

التحليل الكيمياء الكمي الوزني Gravimetric analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل بالدرجة الاولى على عزل أحد المكونات من النموذج الذي يحتويه بصورة نقية وموزونة على شكل عنصر او مركب معلوم لذلك العنصر.

وفي اغلب الاحيان تتطلب هذه الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل العنصر او المكون الى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا، بحيث يمكن وزنه بدقة ومن معرفة التركيب الكيميائي للشكل الموزون، وبلاستعانة بمعادلات التفاعل ومعرفة الاوزان الذرية، يمكن بطرائق حسابية بسيطة معرفة مقدار أو نسبة المكون المجهول في النموذج.

تقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرائق هي:

1. طرائق التطاير او التحرر

2. طرائق العزل

3. طرائق الترسيب

وسنتطرق فقط لطرانق الترسيب:

طرانق الترسيب

وتتضمن هذه الطريقة اجراء التفاعل بين العامل المرسب والمادة المحللة يؤدي الى تكوين راسب له صيغة كيميائية معروفة وكمية الراسب قابلة للوزن وله صفات خاصة. وهناك نوعان من طرائق الترسيب:

اولاً- طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية

حيث يتم فيها ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود والطريقة تمتاز بعدم حاجتها الى عمليات ترشيح ولا يوجد فيها تلوث وللحصول على راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنتظمة.

ثانياً- طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي اكثر الطرائق شيوعاً في التحليل الكمي الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة K_{sp} وامكانية تكوين املاح شحيحة الذوبان (رواسب) نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية عادة. والواقع فالكثير من الرواسب معروفة في التحليل الكمي النوعي ولكن ليست كلها يمكن استخدامها في التحليل الكمي الوزني. فمثلاً من الممكن تقدير الفضة ووزنها عن طريق ترسيب ايوناتها من احد محاليل املاحها بإضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك، وراسب كلوريد الفضة الشحيح الذوبان والذي ينتج من التفاعل الكيميائي بين ايونات الكلوريد وايونات الفضة، يرشح ويغسل بمحلول غسيل مناسب، لغرض ازالة الشوائب ثم يجفف في درجة 120 - 150 درجة مئوية ويوزن على شكل كلوريد الفضة، وبعملية حسابية بسيطة وبلاستعانة بالأوزان الذرية للعناصر الداخلة في تركيب

الراسب يمكن حساب كمية الفضة في المحلول الاصلى. في كثير من الاحيان يرسب المكون المطلوب تقديره على شكل او هيئة تركيبية غير مطابق لما يشار له بالصيغة الوضعية، لذا فالراسب الناتج يحول الى شكل اخر لغرض وزنه، فمثلاً يرسب الحديد على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)_3$ ان تركيب الراسب غير مطابق لهذه الصيغة والواقع فهو اوكسيد مائي $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ لذا فالراسب يحرق ويوزن على شكل اوكسيد Fe_2O_3 فتسمى الصيغة الاولى بالصيغة الترسيبية والثانية بالصيغة الوزنية. وبصورة عامة فان هناك مجموعة من الخطوات التي يقوم بها المحلل الكيميائي في التحليل الكمي الوزني هي:

1- عملية وزن النموذج واذابته

تتم عملية اذابة النموذج باختيار مذيب مناسب تتوقف عملية اختياره على نوع الارتباطات لمكونات النموذج مثلاً للارتباطات الايونية يستخدم الماء كمذيب وللارتباطات الذرية او الفلزية تستخدم الحوامض اما للارتباطات الجزيئية تستخدم المذيبات الهيدروكاربونية. وقد تستخدم عادة طريقة الصهر لغرض الاذابة اذا لم يكن بالإمكان اذابة النماذج ذات الارتباطات الذرية او الفلزية بواسطة الحوامض والمذيبات وتستخدم مواد عديدة لهذا الغرض (NaOH او Na_2CO_3 أو خليط من $Na_2CO_3 + NaNO_3$).

2- عملية الترسيب

وهي عملية تكوين او انشاء طور جديد صلب عادة نتيجة لتفاعل كيميائي والعملية تتم بإضافة زيادة من العامل المرسل الذي يتفاعل مع المكون المراد ترسيبه، وينتج عن هذا التفاعل مركب شحيح الذوبان هو الراسب ويكون عادة متعادلا كهربائيا والجزء الذائب منه فقط يكون ايوني ويتم اختيار العامل المرسل حسب طبيعة الراسب المطلوب والمرسبات قد تكون ايونات لاعضوية او كواشف عضوية وتمتاز الكواشف العضوية بتكوين رواسب شحيحة الذوبان كبيرة الحجم ذات وزن جزيئي عال وتفضل طبعا المرسبات الانتقائية التي تختص بترسيب مكون واحد دون المكونات الاخرى، لكن مثل هذه المرسبات تكون نادرة عادة.

3- ترشيح الراسب وغسله

تسهل عملية الترشيح عند اتباع القواعد الصحيحة في الترسيب حيث يتم الحصول على بلورات كبيرة من الراسب يسهل ترشيحها. كما وان عملية غسل الراسب تجري ضمن قواعد معينة واختيار محلول الغسيل يخضع ايضا لبعض الشروط ، حيث يفضل المحلول الالكتروليتي السهل التطاير في درجات التجفيف كما يفضل ان يكون للمحلول الغاسل ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لا تؤدي الى تكوين ايونات معقدة زائدة، كما يجب عدم اختيار محاليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب.

4- تجفيف الراسب وحرقة

بعض الرواسب يكفي تجفيفها بدرجات حرارة معتدلة قبل عملية الوزن والبعض الآخر تتطلب حرق بدرجات حرارة عالية، فالرواسب الثابتة في درجات الحرارة العالية يفضل حرقها كما هو الحال مع كبريتات الباريوم.

واحيانا يحرق الراسب لغرض تحويله من الصيغة الترسيبية غير الثابتة الى صيغة وزنية ثابتة، كما هو الحال عند حرق فوسفات المغنيسيوم الامونياكي وتحويلها الى بايروفوسفات أو حرق اوكلات الكالسيوم وتحويلها الى اوكسيد الكالسيوم او حرق هيدروكسيد الالمنيوم وتحويله الى اوكسيد.

5- عملية وزن الراسب

تتطلب طرائق التحليل الوزني عمليتي وزن، الاولى قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج الذي يذاب وتجري عليه العمليات التحليلية، ثم عملية وزن ثانية بعد عملية حرق الراسب ويتم ذلك باستخدام موازين تحليلية حساسة خاصة.

صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني

مما سبق يتضح ان الخطوة الاولى هي عملية الترسيب او عملية تكوين الراسب، وليست كل الرواسب تصلح للتحليل الكمي الوزني فهناك صفات اساسية واخرى غير مرغوب فيها يجب ان تتصف بها الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي وهذه الصفات هي:

1- التركيب الكيميائي

في التحليل الكمي يجري عادة اختيار الرواسب المدروس تركيبها الكيميائي بشكل مضبوط، ويجب ان تتطابق النسبة المئوية لمكونات الراسب مع تلك المؤشر لها بالصيغة الكيميائية. ولكن في كثير من عمليات التحليل تستخدم راسب متغيرة التركيب اذا كان بالإمكان تحويل هذه الرواسب الى مواد ثابتة معروفة التركيب، اي من الممكن ان تكون هنالك صيغتين للراسب، صيغة ترسيبية واخرى وزنية.

