

## الفصل الرابع

### العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب :-

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

- 1- درجة الحرارة
- 2- الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المذابة
- 3- طبيعة المذيب
- 4- فعل أو تأثير الايون المشترك
- 5- تأثير القوة الايونية للمحلول او ما يسمى بتأثير الملح الغريب
- 6- تأثير تركيز ايون الهيدروجين او الدالة الحامضية
- 7- تأثير العوامل المختزلة او المؤكسدة (عمليات الاكسدة والاختزال)
- 8- تكوين المعقدات
- 9- تأثير التحليل المائي
- 10- تأثير حجم دقائق المادة المذابة ان كثير من المواد الصلبة تكون ذوبانية بلوراتها الصغيرة اكبر من ذوبانية بلوراتها الكبيرة ، فبلورات كبريتات الباريوم الصغيرة مثلاً لها ذوبانية اكبر بألف مرة من ذوبانية بلوراتها الكبيرة الحجم. ويمكن الاستعانة بالمعادلة التالية لفهم العلاقة بين حجم دقيقة الراسب وذوبانيته.

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

حيث

$Sr$  قابلية الذوبان النظرية

$S$  ذوبانية الدقائق التي لها نصف قطر  $r$  على فرض انها كروية وتزداد هذه الذوبانية بشكل كبير عندما تكون

(مايكرومتر)  $r < 2\mu m$

$V_M$  الحجم المولي لهذه الدقائق

$\delta$  الشد السطحي لها

$R$  الثابت العام

$T$  درجة الحرارة المطلقة

يمكن توضيح العلاقة بين الذوبانية وحجم دقائق الراسب بالمعادلة التالية  $\ln \frac{Sr}{S} = \frac{a}{r}$  حيث

$r$  قطر الدقائق الصغيرة

$Sr$  قابلية ذوبان الدقائق الصغيرة

$S$  قابلية الذوبان الاعتيادية (النظرية)

$a$  كمية ثابتة

وعند تطبيق هذه المعادلة على راسب كبريتات الباريوم يتضح ان ذوبانية الدقائق التي لها قطر اصغر من ما يكون واحد هو 90% اكبر من الدقائق الكبيرة .

غير أن هذا لا يمكن تعميمه على كل الرواسب ، فمثلاً لا يوجد فرق ملموس بين ذوبانية الدقائق الصغيرة والدقائق الكبيرة لراسب كلوريد الفضة .

وعلى أي حال فخاصية ذوبان الدقائق الصغيرة بشكل اكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة يمكن الاستفادة منها في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة ومنتظمة بأجراء ما يسمى (عملية هضم الراسب) وهي عملية ترك الراسب مع المحلول الام لفترة زمنية طويلة بعد تسخينه.

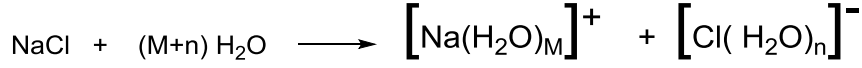
و الغرض من ذلك هو اتاحة الفرصة لذوبان الدقائق الصغيرة نمو الدقائق كبيرة على حسابها ما يسمى ب(نضوج الراسب بطريقة او ستوالد).

#### 4-1- تأثير درجة الحرارة على الذوبانية :-

ان ذوبانية مادة من المواد في مذيب ما يتطلب امتصاص حرارة لغرض التغليب على قوة الجذب بين جزيئات او ايونات تلك المادة المذابة الصلبة . وفي نفس الوقت تحصل عملية اخرى هي انتشار او اتحاد دقائق المادة المذابة بين او مع دقائق المذيب وهذه العملية تسمى عملية التمزوب *Solvation* (وإذا كان الماء هو المذيب فتسمى العملية إماهة *Hydration*) وهي تؤدي الى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمزوب أو إنثالي التمزوب *Heat of Solvation* .

فمثلاً من الشبكية البلورية كلوريد الصوديوم هناك تجاذب بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلوريد السالبة ان قوة التجاذب هذه تسمى طاقة الشبكية البلورية ( $U_{MA}$ ) وهي قيمة كبيرة بحيث لا تستطيع المذبات التي تمتلك ثابت عزل كهربائي قليل مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون التغلب عليها .

