

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

جامعة بغداد

مادة الكيمياء التحليلية النظري للدراسات الأولية 2019-
2020

المرحلة الثانية/ قسم الكيمياء

أسماء التدريسين:

- 1- أ. م. د . حسام سليم خلف
- 2- م. د. جاسم محمد شامار
- 3- م. د. رؤى مؤيد محمود
- 4- م. د. رقية سمير صادق
- 5- م. د. شيما خلف

المحاضرة الاولى

الفصل الاول
الكيمياء التحليلية
Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية:

هي فرع من فروع علم الكيمياء يختص بدراسة التركيب الكيميائي النوعي والكمي للمواد.

وهي تضم فرعين رئيسيين:

1. التحليل الكيميائي الوصفي أو النوعي Qualitative Analysis وهو الفرع الذي يختص بكشف وتحديد هوية المواد أو المركبات أو العناصر التي يتكون منها الانموذج.

2. التحليل الكيميائي الكمي Quantitative Analysis ويختص بتعيين كميات أو نسب مكونات الانموذج.

طرائق التحليل الكيميائي الكمي:

ان طرائق التحليل الكيميائي الكمي تشمل مجموعتين رئيسيتين:

أ. طرائق التحليل الالي: وهي طرائق تستخدم اجهزة خاصة لقياس بعض الخواص الفيزيائية أو الكيميائية للمادة والتي ترتبط بصورة مباشرة أو غير مباشرة بنوعية وكمية (تركيز) تلك المادة المراد تحليلها، مثل الكثافة وشدة اللون ومعامل الانكسار وانبعاث وامتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية والتوصيلية الكهربائية والاختلاف في فرق الجهد وغيرها.

ب. الطرائق التقليدية (الكلاسيكية): وتقسم إلى:

1. طرائق التحليل الحجمي: Volumetric Analysis

وهي طرائق تستخدم التسحيح Titration كأساس لقياس أو تحديد تركيز احد المكونات في الانموذج السائل.

مثلا ايجاد تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك بتسحيح حجم معين من هذا الحامض ضد قاعدة قياسية معلومة التركيز مثل هيدروكسيد الصوديوم ويتم استخدام كاشف مناسب لغرض معرفة نقطة التعادل. ثم يتم حساب تركيز الحامض بطرائق حسابية بسيطة من معرفة حجم القاعدة النازلة من السحاحة.

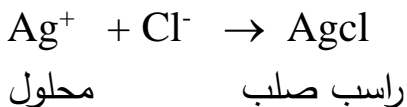
2. الطرائق الوزنية: Gravimetric Analysis

وهي طرائق تعتمد على تحويل النظام ذو الطور الواحد إلى نظام ذو طورين عن طريق خلق طور جديد يحتوي على المكون المطلوب تعيينه أي ان احد الطورين يحوي على المكون المطلوب بصورة نقية يمكن وزنه بدقة ومعرفة كميته.

مثال:

تقدير كمية الكلوريد في محلول ما، يؤخذ حجم معين من ذلك المحلول ويضاف له عامل مرسب مناسب مثل نترات الفضة فيتكون راسب كلوريد الفضة (وهو الطور الصلب الجديد) الذي نشأ عن طريق التفاعل الكيميائي بين الكلوريد وايونات الفضة، يفصل عن المحلول بالترشيح ويغسل ويجفف ويوزن.

ومن معرفة الوزن النهائي للراسب والاستعانة بالمعادلة للتفاعل الكيميائي يمكن معرفة تركيز الكلوريد.



ان اغلب الطرائق التحليلية المذكورة سابقا هي طرائق غير نوعية أي لا تختص بمكون دون المكونات الاخرى.

التحليل الكيميائي الكمي الوزني:

ان التحليل الكيميائي الكمي الوزني يعتمد بالدرجة الاولى على عزل احد المكونات من الانموذج بصورة نقية، ووزنه على شكل عنصر أو مركب معلوم لذلك العنصر. وتتطلب الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل العنصر أو المكون إلى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا بحيث يمكن وزنه بدقة. وان أهم الطرائق المستخدمة لهذا الغرض هي:

طرائق التطاير أو التحرر.

طرائق العزل.

طرائق الترسيب.

1. طرائق التطاير:

تعتمد بصورة اساس على ازاحة المكونات المتطايرة وهذه الازاحة يمكن ان تتحقق كالاتي:

- أ. حرق الانموذج في الهواء أو في محيط غازي مناسب.
- ب. معاملة الانموذج بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب إلى شكل متطاير.
- ج. معاملة الانموذج بكاشف كيميائي مناسب يحول المكون المطلوب إلى شكل ثابت غير متطاير، وعزله عن مكونات الانموذج الاخرى التي يفترض ان تتحول إلى شكل متطاير أو بالعكس.

ان المادة المتطايرة المتكونة يمكن امتصاصها بكمية موزونة مسبقه من مادة ماصة مناسبة، اذا كانت المادة المتطايرة هي المكون المطلوب تقدير كميته. أو عن طريق وزن المتبقي من الانموذج، اذ بقي المكون المطلوب غير متطاير خلافا للمكونات الاخرى. وفي هذه الحالة ففرق الوزن قبل وبعد عملية الحرق أو المعاملة الكيميائية يستدل منه على مقدار أو كمية المكون المطلوب تقديره وذلك بالطرائق الحسابية المعروفة.

لماذا تستخدم طريقة التطاير؟

تستخدم طريقة التطاير بشكل ناجح في حساب:

كمية الرطوبة في انموذج ما.

لحساب كمية ماء التبلور في المركبات المتميئة. وذلك عن طريق تسخين الانموذج إلى درجة حرارة معينة تكفي لتطاير ماء التبلور، ومن ثم تحسب كمية هذا الماء عن طريق وزن الانموذج قبل وبعد عملية التسخين. مثال حساب ماء التبلور في كلوريد الباريوم $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. كذلك يمكن تقدير كمية الماء بامتصاصه بمادة مجففة مناسبة مثل كلوريد الكالسيوم اللامائي أو بركلورات المغنيسيوم.

لحساب كمية ثاني اوكسيد الكربون في المواد الحاوية على الكربونات حيث يتم معاملة مثل هذا النموذج بزيادة من حامض HCl وامتصاص CO_2 المتطاير بواسطة مادة ماصة مناسبة موزونة مسبقا، مثل قطع الاسبست المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم.

لتقدير الكربون في الحديد وفي بعض السبائك. حيث يحرق الانموذج في جو من الاوكسجين النقي بحضور عامل مساعد ويمتص CO_2 الناتج عن عملية الحرق هذه في انبوبة مليئة بقطع من الاسبست المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم.

لتقدير كمية الهيدورجين والكربون في بعض المركبات العضوية حيث يحرق الانموذج العضوي بتيار معلوم ومحدد من الاوكسجين، ويمتص الماء وثاني اوكسيد الكربون الناتج بصورة منفصلة في انابيب مناسبة. فالماء مثلا يمتص اولا بانبوبة جافة مليئة ببركلورات المغنيسيوم أو بكلوريد الكالسيوم اللامائي. ثم تدخل الغازات الخارجة من هذه الانبوبة إلى انبوبة ثانية مليئة بقطع من الاسبست المشبع بهيدروكسيد الصوديوم، حيث يمتص ثاني اوكسيد الكربون.

تستخدم طريقة التطاير في عمليات تقدير غير وزنية، مثل تقدير المركبات الامونيومية، حيث يسخن الانموذج من المركب الامونيومي مع قاعدة مناسبة، حيث تتحرر الامونيا كميًا وتمتص بزيادة معروفة من حامض مناسب. والزيادة من هذا الحامض يمكن معرفتها من عملية تسجح حامض - قاعدة وهذه الطريقة ليست طريقة وزنية:



فالامونيا الناتجة تمتص بحامض محسوب التركيز ويزيد على مكافئتها، والزيادة من الحامض تسحح ومنها يمكن معرفة كمية الحامض التي عادلته الامونيا.

طرائق العزل:

قد تتم هذه العملية بطرائق الية (مكانيكية) باستخدام جهاز الطرد المركزي أو باستخدام بعض التفاعلات الكيميائية.

ويمكن عزل مكون من مكونات الانموذج بصورة كمية قابلة للوزن باستخدام القوة المركزية (الفرز).

مثال:

فصل الذهب عن النحاس، كما في سبائكهما. فبعد اذابة السبيكة بالماء الملكي، يضاف بروكسيد الهيدروجين كعامل مختزل حيث يختزل الذهب إلى الحالة الفلزية بصورة كمية ثم بالامكان ترشيحة وغسلة بحامض الهيدروكلوريك المخفف ويوزن بعد تجفيفه وحرق ورقة الترشيح.

طرائق الترسيب: واهم هذه الطرائق

طرائق الترسيب التي تعتمد التفاعلات الكهروكيميائية حيث يتم ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على الكاثود بواسطة الاختزال مثل ترسيب النحاس من محلول كبريتات النحاس.

طرائق الترسيب التي تعتمد التفاعلات الكيميائية وهي طرائق تعتمد بالاساس على 1. الذوبانية 2. حاصل الاذابة 3. تكوين املاح شحيحة الذوبان نتيجة لتفاعلات كيميائية عادة فمثلا: تقدير الفضة وزنها عن طريق ترسيب ايوناتها من احد محاليل املاحها باضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك.

وان الراسب الناتج كلوريد الفضة الشحيح الذوبان والذي نتج عن التفاعل الكيميائي بين ايونات الكلوريد وايونات الفضة يرشح، ويغسل بمحلول غسيل مناسب لغرض ازالة الشوائب، ويجفف في درجة 130-150م ويوزن على شكل كلوريد الفضة وبعملية حسابية بسيطة يمكن حساب كمية الفضة في المحلول الاصيل.

ملاحظة:

في كثير من الاحيان يرسب المكون المطلوب تقديره على شكل أو هيئة تركيبها غير مطابق لصيغتها الوضعية لذا فالراسب الناتج يحول إلى شكل اخر لغرض وزنه. فمثلا يرسب الالمنيوم أو الحديد على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)_3, Al(OH)_3$ الا ان تركيب الراسب غير مطابق لهذه الصيغة. والواقع فهو اوكسيد مائي $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ لذا فالراسب يحرق ويوزن على شكل اوكسيد Al_2O_3, Fe_2O_3 وتسمى الصيغة الاولى بالصيغة الترسيبية والثانية بالصيغة الوزنية.

الخطوات التي يتبعها المحلل الكيميائي في التحليل الكمي الوزني:

1. الوزن والاذابة:

يوزن النموذج بدقة بميزان حساس تصل دقته إلى (او. ملغم) ويتم اختيار المذيب المناسب بدأ بـ:

أ. الماء لانه اكثر توفرا وارخص ثمنا.

ب. الحوامض المخففة مثل HNO_3, HCl .

ج. الحوامض المركزة بما فيها الماء الملكي.

د. HF لإذابة السليكات.

هـ. الصهر: اذا لم نتمكن من اذابة النماذج ذات الارتباطات الذرية أو الفلزية بوساطة الحوامض فتستخدم عادة طريقة الصهر لغرض الاذابة. وتستخدم مواد عديدة لهذا الغرض مثل $(Na_2CO_3 \text{ or } NaOH)$ او $(NaNO_3 + Na_2CO_3)$ ، حيث تخلط المادة

مثل كاربونات الصوديوم مع الانموذج خلطا جيدا ثم يسخن إلى درجة حرارة عالية حتى تتكون صهيرة من الخليط، حيث تتحول ارتباطات مادة الانموذج إلى ارتباطات سهلة الذوبان في الماء أو بحامض مناسب (الصهر يتم في فرن حرق أو بواقد خاصة).

2. الترسيب:

وهي عملية خلق طور جديد (صلب) نتيجة لتفاعل كيميائي وذلك باضافة عامل مرسب إلى المكون المراد ترسيبه منتجا بذلك مركب شحج الذوبان هو الراسب والراسب يكون متعادل كهربائيا، والجزء الذائب منه فقط يكون ايونيا. ويتم اختيار المرسب أو العامل المرسب حسب طبيعة الراسب المطلوب والمرسبات قد تكون نوعين:

أ. ايونات لا عضوية.

ب. كواشف (مرسبات) عضوية.

وتمتاز الكواشف العضوية بتكوين رواسب شحيحة الذوبان كبيرة الحجم ذات وزن جزئي عال. وتفضل المرسبات الانتقائية التي تختص بترسيب مكون واحد دون المكونات الاخرى.

3. ترشيح الراسب وغسله:

يجب اتباع الخطوات الصحيحة في عملية الترشيح لمنع فقدان أي جزء من الراسب. يتم غسل الراسب بمحلول غسل مناسب ويراعى بعض الشروط في اختيار محاليل الغسل حيث يفضل ان يكون محلول الغسل الكتروليتي، سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف، ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لا تؤدي إلى تكوين ايونات معقدة، لتقليل الذوبانية، ان لا يتداخل مع الراسب ولا يعيده إلى الحالة الغروية اذا كان غرويا.

4. تجفيف الراسب وحرقه:

بعض الرواسب تجفف بدرجات الحرارة المعتدلة ثم توزن وهناك رواسب تحرق في درجات الحرارة العالية مثل $BaSO_4$ الذي يبقى ثابت في درجات الحرارة العالية دون ان يتفكك لطرده الماء المكتنى بين بلوراته.

ويحرق الراسب عادة لتحويله من الصيغة الترسيبية إلى الصيغة الوزنية الثابتة التي يمكن ان يوزن على هيئتها مثل حرق فوسفات المغنسيوم الامونيومية وتحويلها إلى بايروفوسفات المغنسيوم أو حرق اوكزالات الكالسيوم وتحويلها إلى اوكسيد الكالسيوم.

5. وزن الراسب:

يوزن الراسب بميزان حساس بعد حرق الراسب ثم يبرد في المجفف وتجري بعض الحسابات لتعيين نسبته المئوية في النموذج الاصلي.

صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني:

ان الصفات الاساسية التي يجب ان يتصف بها الراسب هي:

1. التركيب الكيميائي:

يجب اختيار الرواسب بحيث يكون تركيبها الكيميائي بشكل مضبوط، ويجب ان تتطابق النسبة المئوية لمكونات الراسب مع تلك المؤشر لها بالصيغة الكيميائية. ولكن في كثير من عمليات التحليل تستخدم رواسب متغيرة التركيب فاذا كان بالامكان تحويلها إلى مواد ثابتة معروفة التركيب. وذكر سابقا انه توجد صيغتين ترسيبية واخرى وزنية، فالالمنيوم مثلا يرسب على شكل هيدروكسيد الالمنيوم، وهو في الاصل اوكسيد مائي تركيبية غير ثابت، يحرق ويحول إلى مادة ثابتة لها تركيب معروف هو اوكسيد الالمنيوم ثم يوزن (صيغة وزنية).

2. الذوبانية:

يجب ان تكون ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني على اقل ما يمكن. ويجب ان لا تحصل أي خسارة في كمية الراسب عند جمعه وترشيحه وغسله.

أي ان الكمية التي يمكن ان تبقى في المحلول (وبضمنه محلول الغسل) يجب ان لا تتعدى حدود الخطا التجريبي المستخدمة وان الكمية المسموح بفقدانها بسبب الذوبانية هي في حدود $10^{-5} - 10^{-6}$ مول/ لتر.

3. التكوين البلوري وقابلية الترشيح:

ان عملية فصل الراسب من المحلول يجب ان تكون سهلة وسريعة أي ان تكون بلورات الراسب كبيرة ومنتظمة. ان كبر البلورات وانتظامها سوف يؤدي إلى ان يكون تلوثها اقل ونقاوتها اكبر.

4. النقاوة:

يفضل ان تكون الرواسب نقية وخالية من الشوائب التي لا تزول بالغسل أو التسخين أو الحرق. ونقاوة الرواسب لها علاقة كبيرة بالتكوين البلوري. فالرواسب الغروية تكون عرضة للتلوث اكثر من الرواسب ذات البلورات الكبيرة والمنتظمة.

5. الثبات:

يجب ان يكون الشكل النهائي للراسب ثابتا (المهيا للوزن) في درجات حرارة التجفيف، لا يتاثر بالاوكسجين الجوي أو ثاني اوكسيد الكربون، لا يمتص الرطوبة الجوية، وان يكون الراسب غير متميع، وان يكون وزنه كبيرا مقارنة بوزن النموذج الاصلي.

المرسبات العضوية:

هي مركبات أو كواشف عضوية لها قابلية تكوين مركبات شحيحة الذوبان مع طائفة من الايونات الفلزية وهي ذات وزن جزئي كبير عادة بحيث ان كمية الايون الفلزي حتى لو كانت صغيرة فان المرسب قادر على ترسيبه وهي تعطي رواسب كبيرة الحجم وذات وزن جزئي كبير، وتتصف هذه المرسبات بالخصوصية الا ان بعضها له القدرة على ترسيب اكثر من فلز في ان واحد لذلك يمكن زيادة انتقائيتها أي جعلها تختص بترسيب ايون دون غيره بطريقتين:

السيطرة على pH المحلول.

اضافة عوامل الحجب Masking agents

ومن الامثلة على المرسبات العضوية الداى مثل كلايوكسيم (MG) الذي يعتبر كاشف وعامل مرسب للنكل في المحيط القاعدي. ويمكن زيادة انتقائية النكل دون الفلزات الاخرى باستخدام بعض عوامل الحجب فتتمنع ترسب الحديد والالمنيوم والبزموت مع هذا الكاشف.

حساسية الطرائق الوزنية:

هناك بعض الامور التي تؤثر على حساسية طرائق التحليل الكمي والوزني: صعوبة فصل كمية صغيرة من الراسب في حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من مكونات اخرى.

الفقدان في الراسب بسبب الذوبانية أو خلال عمليات الترشيح والغسل.

يفضل استخدام هذه الطرق عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبية اكثر من 1% ولا ينصح بها اذا كان التركيز اقل من 0.1%.

دقة طرائق التحليل الوزني:

لا تقل طرائق التحليل الوزني دقة عن الطرائق الاخرى عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبيه اكثر من 1% في النماذج البسيطة، حيث تكون نسبة الخطا اقل من جزء أو جزئين بالالف. وتقل دقة هذه الطرق مع زيادة تعقيد النموذج حيث تزداد نسبة الخطا، وربما تجعل الطرائق الوزنية اقل دقة من كثير من طرائق التحليل الكمي الاخرى.

تطبيقات الطرائق الوزنية:

تم تطوير طرائق وزنية لمعظم الانيونات والكاتيونات اللاعضوية، والفصائل المتعادلة مثل الماء، ثاني اوكسيد الكربون وثاني اوكسيد الكبريت وغيرها. كذلك يمكن تقدير المواد العضوية وزنيا، مثل تقدير اللاكتوز والكوليسترول والنيكوتين والفينول - فثالين والبنزالديهايد وغيرها.

خصوصية الطرائق الوزنية والمرسبات:

الطرائق الوزنية اقل خصوصية من بعض الطرائق التحليلية الاخرى بسبب عدم خصوصية الكواشف المستخدمة كمرسبات في عمليات الترسيب، وان هذه المرسبات يمكن ان تعتبر انتقائية لمجموعة من الايونات، أي اكثر من ايون واحد يمكن ان يترسب بنفس الكاشف مثل الهيدروكسيديات والكبريتيدات والهاليدات والكبريتات والكرومات والاوكزالات والفوسفات وغيرها من العوامل المرسبة.

المحاضرة الثاني

الفصل الثاني

التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني:
في التحليل الكمي الوزني لا يكون الوزن النهائي للمادة أو العنصر المبحوث عنه مباشرة
وانما لمادة تحتويه.

مثال:

عند ترسيب الباريوم (Ba) من محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ فان الوزن النهائي لا
يكون Ba وانما لمادة تحتويه هي راسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وذلك بعد الحرق.
وكذلك هو الحال بالنسبة لـ Cl, Ca عند تقديرهم فيكون على شكل $AgCl, CaO$. لذا
يجب في نهاية أي عملية تحليل اجراء بعض الحسابات لمعرفة كمية العنصر أو المادة
المبحوث عنها بعد معرفة المادة الموزونة.

وهذه الحسابات تعتمد على استخدام النسبة والتناسب وقوانين الحسابات الكيميائية مع
الاخذ بنظر الاعتبار الوزن الجزئي للراسب والمادة المبحوث عنها ووزن الراسب النهائي
والتي يمكن ان يعبر عنها كالاتي:

$$\frac{M_w}{M_d}, \frac{a}{x}$$

بمعنى اخر:

$$\frac{M_d}{M_w}, \frac{x}{a}$$

$$x = \frac{M_d}{M_w} \cdot a$$

حيث ان:

x : وزن المادة المبحوث عنها.

a : وزن المادة الموزونة (الراسب).

M_w : و.ص. للراسب.

M_d : و.ص. للمادة المبحوث عنها.

∴ X هي ناتج لعاملين هما:

a وهي وزن الراسب الذي حصلنا عليه من عملية التحليل وهو كمية متغيرة وتعتمد على كمية النموذج الذي دخل التحليل.

النسبة بين و.ص للمادة المطلوبة إلى و.ص للراسب النهائي أي بمعنى اخر و.ص للمجهول إلى وزن صيغة المعلوم وهذه الكمية ثابتة لا تعتمد على وزن النموذج الاصيلي وتسمى بالمعامل الوزني ويرمز لها (F).

وبذلك يصبح القانون بالشكل الاتي:

$$\text{وزن المادة المجهولة} = \text{وزن المادة المعلوم} \times \text{المعامل الوزني}$$

أو :

$$F \cdot a = X$$

حيث ان:

$$y \text{ (و.ص. } M_d \text{ أي المجهول)} = F \frac{z \text{ (و.ص. } M_w \text{ أي المعلوم)}}{}$$

y: هي عدد مولات المعلوم.

z: هي عدد مولات المجهول.

النسبة المئوية لعنصر في نموذج:

يتم حساب المعامل الوزني (F).

يتم ايجاد وزن المادة المجهولة (F.a = x)

تعيين النسبة المئوية للمادة المجهولة في النموذج كالاتي:

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

أو:

$$\frac{\text{وزن الراسب} \times \text{المعامل الوزني}}{}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن النموذج}}{\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة}} =$$

مثال 1:

رسبت ايونات الكلوريد على شكل كلوريد الفضة $AgCl$ وعومل الراسب ووزن وكان وزن كلوريد الفضة 0.1290 أو.غم. احسب كمية الكلوريد.

الحل:

وزن المادة المبحوث عنها = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$\text{وزن} = \text{الكلوريد المبحوث عنه} = \text{وزن الراسب} \times \frac{\text{وزن الصيغة للكلوريد}}{\text{وزن الصيغة لكلوريد الفضة}}$$

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

∴ وزن الكلوريد = 0.03492 غم

مثال 2:

رسبت ايونات المغنيسيوم على شكل $MgNH_4PO_4$ ثم عومل الراسب واحرق ووزن على شكل $Mg_2P_2O_7$ والذي كان وزنه 0.3545 احسب كمية المغنيسيوم.

وزن المادة المبحوث عنها = وزن الراسب × المعامل الوزني

$$F \times a = x$$

$$\text{وزن المغنيسيوم} = \text{وزن الراسب} \times \frac{y \text{ (و.ص. } M_d \text{ أي المجهول)}}{x \text{ (و.ص. } M_w \text{ أي المعلوم)}}$$

$$= 0.3545 \times \frac{2 \text{ (وزن صيغة المغنيسيوم)}}{1 \text{ (وزن صيغة الراسب)}} = \frac{Mg_2P_2O_7}{Mg_2P_2O_7}$$

$$\frac{24.3 \times 2}{222.6} \times 0.3545 =$$

$$= 0.0774 \text{ غم}$$

مثال 3:

اذيبت كمية مجهولة من $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ورسبت على شكل MgNH_4PO_4 ثم عومل الراسب وحرق ووزن على شكل $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ الذي كان وزنه 0.3515 غم. احسب وزن كبريتات المغنيسيوم المائية.

الحل:

وزن كبريتات المغنيسيوم المائية = وزن الراسب \times المعامل الوزني

$$= \text{وزن الراسب} \times \frac{2 \text{ (وزن صيغة كبريتات المغنيسيوم)}}{\text{وزن صيغة الراسب}}$$

$$\frac{246.5 \times 2}{222.6} \times 0.3515 =$$

$$= 0.7784 \text{ غم}$$

مثال 4:

كم هو وزن راسب يوريد الفضة AgI الذي يمكن الحصول عليه من 0.073 غم يوريد المغنسيوم MgI_2 ؟

$X = a \times$ المعامل الوزني

$$\text{وزن AgI} = \text{وزن MgI}_2 \times \frac{2 \text{ (وزن الصيغة AgI)}}{\text{وزن صيغة MgI}_2}$$

$$\frac{(234.77) 2}{277.76} \times 0.073 =$$

$$\frac{469.54}{277.76} \times 0.073 =$$

$$1.6910 \times 0.073 =$$

$$0.1234 \text{ غم} =$$

امثلة وتمارين لحسابات التحليل الوزني:
مثال 1-2:

ما هي العوامل الوزنية التي تستعمل لتحويل الحديد Fe إلى:

أ. Fe_2O_3 ب. Fe_3O_4 ج. FeS

الحل:

$$\frac{\text{وزن الصيغة } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 (\text{وزن الصيغة } \text{Fe})} = \text{ب. العامل الوزني}$$

$$1.382 = \frac{231.55}{55.85 \times 3} =$$

$$\frac{\text{وزن الصيغة } \text{Fe}_2\text{O}_3}{2 (\text{وزن الصيغة } \text{Fe})} = \text{أ. العامل الوزني } F$$

$$\frac{159.7}{111.7} = \frac{31.16 + 2 \times 55.85}{55.85 \times 2} =$$

$$1.430 = 1.4297 =$$

وزن الصيغة FeS

ج. العامل الوزني = $\frac{\text{وزن الصيغة Fe}}{\text{وزن الصيغة Fe}}$

$$1.57 = \frac{87.8}{55.8} =$$

مثال 2-2 : احسب المعامل الوزني F لاجاد:

أ. كمية الكبريت من وزن BaSO_4 .

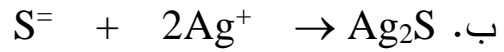
ب. كمية الفضة من وزن Ag_2S .

ج. كمية الزنك من وزن $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

الحل:

$$\frac{\text{وزن الصيغة S}}{\text{وزن الصيغة BaSO}_4} = F \text{ المعامل الوزني}$$

$$0.1373 = \frac{32}{236.4} =$$



$$\frac{2(\text{وزن Ag})}{\text{وزن الصيغة Ag}_2\text{S}} = F \text{ العامل الوزني}$$

$$0.87 = \frac{108 \times 2}{248} =$$

$$\frac{2(\text{و. ص Zn})}{\text{وزن الصيغة Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

ج. F = $\frac{\text{وزن الصيغة Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{وزن العينة}}$

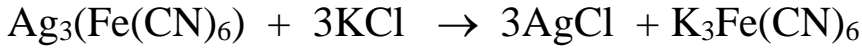
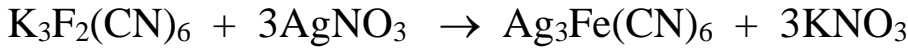
$$0.429 = \frac{65.4 \times 2}{304.8} =$$

مثال 2-3:

تم تحويل فيريسيانيد البوتاسيوم $K_3Fe(CN)_6$ في انموذج إلى فيزيسنيد الفضة $Ag_3Fe(CN)_6$ ومن ثم تم تحويل هذا المعقد الاخير إلى راسب كلوريد الفضة الذي يمكن معرفة كميته عن طريق الوزن. ما هو المعامل الوزني لفيزيسيانيد البوتاسيوم بدلالة كلوريد الفضة.

الحل:

لغرض حل السؤال يجب كتابة معادلة التفاعل اولاً:



في المعادلة يتضح ان وزن صيغة واحدة من $K_3Fe(CN)_6$ نتجت عنه ثلاث اوزان صيغة من $AgCl$

$$\frac{329.26}{(143.32)3} = \frac{\text{و.ص. } K_3Fe(CN)_6}{3 (\text{و.ص. } AgCl)} = F \text{ المعامل الوزني}$$

$$0.766 = \frac{329.26}{429.96} =$$

مثال 2-4:

احسب النسبة المئوية للفضة في احد املاحها اذا علمت ان الترسيب من محلول يحتوي

على 0.5 غم من هذا الملح يعطي 0.4216 غم من راسب $AgCl$

وزن المادة المجهولة (Ag) $\times a = \times$ المعامل الوزني

$$F \times a = X$$

$$\frac{\text{وزن الصيغة } Ag}{\text{وزن الصيغة } AgCl} \times 0.4216 =$$

$$\frac{107.87}{107.87}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{143.32}{0.5} \times 0.4216 = \\
 & 0.3175 = \\
 & 100 \times \frac{0.3175}{0.5} = \text{النسبة المئوية للفضة} \\
 & 100 \times 0.6350 = \\
 & 63.50 =
 \end{aligned}$$

أو يحل مباشرة من القانون:

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة} \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} = \text{النسبة المئوية للمجهول}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المجهولة} \times \text{وزن المادة الراسب}}{\text{وزن النموذج} \times \text{وزن الراسب}} =$$

$$100 \times \frac{F \times a}{wg} = \%A$$

$$\begin{aligned}
 & 100 \times \frac{\frac{107.87}{143.32} \times 0.4216}{0.5} = \\
 & 63.5 =
 \end{aligned}$$

مثال 2-5:

ما هي النسبة المئوية للفسفور الموجود في انموذج من فوسفات وزنه 0.68غم تم ترسيب الفسفور على شكل $MgNH_4PO_4$ الذي احرق ووزن على شكل $Mg_2P_2O_7$ والذي كان وزنه 0.435 غم.

الحل:

$$100 \times \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{المعامل الوزني}}{\text{وزن الانموذج}} = \text{النسبة المئوية للفسفور}$$

$$100 \times \frac{\frac{(2 \text{ و.ص } P) \times 0.435}{(\text{و.ص } Mg_2P_2O_7)}}{0.68} =$$

$$100 \times \frac{\frac{(31 \times 2) \times 0.435}{(2 \times 24 + 2 \times 31 + 7 \times 16)}}{0.68} =$$

$$100 \times \frac{\frac{62}{222} \times 0.435}{0.68} =$$

$$100 \times \frac{0.2793 \times 0.435}{0.68} =$$

$$17.86 =$$

مثال 2-6:

ما هو وزن AgI الذي يمكن الحصول عليه من انموذج وزنه 0.24غم والذي يحتوي على 30.6% من يوريد المغنيسيوم MgI₂.

$$100 \times \frac{\text{وزن } MgI_2}{\text{وزن الانموذج}} = \text{MgI}_2$$

$$100 \times \frac{\text{وزن MgI}_2}{0.24} = 30.6$$

$$0.07344 = \text{وزن MgI}_2 \therefore$$

$$F \times a = X \text{ وزن AgI}$$

$$\frac{(\text{و.ص. AgI}) \cdot 2}{(\text{و.ص. MgI}_2)} \times \text{وزن MgI}_2 =$$

$$\frac{(127 + 108) \cdot 2}{(254 + 24)} \times 0.07344 =$$

$$\frac{(235) \cdot 2}{278} \times 0.07344 =$$

$$0.124 =$$

حل سؤال باستخدام العلاقة:

$$100 \times \frac{F \cdot X}{wg} = \%A$$

$$100 \times \frac{\frac{278}{235 \times 2}}{0.24} = 30.6$$

$$100 \times \frac{(0.591) \times}{0.24} = 30.6$$

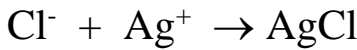
$$\frac{0.24 \times 30.6}{100 \times 0.591} = X$$

$$0.124 =$$

مثال 2- 8:

25 مل من حامض HCl عوملت مع كمية زائدة من AgNO_3 ، حيث تكون راسب AgCl وزنه 0.393 غم، جد وزن كلوريد الهيدروجين النقي، الموجود في ذلك الحجم المذكور من الحامض.

الحل:



$$F \cdot a = X \text{ (وزن غاز HCl)}$$

$$\frac{\text{HCl . و.ص.}}{\text{AgCl . و. ص.}} = \text{وزن AgCl}$$

$$\frac{36.46}{143.32} \times 0.393 =$$

$$0.2544 \times 0.393 =$$

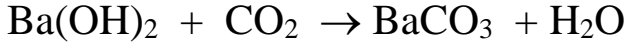
$$0.0999 = 0.1 \text{ غم.}$$

مثال 2- 9:

0.179 غم انموذج من مركب عضوي تم حرقه في كمية كافية من الاوكسجين، ثم تم تجميع ثاني اوكسيد الكربون الناتج عن الحرق في محلول يحتوي على هيدروكسيد الباريوم. احسب النسبة المئوية للكربون الموجود في الانموذج اذا علمت ان وزن كاربونات الباريوم المتكون هو 0.561غم. ماذا تسمى هذه الطريقة في التحليل الوزني؟

الحل:

هذه الطريقة هي طريقة تطاير، حيث عند حرق المركب العضوي تكون ثاني اوكسيد الكربون الذي انتج راسب كاربونات الباريوم عند جمعه أو امتصاصه في محلول هيدروكسيد الباريوم.



$$F . a = X$$

وزن الكالسيوم = وزن BaCO_3 × المعامل الوزني

$$\frac{\text{وزن الكالسيوم}}{\text{وزن BaCO}_3} \times \text{وزن BaCO}_3 = \text{وزن الكالسيوم}$$

$$\frac{12}{204} \times 0.561 = \text{وزن الكالسيوم}$$

$$= 0.033 \text{ غم}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن الكالسيوم}}{\text{وزن الانموذج}} = \text{النسبة المئوية للكالسيوم في الانموذج}$$

$$18.4 = 100 \times \frac{0.033}{0.179} =$$

مثال 2-10:

ما هو وزن ثاني اوكسيد الكالسيوم المتحرر في انموذج وزنه 1.200 غم يحتوي على 44% من كاربونات المغنيسيوم.

الحل:

يجب اولاً ايجاد وزن كاربونات المغنيسيوم MgCO_3 في الانموذج، حيث ان:

$$100 \times \frac{\text{وزن MgCO}_3}{\text{وزن الانموذج}} = \text{نسبة MgCO}_3 \text{ في الانموذج}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن MgCO}_3}{1.200} = 44$$

$$\text{وزن MgCO}_3 = \frac{1.200 \times 44}{100} = 0.528 \text{ غم}$$

وزن CO₂ المتحرر = وزن MgCO₃ × المعامل الوزني

$$= 0.528 \times \frac{\text{و.ص CO}_2}{\text{و.ص MgCO}_3}$$

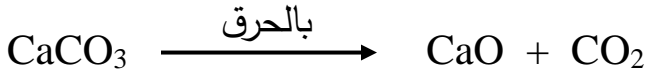
$$= 0.528 \times \frac{44}{84}$$

$$= 0.276 \text{ غم}$$

مثال 2-11:

انموذج وزنه غرام واحد يحوي على كاربونات الكالسيوم تم حرقه بحيث تحرر كل ثاني اوكسيد الكربون. اذا كان الوزن المتبقي من الانموذج بعد الحرق هو 0.560 غم فما هي النسبة المئوية لكاربونات الكالسيوم في الانموذج.

الحل:



وزن CO₂ المتحرر = وزن الانموذج قبل الحرق - وزن الانموذج بعد الحرق

$$= 1.0 - 0.560 = 0.440 \text{ غم}$$

ان ثاني اوكسيد الكربون هذا ناتج عن تفكك CaCO₃ في الانموذج بعد الحرق، حيث

CaCO ₃	CO ₂
100	44
س	0.440

$$\text{وزن كاربونات الكالسيوم} = \frac{100 \times 0.440}{44} = 1.000 \text{ غم}$$

$$\text{النسبة المئوية لكاربونات الكالسيوم في الانموذج} = 100 \times \frac{1.000}{1.00} = 100\%$$

فالانموذج اذن كاربونات الكالسيوم النقي.