فالألمنيوم يرسب على شكل هيدروكسيد الالمنيوم والذي هو في الواقع اوكسيد مائي تركيبه غير ثابت، يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي اوكسيد الالمنيوم ثم يوزن كصيغة وزنية

2- الذوبانية

يجب ان تكون ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني على اقل ما يمكن ويجب ان لا تحصل خسارة ملموسة في كمية الراسب عند جمعه وترشيحه وغسله وهذا يعني ان الكمية التي يمكن ان تبقى ذائبة في المحلول (وبضمنها محلول الغسل) يجب ان لا تتعدى حدود الخطأ التجريبي المسموح به.

3- التكوين البلوري وقابلية الترشيح

ان عملية فصل الراسب من المحلول يجب ان تكون سهلة وسريعة وهذا يتطلب ان تكون بلورات الراسب كبيرة ومنتظمة.

ان كبر البلورات وانتظامها له علاقة ايضا بعمليات تلوث الرواسب ونقاوتها، وبصورة عامة فكلما كانت البلورات كبيرة ومنتظمة يكون تلوثها اقل ونقاوتها اكثر.

4- النقاوة

يفضل ان تكون الرواسب نقية وخالية من الشوائب التي لاتزال بالغسل او التسخين او الحرق، ونقاوة الرواسب لها علاقة كبيرة بالتكوين البلوري، فالرواسب الغروية تكون عرضة للتلوث اكثر من الرواسب ذات البلورات الكبيرة المنتظمة.

5- الثبات

يجب ان يكون الشكل النهائي للراسب ثابتا في درجات حرارة التجفيف ولا يتأثر بالأوكسجين الجوي وثاني اوكسيد الكربون ولا يمتص الرطوبة.

اضافة الى ذلك يجب ان يكون الراسب غير متميع ويفضل ان يكون وزنه كبيراً مقارنة بوزن النموذج الامر الذي يؤدي الى الحد من الخطأ الناجم عن فقدان جزء قليل من الراسب اثناء العمل. وان استخدام الكاشف الخاص او النوعي في حالة توفره امر مرغوب فيه، حيث ان هذا الكاشف سوف يضمن ترسيب المكون المطلوب تقديره دون المكونات الاخرى المتواجدة معه في المحلول.

المرسبات العضوية

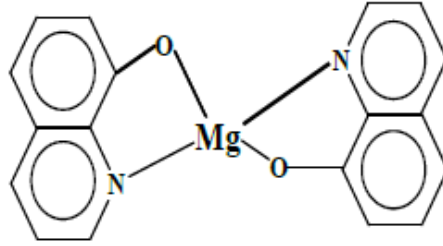
هي مركبات عضوية لها القابلية على تكوين معقدات مخلبية ناتجة عن اواصر تناسقية بين الايون الفلزي والمرسب العضوي مما يؤدي الى تكوين مركب حلقي مخلبي وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي.

الكثير من الكواشف العضوية تكون مركبات شحيحة الذوبان مع طائفة من الايونات الفلزية وهذه المركبات لها وزن جزيئي كبير عادة، بحيث ان كمية صغيرة من الايون الفلزي يمكن ان تنتج كمية كبيرة من الراسب مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.

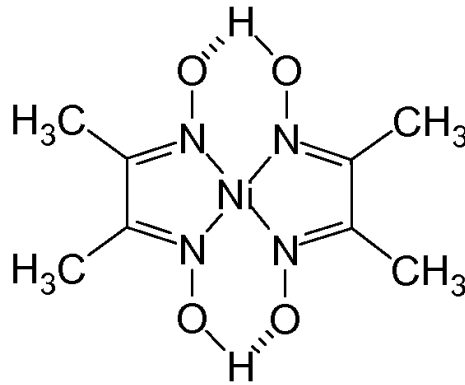
والمرسب العضوي النموذجي يجب ان يتصف بالخصوصية اي ان يكون خاص بأيون فلزي دون الايونات الاخرى، الا ان المرسبات الانتقائية هي في الواقع نادرة، واغلبية الكواشف ترسب طائفة كبيرة من الايونات.

من الامثلة على الكواشف العضوية التي لها تطبيقات واسعة 8- هيدروكسي كوينولين الذي يتفاعل مع عدد كبير من الايونات تصل الى 25 ايون لذلك فان انتقائية هذا الكاشف غير جيدة ويعتبر مرسب

عام ومن افضل الامثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع المغنيسيوم بنسبة 1:2 ويتم تحسين انتقائية هذا الكاشف من خلال التحكم في pH=10



مثال اخر: داي مثيل كلايوكسيم DMG ويكون عالي الانتقائية فهو يرسب البلاديوم في وسط حامضي كما يرسب النيكل في وسط قاعدي ضعيف بلون احمر قاتم ليعطي كشفا حساسا للنikkel.



العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب:-

ان من اهم العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب او الاملاح هي :-

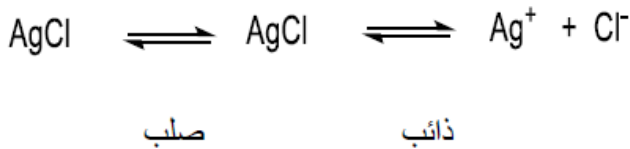
- ١- درجة الحرارة
- ٢- الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المذابة
- ٣- طبيعة المذيب
- ٤- فعل أو تأثير الايون المشترك
- ٥- تأثير القوة الايونية للمحلول او ما يسمى بتأثير الملح الغريب
- ٦- تأثير تركيز ايون الهيدروجين او الدالة الحامضية
- ٧- تأثير العوامل المختزلة او المؤكسدة (عمليات الاكسدة والاختزال)
- ٨- تكوين المعقدات
- ٩- تأثير التحليل المائي
- ١٠- تأثير حجم دقائق المادة المذابة ان كثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة اكبر من ذوبانية بلوراتها الكبيرة ، فبلورات كبريتات الباريوم الصغيرة مثلاً لها ذوبانية اكبر بألف مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة الحجم.

وسوف نتطرق الى دراسة تأثير الايون المشترك والدالة الحامضية

اولاً: تأثير الايون المشترك Common Ion effect

تبعاً لقاعدة لي شاتيليه فمن المتوقع ان تنخفض ذوبانية الرواسب في المحلول يحوي ايون مشترك مع ايونات الراسب

فمثلاً تنخفض ذوبانية كلوريد الفضة $AgCl$ في محلول يحوي على زيادة من ايونات الكلوريد او ايونات الفضة ، وذلك لان الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة اخرى فهو يتفكك الى ايونات الكلوريد وايونات الفضة كما يلي



ويخضع هذا التفكك لحالة توازن ، فلو اضيفت زيادة من ايونات الكلوريدات فستختل حالة التوازن ولكي تعود فيجب ان ينحرف اتجاه المعادلة نحو اليسار أي باتجاه تكوين الرواسب.

