

جامعة الٱثنى / كلية العلوم / قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية



2018-2017

اعداد م.م. حيدر ششول محمد

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب

الفصل الرابع

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب

ان اهم العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب او الاملاح

هي :-

- ١ - درجة الحرارة
- ٢ - الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المذابة
- ٣ - طبيعة المذيب
- ٤ - فعل او تأثير الايون المشترك
- ٥ - تأثير القوة الايونية للمحلول او ما يسمى بتأثير الملح القريب .
- ٦ - تأثير تركيز ايون الهيدروجين او الدالة الحامضية
- ٧ - تأثير العوامل المختزلة والمؤكسدة (عمليات الاكسدة والاختزال)
- ٨ - تكوين المعقدات
- ٩ - تأثير التحلل المائي
- ١٠ - تأثير حجم دقائق المادة المذابة

وهذا العامل الاخير اي تأثير حجم دقائق المذاب على الذوبانية

سوف يدرس تأثيره ليس فقط على ذوبانية المواد وانما كشرط من الشروط الاساسية التي يجب ان تتوفر في الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني .

اما علاقته بالذوبانية ، فيمكن القول ان الكثير من المواد الصلبة

تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة اكبر من ذوبانية بلوراتها الكبيرة .

Basoy

بلورات كبريتات الباريوم الصغيرة مثلا لها ذوبانية اكبر بالف مرة من ذوبانية

بلوراتها الكبيرة الحجم .

ويمكن الاستعانة بالمعادلة التالية لفهم العلاقة بين حجم دقائق

الراسب وذوبانيتها :

$$Sr = S \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{r \cdot RT} \right)$$

حيث S هي قابلية الذوبان النظرية و Sr هي ذوبانية الدقائق التي لها نصف قطر r على فرض انها كروية الشكل ، وتزداد هذه الذوبانية بشكل كبير عندما تكون :

$$r < 2 \mu m \quad (\text{مايكرومتر})$$

V_m الحجم المولي لهذه الدقائق

σ الشد السطحي لها

R الثابت العام

T درجة الحرارة المطلقة

كما يمكن توضيح العلاقة بين الذوبانية وحجم دقائق الراسب بالمعادلة

التالية :

$$\ln \frac{Sr}{S} = \frac{a}{r}$$

حيث r يمثل قطر الدقائق الصغيرة

Sr قابلية ذوبان الدقائق الصغيرة

S قابلية الذوبان الاعتيادية (النظرية)

a كمية ثابتة

وعد تطبيق هذه المعادلة على راسب كبريتات الباريوم ،
يتضح ان ذوبانية الدقائق التي لها قطر اصغر من مايكرون واحد هو ٩٠ % اكبر
من الدقائق الكبيرة .

غير ان هذا لا يمكن تعميمه على كل الرواسب ، فمثلا لا يوجد فرق
لموس بين ذوبانية الدقائق الصغيرة والدقائق الكبيرة لراسب كلوريد الفضة .

وعلى اية حال فخاصية ذوبان الدقائق الصغيرة بشكل اكبر من ذوبانية
الدقائق الكبيرة يمكن الاستفادة منها في الحصول على راسب ذوبانية
كبيرة ومنتظمة باجراء ما يسمى ((عملية هضم الراسب)) وهي عملية تـ
الراسب مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه . والغرض من ذلك
هو اتاحة الفرصة لذوبان الدقائق الصغيرة وهو الدقائق الكبيرة على حسابها
(نضوج الراسب بطريقة او ستوالد) .

نكليه صفيح الراسب
صع عليه تركب الراسب

لا تستعمله هو الـ
مصحور
حقوقه

لغرض فهم العلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة ، يجب أولاً فهم
(ميكانيكزم) عملية الاذابة . ان ذوبان مادة من المواد في مذيب
ماء يتطلب - بصورة عامة - امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوة الجذب
بين جزيئات او ايونات تلك المادة المذابة الصلبة .