حل بطريقة اخرى:

$$F \cdot a = X$$

وزن كاربونات الكالسيوم = وزن CO_2 $\times F$

$$\frac{100}{44} \times 0.440 = \frac{\text{و.ص } \text{CaCO}_3}{\text{و.ص } \text{CO}_2} \times \text{وزن } \text{CO}_2 =$$

$$= 1.00 \text{ غم}$$

$$\%100 = 100 \times \frac{1.00}{1.00} = \text{النسبة المئوية}$$

أسئلة وتمارين الفصل الثاني

1-2 عرف المصطلحات التالية:

الصيغة الترسيبية

الصيغة الوزنية

المعامل الوزني

2-2 احسب المعامل الوزني لايجاد:

أ. كمية BiCl_3 من وزن Bi_2O_3

ب. كمية KNO_3 من وزن L_2PtCl_6

ج. كمية لمغنيسيوم من وزن $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

3-2 ما هو وزن النموذج الذي ان يؤخذ للتحليل اذا كان المعامل الوزني لتحليل ما يساوي 03427 وكانت الرغبة في تنظيم وزن الانموذج بحيث:

أ. كل سنتغرام ($\frac{1}{100}$ غم) من الراسب الناتج يمثل 1% من المادة المبحوث عنها.

ب. كل سنتغرام راسب (0.010غم) يمثل 2%.

4-2 ما هي النسبة للكلور في انموذج وزنه 3.000 غم من كلوريد الصوديوم غير النقي الذي اذيب في الماء ورسب بنتوات الفضة تترسب 4.6280 غم من كلوريد الفضة.

الجواب: 57.325 %

2-5 اعطت 2.56823 غم من كلوريد الصوديوم النقي جدا وزنا مقداره 6.3971 غم من كلوريد الفضة. فاذا كانت الاوزان الذرية للكلور والفضة هي: 35 و 880 و 107 على التوالي. فما هو الوزن الذري للصوديوم

2-6 احسب الحجم الادنى لنترات الفضة ذات مولارية = 0.08 اللازم لترسيب ايونات الكلوريد في الحالات التالية:

أ. 0.224 غم من كلوريد الصوديوم- الجواب: 47.9 مل

ب. 0.104 غم من كلوريد الباريوم- الجواب: 2.5 مل

2-7 احسب وزن $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ الذي يمكن الحصول عليه من 0.4 غم $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2-8 انموذج من البايرايت FeS_2 تمت معاملته لتحويل ما يحويه من الكبريت إلى كبريتات. فاذا كان وزن الانموذج الاعلى هو 0.662 غم وانتج ما وزنه 1.626 غم من كبريتات البايوم احسب النسبة المئوية للكبريت في الانموذج ثم احسب النسبة المئوية للكبريت معبرا عنها على شكل FeS_2

الجواب:

S % 33.75
FeS₂ % 63.12

2-9 اضيفت زيادة من نترات الفضة إلى محلول 50 مل يحوي على ايونات الكلوريد فتكون راسب كلوريد الفضة. واذا علمت ان وزن الراسب هو 0.58872 غم فكم هو تركيز الكلوريد في محلول الانموذج الاصلي؟

الجواب: 1.194×10^{-2} مولاري

10-2 100 مل من محلول ايونات باريوم Ba^{2+} اضيفت له زيادة من الاكزلات فتكون راسب اوكزلات الباريوم الذي كان وزنه بعد الترشيح والغسل والتجفيف 0.1043 غم احسب تركيز ايونات الباريوم في المحلول الاصلي؟

الجواب:

$$4.628 \times 10^{-3} \text{ مولارى}$$

11-2 0.1 غم من قطعة اذيبت في حامض النتريك. واضيف إلى المحلول الناتج زيادة من كلوريد الصوديوم. هضم راسب كلوريد الفضة المتكون لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة 95م° ورشح وجفف ووزن. وإذا كان وزن الراسب 0.1248 غم احسب النسبة المئوية بالوزن للفضة في تلك القطعة؟
الجواب: 93.93%

2- 12 اذيب 1.105 غم من انموذج يجتوي على النيكل (Meteorite) بحامض مناسب، ثم اضيف للمحلول زيادة من الداى مثيل كلايوكسيم. وبعد ترشيح الراسب وتجفيفه تم وزنه وكان 0.5527 غم. احسب نسبة النيكل في الانموذج الاصلى علما بان معامل تحويل وزن مركب النيكل داى مثيل كلايوكسيم إلى وزن النيكل هو 0.2032.
الجواب: 10.16%

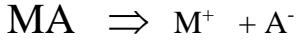
الفصل الثالث ذوبانية الرواسب

عملية الذوبان (الاذابة): هي عملية اختفاء ذرات أو جزيئات أو ايونات المادة المذابة Solute بين ذرات أو جزيئات المادة المذيبة Solvent. قابلية الذوبان: كمية أو مقدار المادة المذابة التي تذوب مقدرة بالغم أو المول في حجم أو وزن معين من المذيب في درجة حرارة معينة. يجب ان تكون ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني قليلة جدا بحدود $(10^{-5} - 10^{-6})$ مول/ لتر لكي نضمن عدم حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب. فمثلا ذوبانية أو كزالات الكالسيوم CaC_2O_4 هي بحدود 4.5×10^{-5} مول/ لتر وذوبانية كبريتات الرصاص تساوي 10^{-4} مول/ لتر. ويمكن تقليل ذوبانية الرواسب باستخدام الايون المشترك الذي يمكن اضافته عن طريق زيادة طفيفة من العامل المرسب أو عن طريق محلول الغسل كما يمكن تقليل ذوبانية الرواسب عن طريق الترسيب في محيط غير مائي (كحول- ماء) كما هو الحال عند ترسيب كبريتات الرصاص pbSO_4 . وقبل دراسة العوامل المؤثرة على الذوبانية يجب دراسة التوازنات الكيميائية التي تصاحب الترسيب.

حاصل الاذابة (ك، ذ): Solubility Products Ksp

هو حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الجزء المتفكك أو الذائب من ملح شحيح الذوبان (ذوبانية اقل من 0.01 مول/لتر) كل مرفوع إلى قوة تساوي عدد مولاته في معادلة التفكك المتوازنة وهو ثابت بثبوت درجة الحرارة حيث ان الحرارة تؤثر على الذوبانية.

ويمكن ايجاد قيمة حال الاذابة بالاستعانة بقانون فعل الكتلة. ففي محلول يحوي على المركب الشحيح الذوبان MA تتشا حالة توازن بين الجزء الصلب من هذا المركب وايوناته كما في المعادلة التالية



الجزء الذائب صلب

عملية التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة، حيث ان:

$$K^* = \frac{a_M^+ \cdot a_A^-}{a_{MA}}$$

حيث ان:

a: تمثل الفعالية.

K*: ثابت التوازن الترموديناميكي.

a_{MA}: فعالية الجزء الصلب = 1.

اذن يمكن كتابة المعادلة السابقة بالشكل التالي:

$$K^* = [M^+] [A^-]$$

[]: تمثل التراكيز المولارية.

K_{sp}: ثابت فقط في المحاليل المخففة.

وللمركب M_mA_n:



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

ملاحظة:

يتكون الراسب عندما يصبح حاصل ضرب تراكيز ايوناته المتفككة في التوازن اكبر من قيمة حاصل الاذابة لذلك الراسب.

حساب مقدار الذوبانية (S) من حاصل الاذابة (K_{sp}):
الذوبانية: هي مقدار ما يذوب من الملح (أو المادة المذابة مقدرا بالغرامات أو المولات في حجم معين من المذيب (أو في وزن معين من المذيب).
ان مقدار ما يذوب من كلوريد الفضة مثلا (أو أي ملح اخر) يتفكك إلى ايوناته الاولية في داخل المحلول إلى ايونات الفضة وايونات الكلوريد.



فلو كان مقدار ذوبانية AgCl هو X مول/ لتر. فان هذا المقدار الذائب من الملح سيتفكك إلى X مول من ايونات الفضة و X من ايونات الكلوريد وعليه فان:

$$X = [Cl^-] = [Ag^+] = \text{ذوبانية AgCl (مول/ لتر)}$$

$$\therefore K_{sp} = X^2 = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = 10^{-10}$$

ولتحويلها إلى غم/ لتر

$$\therefore X = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole/L}$$

$$X_{\text{mole/L}} \times \text{M.wt} = X(\text{g/L})$$

الوزن الجزيئي

$$143.5 \text{ gm/mole} = \text{AgCl لـكلوريد الفضة}$$

$$10^{-5} \times 143.5 = \text{ذوبانية AgCl (غم/لتر)}$$

$$\text{اما عدد غرامات } Ag^+ \text{ أو } Cl^- \text{ في لتر من المحلول} = 10^{-5} \times 108 \text{ غم/لتر } Ag^+$$

$$10^{-5} \times 35.5 \text{ غم/لتر } Cl^-$$

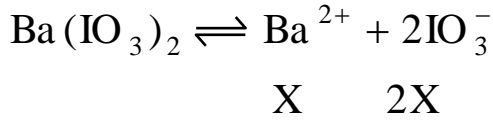
امثلة حول حاصل الاذابة والذوبانية

مثال (1):

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها

$$\text{هي } 1.57 \times 10^{-9}.$$

الحل:



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2$$

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

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

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

$$\therefore X = 7.3 \times 10^{-4} \text{ mole/L}$$

$$\text{M. wt.}_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = 487 \text{ gm/mole}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{الذوبانية } S &= 487 \times 7.3 \times 10^{-4} \\ &= 0.3555 \text{ gm/L} \\ &= 0.3555 \times 1000 = 355.5 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

مثال (2):كم ملغم من يودات الباريوم $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ تذوب في 150 مل من الماء.

الحل:

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{v(ml)}$$

$$7.3 \times 10^{-4} = \frac{wt}{487} \times \frac{1000}{150}$$

$$wt = \frac{7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times 150}{1000}$$

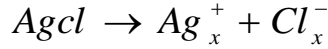
$$= 0.0533 \text{ gm}$$

$$= 0.0533 \times 1000 = 53.33 \text{ mg}$$

مثال (3):

إذا كان حاصل الإذابة لكلوريد الفضة هو 1.08×10^{-10} . فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن أن يؤدي إلى فقدان 0.1 ملغم من أيون الكلوريد؟ وفقدان 0.1 ملغم من الراسب.

الحل:



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

$$K_{sp} = X \cdot X$$

$$1.08 \times 10^{-10} = X^2$$

$$v \cdot X = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole / L} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

وزن الصيغة للكلوريد = 35.5

∴ مقدار الذائب من ايونات الكلوريد = $10^{-5} \times 35.5 \times 10^3$

$$= 0.355 \text{ ملغم / لتر}$$

Or:

$$M = \frac{wt}{mwt} \times lL$$

$$10^{-5} = \frac{wt}{35.5} \times l$$

$$\begin{aligned} \therefore wt &= 35.5 \times 10^{-5} \text{ mg/L} \\ &= 35.5 \times 10^{-5} \times 1000 \\ &= 0.355 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

ان مقدار الماء اللازم لاذابة 0.1 ملغم من ايونات الكلوريد فيمكن ايجاده عن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

حجم الماء مل	وزن الكلوريد ملغم
1000	0.355
x	0.1

$$282 \text{ ml} = \frac{1000 \times 0.1}{0.355} = X \therefore$$

أما كمية الماء اللازمة لاذابة 0.1mg من الراسب فهي:

$$M.wt_{AgCl} = 1.435 \text{ mg/mol}$$

$$\frac{0.1}{1.435} \times 1000 = 69.68 \text{ ml}$$

حيث إن ذوبانية الراسب = $10^{-5} \times 143.5 \times 10^3 = 1.435 \text{ ملغم}$

مثال (4):

هل سيتكون راسب لبرومات الفضة $AgBrO_3$ عند خلط حجوم متساوية من محلول نترات الفضة ذي تركيز 0.001 مولاري مع محلول برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ ذي تركيز 0.02 مولاري، علما بان حاصل اذابة برومات الفضة $K_{sp} = 6 \times 10^{-5}$.
الحل:

ان راسب برومات الفضة $AgBrO_3$ لا يصلح للتحليل الكمي الوزني عند ترسيبه من محلول مائي بشكل اعتيادي بسبب ذوبانيته العالية.
عند خلط حجمين متساويين من كل من المحلولين نترات الفضة وبرومات البوتاسيوم سيخفف تركيز كل منهم إلى نصف قيمته الاصلية.

$$\text{من التركيز المولاري لايونات الفضة من نترات الفضة} = \frac{0.001}{2}$$

$$= 0.0005 \text{ مول/ لتر}$$

$$\text{و} [BrO_3^-] = \frac{0.002}{2} = 0.01 \text{ مول/ لتر}$$

فان حاصل ضرب التركيزين $[Ag^+] [BrO_3^-] =$

$$= 0.0005 \times 0.01 =$$

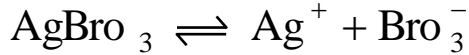
$$= 10^{-6} \text{ مول}^2 / \text{ لتر}^2$$

وبما ان حاصل ضرب التراكيز هو اقل من قيمة ثابت حاصل الاذابة $6 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}$ فانه سوف لا يتكون راسب.

مثال (5):

كمن هو التركيز الاذني لايونات الفضة اللازمة لبدء ترسيب برومات الفضة $AgBrO_3$ من محلول 0.01 فورمالي من برومات البوتاسيوم؟ علما ان حاصل اذابة برومات الفضة يساوي 6×10^{-5}

الحل:



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-]$$

$$6 \times 10^{-5} = [\text{Ag}^+] [0.01]$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \frac{6 \times 10^{-5}}{0.01}$$

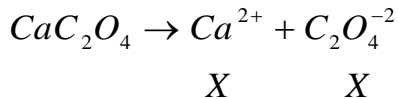
$$[\text{Ag}^+] = 6 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

هذا هو التركيز الاقصى لايونات الفضة في المحلول قبل بدء عملية الترسيب (المحلول مشبع) وعند تجاوز هذا التركيز فسنبدأ عملية تكون الراسب لان حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الفضة وايونات البرومات سيتجاوز مقدار حاصل الاذابة.

مثال (6):

يهضم راسب أوكزالات الكالسيوم في محلول حجمة 300 مل. احسب النسبة المئوية للفقدان في وزن 0.25 غم من الراسب. علما ان ثابت حاصل الاذابة لـ $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 1.9 \times 10^{-9}$.

الحل:



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$$

$$= X \cdot X$$

$$K_{sp} = X^2$$

$$1.9 \times 10^{-9} = X^2$$

$$\therefore X = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol / L} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$$

ذوبانية CaC_2O_4 وهو نفسه وزن الصيغة $\text{M.wt CaC}_2\text{O}_4 = 128$

$$S(\text{gm/L}) = 4.5 \times 10^{-5} \times 128$$

$$= 5.76 \times 10^{-3} \text{ gm/L}$$

ثم تحسب مقدار الذوبانية في 300 مل عن طريق النسبة والتناسب كما يلي:

وزن (غم)	حجم (مل)
$10^{-3} \times 5.76$	1000
X	300

$$\therefore X = \frac{300 \times 5.76 \times 10^{-3}}{1000}$$

$$= 1.728 \times 10^{-3} \text{ gm/300ml}$$

$$\therefore \text{النسبة المئوية للفقدان} = \frac{1.728 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100$$

$$= 0.7$$

مثال (7):

ثلاثة محاليل منفصلة حجم كل منها 50 مل المحلول الاول يحوي 0.1 مولاري من ايونات الكربونات. والثاني 0.1 مولاري من ايونات الكبريتات والثالث 0.1 مولاري من ايونات الفلوريد. اضيف لكل منها زيادة من ايونات الكالسيوم. ووجد ان تركيز ايونات الكالسيوم في كل محلول بعد حصول الترسيب هو 10^{-5} مولاري. احسب التركيز النهائي لكل من ايونات الكربونات والكبريتات والفلوريد المتبقية في المحلول.

الحل:

أ. الكربونات

$$K_{sp} \text{ CaCO}_3 = 4.8 \times 10^{-9}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

وبما ان تركيز ايونات الكالسيوم في المحلول (بعد الترسيب) هو 10^{-5} مولاري

$$\therefore 4.8 \times 10^{-9} = (10^{-5})(CO_3^{2-})$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{4.8 \times 10^{-9}}{10^{-5}} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol / L(m)}$$

ب. الكبريتات:

$$K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 1.2 \times 10^{-6}$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1.2 \times 10^{-6} = [10^{-5}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\therefore [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-6}}{10^{-5}}$$

$$\therefore [\text{SO}_4^{2-}] = 0.12 \text{ mole / L(M)}$$

ج. الفلوريد:

$$K_{sp}(\text{CaF}_2) = 4 \times 10^{-11}$$

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

$$4 \times 10^{-11} = [10^{-5}][\text{F}^-]^2$$

$$\therefore [\text{F}^-]^2 = \frac{4 \times 10^{-11}}{10^{-5}}$$

$$= 4 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \text{F} = 2 \times 10^{-3} \text{ mole / L(M)}$$

أسئلة الفصل الثالث

3-1 اضيفت زيادة من كبريتات الكالسيوم الصلبة إلى الماء، وترك المحلول لحين نشوء حالة توازن. ثم اخذ جزء من المحلول ووجد انه يحوي على $1.1 \times 10^{-3} M$ من ايونات الكالسيوم (Ca^{2+}). احسب حاصل اذابة كبريتات الكالسيوم.

الجواب: 1.2×10^{-6}

3-2 احسب ذوبانية (غم/ لتر) يوديد الرصاص PbI_2 اذا علمت ان حاصل اذابته هو 0.1×10^{-9} .

الجواب: $\frac{5.3}{0.3}$ غم/ ليتر

3-3 رشح محلول مائي مشبع لكربونات المغنيسيوم $MgCO_3$ ووجد ان تركيز ايونات المغنيسيوم في الراشح هو $3.2 \times 10^{-3} M$. احسب حاصل اذابة كربونات الكالسيوم.

الجواب: 1×10^{-5}

3-4 اذا كانت ذوبانية فلوريد الباريوم BaF_2 بدرجة 20م هي 5.161 غم/ 100 مل من الماء. احسب حاصل اذابته علما بان وزن الصيغة له = 175.36.

الجواب: 3.1×10^{-6}

3-5 احسب حاصل اذابة فوسفات الرصاص $Pb_3(PO_4)_2$ اذا علمت ان ما يذوب منها في اللتر الواحد بدرجة 20م هو 1.4×10^{-4} غم وان وزن صيغتها هو 811.4.

الجواب: 1.7×10^{-32}

3-6 اذا كان حاصل اذابة يوديد الفضة هي 8.3×10^{-17} فما هي ذوبانيته بالغمات في 100 مل من الماء. علما ان وزن صيغة AgI هي 234.8.

الجواب: 2.4×10^{-7} غم/ 100مل

3-7 أ. احسب تركيز ايونات الفضة في محلول مشبع بكرومات الفضة التي حاصل اذابتها 3.4×10^{-12} .

ب. احسب تركيز ايونات الفضة اذا كان هذا المحلول يحوي زيادة من ايونات الكرومات $Cro_4 = 2 \times 10^{-2}$ مول/ اللتر.

الجواب: 1.2×10^{-5} مول/الليتر

3-8 محلول يوديد البوتاسيوم تركيزه 0.04 مولار. تم تشبيعه بمحلول يوديد الرصاص PbI_2 . ووجد ان تركيز المحلول النهائي هو 4.44×10^{-6} مولار بالنسبة لايونات الرصاص Pb^{++} احسب قيمة حاصل الاذابة K_{sp} لمخ يوديد الرصاص PbI_2 .

الجواب: 7.1×10^{-9}

3-9 احسب حاصل اذابة هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ اذا علمت ان تركيز ايونات الهيدروكسيد في المحلول المشبع من هذا الملح هو 1.17×10^{-5} .

الجواب: 8×10^{-16}

3-10 وجد ان تركيز ايونات الفلوريد في محلول مشبع من فلوريد الرصاص هو 10^{-3} $4.2M \times$ احسب حاصل اذابة فلوريد الرصاص.

الجواب: 3.7×10^{-8}

3-11 وجد ان تركيز ايونات الالمنيوم في محلول مشبع من هيدروكسيد الالمنيوم هي $0.02 M$ واحسب حاصل اذابة هيدروكسيد الالمنيوم اذا علمت ان pH المحلول = 4.

الجواب: 2×10^{-22}

3-12 اذا علمت ان ذوبانية كلوريد الفضة هي 10^{-5} مول/ليتر، فما هو حجم المحلول (من ضمنه ماء الغسيل) الذي يجب ان يستعمل في تحليل لا يزيد فيه مقدار الكلوريد المفقود عن 0.1 ملغم.

الجواب: 282 مل

3-13 هل يتكون راسب من $AgBrO_3$ عند خلط 250 مل من محلول يحوي على 0.5 غم من $AgNO_3$ مع 250 مل من محلول يحوي 0.7 غم من $KBrO_3$ ؟

3-14 اذا كانت ذوبانية Ag_2CrO_4 هي 2×10^{-5} مول/ 100 مل ووزن صيغته هي 332 فما هو الحجم الاصغر من الماء اللازم لاذابة 0.5 ملغم من Ag_2CrO_4 .

الجواب: 7.5 مل.

3- 15 ما مقدار الذوبانية معبرا عنها بالملي مول/ ليتر وبالغرامات في 100 مل لكل مما يأتي:

المركب	حاصل اذابته	وزن صيغته
أ. PbI_2	8.7×10^{-9}	461
ب. Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}	472
ج. $MgCO_3$	10^{-5}	84.3
د. $PbSO_4$	1.8×10^{-8}	303

3-16 اذا اضيفت 25 ملغم من كلوريد المغنيسيوم إلى 100 مل من محلول 0.1 ع امونيا هل يتكون راسب؟

3- 17 اذا كان حاصل اذابة كبريتات الرصاص هو 1.9×10^{-8} فما هو تركيز ايونات الرصاص اللازم لـ

أ. بدء ترسب كبريتات تركيزها 0.05 M في محلول ما.

ب. خفض تركيز الكبريتات إلى 10^{-6} M في محلول ما.

الجواب: $Pb^{2+} = 1.9 \times 10^{-2} M$

3- 18 كم هو تركيز ايون الكبريتات اللازم لخفض تركيز ايونات الرصاص إلى 0.1 ملغم/ ليتر في محلول ما؟

الجواب: $[SO_4^{2-}] = 3.9 \times 10^{-3} M$

3-19 هل تستطيع ان تتخذ مقدار حاصل الاذابة كمقياس سريع للذوبانية. ايهما اكثر ذوبانية كرومات الفضة (حاصل اذابتها يساوي 3.4×10^{-12} ام كلوريد الفضة حاصل اذابته يساوي 10^{-10}).

الفصل الرابع

العوامل المؤثرة على الذوبانية

1. درجة الحرارة، 2. طبيعة المذيب، 3. الايون المشترك، 4. تأثير القوة الايونية، 5.
- الذالة الحامضية، 6. طبيعة المذاب، 7. تكوين المعقدات، 8. التحلل المائي، 9.
- العوامل المؤكسدة والمختزلة، 10. تأثير حجم دقائق المادة المذابة.

ان العامل الاخير هو:

1. تأثير حجم دقائق المذاب:

ان الكثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة اكبر بكثير من ذوبانية بلوراتها الكبيرة.

مثال:

ذوبانية بلورات كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) الصغيرة اكبر 1000 مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة. بينما لا يوجد فرق ملموس في ذوبانية دقائق $AgCl$ الكبيرة والصغيرة. يمكن الاستفادة من هذه الخاصية في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة ومنتظمة باجراء ما يسمى (بهضم الراسب) وهي عملية ترك الراسب مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه والغرض هو اتاحة الفرصة لذوبان الدقائق الصغيرة لتنمو على حسابها الدقائق الكبيرة (نضوج الراسب بطريقة أو ستوالد).

2. تأثير درجة الحرارة على الذوبانية:

لغرض فهم العلاقة بين الذوبانية ودرجة الحرارة، يجب فهم ميكانيزم عملية الاذابة. فان ذوبان مادة من المواد في مذيب ما، يتطلب امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوة الجذب بين جزيئات أو ايونات تلك المادة المذابة الصلبة. أي تتطلب عملية الاذابة امتصاص حرارة للتغلب على قوى الجذب بين الجزيئات والايونات للمادة الصلبة المراد اذابتها.

اما الجزيئات الغير قطبية مثل جزيئة اليود I_2 أو جزيئة كلوريد الجermanيوم $GeCl_4$ فتكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء، لعدم وجود قوى جذب بينها وبين جزيئات الماء. ان ذوبانية هذه الجزيئات تعتمد على التشتت بين جزيئات المذيب، فالماء يعتبر مذيب رديء لمثل هذه الجزيئات، لان جزيئاته ذات قطبية لا تتيح لمثل هذه الجزيئات مثل اليود التشتت بينها.

اما المذيبات غير القطبية مثل رابع كلوريد الكربون CCl_4 تعتبر مذيبات جيدة لمثل هذه الجزيئات، وذلك لان الطاقة بين جزيئات المذيب غير القطبي ضعيفة، لذا يسهل عملية تشتت الجزيئات أو المركبات (مثل اليود) بين جزيئات هذه المذيبات.

كذلك ان الاملاح تتخفف ذوبانها في الماء عند اضافة مذيب اخر عضوي يمتزج مع الماء مثل الايثانول أو الاسيتون. وان سبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي الذي يغلف الملح من قبل الايثانول أو الاسيتون. مثال كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ان ذوبانية الملح هي حوالي 1.5×10^{-4} مول/لتر وتساوي 45 ملغم في/ لتر من الماء. اما اذا استخدمنا مذيب مكون من 30% ماء و 70% ايثانول، فستتخفف الذوبانية إلى 0.09 ملغم/لتر أي إلى 3×10^{-7} مول/لتر.

مثال اخر: كبريتات الكالسيوم ذوبانية عالية في الماء ولكن تتخفف بشكل كبير عند استخدام محلول خليط من الماء والكحول أو الماء والاسيتون. حيث تتخفف ذوبانية كبريتات الكالسيوم من 0.208 غم/ 100 غم ماء (وهي ذوبانية عالية) إلى 0.0029 غم/ 100 غم اذا احتوى الماء على 41% ايثانول. لذلك يفضل ترسيب $PbSO_4$ في محيط ماء- ايثانول بدلا من المحيط المائي الخالص (لاغراض التحليلية الكمية الوزنية).

في حالة ملح الطعام $NaCl$ تكون طاقة التميؤ مساوية لطاقة الشبكة البلورية لذلك لا يكون الذوبان مصحوبا بتحرر طاقة أو تغير في درجة حرارة المحلول.

$$\Delta H_{\text{Soln.}} = \sum \Delta H_{\text{Hyd.}} + U_{\text{MA}}$$

طاقة الشبكة البلورية حرارة التميؤ حرارة أو انثالي المحلول

4. طبيعة المذيب:

المذيب القطبي والمذيب غير القطبي

المذيب القطبي: هو المذيب الذي يمتلك عزم ثنائي القطب (دايبول) وله ثابت عزل كهربائي Dielectric Constant كبير نسبياً، مثل الماء، وعكس ذلك المذيب غير القطبي مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون.

توجد قاعدة تقول أو تنص على ان المذيب يذيب مثيله أو شبيهه فالمذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية، وذلك لان كلما زادت قطبية المذيب كلما ازداد الجذب بينه وبين ايونات الملح.

وان قوى جذب ايونات المحل لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب عكسياً مع ثابت العزل للمذيب

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r_2}$$

حيث ان:

e_1, e_2 : شحنة الايونين السالب والموجب

r : المسافة بينهما.

D او (ϵ) : ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي.

3- طبيعة المادة المذابة:

ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكتها البلورية U_{MA} . وكلما كانت عالية كلما كان الملح شحيح الذوبان، ويتم التغلب على هذه الطاقة U_{MA} لغرض ذوبان بلورات الملح، ويتم التغلب على هذه الطاقة بواسطة حرارة أو اثنالبي التمذوب (أو التميؤ اذا كان المذيب ماء)، الحرارة الناتجة عن اتحاد الوحدات البنائية للبلورة بجزيئات المذيب (احاطة واتحاد ايونات المذاب بجزيئات الماء).

قانون كرلوم (كولومب):

$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r_2}$$

حيث:

e_1, e_2 : شحنة كل من الايون السالب والموجب.

r : المسافة بينهما.

D او (ϵ) : ثابت خاص بالمذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي.

قانون كولومب:

القوة اللازمة لفصل دقيقتين أو ايونين مختلفين بالشحنة عن بعضها البعض تتناسب طرديا مع حاصل ضرب الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينهما.

يتضح من ذلك ان الذوبانية: تقل بزيادة شحنة الايون، تزداد بزيادة المسافة أو (نق)، تزداد بزيادة ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

ذوبانية املاح القلويات الترابية (مثل املاح الكالسيوم والمغنسيوم) اقل من ذوبانية املاح الفلزات القلوية (مثل املاح الصوديوم والبوتاسيوم).

الماء كمذيب قطبي:

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

بسبب ثابت العزل الكهربائي العالي للماء، فانه يقلل بشكل كبير من قوى التجاذب بين الدقائق المتعاكسة بالشحنة، أي بمعنى اخر يقلل من طاقة الشبكة البلورية ويساعد على هدم الشبكة.

عند انفصال أي دقيقة ايونية من الشبكة تحاط فورا بجزيئات الماء وتتمياً.

اما توجه اقطاب (دايولات) جزيئات الماء فستتوقف على شحنة الايونات المنفصلة عن الشبكة الايونية.



وبصورة عامة فالاملاح التي فيها تكافؤ الكاتيون مساويا لتكافؤ الأنيون فان:

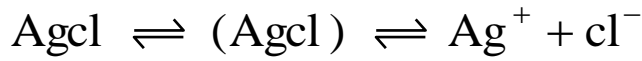


5. تأثير الايون المشترك: Common Ion Effect

حسب قاعدة ليه شاتليه: تقل أو تتخفض ذوبانية الرواسب أو الاملاح في محلول يحتوي على ايون مشترك مع ايونات الراسب.

مثال:

تقل ذوبانية AgCl عند وجود زيادة من ايونات Cl^- أو Ag^+ في المحلول، ذلك لان الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة اخرى فهو يتفكك إلى ايونات الكلوريد وايونات الفضة كما يلي:



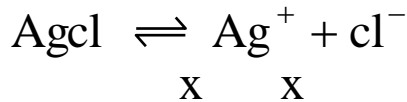
تفكك ذائب صلب

يخضع هذا التفكك لحالة توازن فاذا اضيفت زيادة من ايونات Cl^- إلى هذا النظام المتوازن سيختل التوازن، ولأجل اعادة التوازن يخرق التفاعل باتجاه اليسار أي لصالح تكوين الراسب.

مثال (1):

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

الحل:



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

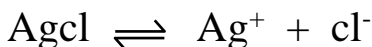
$$X = [Cl^-] = [Ag^+]$$

$$K_{sp} = X^2$$

$$1.08 \times 10^{-10} = X^2$$

$$\therefore X = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mole / L} = [Cl^-] = [Ag^+]$$

الذوبانية



$$\begin{array}{ccc} & X & X \\ [Ag^+] & = X & 0.01 \\ [Cl^-] & = X + 0.01 & \end{array}$$

تھمل

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ag^+] [Cl^-] \\ 1.08 \times 10^{-10} &= X \cdot (X + 0.01) \\ 1.08 \times 10^{-10} &= X \cdot 0.01 \end{aligned}$$

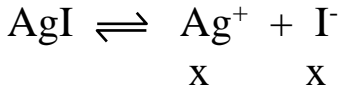
$$\therefore x = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.01} = 10^{-8} \text{ mole / L}$$

أي ان الذوبانية انخفضت بحدود الف مرة.

مثال (2):

احسب عدد الملغرامات من يوديد الفضة التي يمكن اذابتها في 1000 مل من الماء المقطر. ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 مل من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم، علما ان حاصل اذابة يوديد الفضة = 1×10^{-16} وان وزن صيغته هي 234.77.

الحل:



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ag^+] [I^-] \\ 1 \times 10^{-16} &= X \cdot X \\ 1 \times 10^{-16} &= X^2 \end{aligned}$$

$$\therefore X = \sqrt{1 \times 10^{-16}} = 10^{-8} \text{ mole / L}$$

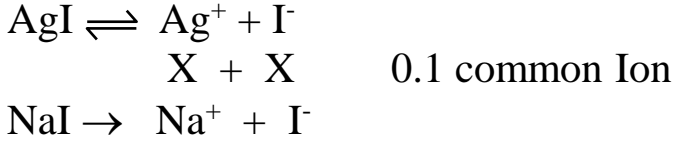
$$S = 10^{-8} \times 234.77 \text{ (غم/ لتر)}$$

$$= 2.3477 \times 10^{-6} \text{ gm/L} = 235 \times 10^{-8}$$

$$\frac{2.3477 \times 10^{-6} \times 100}{1000} = 2.347 \times 10^{-7} \text{ gm/100 ml}$$

$$235 \times 10^{-9}$$

$$\begin{aligned} 2.347 \times 10^{-7} \times 1000 &= 2.3477 \times 10^{-4} \text{ mg/ 100 ml} \\ &= 235 \times 10^{-6} \end{aligned}$$



$$[\text{Ag}^+] = \text{X}$$

$$[\text{I}^-] = \text{X} + 0.1$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-]$$

$$= \text{X} \cdot (\text{X} + 0.1)$$

$$1 \times 10^{-16} = \text{X} \cdot 0.1$$

$$\therefore x = \frac{1 \times 10^{-16}}{0.1}$$

$$= 10^{-15} \text{ mole/L}$$

$$x = \frac{10^{-15} \times 234.77 \times 100}{1000}$$

$$= 2.345 \times 10^{-14}$$

$$= 235 \times 10^{-16} \text{ gm/100ml}$$

$$= 235 \times 10^{-16} \times 1000$$

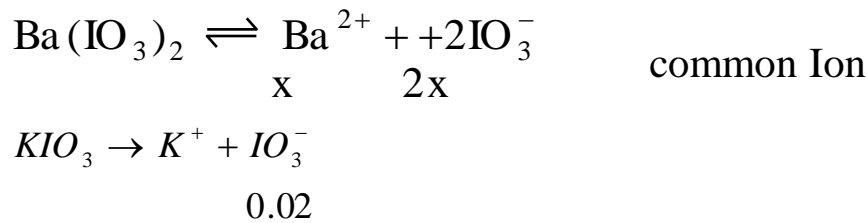
$$= 235 \times 10^{-13} \text{ mg/ 100 ml}$$

وهنا الرقم يدل ان الذوبانية انخفضت اكثر من مليون مرة بسبب وجود ايون اليود المشترك في المحلول.

مثال (3):

احسب مقدار ذوبانية يودات الباريوم باللتر في محلول 0.02 مولاري من KIO_3 علما بان حاصل اذابة يودات الباريوم $= 1.57 \times 10^{-9}$

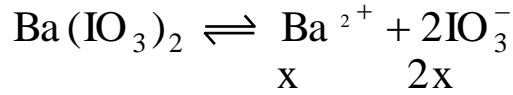
الحل:



$$\begin{aligned}
 K_{sp} &= [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \\
 &= X \cdot (2x + 0.02)^2 \\
 1.57 \times 10^{-9} &= X \cdot (0.02)^2 \\
 1.57 \times 10^{-9} &= X \cdot 4 \times 10^{-4} \\
 \therefore x &= \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-4}} \\
 &= 3.925 \times 10^{-6} \text{ mole/ L}
 \end{aligned}$$

سؤال:

احسب ذوبانية يودات الباريوم في الماء المقطر وقارنها مع هذا الرقم

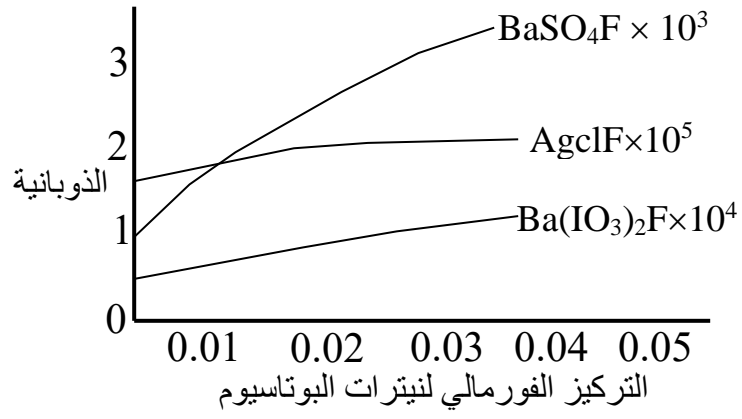


$$\begin{aligned}
 K_{sp} &= [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \\
 &= X \cdot (2X)^2 \\
 1.57 \times 10^{-9} &= 4X^3 \\
 x^3 &= \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} \\
 X^3 &= 3.925 \times 10^{-10} \\
 X &= 7.32 \times 10^{-4} \text{ mole/ L}
 \end{aligned}$$

تأثير القوة الأيونية للمحلول:

تزداد ذوبانية الرواسب بصورة عامة في المحاليل الألكتروليتية التي تحوي أيونات غريبة عن الذوبانية في الماء الخالص، والسبب هو تعرض أيونات المذاب أو الراسب إلى الجذب من قبل أيونات الألكتروليت مما يؤدي إلى انحراف التوازن نحو اليمين. ان تأثير تركيز الألكتروليت على الذوبانية يكمن في زيادة جذب أيونات المذاب من قبل الألكتروليت المذاب في المحلول. هذا الجذب يؤدي إلى ازاحة أو انحراف في اتجاه التوازن الكيميائي.

