

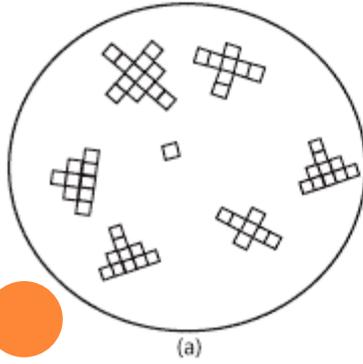
جامعة البصرة
كلية التربية –القرنة
قسم الكيمياء
الكيمياء التحليلية
المحاضرة السادسة
المرحلة الثانية
الدراسة الصباحية

الدكتور بسام عاشور رشيد

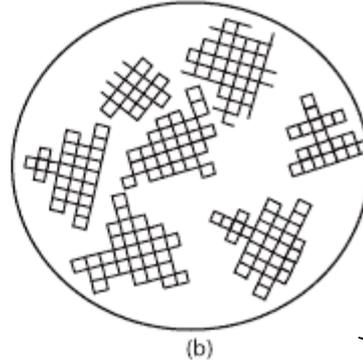
نمو البلورات

يحدث نمو على مرحلتين:

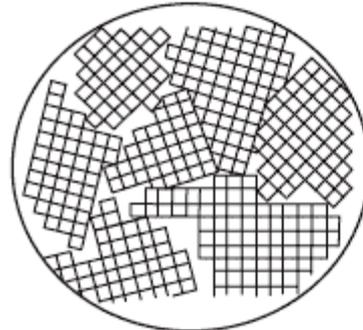
1. في التتوي ، يُعتقد أن المواد المذابة تشكل مجموعة غير منظمة ذات حجم كافٍ ، والتي تعيد تنظيمها بعد ذلك في بنية منظمة قادرة على النمو إلى جزيئات أكبر (نواة).
2. يمكن أن يحدث التتوي على جزيئات الشوائب المعلقة أو الخدوش على سطح زجاجي. في نمو الجسيمات ، تتكثف الجزيئات أو الأيونات على النواة لتشكيل بلورة أكبر.



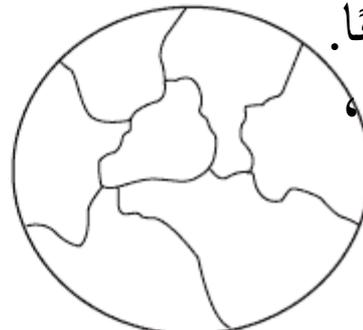
(a)



(b)



(c)



(d)

(أ) تتوي البلورات ،

(ب) نمو البلورات ،

(ج) تتشكل السطوح المحببة غير

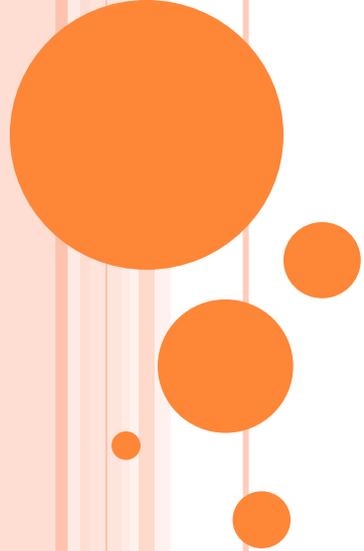
المنتظمة عندما تنمو البلورات معًا.

(د) حدود السطوح بين البلورات ،

كما تُرى تحت المجهر.

المرحلة الثانية لنمو البلورات

- يحتوي محلول فوق الاشباع على ذائب أكثر مما يجب أن يكون موجودًا عند التوازن.
- يستمر التنوي بشكل أسرع من نمو الجسيمات في محلول شديد التشبع لإنتاج جزيئات صغيرة
- أو ، يحدث أسوأ من ذلك ، حيث تتكون مادة غروية. في محلول أقل تشبعًا ، يكون التنوي أبطأ ، ولدى النوى فرصة للنمو إلى جزيئات أكبر وأكثر قابلية للتتبع. لذا ، فإن التشبع الفائق غير مرغوب فيه ، لأن هذا يميل إلى تقليل حجم الجسيم في المادة المترسبة.