ولكن في نفس الوقت تحصل عند الاذابة عملية اخرى ، هي عملية
التسار او اتحاد دقائق المادة المذابة بين اومع دقائق المذيب وهذه العملية
تسمى عملية التمزذوب Solvation (واذا كان الماء هو المذيب
فالعلاقة تسمى اتمامه Hydration) وهي تسمى الى تحدد
بالتقريب على شكل حرارة تسمى حرارة التمزذوب او التالبي
التمزذوب Heat of Solvation .

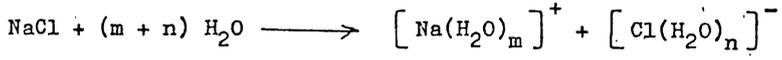
ولغرض التيسير لناخذ كثال عملية اذابة بلورات ملح الطعام (كلوريد
الصوديوم) في الماء .

ففي الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم هناك تجاذب بين ايونات
الصوديوم الموجبة وايزونات الكلوريد السالبة . ان قوة التجاذب او طاقة التجاذب
هذه تسمى طاقة الشبكة البلورية (U_{Lattice}) ، وهي كبيرة بحيث (في مثال
كلوريد الصوديوم) لا تستطيع المذبات التي لا تمتلك ثابت عزل كهربائي
dielectric Coust كبير - مثل البنزين او رابع كلوريد الكربون -
التغلب عليها .

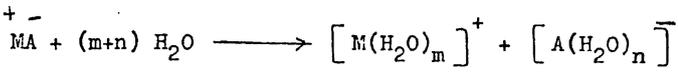
لذا فان بلورات كلوريد الصوديوم يذوب في المذبات الغير
قطبية . لكن المذبات القطبية التي تمتلك عزماً ثنائي قطب (دايبول)
عالي وثابت عزل كهربائي كبير مثل الماء ، تكون لها قابلية كبيرة على جـذب

35/20
 55
 443
 146
 2
 49

أيونات الصوديوم و أيونات الكلوريد، موزونة إلى ابتعادها عن بعضها البعض (التغلب على قوة الجذب بين أيونات الصوديوم والكلوريد) وهذه العملية تسمى بعملية التمذوب أو في حالة الجاه هو المذيب فتسمى بعملية الاماهة hydration ، وهي عادة تكون مصحوبة بتحرر كمية من الحرارة .



وبصورة عامة



فإذا كانت الطاقة الناتجة عن عملية التميؤ هذه مساوية ، تقريبا ، او كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية U_{MA} فستحصل الاذابة بدون حاجة لاصطاف حرارة للنظام (طاقة خارجية)
 والواقع فال الطاقة اللازمة لغرض كسر الشبكة البلورية لبلورات ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) تكون مساوية تقريبا للطاقة الناتجة عن عملية الاماهة .
 ولهذا فالمحلول الناتج لا يظهر زيادة او نقصان ملحوظ في درجة الحرارة (H solu.) وذلك لان :

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

حرارة اذائالي المحلول = حرارة التميؤ + طاقة الشبكة البلورية

من البلورات تكون الطاقة الناتجة من عملية الاماحة اقل من الطاقة اللازمة للتغلب على طاقة الشبكة البلورية • لذا فان قابلية ذوبان مثل هذه البلورات تزداد بزيادة درجة الحرارة وفقا للمعادلة التالية :

$$\frac{\partial \ln x}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{solu.}}}{RT^2}$$

حيث x تمثل الذوبانية و $\Delta H_{\text{sol.}}$ انثالبي المحلول ، T درجة الحرارة المطلقة •

وعد تكامل المعادلة السابقة :

$$\int \partial \ln x = \frac{\Delta H_{\text{sol.}}}{R} \int T^{-2} dT$$

لحصول على المعادلة التالية :

$$-\ln x = \frac{\Delta H_{\text{sol.}}}{RT} + C$$

or
$$-\log x = \frac{\Delta H_{\text{solu.}}}{RT} + \bar{C}$$

اما عند اجراء التكامل بين T_1 و T_2 فستحصل على المعادلة التالية :

$$-\ln x = \frac{\Delta H_{\text{sol.}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

بالتكامل بين T_1 و T_2
 فوجدت ان التكامل هو $\frac{\Delta H_{\text{sol.}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$
 ١٠٢

هناك أملاح قليلة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية تكون حرارة التسيو أو الامامة لها (أي الحرارة المنبعثة بسبب تسيو ما) أعلى من الحرارة التي تمتص لغرض تحطيم الشبكة البلورية ، لذا فإن عملية الاذابة هذه يجمع فيها ارتفاع في درجة حرارة المحلول (انظر الخط البياني شكل رقم ٤ - ٢) .