فراصب كبريتات الباريوم BaSO_4 تزداد ذوبانية إلى الضعف عند زيادة تركيز نترات البوتاسيوم من الصفر إلى (0.02F).



هذا الشكل يبين مدى تأثير التراكيز المختلفة لنيترات البوتاسيوم على ذوبانية كل من كبريتات الباريوم وكلوريد الفضة ويودات الباريوم. يتبين ان التأثير اقل في راسب يودات الباريوم وراسب كلوريد الفضة، حيث الزيادة في ذوبانية الراسب حوالي 1.25 مرة وفي ذوبانية (AgCl) الثاني 1.2 مرة.

ونرى ان هذا التأثير لا يقتصر على ذوبانية الرواسب فقط، بل لوحظ انه يشمل انواع اخرى من التوازنات. فمثلا ان ثابت تفكك حامض الخليك يختلف في محلول كلوريد الصوديوم عنه في الماء الخالص.

حيث يزداد ثابت التفكك بمقدار الضعف بزيادة تركيز كلوريد الصوديوم من الصفر إلى F1.01 لنفس الاسباب السابقة.

وهذا يعني ان قانون التوازن الكيميائي محدد ونافذ بصورة دقيقة فقط في حالة المحاليل المخففة وعدم وجود الكتروليت متاين بتركيز ذا أهمية تذكر.

ملاحظات حول تأثير الالكتروليت على الذوبانية:

1. يزداد تأثير ايونات الالكتروليت كلما زادت الشحنات الكهربائية على الايونات المتفاعلة.

مثال:



هنا نجد ان تأثير وجود كمية معتدلة من نترات البوتاسيوم KNO_3 على الراسب BaSO_4 اكبر من تأثيره على راسب AgCl.



حيث ان التوازن في المعادلة الاولى ينحرف اكثر نحو اليمين من التوازن في المعادلة الثانية.

2. ان التأثيرات لا تعتمد على نوع الالكتروليت وانما على ما يسمى (القوة الايونية) للمحلول والتي تعتمد على تركيز وتكافؤ الايونات: وان القوة الايونية تساوي نصف مجموع حاصل ضرب التركيز المولاري لكل ايون مضروب في شحنة أي:

$$\begin{aligned}\mu &= \sum \frac{CZ^2}{2} \\ &= \frac{1}{2} \sum CZ^2\end{aligned}$$

حيث:

μ : هي القوة الايونية للمحلول.

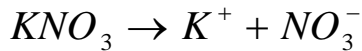
C: تركيز كل ايون من الايونات.

Z: شحنة ذلك الايون.

مثال (1):

احسب القوة الايونية (0.1M لمحلول) من نترات البوتاسيوم و 0.1M محلول Na_2SO_4 .

الحل:

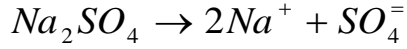


لمحلول: KNO_3

$$[\text{K}^+] = 0.1M, \quad [\text{NO}_3^-] = 0.1M$$

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \sum CZ^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1\end{aligned}$$

اما المحلول Na_2SO_4 :



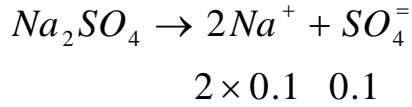
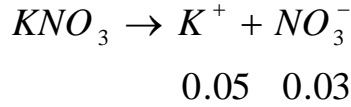
$$[Na^+] = 2 \times 0.1 = 0.2M$$

$$[SO_4^{2-}] = 0.1M$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

مثال (2):

احسب القوة الايونية لمحلول يحوي على $0.05M$ نترات البوتاسيوم و $0.1M$ كبريتات الصوديوم.



الحل:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum CZ^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.05 \times 1^2 + 0.03 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.35$$

الفعالية ومعامل الفعالية:

يستخدم مصطلح الفعالية للتعبير عن تاثير القوة الايونية بصورة كمية:

$$a_A = F_A [A]$$

حيث:

a_A : فعالية الايون A

F_A : معامل الفعالية للايون A

$[A]$: التركيز المولاري للايون A

F_A معامل الفعالية هو رقم مجرد من الوحدات ويعتمد على شحنة الايون والقوة الايونية، ويقترب قيمة من الواحد الصحيح في المحاليل المخففة جدا مما يعني ان التركيز يقترب من الفعالية في هذه المحاليل.

اما اذا زادت القوة الايونية μ للمحلول، فالايونات تصبح اقل تاثيرا وتقل قيمة معامل الفعالية، اما في المحاليل التي لها قوة ايونية عالية جدا، فيصعب تفسير سلوك الايونات وتحديد قيمة F . فالمعالجة ستقتصر على سلوك الايونات في المحاليل التي تكون قيمتها الايونية بحدود 0.1.

وتحسب قيمة معامل الفعالية من معادلة (ديباي - هيكل).

$$-\log F_i = \frac{AZ_i \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \times 10^8 a \sqrt{\mu}}$$

$A = 0.511$ for H_2O at $25^\circ C$

a = ion size parameter is of the order 3×10^{-8} cm

Or $3A^\circ$ ($A^\circ = 10^{-8}$ cm).

$$-\log f_i = \frac{AZ_i \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\log F = -0.5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{1 + \sqrt{\mu}}}$$

$$\therefore \log f_i = -0.5Z^2 \sqrt{\mu}$$

حيث:

F : معامل الفعالية

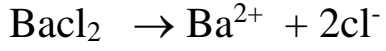
Z : شحنة الايون

μ : القوة الايونية

عندما تكون القوة الايونية للمحلول عالية نسبيا فان $\mu = 0.1$ ولا تتجاوز 0.1.

مثال (1):

احسب معامل الفعالية F لايونات الباريوم Ba^{2+} والكلوريد Cl^- في محلول يحوي على كلوريد الباريوم $BaCl_2$ بتركيز 0.0036 فورمالي (F) وكلوريد الصوديوم بتركيز 0.0472 فورمالي.



الحل:

اولا يتم حساب القوة الايونية حيث:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \sum CZ^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.0036 \times 2^2 + 0.0036 \times 1^2 + 0.0472 \times 1^2 + 0.0472 \times 1^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.0144 + 0.0036 + 0.0472 + 0.0472) \\ &= 0.056\end{aligned}$$

وعند تطبيق المعادلة التقريبية:

$$\begin{aligned}\log f &= -0.5Z^2 \sqrt{\mu} \\ \log f_{Ba^{2+}} &= -0.5 \times 2^2 \sqrt{0.056} \\ &= -0.474 \\ \log f_{Ba^{2+}} &= -0.474 \\ \log f_{Ba^{2+}} &= 0.34\end{aligned}$$

وبنفس الطريقة يتم ايجاد f_{cl^-}

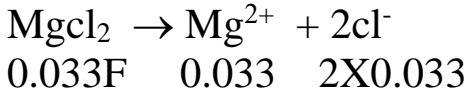
$$\begin{aligned}\log f_{cl^-} &= -0.5 \times 1^2 \sqrt{0.056} \\ \log f_{cl^-} &= -0.118 \\ \therefore f_{cl^-} &= 0.76\end{aligned}$$

هذه النتائج تقريبية لان تم استخدام معادلة ديبياي وهيكل التقريبية وعند ملاحظة الجداول الخاصة بقيم معامل الفعالية الكلوريد هذه القيمة هي في محلول له قوة ايونية تساوي 0.01 وليس 0.056.

مثال (2):

احسب ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في محلول يحوي $MgCl_2$ بتركيز 0.033 فورمالي، اخذ بنظر الاعتبار الفعاليات قارن النتيجة اذا لم تاخذ الفعالية بنظر الاعتبار.

الحل:



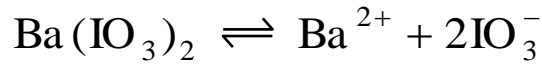
$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum CZ^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.033 \times 2^2 + (2 \times 0.033) \times 1^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.033 \times 4 + 0.066 \times 1) \\ &= 0.099 = 0.1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Ba}^{2+}} &= -0.5Z^2 \sqrt{\mu} \\ &= -0.52^2 \sqrt{0.1} \end{aligned}$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 0.235 \quad f_{\text{Ba}^{2+}} = 0.38 \text{ في الجدول}$$

$$\log f_{\text{IO}_3^-} = -0.51^2 \sqrt{0.1}$$

$$f_{\text{IO}_3^-} = 0.695 \quad f_{\text{IO}_3^-} = 0.78 \text{ في الجدول}$$



$10^{-9} \times 1.57 = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ حاصل الاذابة

$$K_{\text{sp}} = f_{\text{Ba}^{2+}} [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{IO}_3^-}^2 [\text{IO}_3^-]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot x \cdot f_{\text{IO}_3^-}^2 \cdot (2x)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 0.38x \cdot (0.78)^2 (4x)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 0.924 \times 3$$

$$x^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.924}$$

$$\therefore x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

اما اذا لم نأخذ الفعالية بنظر الاعتبار:

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= X \cdot (2X)^2 \\ &= X \cdot 4X^2 \end{aligned}$$

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

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

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

أي عند اخذ معامل الفعالية بنظر الاعتبار تزداد الذوبانية بمقدار

$$\frac{1.2 \times 10^{-3}}{7.3 \times 10^{-4}} = 1.64 \quad \text{مرة}$$

تأثير الدالة الحامضية (pH) على الذوبانية:

تتأثر ذوبانية الرواسب في التحليل الكمي الوزني بحامضية المحلول فمثلا تقل ذوبانية الهيدوكسيدات بزيادة تركيز ايون الهيدوكسيد (OH^-) في المحلول بسبب فعل الايون المشترك وعليه فان تمام ترسيب هيدوكسيد الفلز يعتمد على pH المحلول.

مثال:

هيدروكسيد المغنيسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ يبدأ بالترسيب في $\text{pH} = 9.6$ ويكتمل ترسيبه في $\text{pH} = 11$ أي ان الترسيب الكامل لايون المغنيسيوم بشكل هيدروكسيد يتم في $\text{pH} = 11$.

مثال:

هيدروكسيد الحديد يبدأ بالترسيب في $\text{pH} = 2$ ويكتمل ترسيبه في $\text{pH} = 3.5$.

ان الذوبانية تزداد بزيادة الحامضية ونقل بزيادة تركيز OH^-

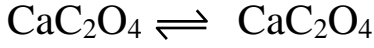
علل/ تزداد ذوبانية رواسب واملاح الحوامض الضعيفة مثل الكربونات (CO_3^-) والاوكزالات (C_2O_4^-) والفوسفات (PO_4^{3-}) والكرومات (CrO_4^-) والكبريتات (SO_4^-) والفلوريدات F^- عند زيادة تركيز ايون الهيدروجين (الحامضية) في المحلول.

الجواب:

ايون الهيدروجين في المحلول يتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح أو الراسب مؤديا إلى تكون حامض ضعيف التفكك مما يؤدي إلى اختلال التوازن وإزاحة التفاعل نحو تفكك الملح أي زيادة في ذوبانية الجزء الصلب من الملح.

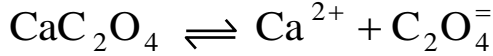
مثال:

ناخذ اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 تزداد ذوبانية (تفككه) عند اضافة حامض HCl له.



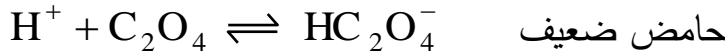
ذائب صلب

حالة توازن في الماء الخالص (حالة اتزان بين الجزء الصلب والجزء الذائب من الراسب)



ذائب

بوجود HCl



ويختلف مقدار الزيادة في ذوبانية الاملاح عند اضافة نفس الكمية من الحامض باختلاف نوعية الملح.

مثال:

الزيادة النسبية في الذوبانية للاملاح التالية عند اضافة نفس الكمية من الحامض اليها.



ذوبانية اقل ذوبانية اكثر

فالزيادة النسبية في ذوبانية كاربونات الباريوم مثلا هي اكبر من الزيادة النسبية في

ذوبانية اوكزالات الباريوم واقل من ذلك الزيادة. النسبية في ذوبانية كبريتات الباريوم.

ان مقدار الزيادة في الذوبانية تعتمد على الحامض المتكون من اتحاد ايون الهيدورجين مع ايون الملح وحاصل اذابة ذلك الملح.

السبب: ان حامض الكربونيك المتكون من BaCO_3 هو اضعف من حامض الاوكزاليك

المتكون من BaC_2O_4 كما ان التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك هو اقل من التفكك

الثاني لحامض الكبريتيك.

يتضح ان ايونات الرواسب المستخدمة في التحليل مثل F^- , $CrO_4^{=}$, $SO_4^{=}$, $CO_3^{=}$, OH^- تسلك وكأنها قاعدة برونشند حيث انها تتحد مع H^+ مكونة حوامض ضعيفة التفكك مما يؤدي إلى زيادة ذوبانية هذه الاملاح. وعليه فان الترسيب الكمي يعتمد على pH المحلول ولذا يجب معرفة pH الذي يبدأ الترسيب للفلز و pH الذي يكتمل فيها الترسيب أي ما يسمى بحدود pH الترسيب

مثال (1):

احسب ذوبانية الاملاح التالية في محلول 0.1 مولاري من حامض HCl.

أ. اوكزالات الباريوم حاصل اذابته 2.3×10^{-8} وثابت التفكك الثاني لحامض الاوكزاليك 6.1×10^{-5} .

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

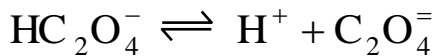
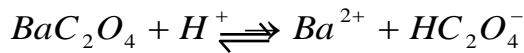
ج. فلوريد الباريوم حاصل اذابته 1.7×10^{-6} وثابت تفكك حامض الهيدروفلوريك = 7.4×10^{-4} .

د. كبريتات الباريوم حاصل اذابته 1.0×10^{-10} وثابت التفكك الثاني لحامض الكبريتيك = 1.2×10^{-2} .

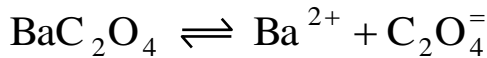
الحل:

أ. اوكزالات الباريوم BaC_2O_4

يحصل التوازن التالي عند اضافة حامض HCl إلى اوكزالات الباريوم:



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



$$K_{sp} = [Ba^{2+}][C_2O_4^{=}] \dots\dots\dots(2)$$

وبقسمة معادلة رقم (2) على معادلة 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: $[H^+] = 0.1$

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

ولغرض التقريب وتسهيل الحل يمكن اعتبار ان:

$$\therefore [Ba^{2+}] = [HC_2O_4^-]$$

$$[Ba^{2+}]^2 = 3.77 \times 10^{-5}$$

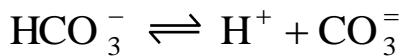
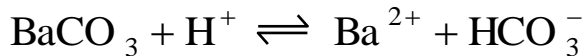
$$\therefore [Ba^{2+}] = 6.14 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

اما ذوبانية BaC_2O_4 في الماء الخالص فهي:

$$[Ba^{2+}] = \sqrt{2.3 \times 10^{-8}} = 1.52 \times 10^{-4} \text{ mole / L}$$

أي ان الذوبانية ازدادت 40 مرة عند وجود 0.1 مولاري حامض HCl.

ب. كاربونات الباريوم $BaCO_3$



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

$$K_{sp} = 4.9 \times 10^{-9} = [CO_3^{2-}][Ba^{2+}] \dots\dots\dots (ب)$$

وبقسمة المعادلة (ب) على المعادلة (أ) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K_2} = \frac{4.9 \times 10^{-9}}{6.1 \times 10^{-11}} = \frac{[CO_3^{2-}][Ba^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+][CO_3^{2-}]}$$

وبما ان $[H^+] = 0.1M$

وباتباع نفس التقريب أي ان:

$$[Ba^{2+}] = [HCO_3^-]$$

$$[Ba^{2+}]^2 = \frac{4.9 \times 10^{-9} \times 0.1}{6.1 \times 10^{-11}} = 8.033$$

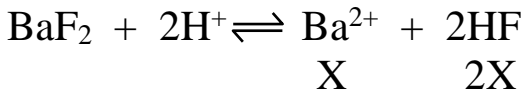
$$[Ba^{2+}] = 2.83 \text{ mole/ L}$$

ملاحظة:

ان ذوبانية كاربونات الباريوم هي اعلى من هذا الرقم، والتقريب السابق بعيد عن الدقة لان ثابت التفكك الاول لحمض الكاربونيك اصغر بكثير من ثابت التفكك الاول لحمض الاوكزاليك، فنلاحظ ان كاربونات الباريوم تذوب ذوبانا تاما في 0.1 مولاري حامض Hcl (PH=1).

ج. فلوريد الباريوم BaF₂

عند وجود حامض Hcl تحصل التوازنات التالية:



$$K = 7.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

وبترتيب طرفي المعادلة ينتج:

$$K^2 = (7.4 \times 10^{-4})^2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{F}^-]^2}{[\text{HF}]^2} \dots\dots\dots (1)$$

ومن معادلة حاصل الاذابة:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \dots\dots\dots (2)$$

وقسمة معادلة رقم (2) على معادلة رقم (1) ينتج:

$$\frac{K_{sp}}{K} = \frac{1.7 \times 10^{-6}}{(7.4 \times 10^{-4})^2} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2[\text{HF}]^2}{[\text{H}^+]^2[\text{F}^-]^2}$$

وبما ان $0.1 \text{ M} = [\text{H}^+]$

اذن $0.01 \text{ M} = [\text{H}^+]^2$

نفرض ان الذوبانية X

$$\therefore [\text{Ba}^{2+}] = X$$

$$[\text{HF}] = 2X$$

وبتعويض هذه القيم في معادلة (3) ينتج:

$$\frac{0.1 \times 1.7 \times 10^{-6}}{(7.4 \times 10^{-4})^2} = (X)(2X)^2$$

$$0.031 = 4X^3$$

$$\therefore X = 3\sqrt{\left(\frac{0.031}{4}\right)}$$

$$= 0.197 = 0.2 \text{ mole/L}$$

أما الذوبانية في الماء الخالص فتحسب من حاصل الإذابة بالطريقة الاعتيادية حيث:

$$K_{sp} = X \cdot (2X)^2$$

$$1.7 \times 10^{-6} = 4 \times X^3$$

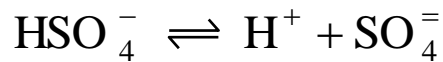
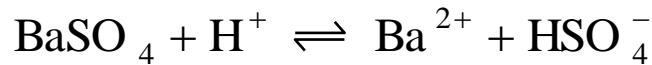
$$X^3 = \frac{1.7 \times 10^{-6}}{4}$$

$$X = \sqrt[3]{4.25 \times 10^{-7}}$$

$$= 7.518 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

أي ان الذوبانية ازدادت 56 مرة.

د. كبريتات الباريوم $BaSO_4$ التوازنات التي تحصل:



$$K_2 = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \dots\dots\dots(1)$$

وهي معادلة ثابت حاصل الإذابة:

$$K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \dots\dots\dots(2)$$

وبتقسيم المعادلة رقم (2) على رقم (1) نحصل على:

$$\frac{K_{sp}}{K_2} = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}][HSO_4^-]}{[H^+][SO_4^{2-}]}$$

$$\frac{1.08 \times 10^{-10}}{1.2 \times 10^{-2}} = \frac{[Ba^{2+}][HSO_4^-]}{[H^+]}$$

ولكن في هذه الحالة فان $[Ba^{2+}]$ لا تساوي $[SO_4^{2-}]$.

لا يمكن التقريب لان كمية $[SO_4^{2-}]$ في هذا المحلول كبيرة ولا يمكن اهمالها. والسبب هو ان ثابت تفكك $[HSO_4^-]$ ليس صغيرا للحد الذي يمكن اهمال كمية $[SO_4^{2-}]$ الناتجة من التفكك الثاني. وسيحصل تنافس على ايونات الكبريتات من قبل ايونات الهيدورجين من جهة ومن قبل ايونات الباريوم من جهة اخرى وعلى هذا فان:

$$[Ba^{2+}] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \dots\dots\dots (3)$$

ويمكن ايجاد قيمة $[SO_4^{2-}]$ من معادلة التفكك الثاني:

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

$$K_2 \cdot [HSO_4^-] = [H^+][SO_4^{2-}]$$

$$[H^+] = 0.1 \text{ M}$$

$$K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\therefore 1.2 \times 10^{-2} [HSO_4^-] = 0.1 [SO_4^{2-}]$$

$$[HSO_4^-] = 8.3 [SO_4^{2-}]$$

وبتعويض هذه القيم في معادلة رقم (3) ينتج:

$$[Ba^{2+}] = 8.3 [SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]$$

$$= 9.3 [SO_4^{2-}]$$

$$\therefore [SO_4^{2-}] = \frac{[Ba^{2+}]}{9.3}$$

وبتعويض قيمة $[SO_4^{2-}]$ هذه في معادلة حاصل الاذابة معادلة رقم (2)

$$K_{sp} = 1.08 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \dots\dots\dots (2)$$

$$1.08 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}] \frac{[Ba^{2+}]}{9.3}$$

$$\therefore [Ba^{2+}]^2 = 9.3 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [Ba^{2+}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mole/L}$$

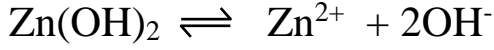
أي ان ذوبانية كبريتات الباريوم ازدادت اكثر من ثلاث مرات.

مثال (2):

احسب ذوبانية $Zn(OH)_2$ في محلول ثبتت حامضيته عند

أ. $pH=6$ ، ب. $pH=9$

الحل:



$$K_{sp} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2$$

بما ان المصدر الوحيد لأيونات الخارصين هو هيدروكسيد الخارصين لذا فان ذوبانية

$Zn(OH)_2$ هي:

$$S = [Zn^{2+}]$$

$$\begin{aligned} pOH &= 14 - pH \\ &= 14 - 6 = 8 \end{aligned}$$

على فرض الذوبانية $S =$

أ. في $pH = 6$ يكون تركيز $[H^+] = 10^{-6}$ فان تركيز $[OH^-] = 10^{-8}$ وبالتعويض في

معادلة حاصل الاذابة حيث:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= 2 \times 10^{-17} = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 \\ &= S (10^{-8})^2 \end{aligned}$$

$$\therefore S = 0.2 \text{ M}$$

وهي ذوبانية عالية جدا.

ب. اما في حالة $pH = 9$ فان تركيز $[H^+] = 10^{-9}$ فا تركيز $[OH^-] = 10^{-5}$

وبالتعويض في معادلة حاصل الاذابة.

$$2 \times 10^{-17} = S \cdot (10^{-5})^2$$

$$\therefore S = 2 \times 10^{-7} \text{ mole/l.}$$

أسئلة وتمارين الفصل الرابع

4-1 احسب ذوبانية كرومات الرصاص $PbCrO_4$ في محلول قاعدي يحوي $M 0.1$ من ايونات الكرومات، علما ان حاصل اذابة كرومات الرصاص هو 1.8×10^{-14} .

$$\text{ج: } 1.8 \times 10^{-13}$$

4-2 احسب ذوبانية كاربونات الرصاص $PbCO_3$ في محلول قاعدي يحوي على $M 0.012$ من ايونات الرصاص علما ان حاصل اذابة الملح هي 0.6×10^{-14}

افرض ان الشكل الوحيد للكاربونات في المحلول هو $CO_3^{=}$

$$\text{ج: } 5 \times 10^{-12}$$

4-3 اذا علمت ان حاصل اذابة هيدروكسيد الحديدك هي 4×10^{-38} احسب ذوبانية $Fe(OH)_3$ في محلول له $pH = 4$

$$\text{ج: } 84 \times 10^{-84}$$

4-4 اذا كانت حاصل اذابة هيدروكسيد المغنيسيوم هي 5.9×10^{-12} احسب ذوبانية $Mg(OH)_2$ في محلول له $PH.10 =$

$$\text{ج: } 32 \times 10^{-32} M$$

4-5 احسب ذوبانية هيدروكسيد الالمنيوم في محلول له $PH 4 =$ علما ان حاصل اذابة الملح هي 2×10^{-32}

$$\text{ج: } 2 \times 10^{-2} M$$

4-6 اذا كانت ذوبانية $Ca(OH)_2$ في محلول له $PH 12 =$ هي $5.5 \times 10^{-2} M$ احسب حاصل اذابة هذا الملح.

$$\text{ج: } 5.5 \times 10^{-6}$$

4-7 إذا اضيفت 100 مل من محلول 0.1 ع امونيا إلى 0.8 غم راسب كلوريد الفضة. فكم هي النسبة المئوية للراسب الذائب علما ان ثابت تفكك معقد الفضة الامونياكي هو 5×10^{-8} وحاصل اذابة كلوريد الفضة هو 10^{-10}

ج: 75.73%

4-8 احسب القوة الأيونية ومعامل الفعالية للأملاح التالية :

أ Ag_2CrO_4 . في محلول يحوي 0.1 F نترات الصوديوم.

ب $AgCl$. في محلول يحوي 0.05 F من KNO_3 و 0.05 F من نترات الصوديوم.

ج PbI_2 . في محلول يحوي 0.05 F نترات الكالسيوم و 0.1 F نترات البوتاسيوم.

9-4 احسب ذوبانية كلوريد الفضة (بالمل/ لتر) في:

أ. الماء المقطر ج: $5 \times 10^{-5} M$

ب. محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه 0.05 F ج: 2.2×10^{-9}

ج. محلول نترات الفضة تركيزه 0.05 F ج: 4.9×10^{-9}

الفصل الخامس التكوين البلوري للرواسب

ان التكوين البلوري وحجم دقائق الراسب هي من الصفات الاساسية للرواسب في التحليل الكمي الوزني.

فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كانت عملية الترشيح سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فقدان الراسب اثناء الترشيح اقل ما يمكن في حين ان الرواسب الغروية يكون تكتلها وترشيحها اصعب على عكس الرواسب البلورية.

كما ان حجم دقائق الراسب يؤثر في ذوبانية الكثير من الرواسب حيث ان ذوبانية الدقائق الكبيرة أقل بكثير من ذوبانية الدقائق الصغيرة . كذلك فان الدقائق الكبيرة تكون اقل عرضة للتلوث في الدقائق الصغيرة، بسبب صغر مساحتها السطحية. وبصورة عامة فان الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية .

علل/ الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية؟

الجواب/ بسبب كبر حجم البلورات وصغر المساحة السطحية لها مما يقلل من امتزاز الملوثات على سطحها على عكس الرواسب الغروية التي تمتاز بمساحة سطحية كبيرة فتكون اكثر عرضة للتلوث.

حجم دقائق الراسب ونموها:

ان حجم دقائق الراسب يمكن من الناحية العملية، تقديرها جزئياً من دراسة ظروف او شروط عملية الترسيب.

وهناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة ومنها:

درجة الحرارة التي يجري عندها الترسيب.

سرعة مزج الكواشف.

تركيز الكواشف.

مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل.

عملية التمدوب (الذوبان):

هي عملية انتشار او اتحاد الدقائق المادة المذابة بين او مع دقائق المذيب، وفي حالة كون الماء مذيب تسمى العملية (الاماهة) Hydration. وعملية التمدوب Solvation تؤدي إلى تحرير طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمدوب أو انثالي التمدوب. طاقة الشبكة البلورية (U_{MA}):

هي قوة او طاقة التجاذب بين الايونات الموجبة والسالبة ضمن الشبكة البلورية للجزيئة. مثل الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم هنالك تجاذب بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلوريد السالبة. وان هذه الطاقة للشبكة البلورية كبيرة بحيث لا تستطيع المذيبات التي لا تمتلك ثابت عزل كهربائي كبير مثل البنزين او رابع كلوريد الكربون التغلب عليها.

لذا فان بلورات كلوريد الصوديوم رديئة الذوبان في المذيبات الغير قطبية، لكن المذيبات القطبية التي تمتلك عزم ثنائي قطب (دايبول)، عالي وثابت عزل كهربائي كبير مثل الماء، تكون لها قابلية كبيرة على جذب ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد، مما يؤدي الى ابتعادها عن بعضها البعض (التغلب على قوة الجذب بين ايونات الصوديوم والكلوريد) وهذه العملية تسمى بعملية التمدوب او في حالة الماء هو المذيب فتسمى بعملية الاماهة، وهي تكون مصحوبة بتحرر كمية من الحرارة.



Or



اذا كانت طاقة التميؤ (الاماهة) المتحررة مساوية او اكبر من طاقة الشبكة البلورية اللازمة لكسر الاصرة U_{MA} (التغلب على طاقة الشبكة البلورية) تحصل الاذابة دون الحاجة لاعطاء حرارة للنظام (طاقة خارجية).

علل/ بلورات BaSO_4 اكبر من دقائق AgCl ؟

الجواب/ لان فترة تخليق $BaSO_4$ اطول وبالتالي فان عدد النوى المتكونة اقل وحجمها اكبر.

ما هي حالة فوق الاشباع؟

جميع الاملاح مهما بلغت شحة ذوبانها لها قابلية معينة على الذوبان فمثلا ذوبانية كلوريد الفضة $S = 10^{-5}$ مول/ لتر، أي ان اللتر من الماء المقطر يحتوي على 10^{-5} مول/ لتر من ايونات Ag^+ وايونات Cl^- فان المحلول مشبع. اما اذا احتوى على اقل من هذا التركيز فهو دون الاشباع، ويمكن ان تستمر $AgCl$ على الذوبان حتى الوصول إلى 10^{-5} مول/ لتر، ولكن اذا تعدى هذا الرقم أي اكثر من 10^{-5} مول/ لتر فالمحلول يكون في حالة فوق الاشباع، ان مثل هذه المحاليل تكون عادة قلقة .

ان تاثير درجة فوق الاشباع على حجم دقائق الراسب، قد درست من قبل العالم فون فايمرن.

ان النتائج التي توصل اليها العالم لو تتبعنا تكون الراسب من بدء اضافة العامل المرسب إلى المحلول بالاستعانة بالشكل (5-1) ص 218.

عند اضافة العامل المرسب ببطء (أي اجراء عملية الترسيب ببطيء). بحيث تحدث زيادة تدريجية في تركيز المذاب Q على طول الخط RST ، يكون المحلول في حالة تحت الاشباع (عندما Q اقل من S)، ولا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لانها منطقة غير مشبعة (على فرض ان العملية تجري في درجة الحرارة T).

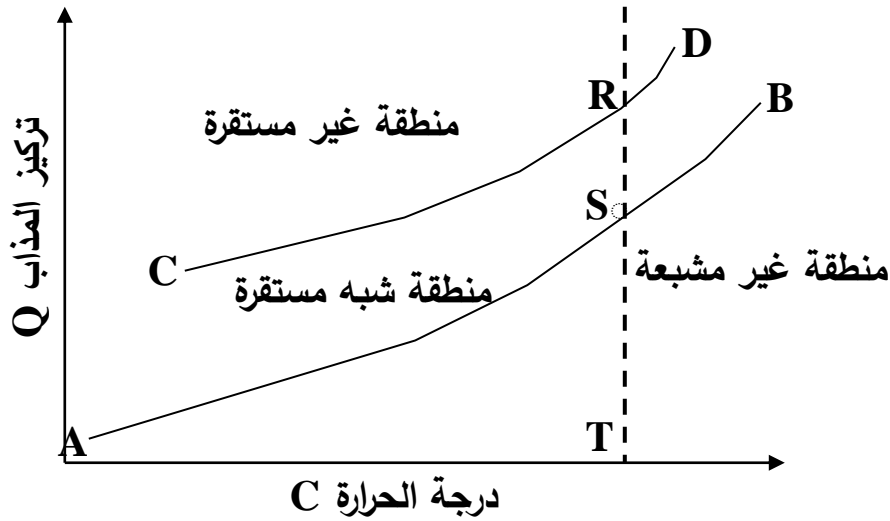
عندما تزداد اضافة العامل المرسب تصل إلى المنطقة شبه المستقرة التي تمثل حالة الاشباع ولكن لا يحصل ترسيب $S=Q$ (أي ان ما يتكون من الراسب يذوب في المحلول).

عندما تصبح ($S < Q$) ولكنها اصغر من R يصبح المحلول في حالة استعداد لتكوين راسب وهذه المنطقة شبه مستقرة (يمكن ان يحصل ترسيب اجباري عن طريق اضافة بلورة خارجية أو دقيقة صلبة أو ذرة غبار إلى المحلول).

إذا لم تتواجد بلورة أو ذرة غبار فإن استمرار إضافة العامل المرسب سيؤدي إلى أن $R < Q$ (منطقة غير مستقرة فوق مشبعة) (على طول الخط CD) في هذه المنطقة (المنطقة غير المستقرة فوق R) يحصل ترسيب ذاتي ويستمر هذا الترسيب حتى تعود Q مساوية للذوبانية S ($Q=S$).

ان زيادة درجة الحرارة T يؤدي إلى زيادة الذوبانية ويؤخر الوصول إلى حالة فوق الاشباع أي يقلل قيمة $Q - S$ وبالتالي يؤخر ظهور الراسب (أي بتعبير آخر انخفاض لسرعة الترسيب الابتدائي). ويقلل عدد النوى المتكونة ويؤدي إلى تكون بلورات قليلة كبيرة الحجم سهلة الترشيح وقليلة التلوث.

اذن نستنتج ان انخفاض سرعة الترسيب الابتدائي يؤدي إلى نقصان عدد النوى المتكونة.



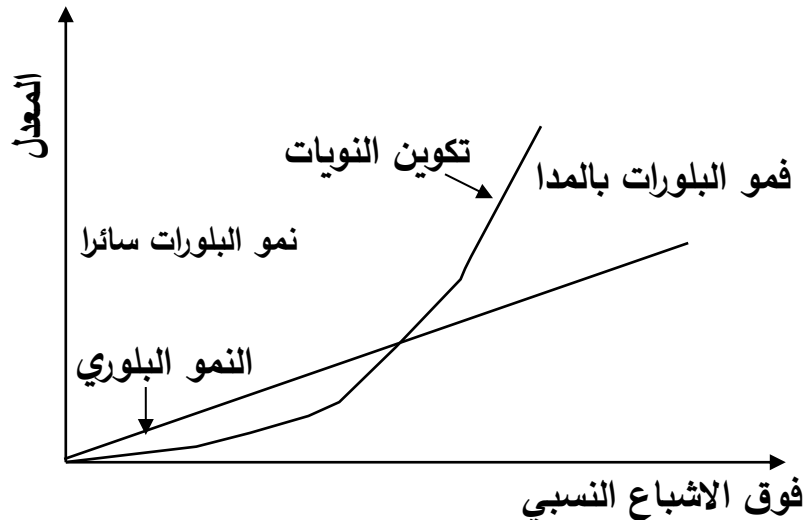
العلاقة بين حالة المحلول ودرجة الحرارة

مراحل عملية الترسيب:

ان الترسيب قد يحصل على مرحلتين: المرحلة الاولى: تكون النوى أي عملية التنوى والثانية: هي نمو البلورات على هذه النوى. وكلما كان عدد النوى المتكونة قليلا، كلما تكون البلورات اكبر واكثر انتظاما.

1. عملية تكوين النوى (التنوى):

هي العملية التي يتجمع فيها حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين طور جديد صلب وقد تكون هذه العملية متجانسة او غير متجانسة. فعلمية التنوى غير المتجانسة، حيث تحصل تجمعات على دقيقة صلبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول (دقيقة غبار مثلا). تنوى متجانس تلقائي، حيث تتكون النواة عن طريق اعادة ترتيب عدد من الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة. ويعتقد ان معدل تكوين النوية يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبي. أن سرعة خلق النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيراً على حالة فوق الإشباع. ويحصل عادة في المنطقة شبه المستقرة على عكس التنوى المتجانس حيث يحصل في المنطقة غير المستقرة. الشكل رقم (5-2).



