

**طبيعة الراسب وحجم البلورات :-**

من الجدير بالذكر الإشارة الى ان طبيعة المادة المتكونة نتيجة لعملية الترسيب ، تقرر و الى مدى بعيد حجم بلورات الراسب . لان ذوبانية الدقائق الصغيرة ( النوى في هذه الحالة ) تختلف من مادة الى اخرى فذوبانية الدقاق الصغيرة لكبريتات الباريوم مثلاً هي الف مرة اكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة ، بينما لا يوجد فرق يذكر لذوبانية الدقائق الصغيرة والكبيرة لكلوريد الفضة تحت نفس الشروط .  
واستناداً الى هذه الحقيقة فأن من المتوقع ان تكون دقائق راسب كلوريد الفضة اصغر بكثير من دقائق راسب كبريتات الباريوم اذا جرى الترسيب بنفس الشروط والظروف والمثال الحسابي التالي يوضح ذلك .

**مثال :-** احسب قيمة  $\frac{Q-S}{S}$  عند ترسيب كل من كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم من اضافة .

أ- 0.05 مل من محلول M 0.1 نترات الفضة الى 100 مل من محلول M 0.1 كلوريد الصوديوم.  
ب- 0.05 مل من محلول M 0.1 كلوريد الباريوم الى 100 مل من محلول M 0.1 كبريتات الصوديوم  
علماً بأن حاصل الاذابة لكلوريدات الفضة يساوي تقريباً حاصل اذابة كبريتات الباريوم وتساوي تقريباً  $10^{-10}$  .

**الحل:-** لغرض ايجاد Q التركيز الانى لكل من ايونات الفضة وايونات الباريوم عند بدء عملية الترسيب فإن :

$$\leftarrow 100 \times Q = 0.05 \times 0.1$$

$$Q = \frac{0.05 \times 0.1}{100} = 5 \times 10^{-5} M$$

و ان ذوبانية كلوريد الفضة = S حيث

$$S = [Ag^+] = \frac{1 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9} M$$

وهذه هي ذوبانية الدقائق الصغيرة و الكبيرة لكلوريد الفضة

$$\therefore \frac{Q-S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-9}}$$

$$= (5 \times 10^4 - 1) \rightarrow \cong 49.9 \times 10^3$$

ب- ذوبانية الدقائق الكبيرة لكبريتات الباريوم هي  $10^{-9} M$  ولكن ذوبانية الدقائق الصغيرة هي اكبر بألف مرة أي ان

$$S \text{ للدقائق الصغيرة} = 10^{-9} \times 1000 = 10^{-6}$$

$$\frac{Q - S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{(5 \times 10 - 1)10^{-6}}{10^{-6}} = \frac{Q - S}{S} = 49$$

ان هذه الاختلاف في قيمة  $\frac{Q-S}{S}$  يعني ان عدد النوى المتوقع حصولها عند ترسيب كلوريد الفضة هو اكبر بكثير من النوى المتوقع حصولها عند ترسيب كبريتات الباريوم . لان من المعتقد ان عدد النوى تتناسب اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبية أي ان:

$$Rate\ of\ nucleation = k_1 \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n \quad n = 4$$

والنتيجة هو ان بلورات كبريتات الباريوم ستكون اكبر من دقائق كلوريد الفضة حيث ان معدل النمو البلوري

$$Rate\ of\ growth = k_2 \frac{Q - S}{S}$$

$k_2$  تكون عادة اكبر من  $k_1$  و عليه فعند تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليلة يكون الراسب هو السائد.

### الحالة الغروية :-

من المثال السابق لراسب كبريتات الباريوم وراسب كلوريد الفضة يتضح ان دقائق راسب كلوريد الفضة المتكونة في المرحلة الاولى من عملية الترسيب هي اكثر عدداً واصغر حجماً من دقائق كبريتات الباريوم السبب هو طبيعة الراسب نفسه ، اضافة للدور الذي تلعبه شروط الترسيب الصحيحة لغرض الحصول على بلورات كبيرة .

وفي كثير من الاحيان تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكثف بفعل الجاذبية الارضية ، بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر للعين المجردة ولكن عند امرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة ، فمن الممكن مشاهدة تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول.