فإذا كان حاصل اذابة $AgCl$ مثلاً 10^{-10} فأن مقدار ما يذوب منه في لتر من الماء هو 10^{-5} مول كذلك فإن تركيز كل من ايونات الكلوريد و الفضة في هذا اللتر هو 10^{-5} مول ، فأن زاد تركيز احد هذين الايونيين عن هذا المقدار فهذه الزيادة ستؤدي الى نقصان تركيز الايون الاخر لكي يبقى حاصل ضرب تراكيزهم المولارية كمية ثابتة مساوية لحاصل الاذابة ، أي باتجاه نقصان ذوبانيه الراسب.

مثال :-

اذا كان حاصل اذابة كلوريد الفضة 1.08×10^{-10} احسب ذوبانية الراسب في لتر من الماء ثم احسبها اذا كان المحلول يحوي زيادة من ايونات الكلوريد مقدارها 0.01 مولاري.

الحل :-

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-] = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$\therefore K_{SP} = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \text{الذوبانية}$$

$$\sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

اما في حالة وجود زيادة من ايونات الكلوريد قدرها 0.01 مول فالذوبانية ستختلف بفعل الايون المشترك ولتكن

$$\text{س} \\ \text{وعليه فإن } [Ag] = \text{س}$$

$$\text{اما } [Cl] = \text{فأنها} = \text{س} + 0.01$$

$$K_{SP} = [Cl^-] [Ag^+]$$

$$(\text{س} + 0.01) (\text{س})$$

وبما ان س صغيرة مقارنة مع 0.01 لذا يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايون كلوريد فتصبح المعادلة

$$K_{SP} = 1.08 \times 10^{-10} = (0.01)(\text{س}) \rightarrow (\text{س}) = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.01} = 10^{-8} \frac{M}{l}$$

أي الذوبانية انخفضت بحدود 1000 مره

مثال :-

احسب عدد المليغرامات من يوديد الفضة AgI التي يمكن اذبتها في 100 مل من الماء المقطر ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 مل من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم ، علماً ان حاصل اذابة يوديد الفضة 1×10^{-16} وان وزن صيغته هي 234.7.

الحل:-

$$[I^-] = [Ag^+] = s$$

$$K_{SP} = [I^-][Ag^+] = (s)(s) = s^2 = 1 \times 10^{-16}$$

$$s = 10^{-8} \text{ مول / لتر}$$

$$\text{او ان } s = \frac{100 \times 234.77 \times 10^{-8}}{1000} = 235 \times 10^{-10} \text{ في 100 مل}$$

$$= 235 \times 10^{-10} \text{ ملغم في 100 مل}$$

اما في 0.1 مولاري NaI فان $[I^-] = s + 0.1$ و $[Ag] = s$

وبما ان s صغيرة جداً مقارنة مع 0.1 لذا يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايون اليوديد

$$K_{SP} = (0.1)(s) = 10^{-6} \rightarrow s = \frac{10^{-6}}{0.1} = \frac{10^{-15}}{\text{مول}} \text{ لتر}$$

$$\text{او ان } s = \frac{100}{1000} \times 234.77 \times 10^{-15} \approx 235 \times 10^{-16} \text{ غم في 100 مل}$$

او ان s الذوبانية $= 235 \times 10^{-13}$ ملغم في 100 مل وهذا يعني ان الذوبانية انخفضت اكثر من مليون مرة بسبب وجود ايون اليوديد المشترك في المحلول.

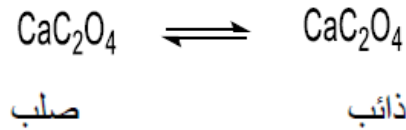
ثانياً: تأثير الدالة الحامضية pH على الذوبانية

تتأثر ذوبانية اغلب الرواسب في التحليل الكمي الوزني بحامضية المحلول فذوبانية الهيدروكسيدات مثلاً تنقص بزيادة تركيز الهيدروكسيد في المحلول (على فرض عند تكون معقد) ذلك بسبب فعل الايون المشترك.

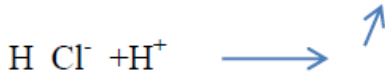
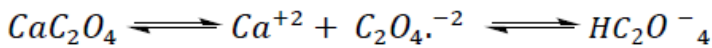
وان اتمام ترسيب هيدروكسيد الفلز يتوقف على pH المحلول ، فمثلاً يبدأ يترسب هيدروكسيد المغنيسيوم في 9.6 pH= ويتم ترسيبه في 11 pH أي ان هيدروكسيد المغنيسيوم لا يترسب تماماً اذا انخفض pH المحلول عن 11.1 فذوبانيته pH=10 فمثلاً تكون كبيرة ، كذلك يتم ترسيب هيدروكسيد الحديد في pH=3.2 وتزداد الذوبانية بزيادة الحامضية وتنخفض بزيادة ايون الهيدروكسيد .

اما رواسب و املاح الحوامض الضعيفة مثلاً الكربونات و الاوكزالاات و الفوسفات و كرومات و الفلوريدات وحتى الكبريتات فإن ذوبانيته تزداد بصورة ملحوظة عند زيادة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول وسبب هذه الزيادة هو ان ايون الهيدروجين عند وجوده في المحلول سيتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح ، مؤدياً الى تكون حامض ضعيف التفكك الامر الذي يؤدي الى اختلال الاتزان الكيميائي الناشئ بين الجزء الصلب والجزء المتفكك بسبب اختلال توازن التفكك نفسه وهذا يتطلب زيادة في ذوبانية الجزء الصلب.

ولنأخذ اوكزالاات الكالسيوم كمثال لغرض توضيح سبب زيادة الذوبانية عند اضافة حامض مثل HCl له راسب اوكزالاات الكالسيوم له ذوبانية في الماء الخالص وهناك حالة اتزان بين الجزء الصلب والجزء الذائب من الراسب

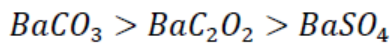


والجزء الذائب يتفكك بدوره حسب الاتزان التالي



فعند وجود HCl في المحلول فإن ايونات الهيدروجين ستتحد مع ايونات الاوكزالاات مكونة HC₂O₄⁻ القليل التفكك (التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك) الامر الذي يؤدي الى اختلال توازن النظام بالكامل وازاحة هذا الاتزان الى جهة اليمين ، وهذا يتطلب ذوبان جزء جديد من الراسب لغرض الرجوع الى حالة التوازن.

ان الزيادة النسبية للذوبانية تكون مختلفة باختلاف الاملاح عند اضافة نفس كمية الحامض (بغض النظر عن ثابت حاصل الاذابة) فالزيادة النسبية في ذوبانية كربونات الباريوم مثلاً هي اكبر من الزيادة النسبية في ذوبانية اوكزالاات الباريوم و اقل من ذلك الزيادة النسبية في ذوبانية كبريتات الباريوم .