العلاقة بين سرعة النوى وعملية النمو البلوري كما يبين العلاقة بين عملية النوى
وحالة قوة الاشباع النسبية

وان هناك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب هي:

فترة التخليق: Induction Period

وهي الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي ويعتمد طول هذه الفترة على:

1. طبيعة الراسب المتكون:

حيث ان هذه الفترة تكون طويلة بالنسبة لراسب كبريتات الباريوم مثلا (راسب بلوري) وقصيرة بالنسبة لراسب كلوريد الفضة (راسب غروي) ويؤثر طول هذه الفترة على عدد النوى المتكونة وبالتالي على حجم بلورات الراسب. ففي نفس شروط الترسيب، يكون عدد نوى كبريتات الباريوم اقل بكثير من عدد نوى كلوريد الفضة، ولذا فان بلورات كبريتات الباريوم المتكونة هي اكبر من بلورات راسب كلوريد الفضة.

2. حالة فوق الاشباع النسبية:

استطاع العالم فون- فايمرن ان يثبت ان ظاهرة فوق الاشباع تلعب دورا مهما في طول فترة التخليق وبالتالي في حجم دقائق الراسب المتكون. فقد استنتج ان سرعة الترسيب الابتدائي تتناسب مع حالة فوق الاشباع النسبية:

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

حيث ان:

Q هي التركيز الانبي للمذاب المراد ترسيبه.

S: ذوبانية الراسب المتكون.

Q - S: هي فوق الاشباع لحظة بداية الترسيب او تكوين فوق الراسب.

ان هذه العلاقة $\frac{Q - S}{S}$ تكون صحيحة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q اكبر من S فقط.

2. عملية نمو الدقائق أو البلورات:

هي النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر حيث تتجمع شبكة من الكاتيونات والانيونات على النواة وتعتمد سرعة النمو على المساحة السطحية لتجمع هذه الكاتيونات والانيونات، وعلى حالة فوق الاشباع النسبية.

$$\text{Rate of Growth} = K_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)$$

العوامل التي تؤثر على حجم الدقيقة المتكونة:

ان النوى تنتج عند اضافة كمية كافية من الكاشف للوصول الى الحالة الفلقة غير المستقرة. ان سرعة تكوين النوى تزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبية.

$$\text{Rate of nucleation} = K_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n$$

وعند ظهور النوى قد يحصل ان يتجمع عليها راسب عند اضافة وجبات جديدة من العامل المرسب، فاذا ازدادت حالة فوق الاشباع بسرعة كبيرة نتيجة اضافة كميات كبيرة من العامل المرسب سيؤدي ذلك إلى تكون عدد كبير من النوى الصغيرة الحجم (غروية).

أي بمعنى اخر ان اضافة دفعات جديدة من العامل المرسب ستؤدي إلى حالة عالية من فوق الاشباع النسبي فتتكون نوى جديدة اكبر واسرع من نمو الدقائق الاولى، ونتيجة لذلك فالراسب المتكون سيكون على شكل دقائق صغيرة، كثيرة العدد (غروية).

اما اذا بقيت حالة فوق الاشباع النسبية $\frac{Q - S}{S}$ منخفضة (صغيرة) فان عدد النوى المتكون سيبقى قليلا ونموها كبيرا، مما يؤدي إلى تكون بلورات كبيرة الحجم. ولجعل $\frac{Q - S}{S}$ منخفضة (صغيرة) فجيب جعل Q صغيرة وذلك عن طريق:

استعمال محاليل مخففة، وبما ان التخفيف له حدود لان حجم المحاليل المتفاعلة يجب ان يكون معقولا، لذلك يمكن جعل الاشباع فوق النسبي على اقل ما يمكن عن زيادة الذوبانية S.

تسخين المحلول فوق الترسيب.

تحميض المحلول قبل البدء بالترسيب.

أي زيادة الذوبانية عن طريق التسخين أو تغيير حامضية المحلول. فذوبانية كبريتات الباريوم مثلا اكبر (50 مرة) في محلول 2NHCl مما في الماء المقطر. لذلك احسن بلورات نموذجية من كبريتات الباريوم تحصل عليها عند خلط 0.1N من كلوريد الباريوم وحامض الكبريتك في محلول 2NHCl مع الغلي والتحريك المستمر لغرض ان نتجنب مراكز فوق اشباع عالية موضعية.

3. طبيعة الراسب وحجم البلورات:

ان طبيعة المادة المتكونة نتيجة لعملية الترسيب تبين حجم بلورات الراسب لان ذوبانية الدقائق الصغيرة تختلف من مادة الى اخرى (النوى في هذه الحالة) فذوبانية الدقائق الصغيرة لكبريتات الباريوم هي الف مرة اكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة. بينما لا يوجد فرق لذوبانية الدقائق الصغيرة والدقائق الكبيرة لكلوريد الفضة في نفس الشروط. واستنادا الى هذه الحقيقة فان من المتوقع ان تكون دقائق راسب كلوريد الفضة اصغر بكثير من دقائق راسب كبريتات الباريوم عند اجراء الترسيب بنفس الشروط والظروف.

الحالة الغروية:

المحلول الغروي: هو المحلول الذي تبقى فيه دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكتل بفعل الجاذبية الارضية. وعند امرار حزمة ضوئية خلاله تنتشتت خطوط الاشعة بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول.

ظاهرة تيندال:

هي ظاهرة خاصة بالمحاليل الغروية وهي تبعثر الاشعة الضوئية عند مرورها في المحاليل الغروية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة.

تختلف المحاليل الغروية عن المحاليل الحقيقية بكونها:

تتصف بتأثير تيندال (ظاهرة تيندال). بينما نرى ان دقائق المحلول الحقيقي صغيرة الى الحد الذي لا يتيح حصول هذه الظاهرة.

تتغذ من ورقة الترشيح العادية لكنها لا تتغذ من خلال اوراق Perckment.

تتصف بالحركة البروانية، بسبب الاصطدامات السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب.

تمتلك دقائق العالق الغروي مساحة سطحية كبيرة بالمقارنة مع كتلتها.

دقائق العالق الغروي مشحونة بشحنة كهربائية ثابتة أو متغيرة مما يؤدي وجود هذه الشحنات إلى تناقض الدقائق وعدم تكتلها.

وان السبب الرئيسي لوجود هذه الشحنات هو المساحة السطحية الكبيرة التي يمتلكها سطح هذه الدقائق. ان الكثير من الصفات الخاصة بالمحاليل الغروية او شبه الغروية أي الراسب الغروي يعود الى المساحة السطحية الكبيرة التي تزداد بنقصان حجم او قطر الدقيقة.

ان اهم خاصية للسطوح الكبيرة هي قابليتها العالية على الامتزاز والتي هي السبب في التصاق او ارتباط الجزيئات والايونات على سطح المادة الصلبة.

ويكون الامتزاز على نوعين:

الامتزاز الفيزيائي: يتم الارتباط عن طريق قوى فيزيائية تشبه قوى فاندرفال.

الامتزاز الكيميائي: تحصل ارتباطات قوية مع المادة المازة مكونة مركبات سطحية كما في الرواسب الغروية.

قواعد الامتزاز: (قاعدة بنيت- هان- فايان):

دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة.

تميل الى امتزاز الايونات الاكبر شحنة.

تميل الى امتزاز ايونات تكون معها مركبات شحيحة الذوبان.

تميل الى امتزاز الايونات عالية التركيز.

فمثلا راسب كلوريد الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة، حيث يحصل امتزاز لايونات الفضة على سطح الراسب الغروي مما يجعله مشحونا بشحنة موجودة، ويمكن للراسب ان يمتاز بالاضافة الى ايوناته اخرى موجبة قد تكون موجودة في المحلول مثل ايونات H^+ , Na^+ والنترات وغيرها. تسمى هذه الطبقة بطبقة الايونات الممتزة الاولية Primary ion layer.

ان الراسب يمكن ان يكتسب شحنة سالبة فيما لو تواجد في محيط فيه زيادة من ايونات الكلوريد.

وبما ان الترسيب يتم باضافة زيادة من العامل المراسب (ايونات الكلوريد) (في هذه الحالة) فاذا الشحنة التي يحملها سطح الراسب الغروي هي السالبة.

طبقة الايونات المضادة:

ان وجود شحنة على سطح دقائق الراسب سواء كانت موجبة او سالبة يؤدي الى حصول عدم تجانس في المحلول فتتكون بالنتيجة طبقة ايونات مضادة Counter ion layer ومعاكسة بالشحنة لشحنة الراسب وتبقى هذه الطبقة محتفظة بغلافها المائي مما يجعل الراسب منتشرا وليس متكتلا في المحلول وتكون هذه الطبقة سميكة اذا كان المحلول مخففا وتكون الطبقة رقيقة اذا كان المحلول حاويا على تركيز عال من الايونات. (أي ان سمك هذه الطبقة المضادة يعتمد على تركيز وطبيعة الايونات المتواجدة في المحلول).

ان طبقة الايونات الممتزة الاولية وطبقة الايونات المضادة تكون ما يسمى بالطبقة المزدوجة الكهربائية electrical double layer التي تحيط دقائق الراسب وتجعله يسلك سلوك الدقائق الغروية.

عملية تكتل الراسب الغروي:

نرى ان الطبقة المضادة سوف تؤدي الى تنافس الدقائق بدلا من تكتلها، فلكي تتكتل الدقائق ينبغي تحطيم الطبقة المضادة، بشكل يؤدي الى تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الاصلية.

العوامل التي تساعد على تكتل الراسب الغروي:

اضافة الكتروليت مناسب معاكس بالشحنة من جهة، وذو شحنة عالية (تكافؤ اعلى ان امكن) من جهة اخرى. ان اضافة الكتروليت مناسب، امتزازه يؤدي الى تحطيم الطبقة الكهربائية المزدوجة.

التسخين ورفع درجة الحرارة: فالتسخين يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق، فتزداد عدد الاصطدامات بين الدقائق، يزيد التقاء شحنة موجبة باخرى سالبة (تجمع الدقائق) من ايونات الامتزاز الاولية.

التحريك: يساعد على تجمع الدقائق وتكتلها.

ان تكتل او تجمع الدقائق بهذه الطريقة يتم عند نقاط الاتصال بين الدقائق والدقائق المتجمعة بهذه الطريقة تترك فجوات داخل الراسب معرضة لضم جزء من المحلول الحاوي على ايونات غريبة أي زيادة خطر التلوث بالاكتناء.

التخثر او التكتل: Coagulation

هي عملية نمو جسيمات الراسب الغروي إلى حجم اكبر (دقائق اكبر حجما) عن طريق ازالة أو تقليل تاثير الطبقة المضادة.

انواع الرواسب الغروية: 1. المستحلبات Gel:

هي رواسب تحوي كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر. ويكون الراسب ذا طبيعة جيلاتينية ويسمى الهلام (Gel جل). ومن خواص الهلام (الجل) انه محب للماء Hydrophilic ولا يفقده الا بدرجات حرارة عالية، وحتى عند فقدان الماء فتبقى له القابلية على التميؤ واستعادة الماء، لذا يجب تبريد مثل هذه الرواسب بمجففات خاصة (Dessicatore). مثل هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد الالمنيوم.

2. رواسب الصل Sol:

تحوي على كمية قليلة من الماء ويمكن ان تفقده بالتسخين وهي غير قابلة للتميؤ، كارهة للماء (Hydrophobic) ولكن اذا تعرضت الى كمية كبيرة من الماء فالامر يختلف مثل كلوريد الفضة الذي يفقد الماء عند التسخين الى درجة 110م. فلو غسل راسب كلوريد الفضة بالماء مثلاً، فان ماء الغسيل النازل من ورقة الترشيح قد يكون صافياً في البداية، ولكن اذا استمرت عملية الغسيل فسرعان ما يتعكر هذا الماء نتيجة لنزول بعض الدقائق الصغيرة من الراسب.

3. الشبغرة Peptization

ظاهرة عودة الراسب إلى الحالة الغروية حيث تعود دقائقه المتخثرة إلى الحالة الاولى وتصح عالقة في المحلول (أي تحول الدقائق الكبيرة المتخثرة إلى دقائق صغيرة عالقة مرة اخرى (الحالة شبه الغروية). ولهذا لا يجوز غسل مثل هذه الرواسب بالماء المقطر وانما يستخدم الكتروليت مناسب.

تعليل/ لا يجوز غسل الراسب الغروي بالماء؟

الجواب/ لكي لا يعود إلى الحالة الغروية (الشبغرة) ويصبح صعب الترشيح لذلك يغسل بمحلول الكتروليتي مناسب مثل غسل راسب كلوريد الفضة AgCl بمحلول مخفف لحامض النتريك.

المعالجة العملية للرواسب الغروية:

يجب ترسيب الغرويات من محاليل ساخنة مع التحريك المستمر وإذا تطلب الأمر ان يضاف لها كمية كافية من الالكتروليت لضمان التخثر. ويمكن تحسين الخصائص الفيزيائية للكتلة المتخثرة للعديد من الغرويات عن طريق ترك الراسب بتماس مع المحلول الساخن الذي رسبت فيه. وخلال عملية الهضم هذه فان الماء ذا الارتباط الضعيف يفقد من الراسب وبذلك نحصل على كتلة كثيفة يسهل عملية ترسيبها.

اما التعامل مع الرواسب البلورية اسهل من التعامل مع الرواسب الغروية المتخثرة، حيث يكون حجم الدقائق اكبر، ويمكن ان يحسن بالمحافظة على حالة اشباع فوق نسبي واطئة خلال فترة تكوين الراسب، وبسبب كبر حجم الدقائق البلورية فالمساحة السطحية النوعية لها ستكون صغيرة نسبياً، فالتلوث بسبب امتزاز الايونات الغريبة من المحلول سيكون اقل مما في حالة تلوث الرواسب الغروية.

تلوث الرواسب:

ان عملية الترسيب تؤدي، على الاغلب الى الحصول على رواسب ملوثة لدرجة ما ويحصل هذا التلوث عادة نتيجة لترسيب ايونات غريبة او امتزازها مع او على الراسب الاصلي.

ان التلوث يحصل بايونات يجب ان تكون ذائبة اساساً في المحلول الام. كما يحصل التلوث بسبب ايونات لرواسبها حاصل اذابة مقارب او مطابق لحاصل اذابة الراسب

الأصلي، وعليه فوجود مرسبات انتقائية هو امر نادر وهذا ما يزيد من احتمالية تلوث الرواسب بأيونات اخرى.

لهذه الاسباب على المحلل الكيميائي، 1. ان يكون على معرفة مسبقة بمكونات الانموذج قبل اختيار العامل المرسب واجراء عملية الترسيب، 2. ان يكون ملما بالطرق التي يمكن ان تؤدي الى تلوث الرواسب وامكانية تجنبها (او معالجتها ان حصلت).

انواع التلوث:

1. التلوث عن طريق الترسيب التلقائي للايونات الاخرى:

مثل التلوث الذي يحصل عند ترسيب ايونات الكلوريد بشكل كلوريد الفضة بوجود ايونات البروميد او اليوديد في المحلول الام.

اسبابه: لان حاصل اذابة كل من يوديد وبروميد الفضة اصغر من حاصل اذابة كلوريد الفضة AgCl لذا سيحصل ترسيب اني لهذه الهاليدات عند اضافة العامل المرسب، ايونات الفضة إلى المحلول. والنتيجة هي تلوث حتمي لكلوريد الفضة باليوديد أو البروميد.

تجنبه ومعالجته: الفصل المسبق للايونات الملوثة قبل اجراء عملية الترسيب.

2. التلوث عن طريق الترسيب المصاحب أو المشارك:

يحصل التلوث بسبب ترسب ايونات مع الايون الاصلي بسبب اشتراكها معه بالعامل المرسب (المشارك).

اسبابه:

تكوين بلورات مختلطة.

بسبب عدم معرفة شروط الترسيب (PH، عدم استخدام مواسك أو عوامل حجب)

مثلا: تلوث يوديد الفضة عند وجود ايونات الكلوريد في المحلول باضافة ايونات الفضة كعامل مرسب.

كما يمكن ان يصاحب الراسب ايونات غريبة، المفروض ان تبقى ذائبة في المحلول الام عند اجراء عمليات الترسيب (ترسيب مصاحب).

انواع التلوث بالترسيب المصاحب:

أ. الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي:

هو امتزاز الايونات الغريبة الذائبة في المحلول الام على سطح الراسب حتى لو لم تشترك مع الراسب بالعامل المرسب. ويزداد امتزاز الشوائب كلما كانت المساحة السطحية للراسب كبيرة وكلما كانت دقائق الراسب صغيرة وعليه فالرواسب الجيلاتينية-والغروية اكثر عرضة للتلوث من الرواسب البلورية.

تعليق/ ايونات الكالسيوم اكثر عرضة للأمتزاز من ايونات المغنيسيوم من قبل رواسب الكبريتات؟

الجواب/ لان كبريتات الكالسيوم اقل ذوبانا من كبريتات المغنيسيوم.

تعليق/ كبريتيد الهيدروجين يمتاز بقوة وسهولة من قبل كبريتيدات الفلزات؟

الجواب/ لان كبريتيد الهيدروجين الكتروليث ضعيف التفكك.

ب. الترسيب المشارل بسبب نشوء مراكز PH موضعية عالية:

يحصل هذا الترسيب غالبا عن ترسيب الهيدروكسيدات.

مثال: يتلوث هيدروكسيد الالمنيوم الذي يترسب عند $PH=6$ ، بهيدروكسيد المغنيسيوم الذي يترسب عند $PH=11$.

نظريا ممكن ترسيب هيدروكسيد الالمنيوم دون هيدروكسيد المغنيسيوم من محلول يحوي ايوناتهما، وذلك بإضافة العامل المرسب (الامونيا) قطرة فقطرة والتوقف عن الاضافة عند الوصول إلى $pH=6$.

اما من الناحية العملية احتمال يحصل ارتفاع مفاجئ للـ pH عند نقطة تماس (العامل المرسب) الامونيا مع المحلول، هنا الارتفاع يؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم.

ولو لم يكن الالمنيوم موجودا فان $Mg(OH)_2$ هيدروكسيد المغنيسيوم سيذوب عن التحريك المستمر حيث ان وجود $Al(OH)_3$ هيدروكسيد الالمنيوم يعمل على امتزاز أو حمل $Mg(OH)_2$ معه.

1. تجنبه: استخدام محاليل منظمة Buffer Solution.
2. الترسيب من المحاليل المتجانسة.

ج. الترسيب المصاحب أو المشارل بسبب الاكتناء:

في هذا الترسيب تدخل المواد الملوثة ضمن دقائق الراسب أو ضمن الشبكة البلورية وليس كل سطحه.

اسبابه:

ما يحصل اثناء عملية التكون أو النمو البلوري للراسب بسبب تكون فجوات بين هذه البلورات.

بسبب الامتزاز الداخلي للدقائق الاولية للراسب.

اذا كان تركيزها في المحلول عالي أو تفككها قليل أو شحنتها كبيرة أو انها تكون مركبات شحيحة الذوبانية مع الدقائق المازة. كذلك طريقة اضافة المراسب تلعب دورا مهما في الامتزاز الداخلي.

مثال: ترسيب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ بإضافة قطرات من حامض H_2SO_4 تقرأ ص 235.

وبصورة عامة فالأيون الذي يكون مركبا اقل ذوبانية هو الذي تمتزه وتكتنية بلورات الراسب بشكل اكبر.

انواع الاكتناء:**1. الاكتناء الميكانيكي:**

ان نمو البلورات تحت الظروف الاعتيادية قلما يكون نموا مثاليا. فان البلورات المتكونة لها شبكة غير منتظمة على الاغلب فقد تحوي الشبكة كسرات صغيرة جدا، وقد تحتوي فجوات صغيرة في كثير من الاحيان. وكلما كان الترسيب سريعا (نمو البلورات) كانت البلورات صغيرة. وتكتل البلورات صغيرة وهذا التكتل يؤدي إلى تكوين فجوات داخلية مليئة بالمحلول الام الذي يحوي على ايونات ملوثة مختلفة. هذا المحلول المكتني في داخل الفجوات يسمى بالمحلول الصلب.

2. الامتزاز الداخلي أو الاكتناء الامتزازي:

خلال النمو البلوري تكون السطوح الداخلية للراسب معرضة لأمتزاز ايونات ملوثة يفترض ان تبقى ذائبة في المحلول الام. هذه الايونات الغريبة تحل محلها تدريجيا ايونات الشبكة البلورية الا ان هذا الاحلال لا يكون تام، ويخضع الامتزاز الداخلي لنفس قواعد الامتزاز ان طريقة وسرعة اضافة العامل المرسب تلعب دورا مهما في الامتزاز الداخلي.

مثال: تلوث راسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$

الاضافة البطيئة تؤدي إلى الحصول على بلورات كبيرة ذات مساحة سطحية صغيرة اقل قابلية على امتزاز الملوثات من البلورات الصغيرة ذات المساحة السطحية الكبيرة.

3. تكوين بلورات مختلطة (الترسيب المشترك المتجانس):

في ظاهرة الترسيب المشترك يحدث تبلور متجانس أو متماثل بين بلورات الراسب وبعض الملوثات الغريبة يؤدي إلى تكوين خليط من البلورات خلال عملية التبلور.

مثال: التبلور المتماثل للكروم مع الالمنيوم في شب البوتاس.

فلو خلطت بلورات من شب البوتاس $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ عديم اللون مع بلورات من شب الكروم $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ واذيبت وتركت لتتبلور ثانية، نحصل على بلورات ذات لون قرمزي هي خليط متجانس من النوعين.

اسباب هذه الظاهرة: الايونات التي لها نفس العدد التناسقي ونفس انصاف الاقطار يمكن ان يحل بعضها محل البعض الاخر كلياً أو جزئياً في الشبكة البلورية بدون تخريب أو تدمير للشبكة أو تأثير على ثبات الشبكة واستقرارها.

مثال: التبلور المتماثل للراديوم والباريوم يقرا ص 238.

4. تكوين مركبات كيميائية

ان تكون مركبات كيميائية يؤدي إلى تلوث اكتنائي.

مثال: عند ترسيب ايونات الرصاص Pb^{2+} أو ايونات الزئبق Hg^{2+} على شكل كبريتيدات يكون احيانا مصحوب بترسيب ايونات Cl^- , I^- , Br^- ، اذا كانت متواجدة في المحلول.

تسبب هذه المصاحبة في الترسيب تكون الايونات المعقدة المختلفة في المحلول، مثل الايون المعقد $HgCl^+$ أو PbI^+ أو ما شابههما، الامر الذي يؤدي عند اضافة أيون الكبريتيد المرسب إلى ترسب الراسب $(HgCl)_2S$ راسب ابيض بدلا من HgS والراسب $(PbI)_2S$ احمر قهوائي بدلا من الراسب PbS .

الترسيب اللاحق:

هو نوع من انواع التلوث يحصل عند وجود ايونين يترسبان بنفس العامل المرسب احدهما بعد الاخر بفترة قصيرة مثل تلوث ايونات الكالسيوم بايونات المغنيسيوم عند ترسبها بشكل اوكزالات، فعند اضافة العامل المرسب (الاوكزالات) يترسب الكالسيوم اولا ولكن اذا وجدت ايونات المغنيسيوم Mg^{2+} في المحلول. وترك الراسب مع المحلول الام لفترة من الزمن (عملية الهضم). سوف يحصل ترسيب تدريجي لاوكزالات المغنيسيوم على راسب اوكزالات الكالسيوم. ولمنع حصول هذا التلوث فينصح بتشريح الراسب، بعد اجراء عملية الترسيب مباشرة، وتجنب عمليات الهضم. علاجه: اذابة الراسب واعادة عملية الترسيب.

الترسيب اللاحق يختلف عن الترسيب المصاحب أو المشارك بما يلي:

- أ. ترك الراسب مع المحلول الام (عملية الهضم) يزيد من التلوث بسبب الترسيب اللاحق ويقلل التلوث بالترسيب المصاحب.
- ب. تحريك الراسب وتسخينه تزيد من التلوث اللاحق وتقلل التلوث المصاحب.
- ج. كمية أو نسبة التلوث بالترسيب اللاحق اكبر من التلوث الذي يحصل بالترسيب المصاحب.

تجنب التلوث وطرائق معالجته:

بعض انواع التلوث لا يمكن تجنبها الا بالفصل المسبق للايون الملوث كما في التلوث عن تكوين بلورات مختلطة أو بسبب الترسيب التلقائي. كذلك استخدام محاليل منظمة (Buffer solution) يمكن تجنب التلوث بسبب تكون مراكز PH موضعية عالية أو الترسيب من المحاليل المتجانسة. ان ظروف التجربة وامكانية التحكم بها تلعب دورا مهما في تقليل الاخطاء الناجمة عن التلوث بالامتزاز الداخلي.

س/ لماذا يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديد (أكسيد الحديد المائي) من محيط يحوي على ملح الكتروليتي مثل نترات الأمونيوم.

ج/ السبب هو ان طبقة الايونات الممتزة على سطح الراسب في هذه الحالة هي ايونات الهيدروكسيد السالبة. ووجود ايونات الأمونيوم الموجبة في المحلول سيجعلها جزء مهم من الطبقة الايونية المضادة والحصيلة هو ان المركب الذي سيترسب بصحبة الراسب الاصلي سيكون احد مركبات الأمونيوم المتطايرة.

من العمليات المهمة التي يمكن ان يتبعها المحلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث هي: عمليات هضم الراسب.

غسل الراسب.

اعادة الترسيب.

هضم الراسب:

ان مقدار الامتزاز يتناقص بارتفاع درجة الحرارة فلذلك يمكن الحصول على راسب اكثر نقاوة عند الترسيب من محاليل ساخنة، وبقاء درجة الحرارة مرتفعة خلال عمليات تكوين الراسب وترشيحه وغسله.

هضم الراسب: هو عملية ترك الراسب المتكون مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه وتحريكه (تسخين إلى 90-95م°)، ليتاح الوقت الكافي لنمو البلورات حيث ان بلورات الراسب الصغيرة ستذوب لتعود وترسب على بلورات الراسب الكبيرة وبذلك نحصل على راسب ذو بلورات كبيرة سهلة الترشيح كما ان الهضم يقلل من التلوث بسبب الترسيب المصاحب لانه يقلل من الفجوات بين دقائق الراسب الا انه لا ينصح باجراء الهضم في حالة وجود تلوث بالترسيب اللاحق.

عملية غسل الراسب:

عملية غسل الراسب تصبح ضرورية لازالة بقايا هذه الملوثات من على سطح الراسب اذ الايونات الغريبة الذائبة في المحلول الام المصاحبة للراسب بعد عملية الترشيح. وان اضافة دفعة جديدة من المحلول تؤدي إلى نشوء توازنات جديدة بين كمية الايونات على سطح الراسب وكميتها في المحلول الغاسل. وبالنتيجة ستقل كمية الايونات الممتزة على سطح الراسب.

ملاحظة: يجب ان يكون كمية المحلول الغاسل محددة لان زيادتها قد تؤدي إلى فقدان كمية الراسب بسبب الذوبانية.

من التقنيات المهمة في عمليات الغسل:

ان كمية المحلول الغاسل يجب ان لا تملأ ورقة الترشيح الحاوية على الراسب. الغسل يتم على عدة مرات بنفس الكمية من المحلول الغاسل ويكون اكفاً من استخدامه دفعة واحدة.

اختيار محاليل الغسيل:

ان اختيار محلول الغسيل تعتمد على عوامل كثيرة منها:
* ذوبانية الراسب * خواص الراسب الكيميائية * احتمالية عودة الحالة الغروية * طبيعية الشوائب المطلوب ازلتها * وغير ذلك.

تعليل: لا يستخدم الماء لغسل الراسب؟

ج: لانه يساعد على عودة الحالة الغروية للراسب من جهة ومن جهة اخرى فانه يزيد من خسارة في كمية كثيرة من الراسب بسبب الذوبانية، اذا استخدم بدون ايون مشترك.

ما الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل للرواسب؟ أو محاليل الغسيل المثالية هي التي تحقق الشروط التالية:

لا تأثير لها على ذوبانية الراسب ولكنها تساعد على ذوبان المواد الغريبة. ان لا يعيد الراسب إلى الحالة الغروية أو شبه الغروية (الشبغرة) ولا يساعد على تشتت دقائق الراسب المتكتلة بل يساعد على تبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازلتها بالحرق.

ان لا يتكون مع الراسب مركبات متطايرة أو ذائبة واذا كان للمحلول الغاسل تأثير كيميائي على الشوائب فيجب ان تكون نواتج تفاعله مع الشوائب مركبات ذائبة أو سهلة التطاير.

ينبغي ان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف.

يجب ان لا يحتوي على مواد يمكن ان تتداخل في عمليات التحليل الاخرى التي يمكن اجراؤها على الراشح.

انواع محاليل الغسيل:

1. محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للراسب:

ظاهرة عودة الحالة الغروية مألوفة للرواسب الجيلاتينية ولكنها نادرة للرواسب البلورية. سلبيات الحالة الغروية: جزء من الدقائق الغروية المتشتتة تنفذ من ورقة الترشيح نلاحظ: صعوبة ترشيح الرواسب الغروية ويحتاج إلى وقت طويل، فمحلول الغسيل يجب ان يحتوي على الكتروليت مناسب وهذا الكتروليت يجب ان لا يتفاعل مع الراسب ولا يزيد من ذوبانيته وان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف كمثال على ذلك استخدام محلول مخفف من نترات الامونيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديدك (او كسيد الحديد المائي).

2. محاليل تقلل من ذوبانية الراسب:

يفضل ان يحوي المحلول الغاسل على ايون مشترك مع الراسب بتركيز معتدل لغرض تقليل ذوبانية الراسب.

شروط المحلول الغاسل الذي يحوي على ايون مشترك:

ان لا يكون معقدات ذاتية عند استخدامه بكميات كبيرة.

ان لا يحصل امتزاز من قبل سطح الراسب لهذا الايون المشترك وخاصة في الرواسب البلورية. مثال: استخدام الماء المقطر لغسل راسب اوكزالات الكالسيوم يؤدي إلى زيادة في ذوبانية الراسب بينما تتخفف الذوبانية بشكل كبير عند غسل الراسب بنفس الحجم من اوكزالات الامونيوم كمحلول بدل الماء.

3. محاليل تمنع التحلل المائي لاملاح الحوامض والقواعد الضعيفة

اذا كان الراسب ملح لحمض ضعيف فهناك خطر من التحلل المائي عند غسل الراسب بالماء المقطر.



احد نواتج التحلل المائي هذا يكون قاعدة عادة ولحد من هذه الظاهرة يفضل ان يكون محلول الغسيل قاعديا.

كمثال على ذلك: راسب $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ يميل إلى التحلل مكونا فوسفات حامضية HPO_4^{2-} وايونات الهيدروكسيد، ولغرض الحد من هذا التحلل يغسل الراسب بمحلول امونيا مخفف.

اعادة الترسيب:

اذا كان التلوث بسبب الامتزاز كبيرا أو بطرق الترسيب المشارل أو بسبب الترسيب اللاحق فعملية الغسل ستكون محددة الفائدة. وفي هذه الحالة يلجا المحلل الكيميائي إلى اذابة الراسب واعادة الترسيب مرة اخرى. وهي اخر ما يلجا اليها لغرض معالجة التلوث؟

لان العملية تجابه صعوبات كثيرة منها عامل الزمن وايجاد مذيب مناسب للراسب وخطر ضياع كمية مؤثرة من الراسب بسبب عمليات الازابة والترسيب والغسل والترشيح الاضافية.

الترسيب من المحاليل المتجانسة:

س/ ما الغرض من اجراء عملية الترسيب من محاليل متجانسة؟

ج/ الغرض تحقيق شيئين مهمين هما:

التخلص من عمليات التلوث للراسب (الترسيب المشارل) حيث تتم عملية السيطرة على عملية تكوين النويات ومن ثم الحصول على رواسب نقية بدقائق كبيرة الحجم. تقليل عدد النوى وبالتالي الحصول على بلورات كبيرة الحجم وبمساحة سطحية اقل مع سهولة الترشيح للراسب.

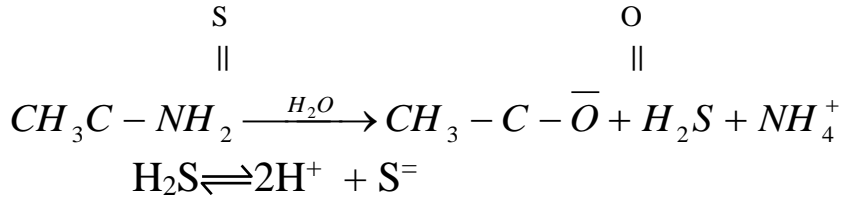
تعرف عملية الترسيب من محلول (نظام) متجانس:

هي العملية التي يتم خلالها خلق أو توليد العامل المرسب. توليا بطيئا في داخل المحلول عن طريق تفاعل كيميائي مناسب وبذلك يتكون الراسب في جميع اجزاء المحلول في وقت واحد مما يقلل من التلوث بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية عند نقاط تماس العامل المرسب بالمحلول ويعطي فترة اطول (فترة التخليق) لتكون الراسب والنتيجة الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة سهلة الترشيح قليلة التلوث.

الأمثلة على ذلك:

1. ترسيب الطاقة الثانية في التحليل النوعي علة شكل كبريتيدات.

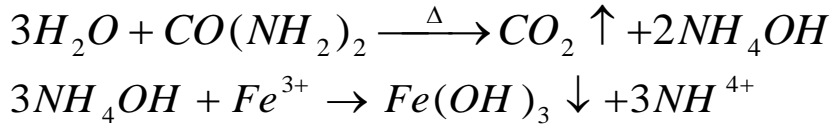
يتم عن طريق تولد العامل المرسب- ايون الكبريتيد S^{2-} من التحلل المائي للثايواسيت امايد:



وهذه الطريقة تستخدم في الوقت الحاضر بشكل واسع كبديل عن استخدام كبريتيد الهيدروجين H_2S السام والكريه الرائحة.

2. ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم وهيدروكسيد الحديد:

حيث يتم توليد العامل المرسب- الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا عند $100c^\circ$.

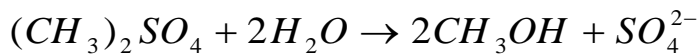


وبفعل ايون الأمونيوم المنظم فيمكن السيطرة على حدود pH المحلول بحدود 7.5 وهو pH الملائم لترسيب الحديد أو الألمنيوم لكنه يمنع ترسب المغنيسيوم على شكل هيدروكسيد.

3. ترسيب كبريتات القلوية الترابية:

وخاصة كبريتات الفلزات العالية الذوبان في الماء مثل كبريتات الكالسيوم وكبريتات الرصاص حث يفضل ان يجري الترسيب في محيط كحولي.

ويمكن تحقيق هذه الاغراض عن طريق تحضير العامل المرسب- ايون الكبريتات SO_4^{2-} في داخل المحلول عن طريق التحلل المائي لمركبات عضوية.

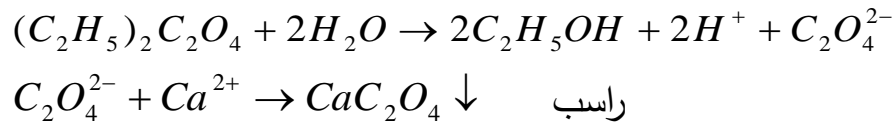


Dimethyl Sulfate

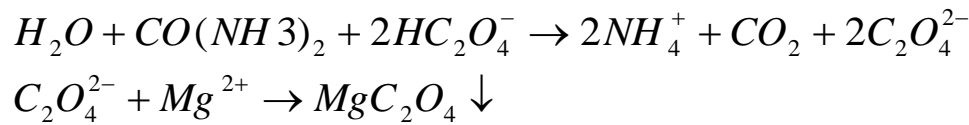
4. ترسيب الفوسفات (تحضير ايون الفوسفات أو حامض الفوسفوريك):
 $3H_2O + (C_2H_5)_3PO_4 \rightarrow 3C_2H_5OH + H_3PO_4$

سؤال/ لماذا يجري الترسيب لايونات الكبريتات في محيط كحولي؟
 ج/ لان كبريتات الرصاص عالية الذوبان في الماء لذلك يستخدم كحول لتقليل تركيز الماء أي نسبة (50% ماء + 50% كحول).