والواقع فإن ذوبانية معظم الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني تزداد بزيادة درجة الحرارة . وهذه الزيادة تختلف من ملح إلى آخر . فالشكل ٤ - ١ يبين تأثير درجة الحرارة على ثلاثة مواد صلبة قليلة الذوبان . ويلاحظ في الشكل ان انحناء الخطوط البيانية يختلف من مادة إلى أخرى . فمثلا ذوبان كلوريد الفضة بدرجة حرارة ٦٠ م ٥ هو عشرة أضعاف ذوبانه بدرجة صفر مئوي ، بينما في حالة كبريتات الرصاص تزداد الذوبانية إلى الضعف فقط عند زيادة درجة الحرارة من الصفر إلى ٦٠ م ٥ .

المذيب القطبي والمذيب غير القطبي :

المذيب القطبي :
هو المذيب الذي يمتلك دايبول وله ثابت عزل كهربائي
dielectric constant كبير نسبيا مثل الماء • عكس ذلك المذيب
غير القطبي مثل البنزين ورباع كلوريد الكربون •

ويمكن القول بصورة عامة ان القاعدة القديمة التي تنص على ان المذيب
يذيب مثله او شبيهه (like dissolve like) قاعدة صحيحة •
فالمذيبات القطبية تذيب مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية ، وذلك لانه
كلما زادت قطبية المذيب كلما ازداد الجذب بينه وبين ايونات الملح • كما
ان قوى جذب ايونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب
عكسيا مع ثابت العزل للمذيب •

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

اما الجزيئات البسيطة الغير قطبية مثل جزيئة اليود I_2 او جزيئة رابع
كلوريد الجرمانيوم $GeCl_4$ فتكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية
مثل الماء لعدم وجود قوى جذب بينها وبين جزيئات الماء • ان ذوبانية
مثل هذه الجزيئات تعتمد عادة على التشتت بين جزيئات المذيب
(Dispersion) لذا فالماء يعتبر مذيب رديء لمثل هذه الجزيئات لان جزيئاته
ذات قطبية لا تتنج لمثل هذه الجزيئات (اليود مثلا) التشتت
بينها • وعلى العكس فالمذيبات غير القطبية ، مثل رباع كلوريد الكربون ،
تعتبر مذيبات جيدة لمثل هذه الجزيئات ، نظرا لان انطاقة بين جزيئات المذيب
غير القطبي ضعيفة ، الامر الذي يسهل عملية تشتت الجزيئات او المركبات
المذكورة بين جزيئات هذه المذيبات •

كما ان من الحقائق المهمة في الكيمياء التحليلية هو ان الاملاح تتخفف
ذوبانيتها في الماء عند اضافة مذيب اخر عضوي يمتزج مع الماء مثل الايثانول
او الاسيتون . وسبب هذا الانخفاض هو تحطيم الخلاف المائي الذي يخلف
الملح من قبل الايثانول او الاسيتون

واحسن مثال على ذلك هو كبريتات الرصاص ، ان ذوبانية هذا الملح
هي حوالي 1.5×10^{-4} مول / لتر او ٤٥ ملغم في كل لتر من
الماء . اما اذا استخدمنا مذيب مكن من ٣٠ % ماء و ٧٠ % ايثانول
فستخفف الذوبانية الى ٠.٩ ملغم لكل لتر الى 3×10^{-7} مول / لتر .