ان ما يقرر مقدار الزيادة في الذوبانية هو الحامض المتكون من اتحاد ايون الهيدروجين مع ايون الملح وحاصل اذابة ذلك الملح ، فمثلاً حامض الكاربونيك مثلاً اضعف من حامض الاوكزاليك ، كما ان التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو اقل بكثير من التفكك الثاني لحامض الكبريتيك .

مثال:-

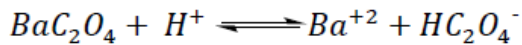
احسب ذوبانية الاملاح التالية في محلول 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك

أ- اوكلات الباريوم حاصل اذابته 2.3×10^{-8} وثابت التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو 6.1×10^{-6} .

ب- كاربونات الباريوم حاصل اذابته 4.9×10^{-9} وثابت التفكك الثاني لحامض الكاربونيك هو 6×10^{-11} .

الحل:-

أ- BaC_2O_4 يحصل التوازن التالي عند اضافة HCl الى اوكلات الباريوم :-



$$K_2 = 6.1 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2O_4^-]} \quad \text{----- (1)}$$

ومن معادلة حاصل الاذابة

$$K_{SP} = 2.3 \times 10^{-8} = [Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}] \quad \text{----- (2)}$$

وبقسمة معادلة رقم 2 على رقم 1 ينتج

$$\frac{K_{SP}}{K_2} = \frac{2.3 \times 10^{-8}}{6.1 \times 10^{-5}} = \frac{[Ba^{+2}][C_2O_4^{-2}][HC_2O_4^-]}{[H^+][C_2O_4^{-2}]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1$

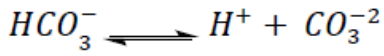
$$\therefore 3.77 \times 10^{-4} \times 0.1 = [Ba^{+2}][HC_2O_4^-]$$

ولغرض التقريب وتسهيل الحل يمكن اعتبار $[Ba^{+2}] = [HC_2O_4^-]$

$$\therefore \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} 10^{-3} \times 6.14 = [Ba^{+2}] \leftarrow 10^{-5} \times 3.77 = [Ba^{+2}]^2$$

اما ذوبانية BaC_2O_4 في الماء فقط فهي

$$10^{-4} \times 1.5 = \sqrt{10^{-5} \times 2.3} = [Ba^{+2}]$$

ب- كاربونات الباريوم $BaCO_3$:-

$$K_2 = 6.1 \times 10^{-11} = \frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{--- (1)}$$

$$K_{SP} = 4.9 \times 10^{-9} = [CO_3^{-2}][Ba^{+2}] \quad \text{--- (2)}$$

وبقسمة المعادلة ٢ على المعادلة ١ فينتج

$$\frac{k_{sp}}{k_2} = \frac{4.9 \times 10^{-9}}{6.1 \times 10^{-11}} = \frac{[HCO_3^-][Ba^{+2}][CO_3^{-2}]}{[H^+][CO_3^{-2}]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1$ مولاري وبأتباع التقريب $[HCO_3^{-2}] = [Ba^{+2}]$

$$\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} 2.83 = [Ba^{+2}] \leftarrow \frac{0.1 \times 10^{-9} \times 4.9}{10^{-11} \times 6.1} = [Ba^{+2}] \text{ فإن}$$

التركيب الكيميائي للرواسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني:

في التحليل الكيميائي الكمي الوزني عادة يكون الوزن النهائي ليس للمادة المراد تقديرها 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، والامثلة على ذلك كثيرة CaO عند تقدير الكالسيوم، AgCl عند تقدير الفضة وهكذا كما ان هناك صيغ ترسيبية واخرى وزنية لنفس الراسب ولكل هذه الاسباب ففي نهاية عملية التحليل يصبح من الضروري اجراء حسابات لمعرفة كمية المادة المراد تقديرها بعد معرفة المادة الموزونة لذا فان:

$$\frac{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}{\text{وزن المادة الموزونة (الراسب)}} - \frac{\text{وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها}}{\text{وزن الصيغة للشكل الموزون (الراسب)}}$$

ومنها :-

$$\text{وزن المادة المراد تقديرها} = \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها}}{\text{وزن الصيغة للراسب}}$$

أي أن:

$$\text{وزن المادة المراد تقديرها} = \text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}$$

مثال/ رسبت ايونات الكلوريد على شكل كلوريد الفضة وعومل الراسب وجفف ووزن، فكان وزن

كلوريد الفضة 0.1290 غم. أحسب كمية الكلوريد

الحل/

كل وزن صيغة من كلوريد الفضة (الراسب) 143.32 غم/مول يحوي وزن صيغة من الكلوريد 35.45 غم/مول وعليه فان:

$$\text{وزن ايون الكلور} = \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{وزن الصيغة للكلور } \text{Cl}^-}{\text{وزن صيغة } \text{AgCl} \text{ (الراسب)}}$$

$$0.03492 = \frac{35.45}{143.32} \times 0.1290 =$$

المعامل أو العامل الوزني:

مما سبق يتضح ان قيمة X اي كمية المادة المراد تقديرها (عنصر أو مركب) هي ناتج لعاملين: احدهما وزن الراسب الذي وصلنا اليه نتيجة لعملية التحليل اي (a) وهذه الكمية هي كمية متغيرة تعتمد على الكمية الاصلية التي دخلت التحليل. اما العامل الاخر فهو النسبة بين وزن الصيغة للمادة المطلوب تقديرها (المجهول) الى وزن الصيغة للراسب الموزون المعلوم، وهذه عادة لا تعتمد على وزن النموذج الاصلية، وهي كمية ثابتة ويمكن حسابها بشكل مستقل، واستخدامها استخدام

دائمي في كل التحليلات المماثلة هذا العامل يسمى بالعامل الوزني او العامل التحليلي أو عامل التحويل ويرمز له بالحرف F، ولهذا فان من الممكن كتابة كل الصيغ السابقة على شكل:

$$X = a \cdot F$$

حيث F تمثل المعامل الوزني و a وزن الراسب أو وزن المادة المجهولة = وزن المادة المعلومة × العامل الوزني اي أن العامل الوزني يجب ان يحتوي على وزن صيغة للمادة المراد تعيينها في البسط ووزن صيغة المادة المعلومة في المقام.

وإذا وجدت ذرة مشتركة بين الصيغتين (باستثناء الاوكسجين) في البسط والمقام فيجب ضرب احدهما او كليهما برقم معين يؤدي الى تساوي عددها فيهما.

فاذا كانت فوسفات البوتاسيوم K_3PO_4 هي المادة المجهولة، والمادة المعلومة هي بوتاسيوم هكساكلوريد بلاتينات K_2PtCl_6 ، فاذا كانت الذرة المشتركة هي البوتاسيوم ولغرض تساوي عددها في المركبين فيجب ضرب صيغة المركب الاول في 2 وصيغة المركب الثاني في 3 أي أن:

$$\frac{\text{العامل الوزني}}{3} = \frac{2 \times (\text{وزن صيغة } K_3PO_4)}{(\text{وزن صيغة } K_2PtCl_6)}$$

وليس من الضروري ان تكون المادة المعلومة هي التي ستوزن في نهاية عملية التحليل الا اذا اريد ذلك، ففي كثير من العمليات الحسابية يكون المطلوب هو التكهن مسبقا بوزن الراسب الذي يمكن الحصول عليه من مادة معلومة الوزن.