هذه الظاهرة تسمى ظاهرة تيندال Tyndall effect وهي خاصة بالمحاليل الغروية دون المحاليل الحقيقية حيث ان دقائق المحلول الحقيقي صغيرة الى حد الذي لا يتيح حصول هذه الظاهرة .

ان كبر الدقيقة الغروية يتراوح بين  $10^{-5}$  الى  $10^{-7}$  سم (كبر الدقيقة في المحلول الحقيقي  $10^{-1}$  سم وان ورقة الترشيح المختبرية تعيق دقائق حدود  $10^{-2}$  سم لذا فان الدقائق الغروية تنفذ من ورقة الترشيح وتسلق سلوك مشابهاً للمحاليل الحقيقية ، ولكنها تختلف عن المحاليل الحقيقية بكونها :

1- ولو انها تنفذ من ورقة الترشيح العادية لكنها لا تنفذ من خلال اوراق Perement

2- تتصف بتأثير تيندال

- 3- تتصف بالحركة البرونية Brownian motion بسبب الاصطدام السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب تمتلك دقائق العالق الغروي مساحة سطحية كبيرة بالمقارنة مع كتلتها .
- 4- تكون دقائق العالق الغروي عادة مشحونة شحنة كهربائية ثابتة او متغيرة
- 5- ان وجود هذه الشحنات يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تجمعها وتكتلها والسبب الرئيس لوجود هذه الشحنات يعود الى المساحة الكبيرة التي تمتلكها سطح هذه الدقائق.

في الواقع فأن الكثير من الصفات الخاصة بالمحاليل الغروية او الشبه الغروية يعود الى الساحة السطحية الكبيرة التي تزداد بنقصان حجم او قطر الدقيقة.

فالمكعب الذي طول ضلعه 10 سم مثلاً يمتلك مساحة سطحية مقدارها  $6 \times 6 \times 6 = 6^3$  سم<sup>2</sup>. اما عند تقسيم هذا المكعب الى ثمانية مكعبات ضلع كل منها  $\frac{1}{2}$  سم فتكون المساحة السطحية الكلية  $8 \times 6 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 12$  سم<sup>2</sup>. وعند الاستمرار ينقسم هذه المكعبات الى المكعبات ضلعها قريب من ضلع الدقيقة الغروية أي الى  $10^{-5}$  سم مثلاً فسينتج عن ذلك  $10^{15}$  مكعب مساحته  $6 \times 10^{-15}$  سم<sup>2</sup>. واضح ان هذه المساحة كبيرة جداً مقارنة بالمساحة السطحية التي تمتلكها البلورات الكبيرة .

إن أبرز خاصية للسطوح الكبيرة هو قابليتها العالية على الامتزاز Adsorption ان ظاهرة الامتزاز هي السبب في التصاق او ارتباط الايون او الجزيئات على سطح المادة الصلبة.

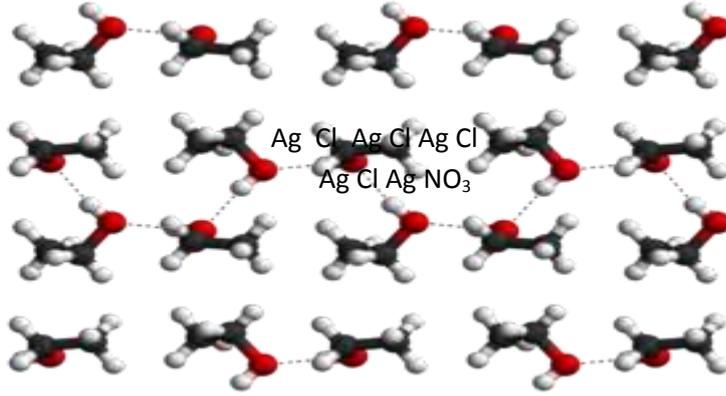
ويتم هذا الارتباط اما عن طريق قوى فيزيائية تشبه قوى فاندرفال حيث تسمى العملية بالامتزاز الفيزيائي Physical adsorption او تحصل ارتباطات قوية مع المادة المازة مؤدية الى ما يشبه تكون مركبات سطحية حيث يسمى حينئذ بالامتزاز الكيميائي Chemical adsorption وهذا ما يحصل على سطوح الرواسب الغروية .