تشمل التقنيات التي تعزز نمو الجسيمات ما يلي:

1. رفع درجة الحرارة لزيادة الذوبان وبالتالي تقليل التشبع المفرط
2. إضافة العامل المرسب ببطء مع الخلط القوي ، لمنع حالة ترسب موقعية شديدة التشبع.
3. استخدام كمية كبيرة من المحلول بحيث تكون تركيز كل من المادة المحللة والمرسبة منخفضة.
4. إذا تمت إضافة بلورة بذرة زجاجية سوف تتكون بلورات من محلول مفرط التشبع.
5. عادةً ما يتشكل الترسيب السريع من محلول فائق التشبع. وتكون بلورات سريعة التكوين والتي تكون بلورات صغيرة وغير نقية (على الرغم من وجود استثناءات).
6. يمكن أن ينتج عن التبلور البطيء من محلول شبه مشبع بلورات كبيرة ونقية للغاية.



العوامل التي تؤثر على حاصل الإذابة

هناك عوامل متعددة تؤثر على قابلية إذابة الرواسب يمكن توضيحها بما يأتي :

1- درجة الحرارة :

يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة في أغلب الأحيان إلى زيادة إذابة الأملاح اللاعضوية وحاصل الإذابة . فمثلاً يذوب $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-5}$) جزئياً عند درجة حرارة الغرفة . ولكنة يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ويمكن التنبؤ باتجاه تغيير الإذابة مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ شاتليه حيث أن زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فإن الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول يختل تبعاً لذلك إذا كانت حرارة المحلول ماصة (حيث تزداد الإذابة) أو طاردة (تنقص الإذابة) :

2- طبيعة الراسب :

من المعروف أن بعض المواد أكثر نوباناً في الماء من غيرها ويعود السبب في هذا الاختلاف الي التباين في الطاقة البلورية لكل منهما والطاقة المتضمنة في التفاعل بين المذيب وأيونات المذاب أثناء انحلال البلورات فكلما كانت محصلة الجذب بين جزيئات المذيب وأيونات المذاب أكبر من محصلة الجذب بين أيونات الملح ذاتها داخل البلورة كلما كان الملح أكثر نوباناً .



3- حجم دقائق الراسب :

تزداد الإذابة وحاصل الإذابة للراسب كلما قل نصف قطر الدقائق أو الأنوية البلورية ويمكن تمثيل العلاقة بين قابلية إذابة الدقائق الصغيرة وأنصاف أقطارها باستخدام معادلة طومسن (Thomson equation)

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{\sigma v}{r}$$

حيث أن S , S_r يمثلان قابلية النويان للأنوية البلورية ذات أنصاف أقطار r والبلورة الميكروسكوبية علي التوالي ، $\frac{M}{d} = v$ حيث تمثل v الحجم المولي ، M هو الوزن الجزيئي ، $d =$ الكثافة ، $\sigma =$ الشد السطحي للصلب ، $R =$ ثابت الغاز ، T درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة الجانب الأيسر من المعادلة أعلاه بالشكل :

$$\ln \frac{S_r}{S} = \ln \frac{S + S_r - S}{S} = \ln \left[1 + \frac{S_r - S}{S} \right]$$

$$\approx \frac{S_r - S}{S}$$

$$\therefore \frac{S_r - S}{S} = \frac{2\sigma v}{RT_r}$$

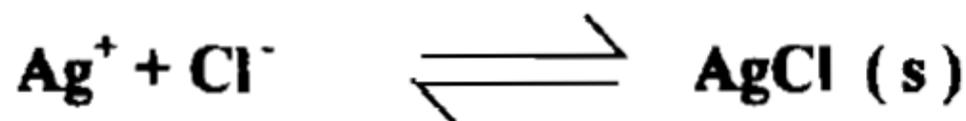
حيث $\frac{S_r - S}{S}$ تمثل الزيادة النسبية في قابلية إذابة الدقائق ذات أنصاف أقطار r .
يتبين من العلاقة الأخيرة انه لراسب ما وعندما تكون σv ثابتة فإنه كلما قل نصف قطر الدقائق زادت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة. إضافة الي هذا فإن الزيادة النسبية في قابلية الذوبان تتأثر أيضاً بالشد السطحي للصلب فكلما كان الشد السطحي كبيراً كانت الزيادة النسبية في قابلية الإذابة كبيرة وسيؤدي ذلك الي نمو الدقائق الكبيرة علي حساب الدقائق الصغيرة وينتج راسب بلوري نو أشكال هندسية منتظمة والعكس صحيح.