مثال/ كم هو وزن راسب يوديد الفضة الذي يمكن الحصول عليه من 0.073 غم يوديد المغنيسيوم؟

$$X = a \cdot F \quad \text{/الحل}$$

$$\text{أي أن: وزن AgI} = \text{وزن MgI}_2 \times \frac{2 \times (\text{و.ص يوديد الفضة})}{\text{و.ص يوديد المغنيسيوم}}$$

$$X = 0.073 \times \frac{2 \times (\text{و.ص يوديد الفضة})}{\text{و.ص يوديد المغنيسيوم}}$$

أمثلة:

س/ ما هو العامل الوزني الذي يستعمل لتحويل الحديد الى Fe_2O_3 ؟

/الحل

المادة المعلومة هي الحديد لذا فان:

$$\frac{\text{العامل الوزني}}{2} = \frac{\text{و.ص } Fe_2O_3}{(\text{و.ص Fe})}$$

س/ احسب المعامل الوزني لإيجاد كمية الكبريت من وزن كبريتات الباريوم.
الحل/

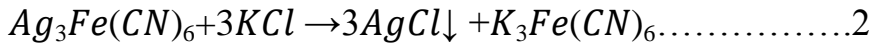
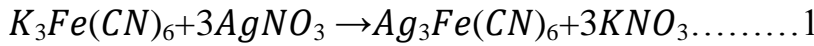
ان جزيئة كبريتات الباريوم تحوي على ذرة كبريت واحدة لذا فان:

$$F = \frac{\text{و.ص الكبريت } S}{\text{و.ص } BaSO_4}$$

س/ تم تحويل فيروسيانيد البوتاسيوم $k_3Fe(CN)_6$ في انموذج الى فيروسيانيد الفضة $Ag_3Fe(CN)_6$ ومن ثم تحويل هذا المعقد الى راسب كلوريد الفضة الذي يمكن معرفة كميته عن طريق الوزن، المطلوب ايجاد العامل الوزني لفيروسيانيد البوتاسيوم بدلالة كلوريد الفضة.

الحل:

1- يجب كتابة معادلة التفاعل



ومن المعادلات اعلاه يتضح ان وزن صيغة واحدة من $k_3Fe(CN)_6$ نتجت عنه ثلاثة اوزان صيغة من $AgCl$

$$\text{فالعامل الوزني} = \frac{\text{و.ص } k_3Fe(CN)_6}{3 (\text{و.ص } AgCl)}$$

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

الحل/

نجد وزن المادة المجهولة وهي الفضة و ثم نحسب نسبتها المئوية في النموذج

$$F. a = X$$

$$\text{وزن } Ag = 107.87/143.32 \times 0.4216$$

$$63.5 = 100 \times \frac{107.87/143.32 \times 0.4216}{0.5} = \text{اذن النسبة المئوية للفضة في النموذج}$$

وبصورة عامة فان:

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة} = 100 \times \frac{\text{وزن المادة المعلومة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}}$$

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 ما يمكن، كي لا تؤدي 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 لا يتجاوز 0.05 ملغم.

وبما ان الترسيب يجري عادة في حدود 500 مل (بضمنها محلول الغسيل) فالخطأ الناجم عن الذوبانية ينبغي ان لا يتجاوز 0.05 ملغم لكل 500 مل أو 0.1 ملغم/لتر او ما يساوي 10^{-4} غم/لتر فلو فرضنا ان الوزن الجزيئي للراسب 100 فالذوبانية يجب ان لا تتجاوز $10^{-6} M = 10^{-4}/100$

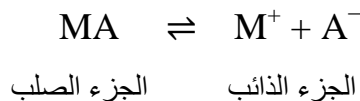
والحقيقة فان ذوبانية مقدارها 10^{-5} مول/لتر للراسب تكون مقبولة، خاصة وان حجم محلول الترسيب والغسل قلما يصل الى 500 مل.

وعلى اي حال فأنتنا نستخدم في التحليل الكمي الوزني راسب لها ذوبانية اعلى من هذا الرقم، مثل اوكلات الكالسيوم 4.5×10^{-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 لأيونات 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 (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:



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

الداخلية تساوي كمية ثابتة (الثابت الترموديناميكي K^M) وبما ان فعالية الجزء الصلب (aMA) تساوي 1، لذا يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

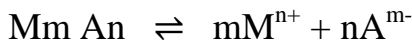
$$K^M = aM^+ \cdot aA^-$$

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

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

حيث ان الاقواس تعني التركيز المولارية

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



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

مثال/ ماهو حاصل الاذابة لـ Ag_2CrO_4 ؟

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

الذوبانية أو قابلية الاذابة Solubility:

يجب التمييز بين حاصل الاذابة وهو حاصل ضرب التركيز المولارية لنواتج تفكك ملح شحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الايون في المركب، وبين الذوبانية او قابلية الاذابة اي مقدار ما يذوب 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 ما يذوب من كلوريد الفضة مثلاً (او اي ملح اخر) يتفكك الى ايوناته الاولية في داخل المحلول اي الى ايونات الفضة وايونات الكلوريد، فلو كان مقدار ذوبانية كلوريد الفضة هو X مول/لتر فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك الى X مول من ايونات الفضة و X مول من ايونات الكلوريد وعلى هذا فان الذوبانية $X = \text{مول/لتر} = [Ag^+] = [Cl^-]$ ، اذ يمكن اعادة كتابة معادلة حاصل الاذابة كما يلي:

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

$$10^{-10} = [Cl^-]^2 = [Ag^+]^2 = X^2$$

$$X = (10^{-10})^{1/2}, X = 10^{-5} M$$

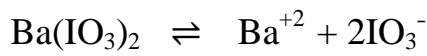
وإذا اريد حسابها ب غم/لتر فيضرب هذا الرقم بوزن الصيغة فذوبانية كلوريد الفضة 143.5×10^{-5} غم/لتر.

أمثلة:

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

$$M=1, n=2$$

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



$$\text{مول } X \quad \text{مول } X \quad \text{مول } 2X$$

حيث $X =$ الذوبانية

وعند التعويض

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

$$4X^3 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$X^3 = 1.57 \times 10^{-9} / 4$$

$$X = 7.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

وبما ان الوزن الجزيئي ليودات الباريوم 487 غم/مول

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

س/ كم ملغم من يودات الباريوم تذوب في 150 مل من الماء؟

الحل/

وزن الصيغة ليودات الباريوم = 487 غم/مول والذوبانية له من المثال السابق 7.3×10^{-4} مول/لتر

$$1000 / 150 \times 487 \times 7.3 \times 10^{-4} = \text{اذن ما يذوب منها في 150 مل من الماء}$$

$$= 0.0444 \text{ غم او } 44.4 \text{ ملغم}$$

التكوين البلوري للرواسب :-

من الصفات الاساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكيميائي الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها ، فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كلما كانت عملية ترشيحه سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فصل الطور الصلب (الراسب) عن الطور السائل (الراشح) تكون قليلة وعلى عكس الرواسب الغروية فأن تكتل الرواسب البلورية يكون سريعاً وسهلاً .