5. ترسيب اوكزالات المغنيسيوم والكالسيوم والخرصين والثوريوم:
 يتم عن طريق توليد العامل المرسب الاوكزالات- من تحلل المائي لاوكزالات الاثيل
 .Diethyloxalate



س/ يفضل الداى اثيل اوكزالات على الداى مثيل اوكزالات لماذا؟
 ج/ بسبب السرعة البطيئة للتحلل.
 أو



عملية حرق الراسب:

بعد الانتهاء من ترشيح الراسب، وقبل اجراء عملية الوزن النهائي، يسخن الراسب أو يحرق بدرجة حرارة معينة تختلف أو يعين مقدارها حسب الغرض المطلوب.
 بعض الرواسب تحرق لغرض تحويلها أو تحويل صيغتها الترسيبية إلى صيغة وزنية.

إضافة إلى ذلك فالرواسب تحوي كميات غير معروفة من الماء قد تكون ملتصقة بها خارجياً أو موجودة معها بشكل من الأشكال. وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب أو حرقه، ودرجة التسخين أو الحرق، تعتمد في هذه الحالة على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب.

أنواع الماء المرتبط بالراسب (أشكال تواجد الماء مع الراسب):

أ. ماء ممتز Adsorbed Water على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة الجوية.

ب. ماء مكتئ Occluded Water، وهذا الماء يحوي الراسب عادة في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة (المحلول الصلب).

ج. ماء الامتزاز الداخلي: ويكون هذا عادة قد امتز خلال عملية النمو البلوري، وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية مثل Hydrusoxide فهدروكسيد الألمنيوم مثلاً هو في الواقع أوكسيد مائي $Al_2O_3 \cdot XH_2O$ كمية الماء فيه غير معروفة، فيجب حرقه للتخلص من هذا الماء وتحويله من هذه الصيغة إلى صيغة ثابتة صالحة للوزن.

د. ماء أساسي موجود مع الراسب بسبب التميؤ أو التبلور كما هو الحال مع راسب أوكزالات الكالسيوم المائية $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ أو $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$.

ولهذا يصبح حرق الراسب ضرورياً للتخلص من هذه الأنواع المختلفة من الماء، ودرجة الحرارة المستخدمة تتراوح بين التسخين والحرق، وتعين عن طريق التجربة أو الخبرة الكيميائية ومعرفة الخواص الكيميائية للرواسب.

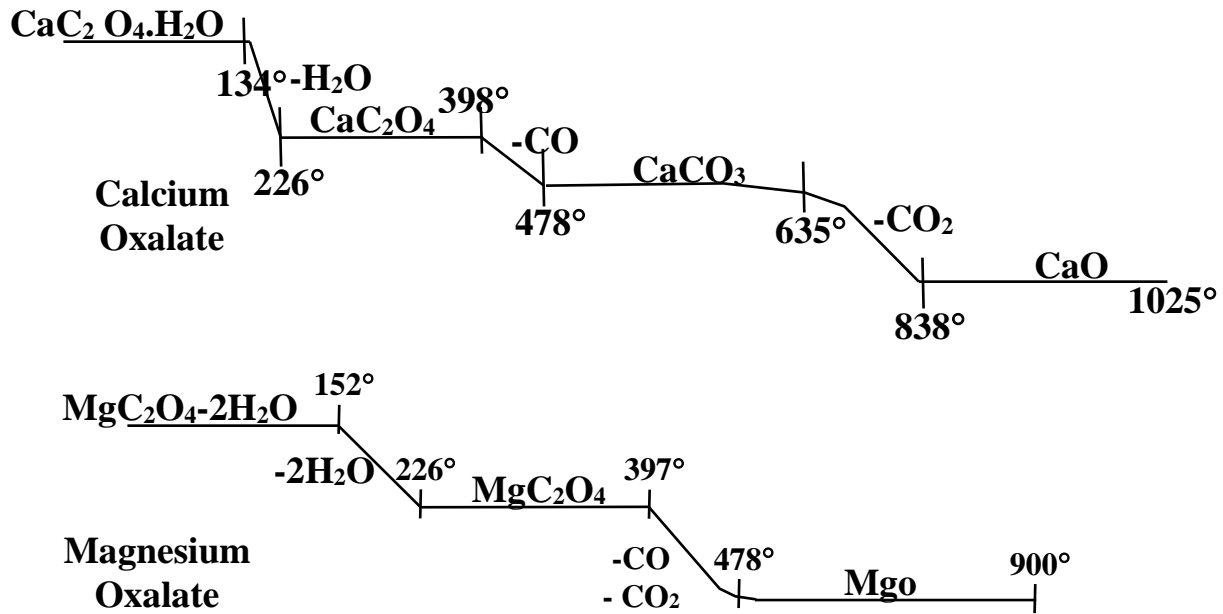
إن الحرق غالباً ما يؤدي إلى تفكك الرواسب إلى مكوناتها الحامضية والقاعدية، كما هو في تفكك الكربونات والأوكزالات عند حرقها ودرجات حرارة التفكك هذه تمثل عادة الثبات الحراري للرواسب.

ومن الممكن دراسة السلوك الحراري للرواسب باستخدام ما يسمى بالميزان الحراري. مثال (دراسة السلوك الحراري لراسب أوكزالات الكالسيوم المائية $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ وراسب أوكزالات المغنيسيوم المائية $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$).

مراحل حرق راسب اوكزالات الكالسيوم والمغنسيوم:

ملاحظة: من المنحني الحراري لوحظ ان حرق اوكزالات الكالسيوم بدرجة 500°C يوزن على شكل كاربونات الكالسيوم. اما عند حرقه بدرجة 900°C فيوزن على شكل اوكسيد الكالسيوم.

اما اوكزالات المغنسيوم ففي درجة 500°C فيوزن على شكل اوكسيد المغنسيوم دون المرور بمرحلة الكاربونات وهذا الاختلاف بين اوكزالات المغنسيوم ووكزالات الكالسيوم. مراحل حرق راسب اوكزالات الكالسيوم والمغنسيوم:



أسئلة الفصل الخامس

1-4 احسب ذوبانية كرومات الرصاص PbCrO_4 في محلول قاعدي يحوي 0.1M من ايونات الكرومات، علما ان حاصل اذابة كرومات الرصاص هو 1.8×10^{-14} .

ج: 1.8×10^{-13}

2-4 احسب ذوبانية كربونات الرصاص $PbCO_3$ في محلول قاعدي يحوي على $M0.012$ من ايونات الرصاص علما ان حاصل اذابة الملح هي $14-10 \times 0.6$
افرض ان الشكل الوحيد للكربونات في المحلول هو ؟؟؟؟

ج: $12-10 \times 5$

3-4 اذا علمت ان حاصل اذابة هيدروكسيد الحديدك هي $4 \times 10-38$ احسب ذوبانه
 $Fe(OH)_3$ في محلول له $pH = 4$

ج: $M10-8 \times 4$

4-4 اذا كانت حاصل اذابة هيدروكسيد المغنيسيوم هي $5.9 \times 10-12$ احسب ذوبانية
 $Mg(OH)_2$ في محلول له $pH = 10$.

ج: $M \times 10-32$

5-4 احسب ذوبانية هيدروكسيد الالمنيوم في محلول له $PH = 4$ علما ان حاصل
اذابة الملح هي $2 \times 10-22$

ج: $M10-2 \times 2$

6-4 اذا كانت ذوبانية $Ca(OH)_2$ في محلول له $PH = 12$ هي $5.5 \times 10-2$
احسب حاصل اذابة هذا الملح.

ج: $6-10 \times 5.5$

7-4 اذا اضيفت 100 مل من محلول 0.1 ع امونيا إلى 0.8 غم راسب كلوريد الفضة.
فكم هي النسبة المئوية للراسب الذائب علما ان ثابت تفكك معقد الفضة الامونياكي هو
 $5 \times 10-8$ وحاصل اذابة كلوريد الفضة هو $10-10$

ج: 75.73%

8-4 احسب القوة الاودية ومعامل الفعالية للاملاح التالية:
أ. Ag_2CrO_4 في محلول يحوي 0.1F نترات الصوديوم.

- ب. AgCl في محلول يحوي F0.05 من KNO₃ و F0.05 من نترات الصوديوم.
ج. PBI₂ في محلول يحوي F0.05 نترات الكالسيوم و F0.1 ونترات البوتاسيوم.

4-9 احسب ذوبانية كلوريد الفضة (بالمل/ لتر) في:

أ. الماء المقطر ج: M10-5

ب. محلول كلوريد البوتاسيوم تركيزه F 0.05 ج: $2.2 \times 10-9$

ج. محلول نترات الفضة تركيزه F0.05 ج: $4.9 \times 10-9$

الفصل السادس طرائق الفصل

يعد النموذج المهيأ للتحليل نظام ذو طور واحد، والمعلومات المطلوب معرفتها عن النموذج لا يمكن ان تكون تامة إلا بعد تحليل هذا النموذج. ولغرض اعطاء معلومات مفصلة عن احد مكونات النموذج (A_1 مثلاً) تظهر صعوبات تحليلية بسبب وجود مكونات اخرى من النموذج مثل A_2, A_3, \dots, A_n التي تتداخل مع المكون المراد فصله (A_1) لذلك يلجا المحلل الكيميائي إلى استخدام عدد من الطرائق لغرض التخلص من هذه التداخلات ومن أهم هذه الطرق:

- أ. استخدام طرائق الحجب أو عوامل المسك Masking Agents.
- ب. استخدام طرائق الفصل.

أ. استخدام طرائق الحجب أو عوامل المسك:

في هذه الطرائق يتم استخدام المواسك (عوامل الحجب) التي تعيق تداخل المكونات الاخرى (A_2, A_3, \dots, A_n) ولا تؤثر على فاعلية طريقة التحليل تجاه المكون المطلوب A_1 . حيث يتم استخدام عوامل أو كواشف عضوية انتقائية تكون معقدات مع المكونات غير المرغوب فيها وبالتالي تمنع أو تعيق تداخل هذه المكونات مع المكون المطلوب تقديره A_1 .

مثال:

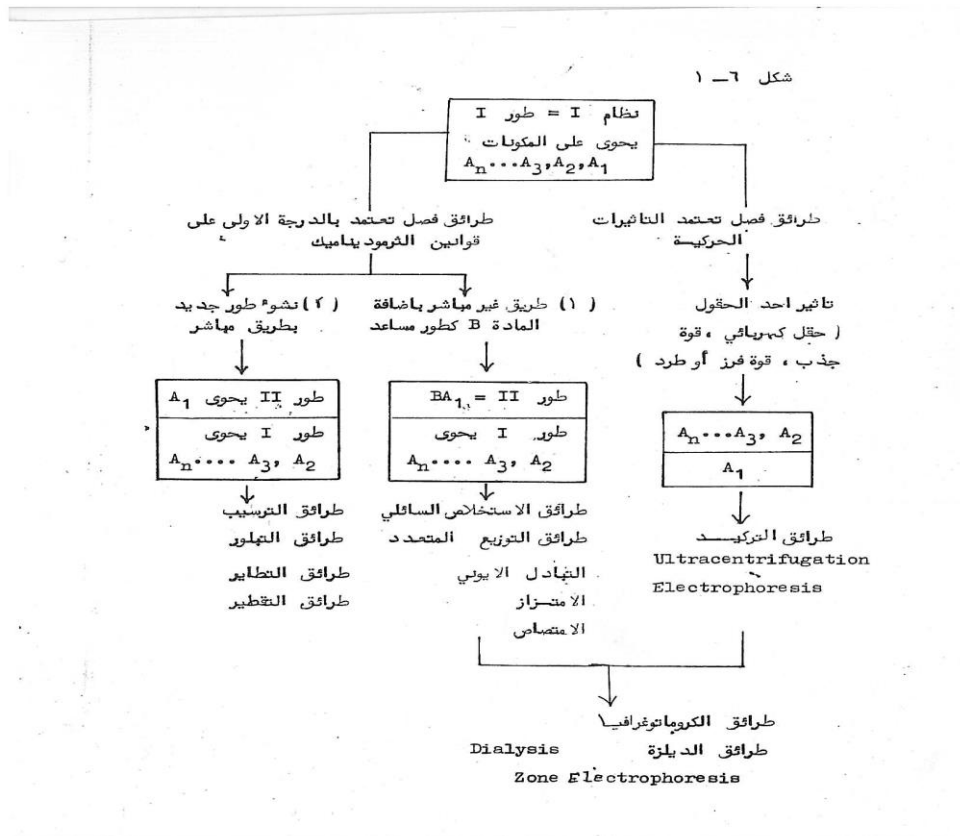
في التحليل اليودومتري للنحاس، يمكن مسك أو حجب ايونات الحديد الثلاثية وجعلها غير فعالة ازاء اليود، عن طريق تكوين معقد بينها وبين ايون الفلوريد أو الفوسفات وكلا الايونين الفلوريد أو الفوسفات، لا يعيق اكسدة اليوديد من قبل ايونات النحاسيك الثنائية.

مثال آخر:

توجد ايون الحديدك (Fe^{3+}) عند التقدير اللوني للمغنيز (Mn^{2+}) على شكل برمنكنات (MnO_4^-) حيث يمكن منع هذا التداخل باضافة ايون الفوسفات (PO_4^{3-}) لغرض تكوين معقد مع ايون الحديدك (Fe^{3+}) لا يؤثر على طريقة التقدير.

ب. طرائق الفصل:

وفيها يتم تحويل النظام ذو الطور الواحد إلى نظام ذو عدة اطوار حيث يكون المكون (A_1) المطلوب متواجد في طور والمكونات الاخرى (A_2, A_3, \dots, A_n) متواجد في طور ثاني. كما موضح في المخطط التالي المرفق:



فالمخطط يبين ان النظام رقم 1 ذو الطور الواحد، والذي يحوي المكون A_1 المراد تحليله واعطاء معلومات عنه، يمكن ان يحول إلى نظام اخر ذو طورين، يحوي احدهما على المكون A_1 والاخر على المكونات A_2, A_3, \dots, A_n .

وهذا التحويل يتم أما بصورة مباشرة كما في (2) حيث ينشا الطور الجديد نتيجة لتفاعل كيميائي مثلا عمليات الترسيب، حيث ينشا طور جديد صلب نتيجة التفاعل كيميائي، وهذا الطور الجديد الصلب يحوي على الاغلب المكون A_1 ، بالإضافة إلى طرائق التقطير والتطاير والتبلور، كلها تؤدي إلى نشوء طور جديد بصورة مباشرة.

أو يمكن ان يتم هذا التحويل (نشوء طور ثاني جديد) بصورة غير مباشرة كما في (1) حيث يضاف طور مساعد جديد (طور رقم 11 من اضافة المادة B) يكون على تماس مع الطور رقم 1.

ويجري اختيار الطور المساعد بحيث يكون قليل الامتزاج مع الطور رقم 1 ولا يتاثر أو يتاثر به أو يتفاعل معه، ولكنه يؤدي عند حصول حالة الاتزان إلى انتقال اكبر كمية من المكون A_1 إلى الطور رقم 11 وبقاء اكبر كمية من المشوشات في الطور A_n, A_2, A_3, \dots رقم 1 أو بالعكس.

الطريقتين المباشرة وغير المباشرة تخضع لقوانين الترموداينميك وتعتمد نشوء حالة توازن بين الطورين.

لغرض اتمام عملية الفصل يتم استغلال الفرق في الطاقة الحركية، أو الفرق في كتلة دقائق المكون A_1 عن دقائق المكونات A_2, A_3, \dots, A_n كذلك يمكن الاستفادة من الاختلاف في الجاذبية أو القوة الطاردة أو تكوين حقل كهربائي (Electrical Field) ولا توجد حدود فاصلة بين الطرائق التي تعتمد على الاختلافات في الطاقة الحركية لمكونات الانموذج وتلك الطرائق التي تعتمد قوانين الترموداينميك.

وتصنف طرائق الفصل حسب طبيعة الاطوار التي يمكن ان تنشأ أو تضاف خلال اجراء عملية الفصل والطرائق أو الوسائل التي تستخدم لفصل هذه الاطوار. والجدول الاتي يضم اكثر طرائق الفصل شيوعاً مصنفة حسب هذه القاعدة.

تصنيف طرائق الفصل حسب طبيعة الاطوار

نوع الطور	اسم الطريقة	حالة النموذج	معالجة النموذج	الطرائق العامة لفصل الاطوار
صلب / سائل	ترسيب عزل او ترسيب كهربائي تصفية او اذابة انتقائية تبادل ايوني امتزاز كروماتوغرافي	سائل سائل صلب سائل سائل	عامل مرسب تيار كهربائي مذيب انتقائي مبادل ايوني مادة مازة صلبة	الترسيخ او الفرز رفع القطب ترسيخ على عمود محبا بالمبادل على عمود محبا بالمادة المازة
صلب / غاز	تطاير امتزاز انتقائي كروماتوغرافيا / غاز صلب	صلب غاز	حرارة مادة مازة صلبة	تكثيف على عمود محبا بالمادة المازة
سائل / سائل	استخلاص توزيع كروماتوغرافي ترسيب على قطب زئبق	سائل سائل سائل	مذيب لا يمتزج مذيب محمول على سائل تيار كهربائي وقطب زئبق	قمح فصل عمود محبا قمح فصل
سائل / غاز	تقطير كروماتوغرافيا غاز / سائل امصاص انتقائي	سائل غاز غاز	حرارة مذيب محمول على سائل مذيب انتقائي	عمود تقطير ومكثف عمود محبا مرور الغاز خلال المذيب

طرائق الفصل التي تعتمد على التوازنات الترموديناميكية:

لغرض فصل مكون ما مثل (A_1) فان كميته الاصلية (m_0) ستوزع اثناء عملية الفصل بين الطورين.

عملية التوزع هي عملية ديناميكية (حركية) حيث يستمر انتقال دقائق المكون (A_1) من الطور الاول إلى الطور الثاني وبالعكس إلى حين نشوء التوازن بين الطورين.

عند حالة التوازن تكون كمية المكون (A_1) في الطور الاول مساوية إلى (m_I) وفي الطور الثاني مساوية إلى (m_{II}) ويعبر عن هذه العلاقة بين هذه الكميات في الطورين كالآتي:

$$\frac{m_{II}}{m_I + m_{II}} = \frac{m_{II}}{m_0} \dots \dots \dots (1)$$

حيث:

m_I : كتلة المكون في الطور الاول.

m_{II} : كتلة المكون في الطور الثاني.

m° : الكتلة الاصلية وتساوي $(m_{II}+m_I)$.

ان هذا التوزع بين الطورين للمكون (A_1) يعتبر مقياساً لمدى فاعلية الفصل المطلوب (Separation Effect) وعند ثبوت درجة الحرارة فان احتمالية بقاء المكون (A_1) في

الطور الاول أو في الطور الثاني تتوقف على عدة متغيرات مثل:

حجوم الاطوار: (V_1 حجم الطور الاول، V_2 حجم الطور الثاني).

n : عدد مرات الاستخلاص أو التوزيع.

القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين (w_2, w_1) .

$$\therefore \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}} = F(w_1, w_2, V_1, V_2, n) \dots\dots\dots (2)$$

فالقوى المؤثرة في الطور الاول w_1 فتقررهما على الاغلب طبيعة الانموذج. فعلى هذه القوى والقوى المؤثرة بين الدقائق في الطور الثاني w_2 ، تتوقف مقدار احتمالية انتقال الدقائق أو توزيعها بين الطورين، عند ثبوت المتغيرات الاخرى (n, V_2, V_1).
وكمثال للقوى المؤثرة المهمة في عمليات الفصل هي حاصل الاذابة، قانون التوزيع لرنست، التبادل الايوني وايزوثرمات الامتزاز وغيرها.

القوى المؤثرة بين الدقائق:

ان القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الاطوار تتوقف على عوامل عديدة، مثل حاصل الاذابة، التوزيع والتبادل والامتزاز وغيرها.

ويمكن تقسيم هذه القوى إلى:

أ. قوى التشتت: Dispersion Forces

وهي قوة غير قطبية كان يكون المذاب مادة غير قطبية والمذيب مادة غير قطبية أيضاً، فالذوبان يعتمد على الانتشار أي انتشار دقائق المذاب بين دقائق المذيب.

ب. قوى الاستقطاب: Orientation Forces

تنشأ هذه القوى عند امتلاك المذاب والمذيب دايبول ثابت (Dipole) ثنائي الاستقطاب (أي عزم ثنائي قطب ثابت).

ج. قوى الحث: Induction Forces

عندما يمتلك احد المكونات دايبول ثابت قد يؤدي إلى خلق دايبول في دقائق المكونات الاخرى عن طريق الحث.

د. قوى كيميائية: Chemical Forces وتشمل:

المقدرة على بناء شبكة ايونية.

تكوين اواصر هيدروجينية.

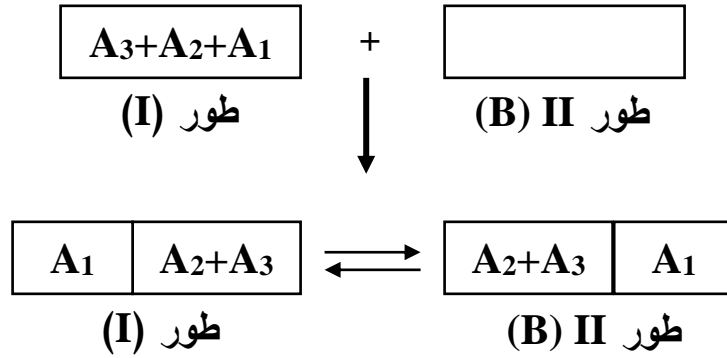
تكوين معقدات.

حصول تفاعلات الاكسدة والاختزال.

الفصل التاسع

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

في هذه الطرائق يحول النظام ذو الطور الواحد الذي يحوي على المكون المراد فصله إلى نظام ذو طورين يحتوي احدهما على هذا المكون (A_1) ويحوي الثاني على المكونات الاخرى. ويتم ذلك باضافة طور ثاني مثل (B) إلى الطور الاول (I) الحاوي على المكونات ($-A_3+A_2+A_1$) ويرج الطوران، وعند تكرار عملية الرج وتبادل الاطوار يحصل الاتزان والنتيجة عزل المكون (A_1) عن المكونات الاخرى.



ومن الامثلة على هذه الطرائق:

الاستخلاص بالمذيب:

ان عمليات استخلاص سائل- سائل تعتمد على توزيع جزيئات المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما ولا يتاثران ببعضهما. هذا التوزيع بين الطورين يخضع لعملية الاتزان ويعتمد على ذوبانية ذلك المكون في كل طور من الطورين.

مثال على ذلك:

استخلاص جزيئة اليود I_2 المتواجد في الماء. ان اليود قليل الذوبان في الماء لكونه جزيئة غير قطبية في حين ان الماء مذيب قطبي لغرض استخلاص اليود I_2 من الماء يضاف طور ثاني مساعد مثل سائل رابع كلوريد الكربون CCl_4 وهو مذيب عضوي غير قطبي خامل، لذلك فان ذوبانية اليود في رابع كلوريد الكربون هو اعلى من ذوبانيته

في الماء وبالتالي فان استمرار عملية رج الطورين (في قمع الفصل) يؤدي إلى استمرار انتقال جزيئات اليود من الطور المائي إلى الطور العضوي لحين حصول حالة التوازن.



كمية ثابتة أي ان:

$$\text{كمية ثابتة} = \frac{\text{تركيز اليود في الطور المائي}}{\text{تركيز اليود في الطور العضوي}}$$

وعند تركيد الطورين السابقين سينفصلان عن بعضهما. الطور الخفيف في الاعلى والطور الثقيل في الاسفل.

وبسبب الذوبانية الجيدة لليود في رابع كلوريد الكربون ضمن المتوقع ان تنتقل نسبة كبيرة من جزيئات اليود، من الطور المائي إلى الطور العضوي

معامل التوزيع (Kd): Distribution Coefficient

ان عملية توزيع جزيئات المكون (A_1) بين الطور I والطور II (الطورين لا يمتزجان) هي عملية مستمرة وديناميكية حيث هناك انتقال مستمر لجزيئات المكون A_1 من الطور I إلى الطور II، وتنشأ حالة التوازن اذا تساوت الطاقة الحرة في كلا الطورين أي يتساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الاول مع الجهد الكيميائي للمكون في الطور الثاني. وبالاستعانة بمعادلة فيرنست يمكن ايجاد الجهد الكيميائي للمكون A_1 المذاب في الطور الاول (M_1) والجهد الكيميائي له في الطور الثاني (M_2).

ففي حالة المحاليل المنخفضة فان:

$$M_1 = M_1^0 + RT \ln X_1$$

$$M_2 = M_2^0 + RT \ln X_2$$

حيث:

X_2, X_1 : هي التراكيز المولارية في الطور الاول والطور الثاني على التوالي.

M_2^0, M_1^0 : هي الجهد الكيميائي القياسي في الطور الاول والطور الثاني.

وعند التوازن:

$$M_1 = M_2$$

$$M_1^0 + RT \ln X_1 = M_2^0 + RT \ln X_2$$

$$RT \ln X_1 - RT \ln X_2 = M_2^0 - M_1^0$$

وباعادة ترتيب هذه المعادلة:

$$\ln \frac{X_1}{X_2} = \frac{M_2^0 - M_1^0}{RT}$$

Or

$$\frac{X_1}{X_2} = \exp\left(\frac{-\Delta M^0}{RT}\right) = kd$$

ملاحظة مهمة:

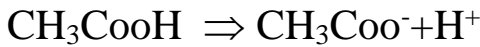
يستخدم Kd فقط عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزئية في الطورين.

ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزئية صعب واحيانا يكون نادرا بسبب عمليات

اتحاد أو تفكك أو تكوين معقدات مثل:

مثل:

1. حامض الخليك في الطور المائي بشكل متفكك وغير متفكك.



متفكك غير متفكك

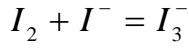
ولكن عند استخلاصه وبإضافة طور عضوي مثل البنزين فسوف يشكل جزيئة ثنائية

(دايمر).

????????????????

دايمر (جزيئة ثنائية)

2. جزيئة اليود I_2 غير مستقطبة وذات ذوبانية ضعيفة في الماء ولكنها تذوب في CCl_4 . فعند اضافة محلول مائي لايون اليوديد I^- على شكل محلول يوديد البوتاسيوم (KI) فسوف يتكون معقد (I_3^-) الذي تكون ذوبانيته في الطور المائي اكبر من ذوبانيته في الطور العضوي أي يكون التوزيع اليود لصالح الطور المائي.



في مثل هذه الحالات يستعاض عن معامل التوزيع (Kd) بنسبة التوزيع (D) Distribution Ratio وذلك لتواجد المكون باكثر من حالة جزيئية في الطورين.

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب بكل اشكال تواعده في الطور الاول}}{\text{تركيز المذاب بكل اشكال تواعده في الطور الثاني}}$$

أي:

$$D = \frac{(C_A)_I}{(C_A)_{II}}$$

وعليه فان نسبة التوزيع D في حالة حامض الخليك:

$$D = \frac{[CH_3COOH]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq} + [CH_3COO^-]_{aq}}$$

aq: (aqueous) طور مائي.

org: (organic) طور عضوي.

وان نسبة التوزيع لليود بوجود I^- :

$$D = \frac{[I_2]_{org.}}{[I_2]_{aq.} + [I_3^-]_{aq.}}$$

بينما معامل التوزيع:

$$Kd = \frac{[A]_I}{[A]_{II}}$$

ومعامل التوزيع kd يكون مساويا بالنسبة التوزيع D عندما تكون دقائق المكون A على نفس الحالة الجزيئية في الطورين:

أي ان:

$$k_d = \frac{\text{التركيز المولاري للمكون A في الطور الاول}}{\text{التركيز المولاري لنفس الصنف في الطور الثاني}}$$

وهو مساوي عادة للطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من الطور إلى طور آخر (من الطور المائي مثلا إلى الطور العضوي).
وبالنسبة لمثال اليود واليوديد فان:

$$D = K_d / (1 + k_f[I^-])$$

حيث K_f هو ثابت تكوين المعقد.
ملاحظة:

$$\frac{\text{تركيز المذاب في الطور العضوي}}{\text{تركيز المذاب في الطور المائي}} = D$$

وهنا سنعتبر ان:

$$\frac{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}{\text{تركيز المذاب في الطور الثقيل}} = D$$

قوانين استخلاص سائل- سائل:

1. اذا كانت المادة المذابة اصلا في طور خفيف:

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

2. اذا كانت المادة مذابة اصلا في طور ثقيل:

$$\frac{m_n}{m_0} = \frac{X_n}{X_0} \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

حيث:

D: نسبة التوزيع

V_1 : حجم الطور الخفيف

V_2 : حجم الطور الثقيل

n : عدد مرات الاستخلاص

X_n : تركيز المذاب المتبقي بعد الاستخلاص

X_0 : تركيز المذاب الاصيلي قبل الاستخلاص

m_0 : كتلة المذاب الاصلية في الطور المائي قبل اجراء الاستخلاص

m_n : كتلة المذاب المتبقية في الطور المائي بعد اجراء الاستخلاص

النسبة المئوية للاستخلاص: Percentage Extraction (E%)

لغرض ايجاد قيمة E% للمادة المذابة في الطور المائي بعد استخلاص لمرة واحدة:

$$E\% = \frac{\text{الكمية التي انتقلت إلى الطور العضوي}}{\text{الكمية الكلية في الطور المائي والعضوي}} \times 100$$

$$E\% = \left(\frac{m_{org}}{m_{org} + m_{aq}} \right) \times 100$$

organic: org، عضوي، aqueous: aq، مائي

حيث يمثل المقام (maq+morg) الكمية الكلية الاصلية للمادة المذابة قبل بدء الاستخلاص. ولما كانت

$$C = \frac{m}{V} \Rightarrow m = CV$$

وبالتعويض فان القانون يصبح:

$$E\% = \frac{C_{org} \cdot V_{org}}{C_{org} \cdot V_{org} + C_{aq} \cdot V_{aq}} \times 100$$

حيث:

C_{org} : تركيز المادة في الطور العضوي

C_{aq} : تركيز المادة في الطور المائي

V_{org} : حجم الطور العضوي

V_{aq} : حجم الطور المائي

وعند قسمة البسط والمقام على C_{aq} فان:

$$E\% = \frac{\left(\frac{C_{org}}{C_{aq}} \times V_{org} \right)}{\left(\frac{C_{org}}{C_{aq}} \times V_{org} \right) + \left(\frac{C_{aq}}{C_{aq}} \times V_{aq} \right)} \times 100$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad \text{وبما ان:}$$

$$\therefore E\% = \left(\frac{D \cdot V_{org}}{D \cdot V_{org} + V_{aq}} \right) \times 100$$

فقسم البسط والمقام على V_{org} ينتج:

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100$$

هذا القانون يستخدم لايجاد النسبة المئوية للاستخلاص في حالة عدم تساوي حجوم

الطورين المائي والعضوي. اما عندما يتساوى حجم الطورين $V_{org} = V_{aq}$

فان القانون يصبح:

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100$$

ويكتب

$$E\% = \frac{100 D}{D + 1}$$

تصح هذه المعادلات في حالات اجراء عملية الاستخلاص لمرة واحدة فقط وان قيمة D

محسوبة على انها:

$$D = \frac{\text{التركيز في الطور العضوي}}{\text{التركيز في الطور المائي}}$$

مثال (1):

كم هذ النسبة المئوية لكلوريد الحديدك $FeCl_3$ (مذاب في طور مائي يحوي HCl) الذي يمكن ان تستخلص باستخدام الراي اثل اثير (طور خفيف) لمرتين؟ علما بان في كل مرة استخلاص يستخدم من الاثير حجم مساوي لحجم الماء (الماء طور ثقيل). نسبة التوزيع $D=9$.

الحل:

المادة مذابة في الماء أي في الطور الثقيل ولذا تنطبق المعادلة التالية عليه:

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

وبما ان $V_2 = V_1$ وان $n = 2$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{m_n}{m_0} &= \left(\frac{1}{D+1} \right)^2 \\ &= \left(\frac{1}{9+1} \right)^2 = 0.01 \\ &= \frac{1}{100} = 1\% \end{aligned}$$

وهذه نسبة المادة المتبقية في الطور المائي بعد عمليتي الاستخلاص.

نسبة المادة المستخلصة بالاثير هي $99\% = 100 - 1$

س/ كمية هي النسبة المئوية للاستخلاص بعد عملية استخلاص واحدة؟

$$\begin{aligned} \frac{m_n}{m_0} &= \left(\frac{1}{D+1} \right)^1 \\ &= \left(\frac{1}{9+1} \right)^1 = \frac{1}{10} = 0.1 \end{aligned}$$

نسبة المادة المستخلصة: $99.9\% = 100 - 0.1$

مثال (2):

20 مل من الماء تحوي حامض البيوتريك بتركيز 0.002 مولاري. استخلص لحامض باستخدام 10 مل من الداى اثيل اثير (طور خفيف) وبعد عملية استخلاص واحدة بقي في الطور المائي 0.0005 مولاري من حامض البيوتريك احسب: أ. نسبة التوزيع D ، ب. النسبة المئوية للاستخلاص

الحل:

في هذا المثال المذيب العضوي داى اثيل اثير طور خفيف والماء طور ثقيل لذلك فان المادة مذابة اصلا في طور ثقيل كما مذكور في السؤال ولذلك يستعمل القانون التالي:

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

$$V_1 = 10 \text{ مل، } V_2 = 20 \text{ مل، } n = 1، X_0 = 0.002 \text{ مولاري، } X_m = 0.0005 \text{ مولاري}$$

$$\frac{0.005}{0.002} = \left(\frac{20}{10D + 20} \right)^1$$

$$(10D + 20) = \frac{0.002}{0.005} \times 20$$

$$10D + 20 = 80$$

$$10D = 80 - 20$$

$$D = \frac{80 - 20}{10}$$

$$D = \frac{60}{10} = 6$$

ب. لايجاد نسبة الاستخلاص يجب ايجاد نسبة المتبقي والتي تحسب باحدى الطريقتين:

$$\begin{aligned} \frac{X_n}{X_0} &= \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n \\ &= \frac{20}{10 \times 6 + 20} = \frac{1}{4} \end{aligned}$$

$$\frac{X_n}{X_0} = \frac{0.0005}{0.0002} = \frac{1}{4}$$

$$25\% = 100 \times \frac{1}{4} = \text{من \% للمتبقّي}$$

$$75\% = 100 - 25 = \text{\% للاستخلاص}$$

مثال (3)

50 مل من الماء يحتوي (0.1 غم) من يود احسب كمية اليود المتبقية في المحلول المائي بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 25 مل من رابع كلوريد الكربون (CCl_4)

$$\frac{1}{85} = D \text{ طور ثقيل وان قيمة}$$

الحل:

في هذه المسألة الطور الثقيل هو رابع كلوريد الكربون CCl_4 والطور الخفيف هو الماء اذن المادة مذابة في طور خفيف اصلا وعليه يستخدم القانون الاول:

$$\frac{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}{\text{تركيز المذاب في الطور الثقيل}} = D$$

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

هنا $V_1 = 50$ مل، $V_2 = 25$ مل، $D = \frac{1}{85}$ ، $m_0 = 0.1$ غم، $n = 1$ (أي استخلاص لمرة

واحدة).

$$\frac{m_n}{0.1} = \left(\frac{\left(\frac{50}{85} \right)}{\left(\frac{50}{85} + 25 \right)} \right)$$

$$\frac{m_n}{0.1} = \frac{0.588}{0.588 + 25}$$

$$\frac{m_n}{0.1} = \frac{0.588}{25.588}$$

$$m_n = \frac{2.1 \times 0.588}{25.588}$$

$$= 2.3 \times 10^{-3} \text{ gm}$$

ب. بعد ثلاث عمليات استخلاص تكون:

$$m_n = 0.1 \left(\frac{\frac{50}{85}}{\frac{50}{85} + 8.33} \right)$$

$$M_n = 2.9 \times 10^{-5} \text{ gm}$$

وهذا يدل على ان الاستخلاص عدة مرات هو الفائض الاستخلاص لمرة واحدة.