وبموجب قاعدة بنيث- هان - فايان فان دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة اولاً ( كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاكبر بالشحنة وتتفصل الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان وكذلك الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول) فإذا وجدت بلورة كلوريد الفضة ، مثلاً في محلول يحوي زيادة من ايونات الفضة ، فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو دقائق كلوريد الفضة .

هذا الامتزاز لأيونات الفضة يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذه الدقائق . اما لو تواجدت الدقائق في محلول يحوي زيادة من ايونات الكلوريد السالبة لامتزتها و امتلكت شحنة سالبة. وعلى الرغم من ان دقائق كلوريد الفضة تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة (ايونات الفضة اذا كان المحلول يحوي زيادة منها ) الا انها تمتز ايونات اخرى ايضاً -ولو بشكل محدد - مثل ايونات الهيدروجين والنترات و الصوديوم و غيرها.

ان ايونات الفضة الموجبة تكون في هذه الحالة مرتبطة بصورة قوية بالطور الصلب وتعتبر جزءاً منه وبالتالي فهي تؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذا الطور والحصيلة هي دقائق غروية بشحنة موجبة . (يراجع الرسم

في الاصل)



### - مخطط لمقطع من دقيقة كلوريد الفضة في تماس مع محلول $AgNO_3$ يحوي زيادة من ايونات $Ag^+$

ان هذه الدقائق ستكتسب شحنة سالبة فيما لو تواجدت في محيط يحوي زيادة من ايونات كلوريد بدلاً من زيادة من ايونات الفضة .

وبما ان الترسيب تم عادة بإضافة زيادة من العامل المرسب (ايونات كلوريد في هذه الحالة) سيصبح من السهل التنبؤ بنوع الشحنة التي يحملها سطح الراسب الغروي.

طبقة الايونات المضادة .

ان وجود شحنة على سطح دقائق الراسب يؤدي الى حصول حالة عدم تجانس في المحلول وتكون طبقة مضادة بالشحنة لشحنة دقائق الراسب وتبقى هذه المادة المضادة محتفظة بغلافها المائي Water envelop الامر الذي يجعلها جزءاً منتشراً نوعاً ما في المحلول وليست جزءاً من الراسب الصلب وهذا يؤدي الى انتشار دقائق الراسب بنموها في المحلول وعدم تكتلها.

ان سمك هذه الطبقة المضادة يعتمد على تركيز وطبيعة الايونات المتواجدة في المحلول فهي تكون رقيقة اذا كان المحلول حاوياً على تركيز عال من الايونات وتكون سميكة اذا كان المحلول مخففاً.

ان طبقة الايونات الممتازة الاولى وهذه الطبقة المضادة تشكل طبقة مزدوجة كهربائية Electrical double layer تحيط بدقائق الراسب او السبب الرئيسي في سلوك الدقائق الغروية هو وجود هذه الطبقة المزدوجة .

### عملية تكتل الراسب الغروي :-

ان الطبقة المضادة ستؤدي الى تناثر الدقائق بدلاً من تكتلها ، لذا فلغرض تكتل الدقائق ينبغي تحطيم الطبقة المضادة شكل يؤدي الى تعادل حقيقي لشحنه الدقائق الاصلية وهذا يتم باستخدام اكتروليت مناسب معاكس بالشحنة من جهة وذو شحنة عالية (تكافؤ اعلى ان امكن) من جهة اخرى ، كما ان عملية التسخين ورفع درجة الحرارة تحقق هذا الغرض في اغلب الاحيان وعملية تخثر او تكتل الراسب الغروي عن طريق التسخين هي المعول عليها في التحليل الكميائي الوزني .

فالتسخين يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق وبزيادة هذه الطاقة تزداد عدد الاصطدامات بين الدقائق الامر الذي يزيد من احتمال التقاء شحنه موجبة بأخرى سالبة (وبالتالي تجمع الدقائق) من ايونات الامتزاز الاولى