كما ان الكثير من الرواسب تكون ذوبانية الدقائق الكبيرة اقل بكثير من ذوبانية الدقائق الصغيرة فحجم دقائق الراسب عامل مؤثر على الذوبانية في الكثير من الرواسب.

اضافة لذلك فإن هناك علاقة وثيقة بين التكون البلوري للراسب وعمليات التلوث فالرواسب البلورية تكون عادة أقل عرضة للتلوث من الرواسب الغروية كما ان عمليات إزالة التلوث من الرواسب البلورية تكون على العموم اكثر سهولة .

حجم دقائق الراسب ونموها :-

إن حجم دقائق الراسب يمكن من الناحية العلمية تقديرها جزئياً من دراسة ظروف او شروط عملية الترسيب ، فقد لوحظ ان هناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة ومنها درجة الحرارة التي تجرى عندها عملية الترسيب وسرعة مزج الكواشف وتركيز تلك الكواشف اضافة الى مقدار ذوبانية الرواسب في محيط التفاعل .

ان تأثير هذه العوامل وغيرها يمكن فهمها نوعياً عند الاخذ بنظر الاعتبار بعض الحقائق المستنتجة من الملاحظات المختبرية ، فقد لوحظ ان هناك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التخليق Induction period وهي عادة الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب ويعتمد طول هذه الفترة - فترة التخليق على:

طبيعة الراسب المتكون .

طول هذه الفترة يؤثر على عدد النوى المتكونة وبالتالي على حجم بلورات الراسب
لقد استطاع العالم فون فايمر Von Weimern ان يثبت ان ظاهرة فون لإشباع تلعب دوراً مهماً في طول فترة التخليق وبالتالي في حجم دقائق الراسب المتكون .

لقد استطاع هذا العالم أن يستنتج ان سرعة الترسيب الابتدائي تتناسب مع حالة فون لإشباع النسبية

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

حيث

Q - التركيز الانبي للمذاب المطلوب ترسيبه

S - الذوبانية

وعليه فإن $Q - S =$ فوق الاشباع عند لحظة بداية الترسيب او تكوين قوى الراسب. إن هذه العلاقة $\frac{Q-S}{S}$ تكون صحيحة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q اكبر من S فقط.

حالة فوق الاشباع :-

لكل الاملاح مهما بلغت قلة ذوبانها قابلية معينة على الذوبان فمثلاً ذوبانية كلوريد الفضة $S = 10^{-10}$ مول/لتر أي اذا احتوى لتر من الماء المقطر مثلاً على 10^{-10} مول / لتر من ايونات Ag^+ وايونات Cl^- فإن المحلول مشبع اما إذا احتوى على أقل من هذا التركيز فهو دون الاشباع ويمكن ان تستمر $AgCl$ على الذوبان حتى الوصول الى التركيز الاول ولكن اذا تعدى هذا التركيز أي اكثر من 10^{-5} مول / لتر فالمحلول يكون في حالة فوق الاشباع ومثل هذه المحاليل تكون عادة قلقة .

المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب :-

ان الترسيب قد يحصل على مرحلتين

المرحلة الاولى فتتكون فيها النوى او عملية التنوي و الثانية ك هي نمو البلورات على هذه النوى وكلما كان عدد النوى المتكونة قليلاً ، كلما تكون البلورات أكبر و أكثر انتظاماً.

١ - عملية تكون النوى – عملية التنوي :-

المقصود بعملية التنوي هي تلك العملية التي يتجمع فيها حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين طور جديد صلب وعملية التنوي اما ان تكون غير متجانسة Heterogeneous (تنوي غير متجانس) حيث تحصل تجمعات على دقيقة صلبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول دقيقة غبار مثلاً – او تنوي متجانس تلقائي Homogeneous حيث تتكون النواة عن طريق اعادة ترتيب عدد من الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة ، ويعتقد ان معدل تكوين النوية يزداد اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبي.

ان سرعة خلق النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيراً على حالة فوق الاشباع ويحصل عادة في المنطقة شبه المستقرة على عكس التنوي المتجانس حيث يحصل في المنطقة غير المستقرة .

٢ - عملية نمو الدقائق او البلورات :-

ان العملية الثانية التي تحصل عند الترسيب هو النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر. في هذه الحالة فإن شبكة من الكاتيونات والانيونات سوف تتجمع على النواة ان سرعة النمو هذه تعتمد من ناحية على المساحة السطحية لتجمع هذه الكاتيونات والانيونات ومن ناحية اخرى على حالة فوق الاشباع النسبية

$$\text{Rate of growth} = K_1 \frac{Q - S}{S}$$

طبيعة الراسب وحجم البلورات :-

من الجدير بالذكر الإشارة الى ان طبيعة المادة المتكونة نتيجة لعملية الترسيب ، تقرر و الى مدى بعيد حجم بلورات الراسب . لان ذوبانية الدقائق الصغيرة (النوى في هذه الحالة) تختلف من مادة الى اخرى فذوبانية الدقائق الصغيرة لكبريتات الباريوم مثلاً هي الف مرة اكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة ، بينما لا يوجد فرق يذكر لذوبانية الدقائق الصغيرة والكبيرة لكلوريد الفضة تحت نفس الشروط .

واستناداً الى هذه الحقيقة فأن من المتوقع ان تكون دقائق راسب كلوريد الفضة اصغر بكثير من دقائق راسب كبريتات الباريوم اذا جرى الترسيب بنفس الشروط والظروف والمثال الحسابي التالي يوضح ذلك .

مثال :- احسب قيمة $\frac{Q-S}{S}$ عند ترسيب كل من كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم من اضافة .

أ- ٠.٠٥ مل من محلول ٠.١ M نترات الفضة الى ١٠٠ مل من محلول ٠.١ M كلوريد الصوديوم.

ب- ٠.٠٥ مل من محلول ٠.١ M كلوريد الباريوم الى ١٠٠ مل من محلول ٠.١ M كبريتات الصوديوم

علماً بأن حاصل الاذابة لكلوريدات الفضة يساوي تقريباً حاصل اذابة كبريتات الباريوم وتساوي تقريباً

$$10^{-10} \times 1$$

الحل:- لغرض ايجاد Q التركيز الانني لكل من ايونات الفضة وايونات الباريوم عند بدء عملية الترسيب فان :

$$\leftarrow 100 \times Q = 0.05 \times 0.1$$

$$Q = \frac{0.05 \times 0.1}{100} = 5 \times 10^{-5} M$$

و ان ذوبانية كلوريد الفضة = S حيث

$$S = [Ag^+] = \frac{1 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9} M$$

وهذه هي ذوبانية الدقائق الصغيرة و الكبيرة لكلوريد الفضة

$$\therefore \frac{Q-S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-9}}$$

$$= (5 \times 10^4 - 1) \rightarrow \cong 49.9 \times 10^3$$

ب- ذوبانية الدقائق الكبيرة لكبريتات الباريوم هي $10^{-9} M$ ولكن ذوبانية الدقائق الصغيرة هي اكبر بألف مرة أي

