جامعة المثنى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية

2018-2017

اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

ميكانيكية تكوين الرواسب

تكون وخواص الرواسب :- (Formation and properties of precipitates)

هناك عدى عوامل تؤثر على التفاعل الترسيبي وامكانية استخدامها في التحليل الوزني منها:-

1- قابلية ذوبان الراسب .
2- نقاوة الراسب واستقراره.
3- خواصه الطبيعية التي تؤثر على اسلوب تكوينه .
4- طبيعة المركب الناتج.

ان طبيعة وخواص الراوسب تعتمد بصورة مباشرة أو غير مباشرة على عملية تكوين النويات(Nucleation) وعلى عملية نمو البلورات(Crystal growth) وعملية التعتيق أو التعمير(Aging) .

ميكانيكية تكوين الراسب :- Mechanism of Precipitates formation

عملية تكوين النويات:

تبدأ عملية تكوين النويات في المحاليل فوق المشبعة (Supersaturated solution) وينتج عنها تكون جسيمات صغيرة لها القابلية على النمو الى جسيمات أكبر. وتتحكم عملية تكوين النويات لدرجة كبيرة في الخواص الطبيعية للراسب ,ودورها المؤثر والمحدد للتركيب الكيميائي للمركب المتكون. وهناك بعض الملاحظات التي يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار وهي:-

1- تسبق عملية ظهور الراسب فترة معينة تدعى فترة التخليق (Induction period) والتي تقاس من لحظة مزج المحاليل الى حين ظهور الراسب المرئي.
2- لاحظ العالم فون فايمرن (Von Weimarn) , بناء على دراسته لكبريتات الاتربة القلوية وخلات الفضة ,بأن هناك علاقة بين حجم جسيمات الراسب وتراكيز المواد المرسبة .
3- هناك عدد من العوامل التي تحدد حجم دقيقة الراسب منها درجة الحرارة , وذوبانية الراسب في الوسط الذي تكون فيه , وتراكيز المتفاعلات , ومعدل سرعة خلط الكواشف .

ان حجم الدقيقة يمكن ان يتصل بصفة مفرد للنظام تدعى بحالة فوق الاشباع النسبي (Relative supersaturation) , ويعبر عن العلاقة بين معدل سرعة الترسيب الابتدائي (معدل سرعة تكوين النويات) ودرجة فوق الاشباع بمعادلة فون فايمرن حيث القانون العام لها كألاتي:-

$$Relative\ supersaturatoin = \frac{Q - S}{S}$$

Q :- is the concentration of the solute at any instant and **S:-** is its equilibrium solubility

(Q-S)/S large: colloid;

(Q-S)/S small: crystalline

ويتضح من المعادلة بأن عدد النويات المتكونة على عدة عوامل منها:-

1. يعتمد على حالة فوق الاشباع والتي تعتمد بدورها على درجة حرارة المحلول .
2. طبيعة المذيب وطبيعة اناء الترسيب .
3. عدد المركز الصالحة لتكوين النويات داخل المحلول والتي توفرها المواد الكيميائية,

ويمكن نستنتج من ذلك (**بأن عدد النويات يتناسب طرديا مع زيادة حالة فوق الاشباع اذا كان تأثير عدد المراكز تكوين النويات ثابتا)** .بعد استكمال تكوين النويات **تنخفض** كمية المادة في المحلول ولاتسبب اضافة زيادة من المواد المتفاعلة أي زيادة ملحوظة في عدد النويات المتكونة (وذلك لوجود مادة صلبة لها نفس تركيب المادة المضافة).

اذا كانت قيمة (Q-S/S) كبيرة فأن طبيعة الراسب تميل أن تكون غروية , وأما اذا كانت هذه القيمة صغيرة نسبيا فتميل دقائق الراسب الى ان تكون بلورية أي تكون رواسب بلورية الشكل .

أن تأثير حالة فوق الاشباع على حجم الدقيقة يمكن ان يبرز طريقتين للترسيب تكوين النواة (Nucleation) ونمو الدقيقة (Particle growth) .

1- **تكوين النويات (Nucleation)** :-

ان تكوين النواة هو عملية الاتحاد الادنى للايونات او الجزيئات ربما اربعة او خمسة لتكون طور ثاني ثابت . ويمكن ان يظهر ترسيب اضافي أما بواسطة تكوين نوية اضافية او بواسطة ترسيب المادة الصلبة على النوية الموجودة. والذي يحدث عندها النمو اللاحق للدقائق.

ويمكن تمييز نوعين من عمليات تكوين النويات هي :-

أ- **التكوين المتجانس او التلقائي للنويات(Homogenous or spontenous Nucleation)**

تتكون النوى في هذه الحالة عندما تكون المحاليل على درجات عالية من فوق الاشباع نتيجة لتجمع مجموعة من الايونات او الجسيمات المتساوية النوى في المحاليل فوق المشبعة. وهذه الظاهرة قليلة جدا وتحدث في حالة فوق الاشباع النسبي العالية جدا.