لذا فإن  $NaCl$  ردي الذوبان في المذيب غير القطبية لكن المذبات القطبية تمتلك عزم ثنائي القطب (دايبول) عالي وثابت عزل كهربائي كبير مثل الماء تكون لها قابلية كبيرة على جذب ايونات  $Na^+$  ،  $Cl^-$  مؤدية الى التغلب على قوة الجذب بينهما وتسمى بعملية الاماهة *Hydration* وهي عادة ما تكون مصحوبة بتحرير كمية من الحرارة .



وبصورة عامة



فإذا كانت الطاقة الناتجة عن عملية التميؤ هذه مساوية تقريباً أو كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية  $U_{MA}$  فتحصل الاذابة دون الحاجة الى اعطاء النظام حرارة (طاقة) خارجية وهي تكون متساوية في حالة  $\text{NaCl}$  ولهذا فالمحلول الناتج لا يظهر زيادة او نقصان ملحوظ في درجة الحرارة ( $H.Solu$ ) وذلك لأن

$$\Delta H_{Solu} = \sum \Delta H_{hyd} + U_{MA}$$

طاقة الشبكة البلورية + حرارة التميؤ = حرارة

ما تقدم هو بالنسبة لملاح  $\text{NaCl}$

او انثالي المحلول

لكن في حالة كثير من البلورات الاخرى تكون الطاقة الناتجة من عملية الاماهة أقل من الطاقة اللازمة للتغلب على طاقة الشبكة البلورية لذا فإن قابلية ذوبان مثل هذه البلورات تزداد بزيادة درجة الحرارة وفقاً للمعادلة

$$\frac{\partial \ln x}{\partial T} = \frac{\Delta H_{Solu}}{RT^2}$$

حيث

$X$  الذوبانية

$T$  درجة الحرارة المطلقة

$\Delta H_{Solu}$  انثالي المحلول وعند تكامل المعادلة اعلاه

$$\int \partial \ln X = \frac{\Delta H_{Solu}}{R} \int T^{-2} dT$$

$$-\ln X = \frac{\Delta H_{Solu}}{RT} + C \text{ or } -$$

فنحصل على المعادلة

$$\log X = \frac{\Delta H_{Solu}}{RT} + C^-$$

اما عند اجراء التكامل بين  $T_1, T_2$  فنحصل على

$$-\ln X = \frac{H_{Solu} \cdot (T_2 - T_1)}{RT, T_2}$$

هناك أملاح قليلة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية تكون حرارة الإماهة  $U$  أعلى من الحرارة التي تمتص لغرض تحطم الشبكية البلورية ، لذا فإن عملية الأذابة هذه تنجم عنها ارتفاع في درجة الحرارة المحلول .  
بصورة عامة فإن ذوبانية معظم الرواسب تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذه الزيادة تختلف من ملح الى اخر .

#### 4-2 طبيعة المادة المذابة :-

ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكيته البلورية وكلما كانت هذه الطاقة عالية كلما كان الملح شحيح الذوبان ، حيث يجب التغلب على هذه الطاقة لغرض ذوبان بلورات ذلك الملح . واحد مصادر الطاقة اللازمة للتغلب على طاقة الشبكة البلورية هو حرارة او انثالي المتذوب او التميؤ الناتج عن اتحاد الوحدات البنائية للبلورة بجزئيات المذيب . فالقوة اللازمة لفصل دقيقتين او ايونيين مختلفين بالشحنة عن بعضها البعض تتناسب طردياً مع حاصل ضرب الشحنات و عكسياً مع مربع المسافة بينهما حسب قانون كولومب .

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

حيث

$e_1, e_2$  شحنة كل من الايون السالب و الموجب

D ثابت خاص بالوسط او المذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي

$r^2$  مربع المسافة بين الايونين

من ما سبق نلاحظ ان الذوبانية تقل بزيادة شحنة الايون لذا فإن املاح القلويات الترابية أقل ذوبانية من مثيلاتها للفلزات القلوية كما ان ذوبانية الاكاسيد المائية (الهيدروكسيدات ) للفلزات الرباعية اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثلاثية وهذه بدورها اقل ذوبانية من هيدروكسيدات الفلزات الثنائية فالأوكسيد المائي للقصدير الرباعي مثلاً يمكن ترسيبه من محيط حامض النتريك معتدل التركيز اما هيدروكسيد الحديدك فيتم ترسيبه في  $pH=3$  بينما لا يتم ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم الا في  $pH = 11$  .

