوريد ، فلو كان مقدار ذوبانية كلوريد الفضة هو Xمول/لتر فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك الىX مول من ايونات الفضة وX مول من ايونات الكلوريد وعلى هذا فان الذوبانية = X مول/لتر = $[Ag^+]$ = $[Cl^-]$ ، اذ يمكن اعادة كتابة معادلة حاصل الاذابة كما يلي :

$$K_{sp} = X^2 = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2$$

$$10^{-10} = [Cl^-]^2 = [Ag^+]^2 = X^2 \longrightarrow X = (10^{-10})^{1/2} \ , \ X = 10^{-5} \ M$$

واذا اريد حسابها بالغرامات باللتر فيضرب هذا الرقم بوزن الصيغة فذوبانية كلوريد الفضة $143.5 \ X10^{-5}$ غم /لتر .

1- احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها 1.57×10^{-9}`

$$Ba(IO_3)_2 \longrightarrow Ba^{+2} + 2IO_3^-$$

س مول س مول 2س مول

وعند التعويض

$$K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9} = (س)\ (2س^2)^2$$

$$4س^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

س= 7.3×10^{-4} مول/لتر وبما ان الوزن الجزيئي ليودات الباريوم 487 غم /مول

$487 \times 7.3 \times 10^{-4}$ =0.3555غم/لتر = 355.5 ملغم /لتر

2- كم ملغم من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء ؟

الحل :

وزن الصيغة ليودات الباريوم = 487 غم/مول والذوبانية له من المثال السابق $7.3\ X10^{-4}$ غم /لتر

اذن مايذوب منها في 150مل من الماء = $1000/150\ X\ 487X7.3\ X10^{-4}$

= 0.0444غم او 44.4 ملغم

المحاضرة القادمة

- حجم الدقائق ونموها
- حالة فوق الاشباع
- مراحل تكوين الراسب
- حجم البلورات المتكونة