مثال (4):

اذا كانت نسبة توزيع المادة A هي $D_A = 1$ ، وان نسبة توزيع المادة B هي $D_B = 0.1$ في نظام استخلاص يكون فيه $V_2 = V_1$ المادتين مذابتين اصلا في الطور الثقيل، فكم ستكون نسبة استخلاص المادتين بعد عملية استخلاص واحدة وبعد علميتي استخلاص؟

الحل:

بما ان المادتين مذابتين اصلا في الطور الثقيل فيجب استخدام المعادلة التالية:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

$$V_2 = V_1$$

أ. عند الاستخلاص لمرة واحدة فان $n=1$ ، وبالنسبة للمادة A فان:

$$\frac{m_{A1}}{m_{0A}} = \left(\frac{1}{D+1} \right) = \frac{1}{10+1} = \frac{1}{11} = 0.091$$

أي ان:

الكمية المتبقية من A في الطور الثقيل

$$0.09 = \frac{\text{كمية A الاصلية قبل الاستخلاص}}{\text{كمية المادة المستخلصة من A}}$$

$$\% 9.1 =$$

$$\%90.9 = 9.1 - 100 = \frac{\text{كمية A الاصلية قبل الاستخلاص}}{\text{كمية المادة المستخلصة من A}}$$

اما بالنسبة للمادة B فان:

$$\frac{m_B}{m_{0B1}} = \left(\frac{1}{0.1+1} \right) = \frac{1}{1.1} = 0.909 = 90.9\%$$

$$\%90.9 = \frac{\text{أي ان كمية المادة المتبقية من B في الطور الثقيل}}{\text{كمية B الاصلية}}$$

$$\%9.1 = \text{أي ان نسبة استخلاص}$$

ب.

$$\frac{X_n}{X_0} = \left(\frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

$$= \left(\frac{20}{80} \right)^2 = \frac{1}{4}$$

$$\% 25 = 100 \times \frac{1}{4} = \text{نسبة المتبقي}$$

$$\%75 = \text{ونسبة المستخلص}$$

اذا كم هي نسبة المستخلص بعد عمليتي استخلاص؟

انظمة الاستخلاص:

تصنف بصورة عامة إلى:

أ. النظام الاول: هو استخلاص الجزيئات البسيطة باستخدام مذيبات خاملة، والقوى المؤثرة هي قوة فيزيائية على الاغلب، على الرغم من ان دور القوى الكيميائية (كتكوين اواصر هيدروجينية ينبغي ان لا يستهان بها).

ب. النظام الثاني: هو الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية لتكوين جزيئات جديدة قابلة للاستخلاص.

أ. استخلاص جزيئات بسيطة بمذيب عضوي:

نظام الاستخلاص هنا، يعتمد على توزيع الجزيئات البسيطة مثل جزيئة اليود I_2 بين طورين، احدهما مائي والآخر عضوي (غير قطبي) لا يمتزج مع الطور المائي من جهة، ولا يوجد تاثير متبادل بين الطورين من جهة اخرى. ان اختلاف ذوبانية الجزيئة في الطورين هي التي ستحدد نسبة توزيعها على الاغلب، وبما ان جزيئات مثل اليود هي جزيئات تساهمية فتكون ذوبانيتها في الطور العضوي على مثل جزيئة اليود I_2 التي تتوزع بين طور مائي واخر عضوي غير قطبي مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) حيث ان ذوبانية اليود في الطور العضوي اكبر بكثير مما هو عليه في الطور المائي وبالتالي فسوف يؤدي ذلك إلى استخلاص اليود بواسطة CCl_4 .

توضيح:

ان التاثير المتبادل بين جزيئات المذيب العضوي هو اقل من ذلك التاثير الموجود بين جزيئات الماء. وهذا يعني ان الطاقة في الطور العضوي تكون اقل مما هي في الطور المائي، فيكون الطور العضوي مهيا لاستقبال مثل هذه الجزيئات (وخاصة اذا كانت كبيرة الجزيئات) اكثر من الطور المائي.

هناك عدة ملاحظات حول نسبة التوزيع D .

1. ان نسبة التوزيع (D) تزداد لصالح الجزيئات الكبيرة فمثلا نسبة توزيع الانيلين (-) (NH_2) بين الماء والبنزين هي ($D=10$) بينما نسبة توزيع (2- نفثيل امين) بين الماء والبنزين هي ($D=280$) والسبب هو كبر الجزيئة الاخيرة.

مثال اخر: على حجم الجزيئة هو الغازات الخاملة من الهيليوم Hc إلى الزينون Xe، حيث تزداد ذوبانيتها في المذيب العضوي بزيادة الوزن الذري.

2. زيادة طول السلسلة الهيدروكربونية يؤدي إلى زيادة نسبة التوزيع بمقدار (D=4) تقريبا لكل مجموعة (-CH₂) جديدة تضاف إلى السلسلة فمثلا:



3. وجود ذرات هالوجينية (I,Br,Cl) يؤدي إلى زيادة استخلاص جزيئات المذاب من قبل الطور العضوي.

4. يلاحظ انخفاض نسبة التوزيع (D) عندما يحوي المركب أو الجزيئة المراد استخلاصها على مجموعة (-OH) أو مجموعة (-COOH)، أي تكون الذوبانية لصالح الطور المائي بسبب قابلية هذه المواد على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء.

ب. النظام الذي يعتمد التفاعلات الكيميائية:

يلاحظ ان الاملاح اللاعضوية المتميأة لها قابلية ذوبان في الماء اكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية مثل البنزين، والكلوروفورم، بينما ان المركبات العضوية يكون اكثر ذوبانية في المذيبات العضوية في ذوبانيتها في الماء ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء (سامحة للماء مثل مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والسلفونيك) بصورة كافية.

ومن الممكن اذن خفض أو تقليل ذوبانية الاملاح اللاعضوية في الماء عن طريق تفاعلها مع الكواشف العضوية وتكوين مركبات أو جزيئات جديدة مع الكاشف العضوي المضاف بشكل معقدات مع الايونات الفلزية والمعقدات غير المشحونة المتكونة من الكواشف العضوية والكاتيونات تكون على الاغلب سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوى التشتت).

1. اتحاد ايوني: Ion Association

قيم تكوين المعقدات من اتحاد مجموعة ايونية تمثل الجزء اللاعضوي مع مجموعة ايونية معاكسة لها بالشحنة تمثل الكاشف العضوي ينتج عنها معقدات متعادلة غير مشحونة سهلة الذوبان في المذيبات العضوية تسمى هذه المعقدات بالازواج الايونية وتكون على نوعين:

أ. يكون الفلز ضمن المجموعة السالبة (الانيون) ويكون الكاشف العضوي ضمن المجموعة الموجبة (الكاتيون) مثل اتحاد عضوي كبير يحوي على ايون مثل Tetraphenylarsionium $[(C_6H_5)_4AS]^+$ مع ايون فلزي مثل ReO_4^- فيتكون الزوج الايوني $[(C_6H_5)_4AS]^+[ReO_4]^-$

ب. يكون الفلز ضمن المجموعة الموجبة مثل الزوج الايوني الناتج من استخلاص نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2$ بواسطة الكحول الابيوتيولي حيث تشترك جزيئات المذيب في تكوين الزوج الايوني.



2. المعقدات الناتجة عن طريق تكوين اواصر تناسقية:

بين الكاشف العضوي والايون الفلزي مكون معقدات مخربية مستقرة مثل الكاشف العضوي CupFerron ذو الصيغة والذي يكون مع الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) معقد حلقي

هو Ferric Cupferron

????????????????????

تأثير الدالة الحامضية (pH) على النسبة المئوية للاستخلاص %E:

ان النسبة المئوية لاستخلاص ايون الفلز المذاب الذي تكافؤه (n) تتاثر بالدالة الحامضية حسب المعادلة:

$$\log K^* + n\text{pH} = \log E - \log (100 - E)$$

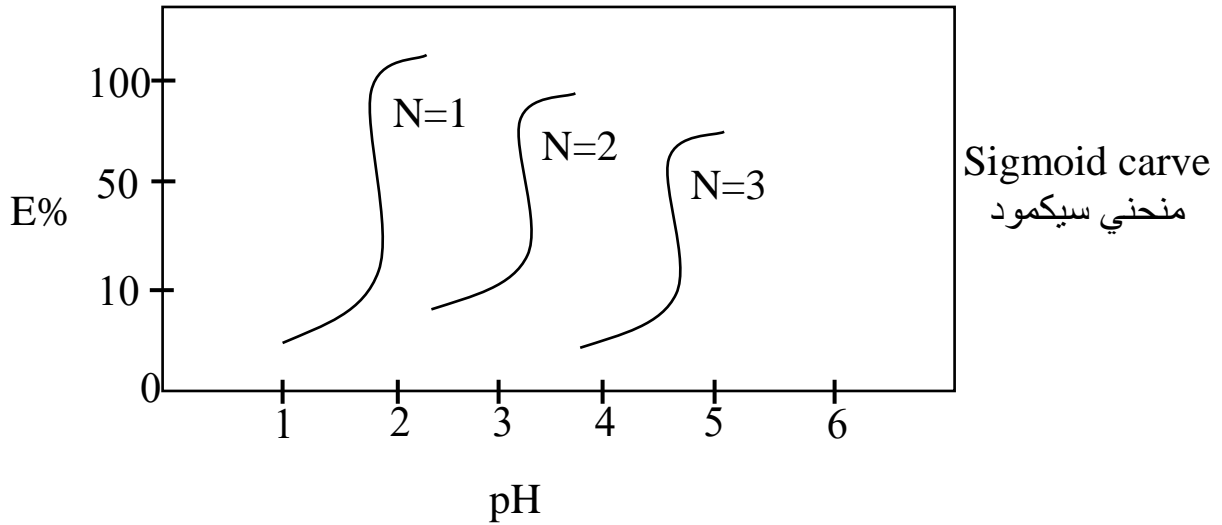
حيث:

E: النسبة المئوية للاستخلاص لأيون الفلز.

n: تكافؤ الفلز.

K*: ثابت (هو مجموع ثوابت تفكك المعقد والكاشف).

عند رسم E مقابل PH المحلول نحصل على منحنى بشكل حرف S وان انحدار هذا المنحنى يعتمد على قيمة (n) تكافؤ الفلز.



ان المعقدات المخلبية أو الحلقية تكون عادة عالية الاستقرار في الطور المائي الذي يسهل عملية الاستخلاص، حيث كلما ازداد استقرار المعقد قلت ذوبانيته في الطور المائي، هذا يعني زيادة في كفاءة الاستخلاص.

س/ يبين الجدول التالي الدالة الحامضية لافضل استخلاص لايونات التالية:

العنصر	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Sn	Co	Ni,zn
PH	1	1-2	1-2	6-9	7-9	8

كيف يمكن استخلاص كل من النحاس Cu^{2+} والزنبق الثنائي Hg^{2+} اذا كانت الدالة الحامضية لكليهما بحدود (1-2) أو بمعنى اخر كيف يمكن السيطرة على عملية الاستخلاص لكل ايون على حدة.

ج/ يمكن جعل الفصل انتقائي بطريقتين:

1. السيطرة على الدالة الحامضية (PH) للمحلول.

2. استخدام عوامل المحجب أو المواسك.

وبسبب كون الدالة الحامضية لاستخلاص كل من Cu^{2+} , Hg^{2+} متقاربة (1-2) لذلك يفضل استخدام عوامل الحجب. فعند $pH=2$ يستخلص كل من النحاس الثنائي Cu^{2+} والزنبق الثنائي Hg^{2+} على شكل داي ثايزونات في رابع كلوريد الكربون وعند اضافة محلول مائي لـ EDTA إلى هذا النظام سوف يحصل تنافس بين EDTA (عامل حجب) من جهة وبين داي ثايزونات من جهة اخرى على ايون Cu^{2+} , Hg^{2+} . وبما ان معقد الزنبق مع EDTA اضعف في معقد الزنبق مع داي ثايزون بينما معقد النحاس مع داي ثايزون اضعف من معقد النحاس مع EDTA، فالنتيجة ان النحاس سيبقى بشكل معقد مع EDTA ويكون ذائب في الطور المائي، بينما يكون الزنبق بشكل معقد مع الداي ثايزون ويكون ذائب في الطور العضوي (CCl_4).

ملاحظة:

ان ثابت التكوين (k_f) لمعقد الزنبق مع EDTA 10^{22}

ان ثابت التكوين (k_f) لمعقد النحاس مع EDTA 10^{18}

بينما ان ثابت التكوين ($k_{ex.}$) لمعقد الزنبق مع الداي ثايزون = 10^{27}

وثابت استخلاص ($k_{ex.}$) لمعقد النحاس مع الداي ثايزون = 10^{10}

العملية تؤدي إلى استخلاص الزئبق دون النحاس باستخدام عامل الحجب EDTA أي ان الزئبق ينتقل إلى الطور العضوي بينما يبقى النحاس في الطور المائي وبذلك يتم فصل الايونين.

$pH_{\frac{1}{2}}$: يمثل قيمة pH التي يتم عندها استخلاص 50% من ايون الفلز أي عندما تكون قيمة $E\% = 50$.

$$\log K^* + npH = \log E - \log (100 - E)$$

وعندما تكون $E=50$ فان pH تكون مساوية $pH_{\frac{1}{2}}$ وبالتعويض في المعادلة السابقة:

$$\log k^* + npH_{\frac{1}{2}} = \log 50 - \log(100 - 50)$$

$$\log k^* + npH_{\frac{1}{2}} = 0$$

$$pH_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{n} \log k^*$$

يمكن فصل ايونين فلزيين من بعضهما البعض باستخلاص اذا كان الفرق بين $pH_{\frac{1}{2}}$

لاستخلاص كل منهما كبيرا.

معامل الاستخلاص (α):

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

حيث ان α معامل الاستخلاص بين الايونين الفلزيين A, B, D_A , D_B نسبة توزيع الايون A والايون B على التوالي بين الطورين العضويين والمائي.

العلاقة بين معامل الاستخلاص

$$\alpha = 10^{n(\Delta pH_{\frac{1}{2}})}$$

حيث:

$$DpH_{\frac{1}{2}} = pH_{\frac{1}{2}} - pH_{\frac{1}{2}}^A$$

تقنيات الاستخلاص:

هناك طريقتان تستخدمان في عملية الاستخلاص السائلي:

1. الطريقة البسيطة وطريقة الدفعات الصغيرة: Batch extraction

تستخدم بشكل واسع في عمليات الاستخلاص بالمذيب ويكون استخدامها ناجح عندما تختلف نسبة توزيع المكونات المطلوب فصلها اختلافا كبيرا وتجري عادة في قمع الفصل الاعتيادي كما هو الحال في استخلاص اليود في الطور المائي باستخدام حجم معين من الطور العصوي (CCl_4 مثلا) حيث يتوزع اليود بين طورين لحين الوصول إلى حالة التوازن الحركي ويتطلب الامر ربما في هذه الطريقة ضبط الدالة الحامضية لغرض السيطرة على عملية الفصل بالاستخلاص.

2. طريقة الاستخلاص المستمر: Continuous Extraction

تستخدم في فصل أو استخلاص المكونات التي لها نسب توزيع واطئة حيث يجري توزيع المكون المطلوب استخلاصه مئات المرات للحصول على نقاوة عالية وتعتبر طريقة كفوءة.

أسئلة الفصل التاسع

- 9-1: نسبة توزيع المكون X بين رابع كلوريد الكربون والماء هي 19. احسب تركيز X المتبقي في الطور المائي بعد معاملة 50 مل من 0.1 M من X (على انها لا تتفكك ولا تتحد) مع:
- أ. (50 مل) من رابع كلوريد الكربون (CCl₄).
- ج: 5×10^{-3} M.
- ب. مرتا استخلاص كل مرة 25 مل من CCl₄ (رابع كلوريد الكربون).
- ج: 9.1×10^{-4} .
- ج. خمس مرات استخلاص كل مرة مع 10 مل من CCl₄.
- ج: 3.9×10^{-5} M.
- 9-2: نسبة توزيع المادة y هي بين hexanol-2 والماء. ما هو تركيز y المتبقي في الطور المائي إذا استخلصت 20 مل من 0.01 M من المادة y مع:

- أ. مرتان كل مرة مع 10 مل من الكحول.
- ب. خمس مرات كل مرة مع 4 مل من الكحول.
- 3-9: كم هو حجم الكحول اللازم لإنقاص تركيز y (في السؤال السابق) في الطور المائي إلى أقل من M 4-10 إذا استخلصت 50 مل من M 0.1 من المادة y في عملية استخلاص واحدة.
- 4-9: ما هو السبب في كون الكحول المثلي جيد الذوبان في الماء بينما الكحول الأميلي رديء الذوبان في الماء؟
- 5-9: ما هو السبب في عدم صلاحية الكحول الأثيلي لاستخلاص اليود من الطور المائي؟
- 6-9: ما هو السبب في الاستعاضة عن معامل التوزيع بنسبة التوزيع؟
- 7-9: ليتر من الماء يحتوي على 1.2 غم من اليود (الماء طور خفيف) استخلص اليود باستخدام كبريتيد الكربون (طور ثقيل). وإذا كانت نسبة التوزيع ، فكم هي كمية اليود المتبقية في الطور المائي في الحالات التالية:
- أ. عملية استخلاص واحدة باستخدام 60 مل من المذيب العضوي.
- ب. ثلاث عمليات استخلاص باستخدام 20 مل من المذيب العضوي في كل مرة.
- 8-9: في درجة 25 م° يتوزع البروم بين 80 مل من الماء و 20 مل من رابع كلوريد الكربون بتركيز 0.6824 ملي مول في الطور المائي و 3.898 ملي مول في الطور العضوي. احسب نسبة توزيع البروم بين الطور المائي والعضوي.
- 9-9: اشرح العلاقة بين نسبة توزيع معقد فلزي (بين طورين عضوي ومائي) وثابت استقرار ذلك المعقد في الطور المائي.
- ما هو السبب في زيادة ذوبانية المعقد في الطور العضوي بزيادة ثابتة ، استقراره في الطور المائي؟
- 9-10: ما هي العلاقة بين الـ pH ونسبة الاستخلاص المئوية (E)

- 9-11: ما هو تأثير المواسك على عمليات الفصل بالاستخلاص بالمذيب (أو عوامل الحجب (Masking Agents)؟
- 9-12: اشرح طريقة لفصل النحاس الثنائي عن الزئبق الثنائي بالاستخلاص بالمذيب.
- 9-13: 25 مل من حامض عضوي ضعيف تركيزه 0.2 مولاري خفف إلى 50 مل بواسطة حامض البركوريك (2 ع) واستخلص بمذيب عضوي مناسب حيث وجد أن الطور العضوي لا يحوي أيونات وأن تركيزه *** فيه يساوي 0.0612 مولاري. احسب معامل التوزيع لهذا الحامض.
- ج: 1.58

الفصل العاشر
الكروماتوغرافيا
Chromatography

الكروماتوغرافيا:

هي طرائق تحليلية متعددة، الغرض منها فصل مكونات خليط، حيث يجري توزيع المكونات المطلوب فصله بين طورين:

الطور الاول: يكون ساكنا أو ثابتا Stationary Phase بالنسبة للطور.

الثاني: حيث يكون هذا متحركا Mobile Phase على الطور الاول.

الطور الاول ← يكون ساكن أو ثابت ويكون عادة اما مادة صلبة ذات مساحة سطحية كبيرة أو يكون سائل محمول على مادة صلبة خاملة.

الطور الثاني ← يكون متحرك على الطور الاول ويكون عادة سائل أو غاز.

تكون الكروماتوغرافيا طرائق فصل وتقدير في نفس الوقت، أي هي طرائق تحليلية مزدوجة.

وتمتاز طرائق الكروماتوغرافيا بكونها طرائق تحليلية تستخدم لاغراض التحليل الوصفي (النوعي) والتحليل الكمي كما انها تمتاز بالسرعة والدقة وتصلح لفصل وتقدير كميات ضئيلة من المكونات أو العناصر.

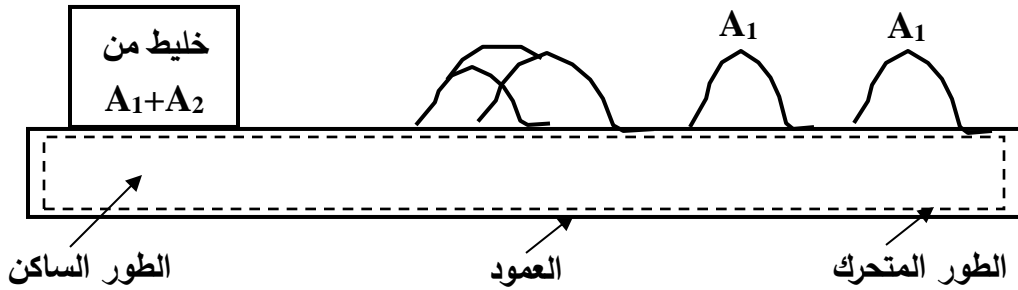
الاسس العامة للكروماتوغرافيا:

تتطلب عملية الفصل وجود طورين الساكن والمتحرك، ويتم مص Sorption ولفظ desorption للمكون المطلوب فصله تبادليا بين الطورين. فاذا كان ميل احد الطورين

للاحتفاظ باحد مكونات الانموذج كبيرا. اكبر من ميله للمكونات الاخرى، فالنتيجة فصل هذا المكون عن المكونات الاخرى.

عملية المص Sorption: هي أي نوع من انواع التجمع في حدود مساحة الطور الثاني وفي داخله.

وتتم عملية المص هذه اما بالتوزيع Partition أو بالامتزاز Adsorption. فلو فرضنا ان هناك مزيج من مكونين هما A_1, A_2 وارادنا فصل المكون A_1 عن المكون A_2 على عمود كروماتوغرافي كما مبين في الشكل:



مخطط يوضح فصل المكون A_1 عن المكون A_2

الشكل السابق يبين وكان سبب الاختلاف في سلوك المكونين A_1, A_2 تجاه الطور الساكن، هو اختلاف السرعة الظاهرية في حركة كل منهما قياسا بالطور المتحرك. هذا يعني ان هنالك اعاقا لحركة احد المكونات اكثر من اعاقا المكون الاخر من قبل الطور الساكن.

فالمكون A_2 في الشكل اصبح في المقدمة بالنسبة للمكون A_1 . وتظهر الصورة وكان اعاقا حركة A_1 هي الاكبر بسبب الميل الاكبر للطور الساكن له (امتزاز من قبل أو ذوبان في الطور الساكن) أو بسبب الميل الاكبر للطور المتحرك (m) للمكون A_2 . كان يكون A_2 اكبر ذوبانية في الطور المتحرك.

أي بتعبير اخر فانه عند امرار الطور المتحرك على النموذج (المزيج) الموجود في العمود الكروماتوغرافي فسوف يتم فصل المكون A_1 عن المكون A_2 بعد فترة زمنية للأسباب التالية:

ان المكون A_2 سيخرج اولاً من العمود لان ذوبانيته في الطور المتحرك اكثر من ذوبانية المكون A_1 في الطور المتحرك.

ان المكون A_1 اكثر الفة مع الطور الساكن (الثابت) من المكون A_2 لذلك فان A_2 ينفصل ويخرج اولاً.

فاذا كانت تراكيز المكونين A_2, A_1 هي CA_2, CA_1 وان معامل التوزيع:

$$K_d = \frac{C_s}{C_m}$$

حيث ان:

K_d : معامل التوزيع.

C_s : تركيز المكون في الطور الساكن.

C_m : تركيز المكون في الطور المتحرك.

فان:

$$K_{d_{A_1}} = \frac{(C_{A_1})_s}{(C_{A_2})_m}, K_{d_{A_2}} = \frac{(C_{A_2})_s}{(C_{A_2})_m}$$

فاذا كانت قيمة K_d لاي مكون كبيرة فان ذلك المكون سيبقى مدة اطول في الطور الساكن لان C_s ستكون اكبر من C_m . وفي المثال اعلاه نجد ان A_2 يخرج اولاً من العمود مما يعني ان قيمة K_d له صغيرة أي ان $(C_{A_2})_s$ اصغر من $(C_{A_2})_m$ ، في حين ان المكون A_1 له قيمة K_d كبيرة لانه بقي فترة اطول في داخل العمود أي ان $(C_{A_1})_s$ اكبر من $(C_{A_1})_m$.

الامتزاز: Adsorption

في نظام غير متجانس Heterogeneous مكونا من طورين لا يمتزجان مع بعضهما، تظهر عند حدود تماس سطحي الطورين خواص تختلف عن تلك الخواص في داخل الاطوار. ويزداد هذا الاختلاف في الخواص كلما كانت مساحة السطحين المتماسين كبيرة. ان سبب هذا الاختلاف هو حصول ما يسمى بالامتزاز.

تعريف الامتزاز:

هي خاصية من خواص السطوح يحصل بين طورين لا يمتزجان مع بعضهما حيث تظهر عند حدود تماس سطحي الطورين خواص تختلف عن الخواص الموجودة داخل الاطوار ويزداد هذا الاختلاف في الخواص كلما كانت مساحة السطحين المتماسين كبيرة، وسبب هذا الاختلاف هو الامتزاز Adsorption. ويحصل الامتزاز بصورة تلقائية حيث يقل تركيز المادة الممتزة في منطقة التماس ويزداد على سطح الطور الصلب (الماز). ويحصل الامتزاز عادة على سطح المادة المازة، وتخضع عملية الامتزاز لحالة التوازن الديناميكي الحركي، حيث يتم امتزاز ولفظ للجزيئات من قبل السطح الماز لحين الوصول إلى حالة التوازن الا ان ظاهرة الامتزاز لا تقتصر على السطوح الصلبة حيث يمكن ان تلاحظ هذه الظاهرة بين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما مثل الحوامض الشحمية والماء حيث يحصل نقصان في الشد السطحي للطور المائي (الماء) بسبب الحامض الشحمي فينشأ الامتزاز.

ان القوى المؤثرة بين المادة المازة والمادة الممتزة يمكن ان تكون ذات طبيعة فيزيائية أو كيميائية وعليه يقسم الامتزاز إلى:

الامتزاز الفيزيائي: Physical adsorption

القوى المؤثرة في الامتزاز الفيزيائي هي قوى فاندرفال. والعملية تكون عادة عكسية أو راجعة Reversible، وتحصل حالة توازن سريعة. اما حرارة الامتزاز فقد تصل إلى 10kcal للمول الواحد أي في حدود حرارة الاذابة والتخفيف.

ان القوى التي تسبب المز الفيزيائي هي من نفس نوع القوى التي تؤدي إلى تكثف البخار إلى سائل. وان الكمية الممتزة تمتز على الاغلب إلى طبقة واحدة، وربما بضعة طبقات من المادة المازة.

وينقص المز الفيزيائي للغازات عند خفض ضغطها، كما انها تنقص عند نقصان تركيز المذاب.

الامتزاز الكيميائي: Chemical Adsorption

عند حصول ارتباط قوي بين المادة المازة والدقائق الممتزة، فتسمى عملية الامتزاز بالمز الكيميائي Chemical Sorption مثل كبناء شبكة ايونية أي ان القوى التي تربطهم هي قوى ايونية.

وان هذا الامتزاز فعال لا يتناقص بسهولة كما هو الحال مع المز الفيزيائي وان الحرارة التي تنتج من هذا المز هي اكبر بكثير من تلك التي تنتج عن المز الفيزيائي فقد تصل (إلى 25kcal.mol^{-1}). ولكن هذا الارتباط وهذه المركبات المتكونة تكون متغيرة وغير ثابتة.

قواعد عامة للامتزاز:

تتلخص القواعد العامة للامتزاز بما يلي:

يزداد الامتزاز كلما تكون الجزيئات الممتزة كبيرة، كما يزداد بزيادة عدد المجاميع القطبية على سطح المادة المازة.

يكون الامتزاز على الشبكة الايونية لصالح الايونات التي هي من نفس نوع الايونات المكونة للشبكة البلورية. كما يكون لصالح الايونات المخالفة بالشحنة وخاصة لتلك الايونات التي تكون مركبات شحيحة الذوبان.

يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية النسبية للسطح الماز.

تقنيات العمل الكروماتوغرافي:

كما ذكرنا سابقا فان الطور الساكن اما مادة صلبة فعالة أو سائل محمول على مادة صلبة خاملة. اما الطور المتحرك فيكون اما غاز أو سائل وتسمى كل تقنية اعتمادا على طبيعة الطوري الساكن والمتحرك كما يلي: 1. ذكر كلمة كروماتوغرافيا، 2. ذكر نوع الطور المتحرك، 3. ذكر نوع الطور الساكن.

اسم الطريقة	الطور الساكن	الطور المتحرك	
LSC	solid	liquid	امتزاز adsorption
GSC	solid	gas	
LLC	liquid	liquid	توزيع partition
GLC	liquid	gas	

كروماتوغرافيا سائل صلب: LSC= liquid solid chromatograph

تظهير الكروماتوغرافيا:

هي عملية المص واللفظ لمكونات النموذج، التي تحصل تبادليا بين الطورين الساكن والمتحرك، وتقود إلى توزيع هذه المكونات في مناطق مختلفة على المسار الكروماتوغرافي (حزم أو بقع).

كروماتوغرافيا الاسترداد: Elution Chromatography

في كروماتوغرافيا الاسترداد (elution)، يضاف جزء واحد من النموذج مذابا في الطور المتحرك عند قمة العمود، حيث تتوزع مكونات النموذج نفسها بين الطورين. كما ان اضافة زيادة من الطور المتحرك (المسترد eluent) يرغم المذيب الحادي على جزء من النموذج على المرور إلى اسفل العمود، حيث تحدث تجزئة اضافة بين الطور المتحرك وجزء جديد من الطور الثابت في نفس الوقت تحدث تجزئة بين المذيب الجديد والطور الثابت عند اللقاء مع النموذج الاصيل. ان الاضافة المستمرة من المذيب تحمل جزئيات المذاب إلى اسفل العمود في سلاسل متواصلة من انتقالات بين الطورين المتحرك والثابت. ولكون حركة المذاب تحدث فقط في الطور المتحرك، لذا فان متوسط المعدل الذي يهاجر فيه المذاب يعتمد على الجزء من الزمن الذي يقضيه في ذلك الطور. هذا الجزء يعد صغيرا للمذيبات التي لها نسب تجزئة تحبذ الحجز في الطور الثابت، وكبيرا حيث الحجز في الطور المتحرك هو الاكثر احتمالا.

وتسبب الفروقات الناتجة في المعدلات انفصال المكونات في المزيج إلى حزم تتواجد على طول العمود، يجري فيما بعد الفصل بامرار كمية كافية من الطور المتحرك خلال العمود لكي تجعل هذه الحزم تمر في نهاية العمود حيث يمكن جمعها بطريقة ثانية، يمكن ازالة حشو العمود وتقسيمه إلى اجزاء تحوي المكونات المختلفة للمزيج.

الاسترداد Elution:

هي العملية التي يتم فيها شطف المذاب خلال العمود باضافة مذيب نقي، واذا وضع مكشاف يتحسس تركيز المذاب عند نهاية العمود والاشارة المنبعثة ترسم كدالة للزمن (أو حجم الطور المتحرك للمذاب) فانه يتم الحصول على قمم متناسقة كما في الرسم ويسمى مثل هذا الرسم كروماتوغرام وهو مفيد لكل من التحاليل الوصفية والكمية. ان موقع القمم قد يعمل على تشخيص مكونات النموذج، والمساحات تحت القمم يمكن ان ننسبها للتركيز.

الكروماتوغرافيا الداخلي والكروماتوغرافيا الخارجي:

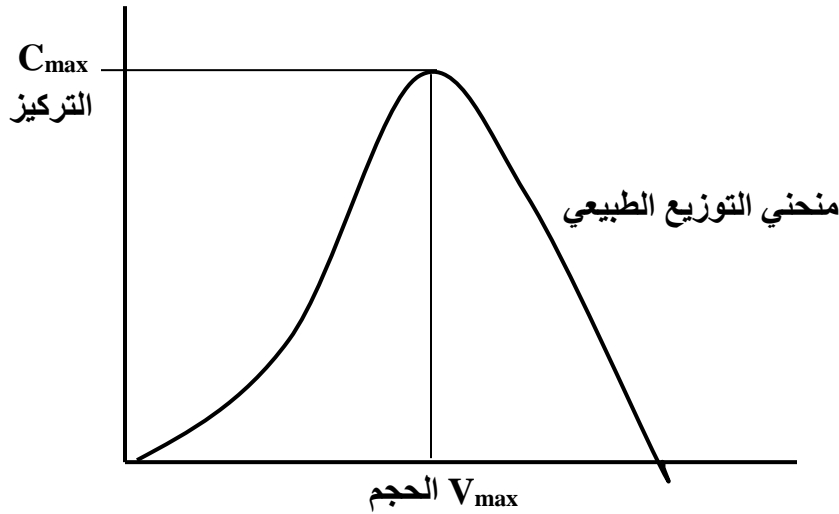
In-out Chromatograph

الكروماتوغرافيا الداخلي: هو عدم السماح للمكون المفصول أو المكونات المفصولة من النزول إلى خارج العمود، بل تبقى على الطور الساكن في داخل العمود. ان هذه التقنية قلما تستخدم لاغراض الفصل الكمي واستخدامها يقتصر على الاغلب على الفصل النوعي. والمواد المفصولة تكون عادة اما ملونة أو تحول إلى مواد ملونة عن طريق اضافة دلائل كيميائية مناسبة ولا تزال كروماتوغرافيا الورق وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) تعتمد هذه التقنية. ويمكن تقطيع الورقة (أو مادة العمود) وقياس شدة لون كل بقعة، اما اذا كانت المادة المفصولة ذات نشاط اشعاعي فيمكن قياس شدة الاشعاع كدليل لمعرفة كمية المادة. وان دقة الطريقة في الفصل الكمي ليست عالية. الكروماتوغرافيا الخارجي: فيسمح للمكونات المفصولة بالنزول مع الطور المتحرك إلى خارج العمود على دفعات وشكل مستمر. ويجري جمع المسترد كمتدفق أو بدفعات في

قناني (يجمع كل 5 أو 10 مل منه في كل قنينة)، وبعد اجراء عملية التحليل يجري رسم بياني لتركيز المكون في كل دفعة مقابل حجم كل دفعة.

منحنيات الاسترداد (التدفق): Elution Curves

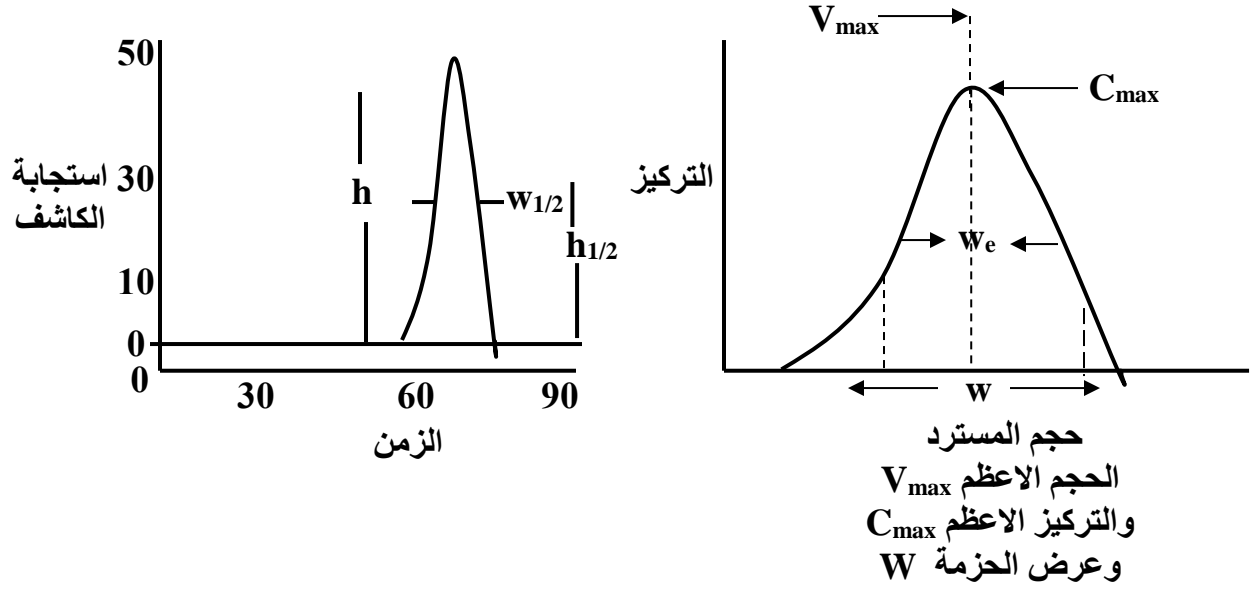
بسبب نزول المسترد المتدفق (الطور المتحرك حاملا معه جزء من المكون المفصول) وجمعه على دفعات، فان الرسم لا يكون خطا مستقيما وانما منحنى من نوع منحنيات كاوس Gaus للتوزيع.



