Mechanism of precipitation ميكانيكية الترسيب

يتكون الراسب نتيجة لعمليتين :-

الاولى :- تكون النوى (جسيما ت صغيرة)(1- 100 نانومتر).

الثانية :- نموالنوى الى جسيمات كبيرة .

لاتظهر النوى مباشرة بعد إضافة العامل المرسب الى محلول النموذج بل بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب (*Induction period*)

فترة ظهور الراسب :- وهي الفترة الزمنية الواقعة بين اضافة الكاشف المرسب *Induction period* وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب .

فمثلاً تكون فترة ظهور راسب كلوريد الفضة قصيرة جداً(اجزاء الثانية) بينما تبلغ هذه الفترة للراسب كبريتات الباريوم دقائق عديدة (خاصة عند اجراء الترسيب في محا ليل مخففة)وتستخدم بصورة عامة الرواسب التي لها فترة ظهور قصيرة في الكيمياء التحليلية اذ تتكون النوى بشكل مباشر بعد رج المحاليل المتفاعلة .

حيث في المحلول المائي تتكون ايونات وان غلاف هذه الايونات يتحطم في عملية تكون النوى ' تنمو النوى بطرق مختلفة لتكوين الراسب ويعتمد ذلك على قابلية ذوبان الراسب وعلى ضروف الترسيب بحيث عندما تكون قابلية الذوبان غيرقليلة جداً يتكون عدد قليل من النوى الجديدة ويستهلك معظم العامل المرسب في نمو النوى الجديدة ' وعليه يتكون راسب بلوري (*Coarsely precipitate*) يحتوى على بلورات كبيرة تكون نسبياً نقيا وملائمة لعمليات اخرى ' وعلى العكس عندما تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جداً يتكون عدد كبير من النوى خلا ل العملية وان الراسب المتكون عن طريق تراكم النوى (*aggregation of the nuclei*) يعطي راسباً بلورياً ناعماً (*finely crystalline precipitate*) اوحتى راسب غير متبلور (*amorphous precipitate*.)

اختيار ظروف الترسيب *choice of the for precipitation*

تكون الرواسب الحاوية على بلورات كبيرة مفضلة وذلك لسهولة ترشيحها وغسلها ولصغر المساحة السطحية النسبية للراسب فانها تحوي على كمية قليلة من الشوائب . تعتبر درجة فوق الاشباع النسبي حيث $R=(Q-S)/S$ للمحول مهمة جداً ويمكن تمثيلها بالعلاقة التالية R *Relative super saturation*(:- قابلية ذوبان الراسب المولارية S:- هو التركيز المولاري للمحلول الممزوج قبل ظهور الراسب و Q قليلة ايظاً S . عندما يكون حاصل ذوبان الراسب قليل ستكون *molar solubility of precipitate* عالية)ولهذا فان درجة فوق الاشباع النسبية وسيتكون الراسب من محاليل مركزة نسبياً (Q

ستكون عالية وفي هذه الحالة يتكون عدد كبير من النوى اذ تتجمع بسرعة لتكوين راسب بلوري ناعم او عالية)فان عدد النوى Sقليل ولكن Qقليلة (Rراسب غير متبلور ام اذا كانت درجة فوق الاشباع النسبية ستكون قليلة ويؤدي ذلك الى تكوين راسب بلوري ذي دقائق كبيرة .واعتماداًعلى ماسبق من استنتاجات). اذتكون بلورات كبريتات الباريوم صغيرة عندما *Von weimarn*وكما تبين في تجربة فون فمون (تترسب من محاليل مركزة وتكون كبيرة عندما يكون ترسيبها من محاليل مخففة . ان العامل الاخر المؤثرعلى حجم الدقائق او الجسيمات هوسرعة الترسيب التي لها علا قة بادرجة قوق الاشباع ايظاً حيث)واطئة ويؤدي ذلك للوصول الى درجة فوق الاشباع $Q-S$ان الاضافة البطيئة للمحلول المرسب تجعل قيمة ( )عالية ودرجة فوق الاشباع $Q-S$قليلة ،ام عند اضافة المحلول المرسب بسرعة فتصبح قيمة (R النسبية عالية وسيود تكون النوى بشدة يتبعه تراكم راسب يكون ناعم .

ذوبانية الرواسب *solubility of precipitates*

- لاذابة :- هي عملية اختفاء ذرات اوجزيئات او ايونات المادة المذابة (*solute*)بين ذراتاوجزيئات المادة المذيبة *solvent* .
- قابلية الذوبان *solubility* :- هي كمية المادة المذابة (بالغرام اوالمول)التي تذوب في حجم اووزن معين من المذيب بدرجة حرارية معينة .

تعتبر قابلية الذوبان مهمة في التحليل الوزني لنها مقياس للطبيعة الكمية في عملية)اوذائبة *soluble*الترسيب .ويكون تصنيف المواد نسبياً على اساس انهاذائبة(

). ومن المعروف انه ليس هناك *insoluble*)اوغير ذائبة (*partially soluble*جزئياً(
راسب لايذوب مئة بالمئة بلان درجة الذوبان تختلف من مادة الى اخرى

ان ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون اقل مايمكن حتى لاتؤدي الى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب .

:- ينص على ان حاصل ضرب التراكيز *solubility product(ksp)* حاصل الذوبان الايونية المولارية (مرفوع كا منها الى اس يساوي عدد ايونات ذلك العنصر)لمكونات غم/لتر)في درجة *0.001*الكتروليت شحيح الذوبان بالماء(قابلية ذوبانية اقل من حرارة ثابتة يساوي كمية ثابتة)

$$Aa\ Bb \rightleftharpoons Aa^{+} + bB$$

صلب محلول

$$Ksp=[A^{+}]^{a}\ [B^{-}]^{b}$$

- اذاكان حاصل ضرب التركيز الايوني لايونات الالكتروليتية في المحلول اقل من حاصل الذوبان *ksp* فلا يحصل ترسيب (اي ان المحلول غيرمشبع) $[A^{+}][B^{-}]<ksp$
- اذاكان الحاصل الايوني مساوياً لحاصل الذوبان *ksp* فان المحلول مشبع ولكن لايوجد راسب في المحلول ايظاً(حصول حالة اتزان) $[A^{+}]\ [B^{-}]\ = ksp$
- اذاكانت قيمة الحاصل الايوني اكبر من قيمة حاصل الاذوبان *ksp* فسيصبح المحلول في حالة فوق الاشباع ويحصل الترسيب للايونات الموجودة في المحلول . $[A^{+}][B^{-}]>ksp$