4- تأثير المذيب :

تتأثر إذابة المركبات الأيونية في المذيبات بعاملين هما قطبية المذيب وثابت العزل الكهربائي (**Dielectric Constant**) فكلما كان المذيب أكثر قطبية ازداد الجذب بينه وبين أيونات الملح وارتفعت الإذابة ولهذا فإن الماء هو مذيب جيد لكثير من الأملاح الأيونية لأن له قطبية عالية وثابت عزل كهربائي عالٍ ولكنه مذيب ضعيف للمركبات اللاقطبية في حين أن المذيبات اللاقطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون تكون وسطاً جيداً لنوبان المواد اللاقطبية . وتقل قابلية نوبان المركبات اللاعضوية عادة في الماء بإضافة المذيبات العضوية مثل الكحول والأسيتون ويمكن الاستفادة من هذه الظاهرة لفصل مادتين ذائبتين في الماء عن بعضهما . فمثلاً يمكن فصل مزيج جاف من نترات الكالسيوم ونترات السترننتيوم وذلك بمعاملتهما مع مزيج من الكحول والأثير حيث تذوب نترات الكالسيوم تاركة نترات السترننتيوم كذلك يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم عن طريق ترسيب البوتاسيوم علي شكل K_2PtCl_6 من مزيج مكون من الماء والكحول .

5- تأثير الأيون المشترك :

تكون إذابة الراسب بصورة عامة في الماء أكثر من نوبانيته في محلول يحتوي علي أحد أيونات الراسب فمثلاً في محلول كلوريد الفضة في الماء فإن حاصل ضرب تركيزات أيونات الفضة والكلوريد لا يمكن أن تزداد عن قيمة ثابت حاصل الإذابة 1×10^{-10} . ويكون تركيز كل أيون في الماء هو $1 \times 10^{-5} M$. لكن عند إضافة كمية كافية من نترات الفضة وذلك لجعل تركيز أيونات الفضة $1 \times 10^{-4} M$ فإن تركيز أيونات الكلوريد يجب أن يقل الي قيمة $1 \times 10^{-6} M$ وأن التفاعل :



يرغم علي التوجه الي اليمين من قبل الزيادة من أيونات الفضة مما يسبب ترسيب زيادة من الملح وخفض كمية الكلوريد الباقية في المحلول ويمكن الاستفادة من تأثير الأيون المشترك من أجل الحصول علي ترسيب كامل في التحليل الوزني .

مثال:

احسب الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم (حاصل الإذابة 4×10^{-11})
أ - في الماء .

ب - في محلول كلوريد الكالسيوم تركيزه 0.01 M

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيزه 0.01 M

الحل :

أ - في الماء .



نفرض أن كمية الإذابة المولارية لفلوريد الكالسيوم = S

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

$$4 \times 10^{-11} = [\text{S}] [2\text{S}]^2 = 4\text{S}^3$$

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

ب - في محلول CaCl_2 تركيزه 0.01 M

إن CaCl_2 يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من Ca^{2+} (أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز Ca^{2+} في المحلول :

$$[\text{Ca}^{2+}] = S + 0.01$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$K_{sp} = (S + 0.01)(2S)^2$$

وبما أن 0.01 أكبر بكثير من S

$$\therefore S + 0.01 \approx 0.01$$

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

$$S = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ج - في محلول فلوريد الصوديوم تركيز 0.01 M

إن NaF يتأين كلياً في المحلول المائي ويعطي 0.01 مول / لتر من F^-
(أيون مشترك) ولذا يصبح تركيز F^- في المحلول :

$$[\text{F}^-] = 0.01 + 2\text{S}$$

وبتطبيق معادلة ثابت حاصل الإذابة

$$4 \times 10^{-11} = [\text{S}] [0.01 + 2\text{S}]^2$$

وبما أن 0.01 أكبر بكثير من 2S

$$\therefore 2\text{S} + 0.01 \approx 0.01$$

عندئذ يمكن حساب S بالشكل التالي

$$4 \times 10^{-11} = [\text{S}] [0.01]^2$$

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

المحاضرة القادمة

- تأثير الاس الهيدروجيني على الذوبان
- امثلة محلولة 1,2,3,4
- مثال محلول
- تأثير المعقدات