كذلك هو الحال مع كبريتات الكالسيوم حيث ان ذوبانيته عالية في
الماء ولكنها تتخفف بشكل كبير عند استخدام محلول خليط من الماء والكحول او الماء
والاسيتون . حيث تتخفف ذوبانية كبريتات الكالسيوم من ٢٠٨ ملغم لكل
١٠٠ مل ماء (وهي ذوبانية عالية) الى ٠.٢٩ ملغم لكل ١٠٠ مل اذا احتوى
الماء على ٤١ % ايثانول (جدول رقم ٤ - ١) .

لهذا السبب فيفضل ترسيب كبريتات الرصاص في محيط ماء - ايثانول
بدلا من المحيط المائي الخالص ، للاغراض التحليلية الكمية الوزنية .

جدول رقم ٤ - ١

ذوبانية كبريتات الكالسيوم في مذيب مزيج ماء - ايثانول

ذوبانية كبريتات الكالسيوم غرام ملح لكل ١٠٠ غم مذيب	تركيز الكحول الايثيلي (نسبة وزنية)
٢٠٨	٠
١	٦٢
٠.٤٤	١٢٦
٠.٥٥٢	٣٣
٠.٢٩	٤١

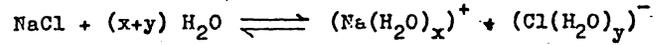
الماء كذئب قطبي :

بسبب القطبية التي تمتلكها جزيئات الماء فان لها تأثير مزدوج على الارتباطات الايونية للاملاح (NaCl مثلا) .

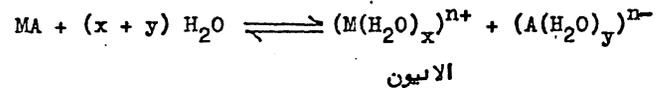
(١) بسبب ثابت العزل الكهربائي العالي للماء dielectric constant فانه يقلل بشكل كبير من قوى التجاذب من الدقائق المتعاكسة بالشحنة ، أو بتعبير اخر يقلل من طاقة الشبكة البلورية ويساعد على هدم الشبكة .

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

(٢) عند انفصال أية دقيقة ايونية من الشبكة ستحاط فورا بجزيئات الماء وتسمى (hydrated) .
أما توجه أقطاب (دايبولات) جزيئات الماء فستتوقف على شحنة الايونات المنفصلة عن الشبكة الايونية :

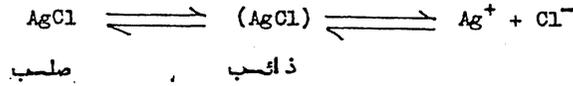


ومضرة عامة فالاملاح التي فيها تكافؤ الكاتيون مساويا لتكافؤ الانيون (Binary) فان :



تبعاً لقاعدة له شاطئيه فمن المتوقع ان تخفض ذوبانية
الرواسب في محلول يحوى ايون مشترك مع ايونات الراسب .

كمثال على ذلك تخفض ذوبانية كلوريد الفضة $AgCl$ في محلول
يحوى على زيادة من ايونات الكلوريد او ايونات الفضة ، ذلك 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 ، فلواضيفت زيادة من ايونات الكلوريد
مثلاً للنظام السابق فستختل حالة التوازن . ولكي تعود هذه الحالة فينبغي
ان ينحرف اتجاه المعادلة السابقة نحو اليسار اي لصالح تكوين الرواسب .

ان التجارب العملية وكذلك قاعدة حاصل الاذابة تؤيد ذلك .
فاذا كان حاصل اذابة $AgCl$ مثلاً هو 10^{-10} فان مقدار ما يذوب منه
في لتر من الماء هو 10^{-10} مول . كذلك فان تركيز كل من ايونات
الكلوريد والفضة في هذا اللتر هو 10^{-10} مول ايضاً . فاذا زاد تركيز
احد هذين الايونين عن هذا المقدار ، فالزيادة ستؤدي بالضرورة الى نقصان
تركيز الايون الاخر لكي يبتقى حاصل ضرب تراكيزهم المولارية كمية ثابتة
مساوية لحاصل الاذابة ، اي لصالح نقصان ذوبانية الراسب .

والامثلة اللاحقة التالية توضح ذلك :