هذا المنحني يبين ان التركيز يزداد بزيادة حجم المسترد المتدفق حتى يصل الذروة Peak، ثم يبدأ بالهبوط. والتركيز عند الذروة هو التركيز الاعظم ويسمى C_{max} . اما حجم المتدفق Eluate اللازم جمعه للوصول إلى التركيز الاعظم فيسمى الحجم الاعظم V_{max} .

وفي بعض طرائق الكروماتوغرافية تحسب كمية المكون المتدفق من حساب المساحة الواقعة تحت المنحني h يمثل ارتفاع المنحني و $h_{\frac{1}{2}}$ يمثل نصف الارتفاع. اما $w_{\frac{1}{2}}$ فتمثل عرض الموجه عند $h_{\frac{1}{2}}$ و b يمثل خط الاساس

العرض الاعظم لهذا المنحني w فيحسب عادة من انزال مماسات من اطراف المنحني على المحور الذي يمثل حجم المتدفق (أو زمن الاستبقاء).



الفصل الحادي عشر
 التبادل الأيوني

الفصل الحادي عشر

التبادل الأيوني Ion Exchange

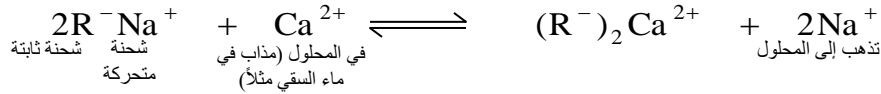
يعتبر التبادل الأيوني أحد طرق الكروماتوغرافيا على الرغم من أن عمليات الامتزاز لا تلعب دوراً مهماً فيه وذلك لأنه يعتمد على وجود طورين أحدهما ساكن (ثابت) والآخر متحرك على الطور الساكن. وإذا كان الطور الساكن مادة صلبة فعالة والطور المتحرك سائل، فسيحصل تبادل أيوني بين الطور الصلب والطور السائل نتيجة تماسهما مع بعض وتكون القوى المؤثرة في عملية المز واللفظ هي قوى إلكتروستاتيكية (كهربائية) موجودة في كل من الطور الساكن والأيونات الموجودة في المحلول (الطور المتحرك)، وقد تحصل أحياناً عمليات امتزاز للمكون المطلوب فصله بسبب قابلية الطور الساكن على عملية المز ويكون هذا الامتزاز أما فيزيائياً أو كيميائياً.

الأساس العام في عملية الفصل بالتبادل الأيوني

يحدث التبادل الأيوني بين أيونات متشابهة في الشحنة بين المحلول الذي يكون في تماس مع الطور الساكن (الثابت) الذي يحمل شحنة ثابتة غير متحركة معاكسة لشحنة الأيونات المتبادلة عليه. ويطلق على الطور الساكن (المبادل الأيوني) Ion Exchange الذي يكون له تركيب جزيئي كبير ومسامي عادة ويتكون من مواد صناعية بوليمرية محضرة ذات أوزان جزيئية عالية ومساحة سطحية كبيرة تسمح بحرية الحركة للأيونات وللمذيب (الطور المتحرك) للمرور والتبادل عليه بعملية عكسية متوازنة.

وهناك الكثير من المواد التي تصلح لهذا الغرض والتي يمكن أن تستخدم كمبادلات أيونية مثل المواد الطبيعية كبعض أنواع الطين والتربة، وإن ظاهرة التبادل الأيوني اكتشفت لأول مرة عند دراسة سلسلة الأيونات تجاه جسم التربة وبعض أنواع الطين. فإن أيونات الأملاح المذابة في مياه السقي تتبادل مع تلك الأيونات المرتبطة بجسم التربة. وهذا يعزى عادة إلى احتواء الطين (التربة) على زيادة غير متعادلة من الشححات في

شبكة البلورية. وتعاقد هذه الشحنات بأيونات معاكسة قابلة للتبادل مع أيونات لها نفس الشحنة ضمن شروط خاصة ذائبة في محلول على تماس مع جزيئات الطين. فلو كان جسم التربة الذي يمتلك شحنة سالبة ثابتة مثلاً، هو R^- فهو يحاول معادلة هذه الشحنة مع شحنة موجبة، ولتكن أيونات الصوديوم Na^+ الموجودة في المحلول الخارجي، حيث يصبح على شكل R^-Na^+ .



إن R هو جسم المبادل الذي يحمل شحنة سالبة ثابتة، تتعاقد مع شحنات أيونات موجبة مثل Na^+ ، وهذه الشحنات على عكس شحنات جسم المبادل غير ثابتة بل متحركة تتبادل مع كاتيونات موجبة أخرى في المحلول. ولهذا فيسمى جسم المبادل في هذه الحال بالمبادل الكاتيوني لأن التبادل أو الوجود المتبادل على جسم المبادل R^- هو للكاتيونات التي تحمل شحنة موجبة. أما إذا كان جسم المبادل يمتلك شحنة موجبة R^+ فيسمى بالمبادل الأنيوني، وذلك لأن الأنيونات التي تمتلك شحنات سالبة (مثل NO_3^- ، Cl^- ، OH^- ، ... الخ) هي التي ستتبادل على جسم هذا المبادل.

المبادلات الأيونية الاصطناعية

المبادلات الأيونية المستخدمة في عمليات الفصل في التحليل الكيميائي هي مبادلات اصطناعية على الأغلب. ومن الممكن تحضير بعض أنواع هذه المبادلات من بلمرة بعض المركبات العضوية. وتمتاز هذه المبادلات:

1. قليلة الذوبان جداً في الماء أو المذيبات العضوية.

2. تكون مشحونة بشحنة ثابتة أو أصلية (سالبة أو موجبة) لهذا فهي تستطيع أن تأخذ أيونات معاكسة لها بالشحنة من المحيط الخارجي (المحلول الذي يكون على تماس مع دقائقها).

3. المبادلات هذه لها القابلية على مبادلة هذه الأيونات مع أيونات مشابهة بالشحنة لهذه الأيونات من المحيط الخارجي.

وكل هذه العمليات تتم بدون أن يحصل أي تغيير فيزيائي على جسم هذا المبادل الاصطناعي.

تعريف المبادل الاصطناعي:

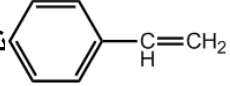
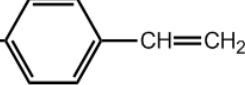
هو بوليمر مشحون بشحنة معينة ثابتة (سالبة أو موجبة) تتعادل هذه الشحنة عن طريق اتحادها مع الأيونات الخارجية. وهذه الأيونات ممكن أن تتبادل أو يمكن مبادلتها مع أيونات أخرى مشابهة لها في الشحنة ومذابة في نفس المحلول الذي هو على تماس مع جسم البوليمر.

هذه المبادلات تكون على نوعين:

1. المبادلات الكاتيونية Cation Exchange.

حيث تكون الشحنة الثابتة على جسم المبادل سالبة والأيونات التي تتبادل لمعادلة هذه الشحنة هي كاتيونات موجبة الشحنة، وتسمى هذه المبادلات أيضاً بالمبادلات الحامضية.

تحضيرها: من المبادلات الكاتيونية الواسعة الاستخدام هو الراتنج (Resin) المحضر من

البلمرة المشاركة للستايرين  نسبة صغيرة من ثنائي فنيل بنزين (DVB)  تتبع عملية البلمرة إدخال مجموعة سالبة ثانية

على جسم المبادل مثل مجموعة SO_3^- أو COO^- أو ما شابه ذلك. فعند إجراء عملية سلفنة نحصل على مبادل كاتيوني يحتوي على مجموعة السلفونيك السالبة. ثم تدخل

شحنة موجبة معادلة مثل H^+ كشحنة متحركة قابلة للتبادل مع أي شحنة موجبة من المحلول الذي يمز على المبادل. وتتصل سلاسل البوليمر مع بعضها باواصر متقاطعة متعامدة تعتمد عليها خواص المبادل الفيزيائية. إن درجة التشابك أو الترابط هذه تقررهما نسبة الداى فنيل بنزين التي استخدمت في البلمرة.

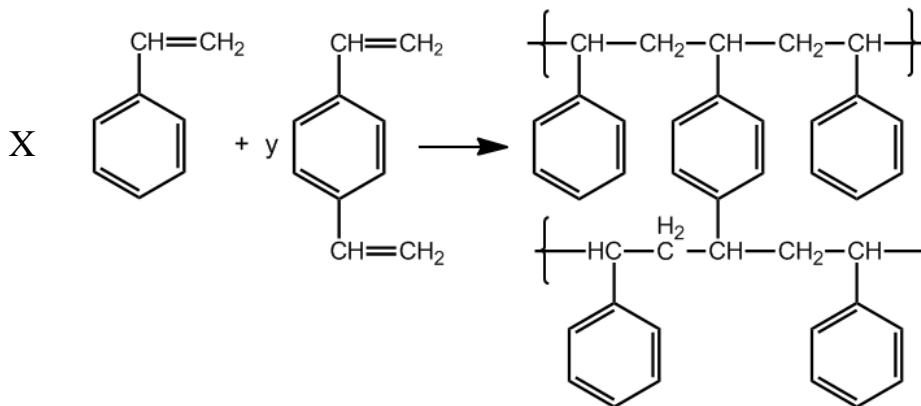
2. المبادلات الأنيونية

المبادلات الأنيونية هي البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية العالية على شكل سلاسل مترابطة تعامدياً، مكونة شبكة هي جسم المبادل وتكون لهذه المبادلات خواص قاعدية، وسبب هذه الخواص هي المجاميع المعوضة والتي تكسب المبادل الشحنة الموجبة الثابتة، حيث أن هذه المجاميع هي مجاميع قاعدية مثل مجاميع الأمينو (قاعدية ضعيفة) أو مجاميع الأمونيوم الرباعية (قاعدية قوية).

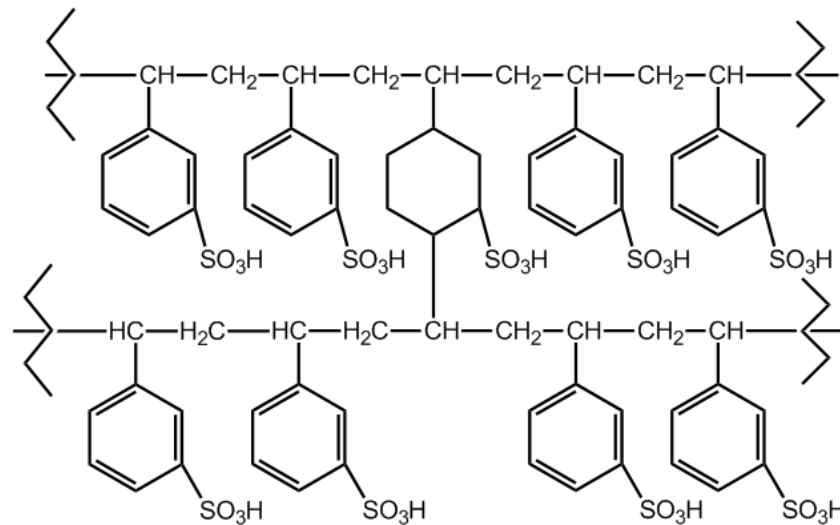
تحضيرها: تحضر بنفس الطريقة لتحضير المبادلات الكاتيونية أي بلمرة الستايرين مع الداى فنيل بنزين (DVB) وتتبع عملية البلمرة عملية إدخال مجموعة CH_2Cl في موقع البارال الحرة ثم التفاعل مع قاعدة مناسبة. حيث أن المجموعة التي تدخل على البوليمر تعطيه شحنة ثابتة تكون مجموعة موجبة والمتمثلة بـ CH_2Cl ، أما القاعدة المناسبة مثل ثلاثي مثيل أمين.

أمثلة:

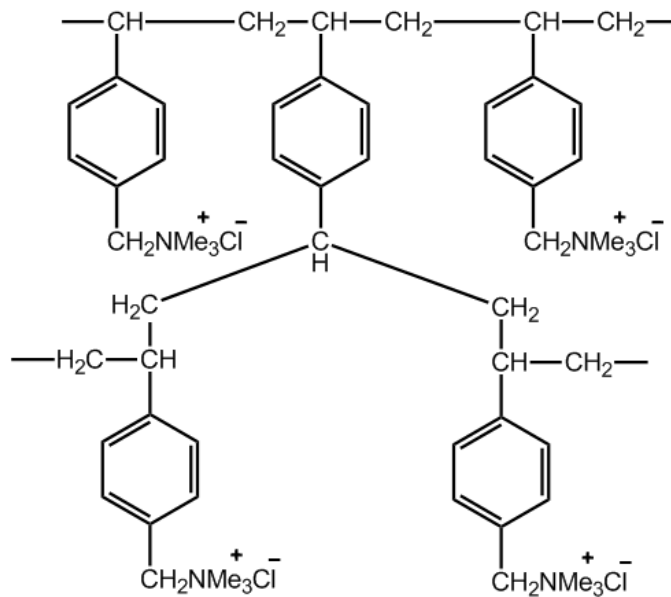
(مبادل كاتيوني موجب)



بعد إجراء عملية السلفنة نحصل على المبادل الكاتيوني التالي:



(مبادل أنيوني)



المبادل الأنيوني الاصطناعي

هو بوليمر ذو وزن جزيئي عالٍ وترابط متعامد، يحوي مجاميع أمينية أو مجاميع الأمونيوم الرباعية كأجزاء مكملة لشبكة أو هيكل البوليمر، وتكسبه الشحنة الموجبة الثابتة. وهذه تأخذ بدورها كمية مكافئة من أيونات سالبة الشحنة مثل أيونات الكلوريد أو الهيدروكسيد أو غيرها.

المبادل الكاتيوني الاصطناعي

أيضاً هو بوليمر ذو وزن جزيئي عالٍ وترابط متعامد يحوي مجاميع السلفونيك أو مجاميع فيثولين أو كاربوكسيلية كأجزاء مكملة لشبكة أو هيكل البوليمر وتكسبه الشحنة السالبة الثابتة والتي تأخذ بدورها كمية مكافئة من أيونات موجبة مثل الهيدروجين.

تعريف المبادل الأيوني الاصطناعي

هو بوليمر ذات وزن جزيئي عالي وترابط متعامد يحوي مجاميع أمينية أو مجاميع سلفونيك كأجزاء مكملة لشبكة أو هيكل البوليمر وتكسبه شحنة موجبة أو سالبة ثابتة والتي تأخذ بدورها كمية مكافئة من أيونات سالبة أو موجبة الشحنة قابلة للتبادل مثل أيونات الهيدروكسيد أو أيونات الهيدروجين.

المتطلبات الأساسية للراتنج

1. أن يحوي على ترابطات عمودية كافية لجعل ذوبانيته قليلة جداً حيث تلعب تلك الترابطات دوراً مهماً في خواص المبادلات الأيونية.
2. أن يكون قوام الراتنج محب للماء يسمح بنفوذ الأيونات في داخل شبكته بشكل منظم.
3. أن يتصف بالثبات الكيميائي ولا يذوب في الحوامض القوية. ويجب أن يحوي مجاميع كاتيونية أو أنيونية فعالة كافية، وهذا ما يحدد سعة المبادل.
4. أن يكون الراتنج أكثر كثافة من الماء.

5. أن يكون مشحون بشحنة ثابتة أصلية قابلة للارتباط بأيونات معاكسة لها بالشحنة.

خواص المبادلات الأيونية

هناك خواص مهمة يجب أن تتوفر في المادة لكي تصلح كمبادل أيوني ومنها: درجة التحبب، الشبكية، القابلية على الانتفاخ، سعة المبادل وانتقائية المبادل.

1. درجة التحبب:

تباع المبادلات الأيونية التجارية على شكل حبيبات (تمائم) صغيرة، قطر كل حبيبة يتراوح عادة بين 0.3-0.8 ملم. ولكن لأغراض خاصة يستخدم راتنجات بحبيبات أصغر من هذه أو أكبر. فلأغراض الفصل الكمي، يجب استخدام مبادلات حبيباتها منتظمة متساوية الكبر جهد الإمكان والاختلاف في قطر الحبيبات يجب أن لا يتجاوز 0.2 ملم. ولذلك يستحسن نخل مادة الراتنج بمنخل خاص ذو فتحات معينة قبل استخدام الراتنجات.

إن كبر الحبيبة له تأثير على سرعة جريان الطور المتحرك وبالتالي على سرعة تبادل الأيونات بين الطورين. وعليه فلا ينبغي أن تكون الحبيبات كبيرة يصعب السيطرة على سرعة الطور المتحرك ولا يتاح الوقت الكافي لحصول حالات التوازن، كما يجب أن لا تكون الحبيبات صغيرة جداً بحيث يصعب مرور الطور المتحرك من خلالها بدرجة كبيرة.

2. الشبكية ودرجة التشابك:

إن راتنجات المبادلات الأيونية لها تركيبات شبكية فراغية، ودرجة هذا التشابك تؤثر على كثير من خواص المبادلات مثل ذوبانيته وانتفاخه وسعته وانتقائيته.

إن زيادة درجة التشابك تقلل من النفوذية داخل جسم الراتنج وتقلل من قابلية الانتفاخ لحبيباته وفي نفس الوقت تتيح إمكانية إدخال مجاميع أيونية فعالة متقاربة في هيكل الراتنج وبذلك تزداد الانتقائية.

تقل مساحات حبيبات المبادل، وقد تصل إلى درجة يعمل معها المبادل كمنخل أو مصفاة جزئية.

وتعرف درجة التشابك بأنها نسبة الترابطات التساهمية المتعامدة (أو مقدار التفرعات)، وإن نسبة الداى فنيل بنزين إلى الستايرين هو الذي يقرر درجة التشابك والتي تتراوح عادة بين 4-12%. وكلما تزداد درجة التشابك تقل مسامات حبيبات المبادل بحيث يمكن أن يعمل كمنخل أو مصفاة جزئية.

3. الانتفاخ:

يزداد حجم حبيبات الراتنج عند وضعها في الماء نتيجة امتصاصها للماء وانتفاخها (الماء أو أي مذيب آخر). وسبب هذا الانتفاخ هو الضغط الأزموزي العالي الناشئ بسبب التركيز الأيوني العالي لجسم الراتنج مقابل التركيز الأيوني الواطئ للمذيب.

ومن العوامل المؤثرة على الانتفاخ:

أ. كلما زادت درجة التشابك يقل الانتفاخ.

ب. إذا كانت تراكيز الأيونات في المحيط الخارجي (الطور المتحرك) عالية يقل الانتفاخ.

ج. تزداد قابلية الانتفاخ بزيادة كثافة الشحنة للمجاميع الفعالة.

4. السعة (سعة المبادل):

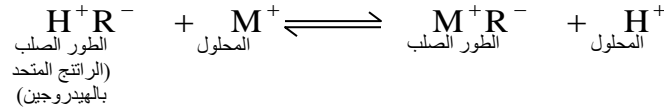
هي كمية الأيونات المعاكسة بالشحنة لشحنة المجموعة الفعالة على جسم المبادل التي تستطيع أن تأخذها كمية معينة من المبادل (وزن أو حجم)، والسعة الوزنية تقدر بعدد الملي مكافئ من الأيونات التي يأخذها غرام واحد من المبادل (ملي مكافئ / غم) وتزداد السعة (أي سعة المبادل الأيوني) بزيادة عدد المجاميع الفعالة وزيادة درجة التشابك.

5. الانتقائية:

هي خاصية المبادل التي تعين قابليته لمبادلة الأيونات المختلفة تحت نفس الشروط. وتكون الانتقائية هي مقدار ميل المبادل لهذا الأيون أو ذاك، ويمكن تحديد ذلك عن طريق معامل الانتقائية الذي يعرف: بأنه نسبة تركيز الأيونات في المحلول (الطور المتحرك) إلى تركيزها في المبادل (الطور الساكن) التي يرمز لها (E).

مثال: كافة المبادلات الأيونية عند توفر شروط معينة لها درجة الميل (التفضيل) نحو أيون أكثر مما للأيون الآخر.

فلو أخذت كمية من مبادل كاتيوني على شكل هيدروجين مثلاً H ووضعت في محلول إلكتروليتي يحوي على كاتيونات فلز أحادي M فيحصل تفاعل من النوع التالي:



حيث R^- تشير إلى جسم المبادل (الراتنج) الذي يحمل شحنة سالبة.

وفي التفاعل تحصل حالة من التوازن عندما لا يحصل تغير في نسبة M^+ إلى H^+ داخل الراتنج وعند التوازن، فنسبة تركيز الأيونات في المحلول إلى تركيزها في المبادل تعين وهو ما يعرف بمعامل الانتقائية E_H^M (يسمى أيضاً ثابت التركيز التبادلي).

حيث:

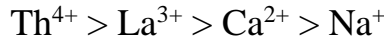
$$E_H^M = \frac{[\text{M}^+]_r [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]_r [\text{M}^+]}$$

حيث يشير الحرف r إلى الراتنج (متحد بالراتنج).

هذه المعادلة تبين أنه من الممكن عن طريق معادلة الانتقائية تعيين مدى ميل أو تفضيل الراتنج لأيونات الفلز M على أيونات الهيدروجين في محلول يحوي على تراكيز متساوية منها ضمن حدود معينة.

قواعد الانتقائية

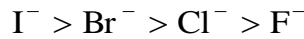
1. تزداد الانتقائية في المحاليل المائية ذات التراكيز الواطئة للأيونات حسب كبر شحنتها



2. تزداد الانتقائية للكاتيونات التي لها نفس التكافؤ بنقصان نصف القطر الفعال للأيون (نصف القطر المتمياً) أي كبر نصف القطر البلوري.



3. تزداد الانتقائية للأنيونات الأكثر استقطاباً



4. تزداد الانتقائية للأيون الأعلى تركيزاً في المحلول.

معامل التوزيع المولاري ونسبة التوزيع الحجمية

1. معامل التوزيع المولاري (K_d) يستخدم لغرض التعبير عن توزيع أحد المكونات بين الطور الساكن والطور المتحرك.

$$\frac{\text{كمية الأيون في المبادل لكل جرام من وزن الراتنج}}{\text{كمية الأيون في كل 1 ملتر من المحلول}} = \frac{[M]_r}{[M]} = K_d$$

$[M]_r$ و $[M]$ هي التركيز المولاري للأيون على جسم الراتنج (الطور الساكن) وفي المحلول (الطور المتحرك) على التوالي.

وتتمثل العلاقة بين معامل التوزيع المولاري (K_d) والتركيز المولاري للطور المتحرك (المحلول) كالاتي:

$$\text{معامل التوزيع المولاري } (K_d) = \frac{\text{السعة الوزنية للمبادل (ملي مكافئ/غم)} \times \text{معامل الانتقائية}}{\text{التركيز المولاري للمذيب (الطور المتحرك)}}$$

2. نسبة التوزيع الحجمية (D_v) Volume Distribution Ratio

يعبر عن نسبة التوزيع الحجمية بالعلاقة الآتية:

$$D_v = \frac{\text{كمية الأيون في 1 مل من الراتنج}}{\text{كمية الأيون في 1 مل من الحجم الحر بين حبيبات الراتنج}}$$

$$\frac{\frac{[M]_r}{V_b}}{\frac{[M]}{V_o}} = D_v$$

حيث V_b : الحجم الأساس للعمود، V_o : الحجم الحر للعمود (حجم الفراغات الواقعة بين حبيبات الراتنج)

$$\frac{V_o}{[M]} \times \frac{[M]_r}{V_b} = D_v$$

وبما أن $\frac{[M]_r}{[M]} = K_d$ و $\frac{V_o}{V_b} = \beta$

$$\beta \cdot K_d = D_v \therefore$$

ويحسب V_b من العلاقة التالية

$$V_b = A \cdot d$$

حيث d : طول عمود الراتنج، A : مساحة مقطع العمود = 22×7 سم²
ويمكن حساب نسبة التوزيع الحجمية (D_v) من معرفة الحجم الأعظم في منحنى الاسترداد أو التدفق وحسب العلاقة التالية:

$$D_v = \frac{V_{\max} - V_o}{V_b}$$

مثال: عند فصل أيون الكلوريد على مبادل أنيوني طوله 6 سم ومساحة مقطعه 1 سم² كانت $V_{\max} = 106$ مل. احسب نسبة التوزيع الحجمية D_v إذا كانت $\beta = 0.6$.

الحل:

$$\beta = \frac{V_o}{V_b} = \frac{V_o}{A \cdot d} = 0.6$$

$$1 \text{ cm}^2 = A, 6 \text{ cm} = d$$

$$V_b = 6 \times 1 = 6 \text{ cm}^3$$

$$V_o = \beta \times V_b = 0.6 \times 6 = 3.6 \text{ cm}^3$$

$$D_v = \frac{V_{\max} - V_o}{V_b} = \frac{106 - 3.6}{6} = 17$$

أما معامل الفصل Separation Factor فيعتبر مقياساً لعملية الفصل لمادتين ويعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{K_{d_1}}{K_{d_2}}$$

حيث K_{d_1} ، K_{d_2} هما معامل التوزيع الوزنية للمادتين أو المذابين (1) و (2) على التوالي.

وكلما كانت قيمة معامل الفصل عالية كلما كان الفصل سهلاً وعملياً مناسباً. فإذا كان $\alpha = 1$ فلا يقع فصل حيث تخرج المادتان من المبادل الأيوني دون أن تتفصلا أي تخرجان سوية.

وإذا كانت $\alpha < 1$ أو $\alpha > 1$ فغنه سيقع فصل مناسب للمادتين (1) و (2) وستخرجان الواحدة بعد الأخرى. ويمكن الحصول على فصل كمي إذا كانت $\alpha < 1.2$ أو $\alpha > 0.8$.

$$\alpha = \frac{K_{d_2} + 1}{K_{d_1} + 1}$$

مثال: احسب معامل التوزيع المولاري للكلوريد عند فصله على مبادل أنيوني سعته الوزنية (3.3) ملي مكافئ/غم وباستخدام (0.035) مولاري نترات البوتاسيوم كمذيب مظهر علماً أن معامل الانتقائية $E_{NO_3}^{Cl} = 0.3$ ، كذلك احسب معامل التوزيع المولاري للبروميد عند فصله بنفس الشروط علماً بأن $E_{NO_3}^{Br} = 0.7$ ثم احسب معامل الفصل. كم سيكون معامل توزيع الكلوريد والبروميد عند استخدام 0.35 مولاري نترات البوتاسيوم؟

الحل:

$$\text{معامل التوزيع المولاري (K}_d\text{)} = \frac{\text{السعة الوزنية للمبادل (ملي مكافئ/غم)} \times \text{معامل الانتقائية}}{\text{التركيز المولاري للمذيب (الطور المتحرك)}}$$

$$29 = \frac{0.3 \times 3.3}{0.035} = K_d \text{ للكلوريد}$$

$$66 = \frac{0.7 \times 3.3}{0.035} = K_d \text{ للبروميد}$$

معامل الفصل α

$$\alpha = \frac{K_{d2} + 1}{K_{d1} + 1}$$

$$\alpha = \frac{66 + 1}{29 + 1} = 2.2$$

أما عندما يكون تركيز $\text{KNO}_3 = 0.35$ مولاري فإن:

$$K_{d1} = \frac{0.3 \times 3.3}{0.35} = 2.9$$

$$K_{d2} = \frac{0.7 \times 3.3}{0.35} = 6.6$$

$$\alpha = \frac{6.6 + 1}{2.9 + 1} = 2$$

نلاحظ أن معامل الفصل لا يزال عالي رغم زيادة تركيز النترات KNO_3 ونقصان قيمة K_d .

فإن من الممكن استرداد الكلوريد باستخدام 0.35 مولاري نترات ومن ثم استرداد البروميد باستخدام 0.6 مولاري نترات، وفي هذه الحالة فالزمن اللازم للاسترداد من عمود $1 \text{ سم}^2 \times 6$ هو 116 دقيقة ونقاوة الفصل بحدود 99.8% .

درجة الفصل أو التفريقية (R_s) Resolution

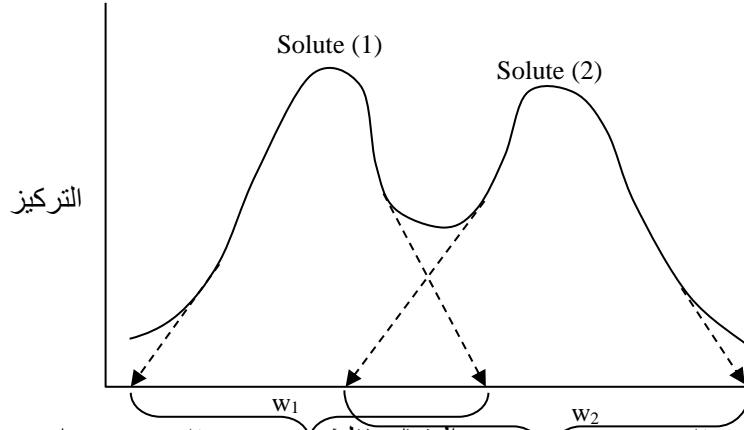
إن درجة فصل مكونين الواحد عن الآخر هي واحدة من مشاكل طرائق الكروماتوغرافيا والتبادل الأيوني. وإن منحنيات الفصل يجب أن تكون غير متداخلة.

فتعتمد درجة فصل مكونين A و B عن بعضهما على مقدار التداخل بين المكونين والغرض معرفة مقدار التداخل عند فصل أكثر من مكون على عمود تبادل أيوني تحسب (R_s) من خلال استخدام العلاقة الرياضية الآتية:

$$R_s = \frac{V_{\max 2} - V_{\max 1}}{0.5 (w_1 + w_2)}$$

على التوالي. V_{\max_1} و V_{\max_2} : هو الحجم الأعظم (مل) عند التركيز الأعظم للمكون الأول والثاني

w_1 و w_2 : هو عرض الحزمة (مل) الأولى والثانية على التوالي.
وتستخرج قيم هذه المكونات من منحنى التدفق Elution Curve.



مثال: احسب درجة التفريقية R_s عند حجم التدفق (الكالوريد عن البروميد على مبادل أيوني أبعادها $1 \text{ سم} \times 2 \times 6 \text{ سم}$ ، واستخدام KNO_3 بتركيز 0.035 مولاري إذا علمت أن مواصفات منحنيات التدفق (منحنيات الاسترداد) هي كما يلي:

$$\text{للكلوريد } w_1 = 55 \text{ ml}, V_{\max_1} = 106 \text{ ml}$$

$$\text{للبروميد } w_2 = 126 \text{ ml}, V_{\max_2} = 244 \text{ ml}$$

الحل:

$$\begin{aligned} R_s &= \frac{V_{\max_2} - V_{\max_1}}{0.5 (w_1 + w_2)} \\ &= \frac{244 - 106}{0.5 (55 + 126)} = 1.52 \end{aligned}$$

إن هذه الدرجة من التفريقية تعني فصل 99.8% من الكلوريد وهو فصل تام تقريباً. والواقع فإن إجراء هذه التجربة بالشروط المذكورة في المثال (أي استخدام 0.035 مولاري

KNO_3 يتطلب وقتاً طويلاً. فإن كانت سرعة التدفق هي 1.5 مل/دقيقة فالزمن الذي ستتطلبه التجربة هو:

$$t = \frac{106 + 244}{1.5} = 233 \text{ min}$$

هذا الزمن عندما تكون عرض موجة الكلوريد 55 مل، وعرض موجة البروميد 126 مل، أي بحدود أربع ساعات للاسترداد فقط، لذا فالمحلل الكيميائي يلجأ إلى استخدام تركيز KNO_3 (0.35 مولاري) من لاسترداد الكلوريد واستخدام 0.6 مولاري لغرض استرداد البروميد.

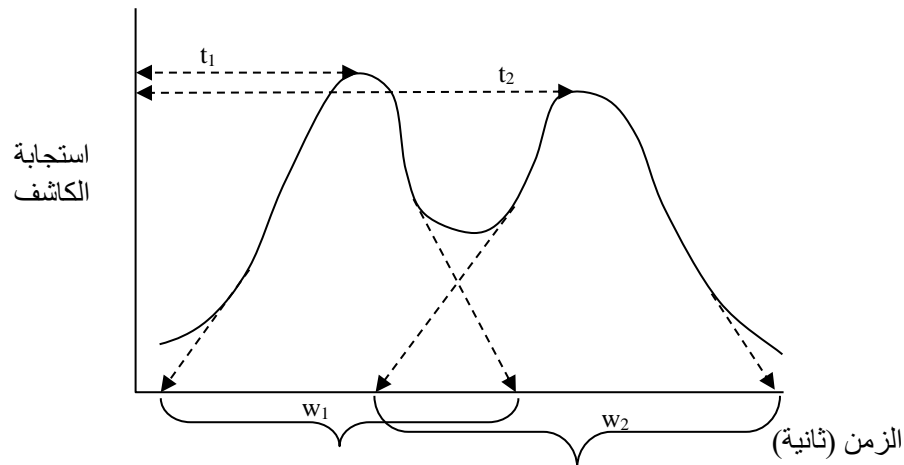
التفريقية وزمن الاحتجاز

يمكن إيجاد درجة التفريقية (الفصل) من معرفة زمن الاستبقاء أو الاحتجاز للمكونات على العمود الكروماتوغرافي من العلاقة:

$$R_s = \frac{2 \Delta t}{w_1 + w_2}$$

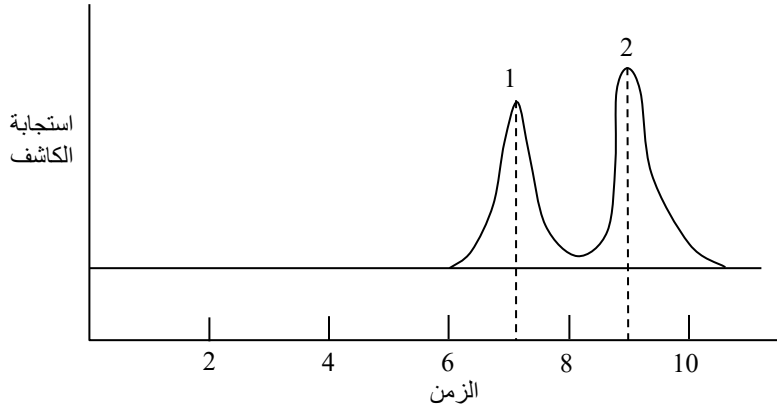
$$R_s = \frac{\Delta t}{0.5 (w_1 + w_2)} = \frac{t_2 - t_1}{0.5 (w_1 + w_2)}$$

حيث w_1 و w_2 عرض الحزمة الأولى والثانية على التوالي (بالثانية أو الدقيقة) t_1 و t_2 زمن احتجاز المكونة الأولى والثانية على العمود على التوالي (ثانية/دقيقة)



مثال:

في عملية فصل كروماتوغرافي لكل من حامض استيل سالسيليك وحامض السالسيليك (كروماتوغرافيا سائل) اظهرت منحنيات التدفق:



زمن الاحتجاز لحامض السالسيليك $t_2 = 8.92$ دقيقة.

زمن الاحتجاز لحامض الاستيل سالسيليك $t_1 = 7.42$ دقيقة.

احسب درجة التفريق، علماً أن $w_1 = 0.87$ دقيقة و $w_2 = 0.91$ دقيقة. هل أن R_s هذا يكفي لفصل المركبين؟

الحل:

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2} = \frac{2(8.92 - 7.42)}{(0.87 + 0.91)} = 1.69$$

وبما أن R_s أكبر من واحد فسيحصل فصل.