واحياناً يتم كتابة E بدلاً من D ثابت العزل الكهربائي في قانون كولومب ومنه يتضح ان ابعاد ايونين متجاذبين في الشبكة البلورية يكون اسهل (ذوبانية اعلى) اذا امتلك المذيب ثابت زل عال كما هو الحال مع الماء اما r فتمثل المسافة بين الدقيقتين المشحونتين لذا فإن من المتوقع ان تزداد ذوبانية املاح فلزات الزمرة الواحدة في الجدول بزيادة نصف قطر الايون (زيادة الوزن الذري ) الا ان الامثلة على ذلك قليلة .

ولكن في حالات كثيرة يحصل سلوك معاكس أي ان الذوبانية تزداد بنقصان نصف القطر واحد اسباب ذلك هو طاقة التميؤ وحجب الشحنة الايونية من قبل جزئيات المذيب وكذلك قابلية الايونات على الاستقطاب .

## 3-4 طبيعة المذيب :-

## المذيب القطبي و المذيب غير القطبي :-

المذيب القطبي هو المذيب الذي يمتلك دايول وله ثابت عزل كهربائي electric constant كبير مثل الماء . عكس المذيب غير القطبي مثل البنزين و رابع كلوريد الكربون . وان قاعدة المذيب يذيب مثيلا او شبيههما ( like dissolve like ) هي قاعدة صحيحة .

المذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية وذلك لأنه كلما زادت قطبية المذيب كلما ازداد الجذب بينه وبين ايونات الملح ، كما أن قوى الجذب لأيونات الملح بعضهما للبعض في الشبكة البلورية تتناسب عكسياً مع ثابت العزل للمذيب .

اما الجزيئات الغير قطبية مثل جزيئة اليود  $I_2$  او رابع كلوريد الجرمانيوم  $GeCl_4$  فتكون قليلة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء لعدم وجود قوى جذب بينهما وبين جزيئات الماء. إن ذوبانية مثل هذه الجزيئات تعتمد على التشتت بين جزيئات المذيب (Dispersion) لذا فالماء يعتبر مذيب غير جيد لمثل هذه الجزيئات لان جزيئاته ذات قطبية لا تسمح لهذه الجزيئات مثل اليود التشتت بينهما . وعلى العكس فالمذيبات غير القطبية مثل البنزين و رابع كلوريد الكربون تعتبر مذيبات جيدة لهذه الجزيئات وذلك لان الطاقة بين الجزيئات المذيب غير القطبي ضعيفة الامر الذي يسهل عملية تشتت الجزيئات او المركبات بين جزيئات هذه المذيبات ومن الجدير بالذكر ان الاملاح تنخفض ذوبانيتها في الماء مثل الايثانول او الالسيون وسبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي مثال ذلك كبريتات الرصاص ان ذوبانية هذا الملح هي حوالي  $1.5 \times 10^{-4}$  مول/لتر او 45 ملغم من كل لتر من الماء اما اذا استخدم مذيب يكون 30% ماء و 70% ايثانول فإن ذوبانية تنخفض الى 0.09 ملغم لكل لتر أي  $3 \times 10^{-7}$  مول / لتر.

كذلك كبريتات الكالسيوم له ذوبانية عالية في الماء ولكنها تنخفض بشكل ملحوظ عند استخدام مذيب مكون من الماء والكحول او الماء و الالسيون فتتخفض الذوبانية من 0.208 غم لكل 100غم ماء الى 0.0029 غم لكل 100غم إذا احتوى الماء على 41% ايثانول.

جدول 1-4 ذوبانية كبريتات الكالسيوم في مذيب مزيج ماء – ايثانول

تركيز الكحول الايثيلي (نسبة وزنية)	ذوبانية كبريتات الكالسيوم غم لكل 100 غم مذيب
0.0	0.208
6.2	0.1
13.6	0.044
33	0.0052
41	0.0029