ان

$$S \text{ للدقائق الصغيرة} = 10^{-9} \times 1000 = 10^{-6}$$

$$\frac{Q-S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{(5 \times 10 - 1)10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{Q-S}{S} = 49$$

ان هذه الاختلاف في قيمة $\frac{Q-S}{S}$ يعني ان عدد النوى المتوقع حصولها عند ترسيب كلوريد الفضة هو اكبر بكثير من النوى المتوقع حصولها عند ترسيب كبريتات الباريوم. لان من المعتقد ان عدد النوى تتناسب اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبية أي ان:

$$Rate\ of\ nucleation = k_1 \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n \quad n = 4$$

والنتيجة هو ان بلورات كبريتات الباريوم ستكون اكبر من دقائق كلوريد الفضة حيث ان معدل النمو البلوري

$$Rate\ of\ growth = k_2 \frac{Q-S}{S}$$

و k_2 تكون عادة اكبر من k_1 وعليه فعند تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليلة يكون الراسب هو السائد.

الحالة الغروية :-

من المثال السابق لراسب كبريتات الباريوم وراسب كلوريد الفضة يتضح ان دقائق راسب كلوريد الفضة المتكونة في المرحلة الاولى من عملية الترسيب هي اكثر عدداً واصغر حجماً من دقائق كبريتات الباريوم السبب هو طبيعة الراسب نفسه ، اضافة للدور الذي تلعبه شروط الترسيب الصحيحة لغرض الحصول على بلورات كبيرة .

وفي كثير من الاحيان تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكثف بفعل الجاذبية الارضية ، بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر للعين المجردة ولكن عند امرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة ، فمن الممكن مشاهدة تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول.

هذه الظاهرة تسمى ظاهرة تيندال Tyndall effect وهي خاصة بالمحاليل الغروية دون المحاليل الحقيقية حيث ان دقائق المحلول الحقيقي صغيرة الى حد الذي لا يتيح حصول هذه الظاهرة .

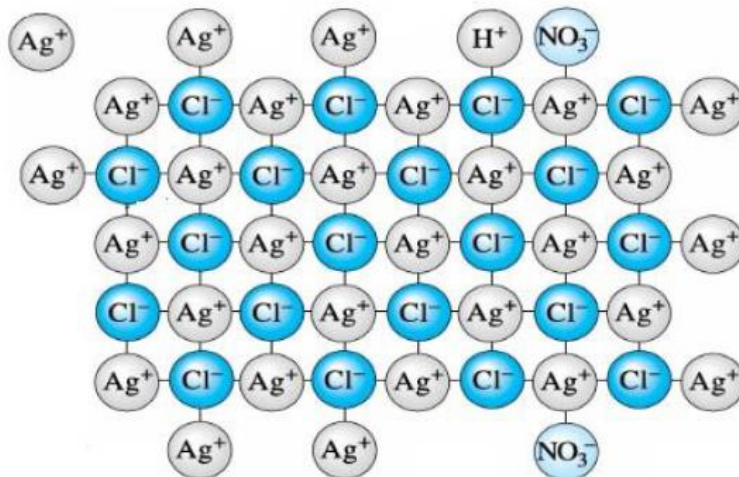
ان كبر الدقيقة الغروية يتراوح بين 10^{-5} الى 10^{-7} سم (كبر الدقيقة في المحلول الحقيقي 10^{-1} سم وان ورقة الترشيح المختبرية تعيق دقائق بحدود 10^{-2} سم لذا فان الدقائق الغروية تنفذ من ورقة الترشيح وتسلق سلوك مشابهاً للمحاليل الحقيقية ، ولكنها تختلف عن المحاليل الحقيقية بكونها :

- ١- ولو انها تنفذ من ورقة الترشيح العادية لكنها لا تنفذ من خلال اوراق Perement
- ٢- تتصف بتأثير تيندال
- ٣- تتصف بالحركة البرونية Brownian motion بسبب الاصطدام السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب تمتلك دقائق العالق الغروي مساحة سطحية كبيرة بالمقارنة مع كتلتها .
- ٤- تكون دقائق العالق الغروي عادة مشحونة شحنة كهربائية ثابتة او متغيرة

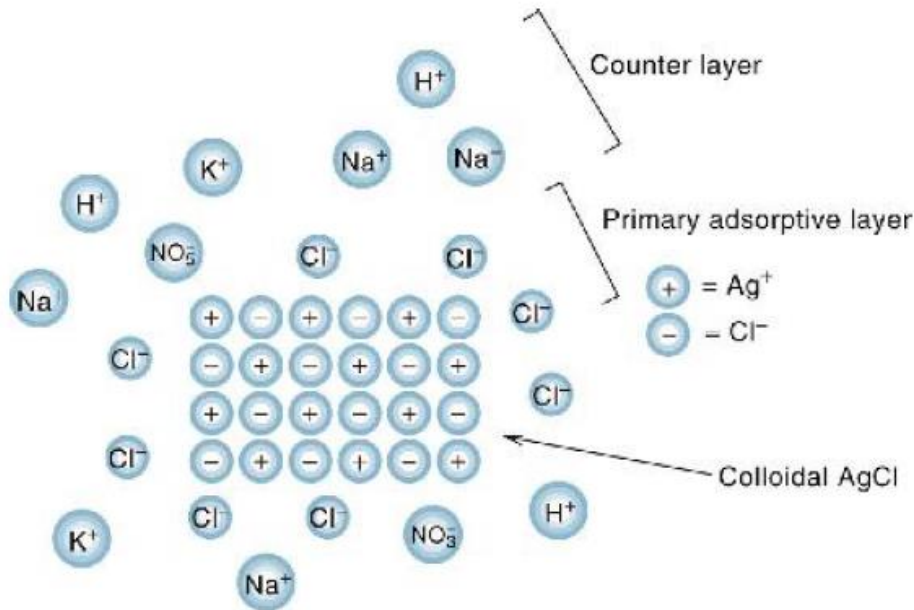
٥- ان وجود هذه الشحنات يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تجمعها وتكتلها والسبب الرئيس لوجود هذه الشحنات يعود الى المساحة الكبيرة التي تمتلكها سطح هذه الدقائق.

ان أبرز خاصية للسطوح الكبيرة هو قابليتها العالية على الامتزاز Adsorption ان ظاهرة الامتزاز هي السبب في التصاق او ارتباط الايون او الجزيئات على سطح المادة الصلبة. ويتم هذا الارتباط اما عن طريق قوى فيزيائية تشبه قوى فاندرفال حيث تسمى العملية بالامتزاز الفيزيائي Physical adsorption او تحصل ارتباطات قوية مع المادة المازة مؤدية الى ما يشبه تكون مركبات سطحية حيث يسمى حينئذ بالامتزاز الكيميائي Chemical adsorption وهذا ما يحصل على سطوح الرواسب الغروية .