مثال:

المادتان A و B لهما زمن استبقاء (احتجاز) 16.4 دقيقة و 17.63 دقيقة على عمود طوله 30 سم، $w_1 = 1.11$ ، $w_2 = 1.21$. احسب تفرقة العمود R_s .

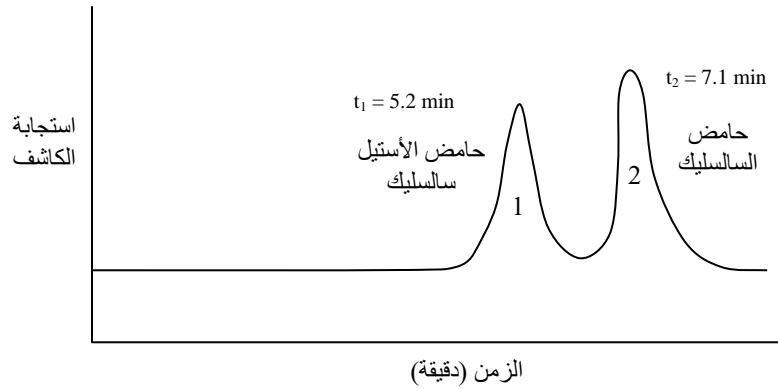
الحل:

$$R_s = \frac{2 \Delta t}{w_1 + w_2}$$

$$= \frac{2 (17.63 - 16.4)}{(1.11 + 1.21)} = 1.06$$

مثال:

في عملية فصل كروماتوغرافي لكل من حامض Acetylsalicylic الاستيل سالسليك وحامض الساليسيليك (كروماتوغرافيا سائل) كما مبين في الشكل:



احسب التفرقية علماً أن $w_1 = 2$ دقيقة و $w_2 = 1.2$ دقيقة.

الحل:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{0.5 (w_1 + w_2)}$$

$$= \frac{7.1 - 5.2}{0.5 (2 + 1.2)}$$

$$= \frac{1.9}{1.1} = 1.72$$

ملاحظة مهمة: إذا كانت $R_s = 1$ فنسبة التلوث للمكون رقم 2 بالمكون 1 هي بحدود 2% في التبادل الأيوني، أما إذا كانت $R_s = 1.5$ فنسبة التلوث هي 3% فقط وفي الواقع العملي فتقريبية مقدارها 1.5 تعني فصل تام تقريباً. كما أن تماثل القمة (نصفين متماثلين للمنحني أو الحزمة) عامل مهم في التقريبية، فعدم التماثل يؤدي إلى حصول زيول تؤثر على حدة الفصل وتقلل من كفاءته، وإذا كان عدم التماثل واضحاً فتحسب التقريبية من المعادلة التالية:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{w_1 R + w_2 L}$$

الفصل الثاني عشر

التوازنات في عملية التبادل الأيوني

السلوك الكروماتوغرافي للمادة المذابة عند فصل مكون ما، تحصل عملية انتقال لجزيئة المكون بين الطورين الساكن والمتحرك بعملية تبادلية (حالة حركة مستمرة) لحين الوصول إلى حالة التوازن الحركي الديناميكي،

حيث تصبح كمية المكون في كل طور من الطورين كمية ثابتة تخضع لقانون التوزيع لرنست (أي تساوي الجهد الكيميائي لكل مكون في الطورين).

$$A_{\text{stat.}} \rightleftharpoons A_{\text{mob.}}$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_m}$$

حيث:

C_s : تركيز المكون في الطور الساكن.

C_m : تركيز المكون في الطور المتحرك.

K_d : معامل التوزيع.

إن ميكانيزم حالة التوازن هذه، يعتمد على طبيعة الأطوار، ونوع التأثيرات المتبادلة بين المكون وكل طور من الأطوار. فهي قد تكون تبادلاً أيونياً أو ذوباناً (توزيع ومعامل توزيع) أو قد تكون امتزاز من قبل طور ساكن فعال (كروموتوغرافيا الامتزاز). فإذا كانت قيمة K_d كبيرة، فإن بقاء المكون في الطور الساكن ستكون أكبر وجزيئات أو دقائق المكون ستقضي في المعدل وقتاً أطول في ذلك الطور. ويعين جزء أو كسر الوقت المصروف في كل طور من الأطوار من حساب نسبة عدد جزيئات المكون في ذلك الطور إلى عدد جزيئات المكون الكلية في الطورين. إن كل مكون سيقضي فترة من الزمن على الطور الساكن أي سيعاق من قبل الطور الساكن، أي بمعنى أن المكون سيقضي فترة من الوقت في كل من الطور الساكن والطور المتحرك.

$$R = \frac{M_m}{M_m + M_s}$$

حيث:

R : عامل الإعاقة النسبي.

M_m : كتلة المكون في الطور المتحرك.

M_s : كتلة المكون في الطور الساكن.

$$\text{كتلة المكون في الطور المتحرك} = \text{تركيزه في الطور المتحرك} \times \text{حجم الطور المتحرك}$$

$$M_m = C_m \times V_m$$

$$\text{كتلة المكون في الطور الساكن} = \text{تركيزه في الطور الساكن} \times \text{حجم الطور الساكن}$$

$$M_s = C_s \times V_s$$

$$R = \frac{C_m V_m}{C_s V_s + C_m V_m}$$

وبقسمة البسط والمقام على المقدار $C_m V_m$ نحصل على:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{C_s V_s}{C_m V_m}}$$

وبما أن

$$K_d = \frac{C_s}{C_m}$$

$$\therefore R = \frac{1}{1 + K_d \frac{V_s}{V_m}}$$

حيث أن:

V_m و V_s هي حجم الطور الساكن وحجم الطور المتحرك على التوالي.

أي أن R عامل الإعاقه هو دالة لمعامل التوزيع وحجم كل من الطورين. فإذا كانت

سرعة الطور المتحرك $F =$ فإن معدل سرعة انتقال المكون $r =$

$$r = F \left(\frac{1}{1 + K_d \frac{V_s}{V_m}} \right)$$

وبما أن سرعة الطور المتحرك F هي ثابتة، وإن نسبة حجم الطور الساكن إلى حجم الطور المتحرك $\frac{V_s}{V_m}$ هي ثابتة أيضاً.

إذن فالمتغير الوحيد والذي يقرر سرعة انتقال مكون من المكونات هو معامل التوزيع K_d .

نسبة الاستبقاء (R)

هي نسبة الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور المتحرك إلى الفترة الزمنية الكلية التي يقضيها داخل العمود. وعليه يمكن كتابة R كما يلي:

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

حيث:

t_m : الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور المتحرك.

t_s : الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور الساكن.

مقاييس الاحتجاز Retention Parameters

زمن الاحتجاز (t_R)

هي الفترة الزمنية الكلية التي يحتجز فيها ذلك المكون داخل العمود خلال عملية الفصل أو خلال عملية تظهير الكروماتوغرام.

أو هي الفترة التي تمثل الوقت اللازم لتدفق ذلك المكون وإخراجه إلى خارج العمود.

ويمكن التعبير عن t_R للمكون من حساب الفترة الزمنية التي يحتجز فيها المكون من قبل الطور الساكن زائداً الفترة الزمنية التي يحتاجها الطور المتحرك للمرور خلال العمود بدون إعاقة والتي تسمى بالزمن الميت (t_0) أي أن:

$$t_R = t_s + t_m$$

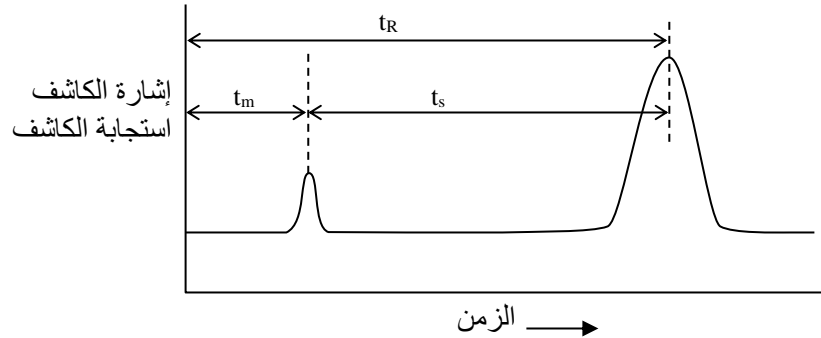
$$t_R = t_s + t_0$$

حيث أن:

t_R : زمن الاحتجاز الكلي.

t_s : زمن احتجاز المكون من قبل الطور الساكن.

$t_m = t_0$: الزمن الميت: وهو الزمن الذي يحتاجه الطور المتحرك للمرور خلال العمود بدون إعاقة أو هو الزمن الذي يقضيه المكون في الطور المتحرك لغرض اجتياز العمود.



حجم الاحتجاز (V_R)

هو حجم الطور المتحرك اللازم لإخراج المكون من الطور الساكن وتدفعه خارج العمود. فإذا كانت سرعة الطور المتحرك تساوي (F) فإن:

$$V_R = F \cdot t_R$$

الحجم الميت: حجم الفراغات بين حبيبات الطور الساكن

$$V_0 = F \cdot t_0$$

or $V_m = F \cdot t_m$

حيث:

$$V_m = V_0$$

F: سرعة الطور المتحرك.

$t_m = t_0$: الزمن الميت.

معامل السعة K^- Capacity Factor

$$R = \frac{1}{1 + K_d \frac{V_s}{V_m}} \text{ نسبة الاستبقاء}$$

إن الحد $K^- = K_d \frac{V_s}{V_m}$ يمثل ما يسمى بمعامل السعة.

والمعادلة أعلاه تبين علاقة معامل السعة بمعامل التوزيع ويمكن إيجاد علاقة معامل السعة بمعامل التوزيع حيث:

$$K_d = \frac{C_s}{C_m}$$

وعند كتابة الكتلة بدل التركيز تصبح المعادلة كما يلي:

$$K_d = \frac{M_s / V_s}{M_m / V_m} = \frac{M_s V_m}{M_m V_s}$$

حيث أن $\frac{M_s}{M_m}$ كمية ثابتة K^-

$$K^- = \frac{M_s}{M_m} \text{ أي أن}$$

$$\therefore K^- = K_d \frac{V_s}{V_m} \text{ أو}$$

$$K_d = K^- \frac{V_m}{V_s}$$

أي أن معامل السعة هو معامل التوزيع عند تساوي حجم الطورين.

عند تساوي حجم الطورين $K_d = K^-$

علاقة معامل السعة (K^-) بزمن الاحتجاز الكلي للمكون (t_R).

$$t_R = t_m (1 + K^-)$$

or $t_R = t_0 (1 + K^-)$

$$t_R = t_m (1 + K^-)$$

$$t_R = t_m + t_m K^-$$

$$t_R - t_m = t_m K^-$$

$$\therefore K^- = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

علاقة معامل السعة بحجم الاحتجاز (V_R)

$$\therefore K^- = 1 + K_d \frac{V_s}{V_m}$$

$$V_R = V_m (1 + K^-) \leftarrow V_R = V_m \left(1 + K_d \frac{V_s}{V_m}\right)$$

or

$$V_R = V_m + K_d V_s \leftarrow V_R = V_m + V_m K_d \frac{V_s}{V_m}$$

مثال:

من كروماتوغرام الخليط من البنزين والانثراسين والهواء (الهواء يمر مروراً حراً خلال العمود) فصلت على عمود اسطوانى طوله 50 سم وقطره 1 سم وسرعة الطور المتحرك 30 سم. احسب K^- و K_d للبنزين إذا علمت أن زمن الاحتجاز t_R له 3.24 دقيقة والزمن الميت t_m للهواء 0.25 دقيقة.

الحل:

$$t_R = t_m (1 + K^-)$$

$$3.24 = 0.25 (1 + K^-)$$

$$3.24 = 0.25 + 0.25 K^-$$

$$3.24 - 0.25 = 0.25K^{-}$$

$$2.99 = 0.25K^{-}$$

$$\text{معامل السعة } K^{-} = \frac{2.99}{0.25} = 12$$

لغرض حساب K_d فيجب معرفة كل من V_s و V_m حيث يمكن حساب V_m من t_m و F سرعة الطور المتحرك.

$$V_m = F \cdot t_m$$

$$V_m = 30 \times 0.25 = 7.5$$

أما V_s فهي حجم الطور الساكن وتحسب من معرفة الحجم الكلي للعمود وطرح V_m منه.

$$A = r^2 \cdot \pi \text{ مساحة المقطع}$$

$$V_{\text{الكلي}} = d \cdot r^2 \cdot \pi$$

$$V_{\text{الكلي}} = 50 \cdot (0.5)^2 \cdot 3.14$$

$$V_{\text{الكلي}} = 39.3 \text{ cm}^3$$

$$V_s = V_{\text{الكلي}} - V_m$$

$$= 39.3 - 7.5 = 31.8 \text{ cm}$$

$$K_d = K^{-} \frac{V_m}{V_s}$$

$$= 12 \frac{7.5}{31.8}$$

$$= 2.8$$

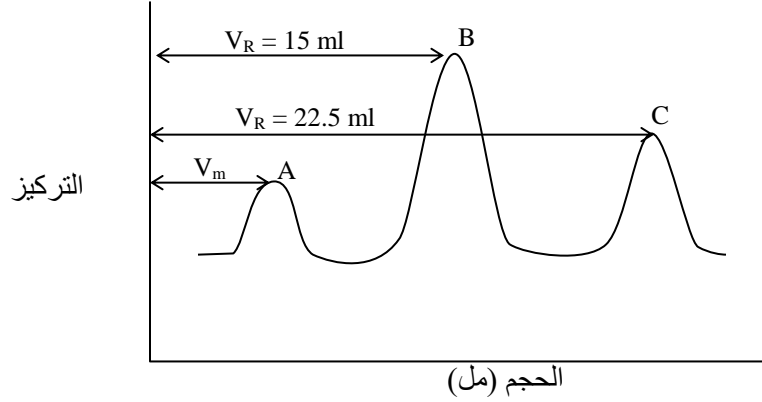
الاحتجاز النسبي (α)

هو نسبة زمن أو حجم الاحتجاز المصحح (أي بعد طرح t_m أو V_m منه) إلى زمن أو حجم احتجاز مادة قياسية ($t_{\text{Ref.}}$ أو $V_{\text{Ref.}}$) وبما أن معامل التوزيع K_d يتناسب مع زمن أو حجم الاحتجاز المصحح فإن:

$$\alpha = \frac{K_d}{K_{\text{Ref.}}}$$

وتسمى α في التبادل الأيوني بمعامل الفصل.

س1) تم فصل المكون A و B و C على عمود كروماتوغرافي بحجم احتجاز مقداره 1.25 مل، 15 مل، 22.5 مل على التوالي. فإذا علمت أن المكون A يمر مروراً حراً في العمود. احسب الاحتجاز النسبي للمكون C بدلالة المكون B.



يمكن حساب الاحتجاز النسبي من العلاقات التالية:

$$(1) \alpha = \frac{t_{R_B} - t_m}{t_{R_A} - t_m}$$

$$t_{Ref.} = t_{R_A}$$

$$(2) \alpha = \frac{V_{R_B} - V_m}{V_{R_A} - V_m}$$

$$(3) \alpha = \frac{K_B^-}{K_A^-} = \frac{K_{d_B}}{K_{d_A}}$$

حيث:

α : الاحتجاز النسبي.

K^- : عامل السعة.

K_d : معامل التوزيع.

V_m : الحجم الميت.

* إذا كانت:

$\alpha = 1$ ، صفات المكونين المطلوب فصلهما متشابهة فلا يحدث فصل.

$\alpha < 1$ ، يمكن فصل المكونين بسهولة.

$\alpha > 1$ ، إمكانية الفصل صعبة جداً.

$$\alpha = \frac{22.5 - 1.25}{15 - 1.25} = 1.55$$

∴ قيمة $\alpha < 1$ ∴ يمكن فصل المكونين بسهولة.

س(2) احسب معامل السعة K^- لكل من B و C للسؤال السابق.

$$V_R = V_m (1 + K^-)$$

$$V_R = V_m + V_m K^-$$

$$K_B^- = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{15 - 1.25}{1.25} = 11$$

$$K_C^- = \frac{22.5 - 1.25}{1.25} = 12$$

س(3) إذا كان زمن احتجاز مركب هو 3.87 دقيقة والزمن الميت t_0 يساوي 0.15 دقيقة.

احسب معامل السعة K^- .

$$K^- = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{3.87 - 0.15}{0.15} = 26$$

س(4) إذا كان زمن الاحتجاز للبنزين على عمود طوله 25 سم هو 33 دقيقة، وعرض

حزمته 15.1 دقيقة. احسب عدد الصفائح النظرية (N) وارتفاع كل صفيحة (H).

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 \left(\frac{33}{15.1} \right)^2 = 76 \text{ صفيحة}$$

$$N = \frac{L}{H} \Rightarrow H = \frac{L}{N} = \frac{25}{76} = 0.33 \text{ cm}$$

س5) إذا كان زمن احتجاز أحد المكونات على عمود كروماتوغرافيا الغاز هو 6.32 دقيقة وكانت سرعة الغاز الحامل (الطور المتحرك) هي 35 سم³/دقيقة. احسب حجم الاحتجاز للمكون.

$$F = \frac{V_R}{t_R} = \frac{V_m}{t_m}$$

$$V_R = F \cdot t_R$$

$$= 35 \text{ cm}^3/\text{min} \times 6.32 \text{ min}$$

$$= 221.2 \text{ cm}^3$$

س6) استردت المكونة أ خلال فترة 15 دقيقة بينما تطلبت المكونة ب 25 دقيقة وتطلب مرور مادة ج بدون إعاقة فترة دقيقتين. احسب:
 أ. زمن الاحتجاز النسبي للمكونة أ بالنسبة للمكونة ب.
 ب. ما هو معامل السعة للمكونة أ في هذا العمود.
 ج. أي كسر من الزمن الكلي الذي يجب أن تصرفه المكونة أ في الطور المتحرك؟

الحل:

$$\text{أ. } \alpha = \frac{t_R - t_m}{t_{\text{Ref.}} - t_m} = \frac{25 - 2}{15 - 2} = 1.77$$

$$\text{ب. } K^- = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \frac{15 - 2}{2} = \frac{13}{2} = 6.5$$

$$\text{ج. } R = \frac{1}{1 + K^-} = \frac{1}{1 + 6.5} = \frac{1}{7.5} = 0.133$$

or

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{2}{15} = \frac{1}{7.5} = 0.133$$

كفاءة الفصل بطرائق الكروماتوغرافيا

س) ما العوامل التي تزيد من احتمالية التداخل ونقصان التفريقية وكفاءة الفصل؟

1. التوسع في الحزم الناتجة عن تظهير الكروماتوغرام.
2. عدم التماثل أو التناظر في نصفي الحزمة الواحدة.
3. ظهور الذبول في الحزم.

يمكن تفسير هذه الظاهرة عن طريق دراسة أيزوثرمات الفصل (امتزاز، توزيع، تبادل) فإذا كانت هذه الأيزوثرمات غير خطية، فهذا يعني أن المراحل المتأخرة من عمليات التطوير والتظهير كانت ضعيفة وربما سبب ذلك يعود إلى التركيز العالي لمكونات الأنموذج لذا يجب العمل بتراكيز أقل.

- (س) ما أسباب احتجاز بعض دقائق أو جزيئات المكون من قبل الطور الساكن؟
1. وجود مراكز فعالة عالية النشاط على سطح المادة المازة - مثلاً - وهذا يعني عدم تجانس فعالية السطح الماز. وهذا يؤدي إلى بقاء جزء من دقائق المكون محتجزة من قبل هذه المراكز عالية النشاط.
 2. عدم نشوء توازن تام ومنظم وسريع.
 3. الانتشار Diffusion.

- (س) ما هي النظريات أو التفسيرات التي تحاول تفسير ما سبق؟
1. التفسيرات المعتمدة على النظرية الحركية.
 2. نظرية الصفائح.
 3. النظرية الدينامية أو نظرية معدل السرعة.
- وفيما يلي توضيح كل نظرية.

1. التفسيرات المعتمدة على النظرية الحركية.

إن كفاءة الفصل بموجب هذه النظرية تعتمد على مدى ميل أحد الأطوار للاحتفاظ (أو استبقاء) بالمكون، بسبب ذوبان المكون في ذلك الطور (امتزازه أو تبادله).
 * إن المدة الزمنية التي تتطلبها دقائق مكون من المكونات للوصول إلى نقطة معينة على الطور الساكن (في حالة الكروماتوغرام داخلي) أو إلى نهاية الطور الساكن (في حال الكروماتوغرام خارجي) هي ليست ثابتة لكل الدقائق وإنما تخضع لتوزيع إحصائي (منحني كاوس)، والكروماتوغرام يكون على أفضل الحالات على شكل منحني متمائل.

س) ما العوامل التي يعتمد عليها شكل المنحني؟

1. عمليات التنافذ في الأطوار.
2. انتظام أو عدم انتظام حصول حالات التوازن بين المكون والطور الساكن.

وعلى هذا الأساس فإن عرض الحزمة سيعتمد على طول المسافة التي تقطعها دقائق المكون (علاقة طردية مع اتساع الحزمة). وكلما كانت هذه المسافة طويلة (طول عمود الفصل أو الصفيحة) كلما كانت الحزم أكثر اتساعاً.

2. نظرية الصفائح

تعتمد هذه النظرية على فكرة أن عمود الفصل الكروماتوغرافي مكون من عدة صفائح نظرية مشابهة إلى صفائح عمود التقطير التجزيئي، حيث أن بزيادة هذه الصفائح تزداد كفاءة الفصل نتيجة لزيادة عمليات التوزيع.

كيف يتم فصل كل مكون حسب نظرية الصفائح؟

بما أن كل عمود كروماتوغرافي مكون من عدة صفائح نظرية فسوف تجري على كل صفيحة من هذه الصفائح عملية توزيع لدقائق ذلك المكون بين الطور الساكن والطور

المتحرك (بخطوة امتصاص وخطوة لفظ). إن زيادة عدد هذه الصفائح يعني زيادة في عمليات التوزيع وبالتالي زيادة كفاءة الفصل.
 إن زيادة عدد الصفائح النظرية (N) يمكن أن يتحقق:
 أما بزيادة طول العمود (L).
 أو بنقصان ارتفاع كل صفيحة من هذه الصفائح (H).

$$H = \frac{L}{N}$$

حيث H: هو الارتفاع المكافئ للصفيحة النظرية الواحدة.

ويمكن حساب عدد الصفائح النظرية (N) من منحنى الاسترداد كما يلي:

$$N = 16 \left(\frac{V_{\max}}{w} \right)^2$$

w: عرض الحزمة.

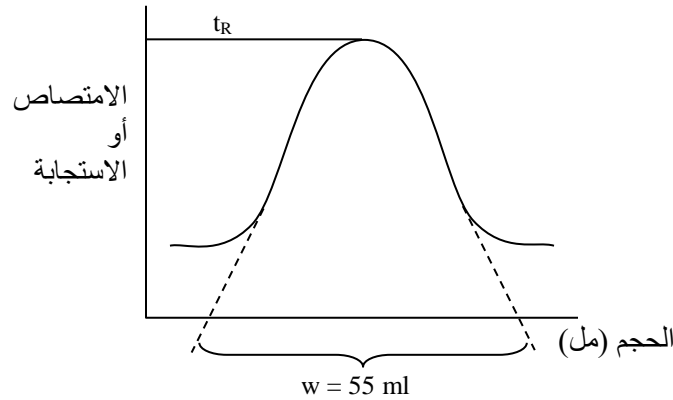
V_{\max} : الحجم الأعظم.

كما يمكن حساب (N) من زمن الاحتجاز (الاستبقاء) كما يلي:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

س1) وجد أن منحنى الاسترداد لأيون الكلوريد المفصول على عمود تبادل أيوني كآلاتي

$$V_{\max} = 106 \text{ ml}$$



وجد من الرسم أن عرض الحزمة $w = 55$ مل والحجم الأعظم $V_{\max} = 106$ مل. أوجد عدد الصفائح (N) ثم أوجد ارتفاع الصفيحة الواحدة إذا كان طول العمود $= 6$ سم.

الحل:

$$N = 16 \left(\frac{V_{\max}}{w} \right)^2$$

$$= 16 \left(\frac{106}{55} \right)^2 = 60$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{6}{60} = 0.1$$

س2) تم فصل المادة A على عمود كروماتوغرافي بزمن احتجاز مقداره 16.4 دقيقة وعرض حزمة مقداره 1.11 دقيقة. احسب عدد الصفائح النظرية للعمود.

الحل:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

$$= 16 \left(\frac{16.4}{1.11} \right)^2 \approx 3492$$

س3) عمود أبعاده $1 \text{ سم}^2 \times 10$ سم يحتوي على 50 غم من الراتنج (كثافته وهو جاف) 1.515 غم/سم^3 . احسب الحجم الأساس للعمود (V_b) وحجم الراتنج V_r والحجم الميت (V_0).

الحل:

$$V_b = A \cdot d$$

$$= 1 \times 10 = 10 \text{ cm}^3$$

$$V_r = \frac{m}{D} = \frac{50}{1.515} = 3.3 \text{ cm}^3$$

$$V_0 = V_b - V_r = 10 - 3.3 = 6.7 \text{ cm}^3$$

س4) إذا كان زمن استبقاء المادتين A و B هو 16.4 و 17.63 دقيقة على التوالي، وكان طول عمود الفصل 30 cm، و $w_A = 1.11$ دقيقة و $w_B = 1.21$ دقيقة، المطلوب حساب عدد الصفائح النظرية للعمود بالنسبة لكل من A و B ومعدل ارتفاع كل صفيحة من هذا الصفائح.

الحل:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

$$N = 16 \left(\frac{16.4}{1.11} \right)^2 = 3493$$

عدد الصفائح بالنسبة لـ A

$$N = 16 \left(\frac{17.63}{1.21} \right)^2 = 3397$$

عدد الصفائح بالنسبة لـ B

أما معدل ارتفاع كل صفيحة فيحسب من معدل عدد الصفائح حيث:

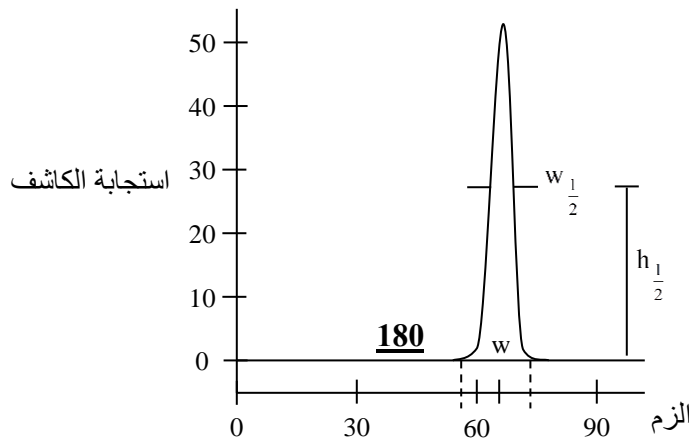
$$\text{معدل عدد الصفائح} = \frac{3493 + 3397}{2} = 3445$$

$$H = \frac{L}{N}$$

$$H = \frac{30}{3445} = 8.71 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

كما يمكن حساب عدد الصفائح وارتفاع الصفيحة الواحدة من قياس $w_{\frac{1}{2}}$ وهو نصف

عرض الموجة أي عرض الموجة مقاساً عند منتصف ارتفاعها $h_{\frac{1}{2}}$ كما في الشكل.



فإن عدد الصفائح في هذه الحالة:

$$N = 5.54 \left(\frac{t}{w \frac{1}{2}} \right)^2$$

مثال: الشكل أعلاه هو كروماتوغرام للهبتان تنتج عن عمود طوله 50 سم ومنه تتضح المعلومات التالية:

b خط الأساس و h هو ارتفاع الموجة. $h \frac{1}{2}$ هو نصف ارتفاع الموجة. $w \frac{1}{2}$ وكان

مقدارها 4.9. أما t زمن الاستبقاء 59 ثانية. احسب عدد الصفائح وارتفاع الصفحة الواحدة.

الحل:

$$\begin{aligned} N &= 5.54 \left(\frac{t}{w \frac{1}{2}} \right)^2 \\ &= 5.54 \left(\frac{59}{4.9} \right)^2 = 5.54 \times (12.041)^2 \\ &= 803.22 \end{aligned}$$

$$H = \frac{L}{N}$$

$$H = \frac{5}{803.22} = 6.225 \times 10^{-3} \text{ cm} \quad \text{لكل صفحة}$$

زيادة كفاءة الفصل ونظرية الصفائح

إن عدد الصفائح النظرية المحسوبة (N) هي دالة:

1. لكيفية بناء العمود.
2. إنها دالة لمتغيرات عديدة منها طبيعة المادة المذابة.
3. ومعدل سرعة جريان الطور المتحرك.
4. درجة الحرارة.
5. طريقة إدخال الأنموذج.

من الممكن زيادة عدد الصفائح النظرية N يمكن إتباع ما يلي:

1. زيادة طول عمود الفصل (L).

حيث أن كل صفيحة تشغل الحيز نفسه من العمود وبالتالي فإن زيادة طول العمود يعني زيادة عدد الصفائح النظرية لأنها تتناسب تناسباً طردياً مع طول العمود.

$$L = HN$$

إن هذه الزيادة في طول العمود سوف تؤدي إلى مضاعفة قيمة زمن الاحتجاز t_R حسب العلاقة التالية:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

فالمردود الواقعي للفصل هو دالة للجذر التربيعي لطول العمود تقريباً وإضافة إلى ذلك فإن عرض الحزمة يزداد بزيادة طول عمود الفصل.

2. إن أفضل مقياس لكفاءة العمود هو ارتفاع الصفيحة الواحدة (H) حيث:

$$H = \frac{L}{N}$$

ويتم زيادة عدد الصفائح النظرية بزيادة عدد التوازنات ضمن نفس الامتداد الزمني وبالتالي الوصول إلى السلوك المثالي.

إن الارتفاع المكافئ للصفيحة النظرية الواحدة هو المعمول عليه في معرفة كفاءة العمود، عمود الفصل.

الكروماتوغرافيا المثالية ونظرية معدل السرعة

إن سلوك جزيئات المكون في العمود الكروماتوغرافي يكون عادة غير منتظم وبعيد عن المثالية مما يؤدي إلى جعل ارتفاع الصفيحة الواحدة H بعيدة عن المثالية أيضاً وهذا يعني توسع الحزم الناتجة عن تظهير الكروماتوغرام وكفاءة الفصل واطئة وأسباب ذلك:

1. طريقة إدخال النموذج إلى العمود لا تكون منتظمة خاصة إذا كانت كمية النموذج كبيرة.

2. إن جزيئات المكون الواحد في النموذج تبدأ بالحركة سوية عند قيمة العمود ولكنها تصل بأوقات متفاوتة إلى نهاية العمود وذلك لأن هذه الجزيئات تأخذ مسالك مختلفة الطول وغير منتظمة داخل العمود وتزداد هذه الاختلافات إذا كانت دقائق الطور الساكن غير منتظمة مما يؤدي إلى انتشار وتوسع في الحزم كلما اقتربت من منفذ العمود.

3. حالة الوصول إلى التوازن الحركي (الديناميكي)، حيث أن على الأغلب لا تنشأ حالة التوازن بصورة آنية بسبب الحركة المستمرة للطور المتحرك، مما يجعل نسبة $\frac{C_s}{C_m}$ لا

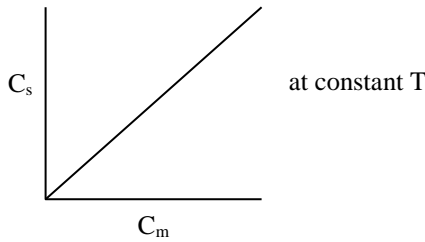
تساوي دائماً K_d وإنما تكون أصغر منها في الحافة الأمامية وأكبر منها في الحافة الخلفية.

4. انتشار الجزيئات من المناطق عالية التركيز إلى المناطق واطئة التركيز بصورة غير منتظمة مما يؤدي إلى ظهور امتدادات أمامية وخلفية. حيث أن حركة الطور المتحرك تمنع نشوء حالة التوازن أي تمنع أن يكون تركيز النموذج متساوياً في جميع أجزاء العمود.

وبصورة عامة فإن توسع الحزمة بسبب الانتشار يزداد بزيادة زمن الاحتجاز وبما أن زمن الاحتجاز يتناقص مع زيادة سرعة الطور المتحرك لذا فإن زيادة السرعة تؤدي إلى نقصان توسع الحزم الناتج بسبب الانتشار.

إلا أن هذا لا يعني الحصول على حزم ضيقة بزيادة سرعة الطور المتحرك حيث أن انفصال الذروات (القمم) يقل بزيادة سرعة الطور المتحرك (أي رداءة فصل الذروات) حيث لا يتاح الوقت الكافي للوصول السريع إلى حالة التوازن. ولغرض الحصول على فصل مثالي بواسطة الكروماتوغرافيا يجب تحقيق الشروط التالية:

1. أن تكون أيزوثرمات الامتزاز مستقيمة.



2. وصول سريع آني إلى حالة التوازن في كل مرحلة أو خطوة من خطوات الامتزاز أو التوزيع أو التبادل.

3. تعبئة جيدة للعمود وسرعة معتدلة للطور المتحرك بحيث تؤدي إلى تقليل التوسع بسبب الانتشار إلى الحد الأدنى مع مراعاة الوصول السريع الآني إلى حالة التوازن.

إن أحد أسباب ظهور هذه الذبول هو الميل الشديد للطور الساكن للاحتفاظ بمكونات النموذج عليه عندما تكون تراكيزها واطئة.

إن العوامل المذكورة سابقاً تؤثر على قيمة H والتي تعتبر المقياس المباشر لعرض الحزمة وانفصال جيد لقمم الحزم.

نظرية معدل السرعة ومعادلة فان ديمتر

إن ارتفاع الصفيحة الواحدة (نظرية الصفائح) يتأثر بسرعة الطور المتحرك وخاصة في كروماتوغرافيا الغاز. وأبسط صورة لمعادلة فان ديمتر:

$$H = A + B / u + C \cdot u$$

حيث أن:

A: هو مقياس لانتظام التعبئة وحجم الحبيبات للطور الساكن.

B: هو دالة لطريقة تعبئة العمود ولانتشار جزيئات المكون في الطور المتحرك.

C: هو مقياس لسرعة الوصول إلى حالة الاتزان.

u: سرعة الطور المتحرك.

إن السرعة البطيئة للطور المتحرك تؤدي إلى وصول أسرع إلى حالة التوازن وكذلك تؤدي إلى زيادة كبيرة في مقدار الانتشار (عرض الحزمة)، والعكس صحيح. فعندما تكون u كبيرة فإن التوسع في عرض الحزمة بسبب الانتشار سيقبل ولكن سوف لن يتاح وقت كافي للوصول السريع إلى حالة التوازن.

وعليه فإن ارتفاع الصفيحة النظرية الواحدة (H) هو دالة لسرعة الطور المتحرك (u) عند ثبات المتغيرات الأخرى.

ويمكن الحصول على السرعة المثلى للطور المتحرك التي تؤدي إلى أن يكون ارتفاع الصفيحة بالحد الأدنى (H_{min}).

$$u = \left(\frac{B}{C}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$H_{min} = A + 2(BC)^{\frac{1}{2}}$$

ويمكن وضع قواعد عامة للحصول على أحسن ارتفاع للصفيحة والذي يؤدي إلى كفاءة عالية:

1. أن تكون سرعة الطور المتحرك (u) معتدلة.
2. تعبئة العمود يجب أن تكون منتظمة ودقائق الطور الساكن ذات أقطار صغيرة ومتساوية. ويجب أن تكون التعبئة محكمة.
3. أن يكون معامل الانتشار في الطور المتحرك صغير.

س7) وجد بأن قيم الحدود في معادلة فان ديمتر كما يلي:
 $A = 0.08$ سم و $B = 0.15$ سم².ثا و $C = 0.03$ ثا. ما هي السرعة المثلى للطور المتحرك؟ وما هي قيمة الحد الأدنى لارتفاع الصفيحة؟

الحل:

$$u = \left(\frac{B}{C}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{0.15}{0.03}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= (5)^{\frac{1}{2}} = 2.236$$

$$H_{\min} = A + 2(BC)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.08 + 2(0.15 \times 0.03)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.08 + 2(4 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.08 + 2(0.0671)$$

$$= 0.08 + 0.134$$

$$= 0.214$$