ب- التكوين غير المتجانس أو المستحدث للنويات (Heterogenous or Induced Nucleation)

تنشأ النوى في هذه الحالة نتيجة تجمع مجموعة حرجة من الايونات على مراكز تتضمن مواد غريبة دقيقة أي بمساعدة جسيم أخر ومن طور مختلف , فمثلا لدينا جسيمة غبار في المحلول موجودة على الجدارن الداخلية لاناء الترسيب , ويحدث في هذه الحالة تكون للنويات في المحاليل التي تكون على درجات واطئة من حالة فوق الاشباع .

النمو البلوري Crystal Growth :-

تبدأ هذه المرحلة بعد استكمال مرحلة تكوين النويات وتنمو هذه الدقائق الى بلورات كبيرة يسهل ترشيحها , ان الايونات الموجبة والسالبة في المحلول تصطدم مع الجسيمات الصغيرة وتتجمع على سطحها عن طريق ارتباطها بواسطة اواصر كيميائية وهذا يؤدي الى نمو البلورة . وبعد تكوين الراسب تتعرض جسيماته الى مايسمى بعملية الامتزاز (Adsorption) وفيها تنجذب الايونات السالبة او الموجبة المتواجدة في المحلول بكميات كبيرة فتتعلق بسطح الجسيمات .

ان العوامل التي تحدد طبيعة الايون الممتز المعاكس تتضمن:-

1. تركيز الايون وشحنته.
2. طبيعة المركبات التي يدخل في تكونيها.

ويمكن تقليل عدد النويات في عملية الترسيب من خلال :-

1. الترسيب من المحاليل الساخنة لزيادة قابلية الاذابة وتقليل حالة فوق الاشباع أي تقليل سرعة الترسيب .
2. اضافة المحاليل المرسبة ببطئ وهي بحالة مخففة مع التحريك المستمر.

الحالة الغروية (Colloidal state) او الراسب الغروي (Colloidal Precipitates) :-

هي عبارة عن وجود جسيمات دقيقة في المحلول من الخفة بحيث تبقى معلقة بين جزيئات المذيب فلا تستقر في قاع الاناء . ويعبر عنها احيانا في عملية الترسيب بعدم ظهور الراسب بالرغم من وجود المواد المتفاعلة بتراكيز اعلى من حاصل اذابة المادة الناتجة من التفاعل . ومن اهم خواص العالق الغروي كما يلي :-

1. ان جسيمات العالق الغروي صغيرة جدا يترواح نصف قطرها بين 10^{-5} الى 10^{-7} .

2. يتصف بتأثير تندل (Tyndell effect) ويمكن تعريف هذه الظاهرة بالشكل الاتي : (تتم عن طريق امرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول ونظرنا اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة لشاهدنا تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح كتل او جسيمات عالقة في المحلول) .
3. يتصف بالحركة البروانية (Brownian motion) وينتج هذا النوع من الحركة عن طريق الاصطدامات بقوى غير متساوية وسريعة ومستمرة بين جزيئات المذاب والمذيب.
4. جميع جسيمات العالق الغروي تمتلك مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها.

تخثر العالق الغروي (Coagulation of colloids) :-

يتخثر العالق الغروي عند تقليل قوى التنافر الموجودة بين جسيماته وعندها تقترب هذه الجسيمات من بعضها الى مسافة تسمح لها بالالتصاق.وتعتبر هذه الحالة من اهم خواص العالق الغروي ,قابليتها على التخثر بشكل مجاميع يسهل ترشيحها, وتتم هذه العملية من خلال عدة شروط منها:-

1. التسخين.
2. اضافة مادة الكتروليتية.
3. الرج والتحريك.

ان الجسيمات المتخثرة تكون :-

1. متصلة مع بعضها البعض بغير انتظام.
2. ان الطور الصلب غير بلوري.
3. كثافتها اقل من الراسب الغروي.
4. تمتلك طبيعة مسامية تعطيه القابلية على احتواء كميات كبيرة من جزيئات المذيب داخله.

1. زيادة درجة الحرارة للمحلول (يتسبب عن ذلك نقصان عدد الايونات الكلية الممتزة وكذلك شحنة الطبقة المزدوجة). حيث التسخين لفترة قصيرة مع الرج المستمر للمحلول يكفي لتخثر انواع عديدة من جسيمات العالق الغروي.
2. اضافة مادة الكتروليتية (ان اضافة الالكتروليت وامتزاز ايوناتها يجعل الطبقة المعاكسة تضغط بقوة باتجاه الايونات الممتزة الابتدائية وتسبب تقليل الشحنة الفعالة في الطبقة المزدوجة مما يساعد على التصاق الجسيمات ببعضها.

غرونة الغرويات أو التبعثر :- (Peptization of Collids)

هي عكس عملية تخثر الراسب وهي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح أي بمعنى اعادة الدقائق الغروية المتخثرة الى وضعها الاصلي , تحدث هذه