وبموجب قاعدة بنيث- هان – فايان فان دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة اولاً (كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاكبر بالشحنة وتنفصل الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان وكذلك الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول) فإذا وجدت بلورة كلوريد الفضة ، مثلاً في محلول يحوي زيادة من ايونات الفضة ، فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو دقائق كلوريد الفضة . هذا الامتزاز لأيونات الفضة يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذه الدقائق . اما لو تواجدت الدقائق في محلول يحوي زيادة من ايونات الكلوريد السالبة لامتزتها و امتلكت شحنة سالبة. وعلى الرغم من ان دقائق كلوريد الفضة تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة (ايونات الفضة اذا كان المحلول يحوي زيادة منها) الا انها تمتز ايونات اخرى ايضاً -ولو بشكل محدد - مثل ايونات الهيدروجين والنترات و الصوديوم و غيرها. ان ايونات الفضة الموجبة تكون في هذه الحالة مرتبطة بصورة قوية بالطور الصلب وتعتبر جزءاً منه وبالتالي فهي تؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذا الطور والحصيلة هي دقائق غروية بشحنة موجبة . (يراجع الرسم في الاصل)



مخطط لمقطع من دقيقة كلوريد الفضة في تماس مع محلول $AgNO_3$ يحوي زيادة من ايونات Ag^+



إن عملية الادمصاص تؤدي دائماً إلى خطأ إيجابي ، لكن لحسن الحظ فإنه يمكن التغلب عليها عن طريق الغسل الجيد للراسب. كما تجدر الإشارة إلى أن تأثير الادمصاص وشدته (على كمية الراسب الإجمالية) تزداد كلما قل حجم حبيبات الراسب ، وذلك للزيادة الكبيرة في مساحة الراسب السطحية التي نحصل عليها كلما قل حجم الحبيبات. لذلك ، فإن تأثير الادمصاص يكون كبيراً جداً على الرواسب الغروية والجيلاتينية ، أكثر بكثير من الرواسب ذات الحبيبات الأكبر حجماً.

« المحاضرات السادسة »

الكيمياء التحليلية

طرائق الفصل :-

الاسس النظرية :-

يعتبر النموذج الفعيل للتحليل بصورة عامة نظام ذو طور واحد كما ان معلومات المطول يعرفها عن النموذج لا يمكن ان تكون تامة الا بعد تحليل هذا النموذج وفي كثير من الاحيان ولغرض اعداد معلومات مفصلة عن مكونات النموذج وليكن A_1 يصادف المحلل الكيمياء صعوبة تحليلية بسبب تداخل المكونات الاخرى مثل A_2 و A_3 ولهذا السبب ولعجز طرق القياس عن اعداد هذه المعلومات عن المكونات A_1 بوجود المكونات A_2^* و A_3 و... و A_n . يلجأ المحلل الكيمياء عادة الى استخدام طرائق اضافية اخرى لغرض التخلص من هذه التداخلات ان اهم الطرائق التي تؤدي الى تحقيق هذا الغرض هي :-

1- طرائق المسك او الحجب

2- طرائق الفصل

ان طرائق الفصل تقع المحلل الكيمياء امام مهمة تحويل النظام ذي اطور لواحد الى نظام ذي عدة اطوار حيث يكون المكونات المطول A_1 متواجداً بهد اقلان بصورة كاملة في احد هذه الاطوار والمكونات المسوسة A_2 و A_3 تكون متواجدة في طور اخر ولغرض تحقيق هذه المهمة توجد عدة امكانيات يمكن تلخيصها بالمخطط التالي :

نظام I وطور I يحوي
على المكونات
 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$

طرائق فصل تعتمد بالدرجة الاولى
على قوانين الترموديناميك

طرائق فصل تعتمد
التأثيرات الحركية

تأثير احد المقود (معدل كويبي)
قوة جذب، قوة فرزاو (طرد)

نمو طور جديد
يؤقتها حركة

طريقة ترموديناميك
بمباشرة المادة B
تطور على

$A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$
 A_1

طور I يحوي $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$
طور II يحوي A_1

طور I يحوي $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$
طور II يحوي BA_1

طرائق الترموديناميك

طرائق الترموديناميك
= التبلور
= التظاير
= التقطير

طرائق الترموديناميك
= التوزيع المتعدد
= التبادل الايوني
= الاقتران
= الامتصاص

طرائق الارجعوتوغرافيا
طرائق الترموديناميك

والمخطط بين ان النظام I ذو الطور الواحد والذي يحوي المكونات A_1 اطراف كيميائية
واعطاء معلومات عنه يمكن ان يحول الى نظام ذو طورين يحوي احدهما على المكونات
 A_1 والاخر على المكونات المتشوشة A_2, A_3, \dots, A_n وهذا التحويل يتم اما بصورة
مباشرة حيث ينشأ طور جديد نتيجة لتفاعل كيميائي كافي عمليات الترسيب حيث
يتأثر طور جديد حيث نتيجة لهذا التفاعل وهذا الطور الجديد يحوي على اغلب المكونات A_1

انفق التطوير والتطابق والتبليغ كلها تورد لي في نسود طور جديد بصوره مباشره
 او يمكن ان يتم هذا القول بنسود طور ثالث جديد بصوره غير مباشره حيث يضاف
 طور مباء جديد طور II فاضافة المادة B تكون على تماس مع الطور
 رقم I ويجري اختيار هذا الطور المساعد بحيث تكون قليل الاقتراح مع الطور
 I ولا يتأثر بتأثير او يتفاعل معه ولكنه يؤدي الى انتقال كبير من المكون A
 الى الطور I ويقاد البركبه من المستويات A_2, A_3 في طور I والقلب
 ويمكن ان تقاد صطوه العمليه عدة مرات اذا كان التفاعل انتقال المكون
 A قليلاً.

ان هادتين الطريقتين المباشرة وغير المباشرة تخضع لقوانين الترموديناميك
 وتعتمد نسود حالة توازن بين الطورتين كما يمكن استغلال الفرق في
 المكونات A_2 و A_3 لفرق اتمام عملية الفصل حيث يمكن الاستفادة من
 اختلاف في الجاذبية او القوة الطاردة او تكونت هقل كهربائي والواقع
~~طبيعي~~ قد يوجد جد و فاصله بين الطرائق التي تعتمد على الاختلافات في
 الطاقة الحركية لمكونات الامتزج وتلك الطرائق التي تعتمد قوانين
 الترموديناميك فعند مناقشة الاسس النظرية بطرائق الترموديناميك
 مثلاً حيث الاخذ بنظر الاعتبار الطرائق الديناميكية والطرائق الحركية
 معاً وعلى الرغم من وجود الحدود الفاصله الدقيقة هذه الا ان
 التمييز الوارد في المخطط السابق يعد اقرب الى الواقع العلمي في
 المحاولات الاخرى -

وفي هذه المحاولات تصنف طرائق الفصل حسب طبيعة الاطوار
 التي يمكن ان تسأ او تصنف خلال اجراء عملية الفصل والطرائق او
 الوسائل التي تستخدم لفصل هذه الاطوار
 ٢- طرائق الفصل التي تعتمد التوازنات الترموديناميكه
 ٣- طرائق الفصل بالتزسيب