

الباب الثاني

ثابت الإستقرار لمتراب الإديتا

ثابت الإستقرار المطلق :

ولو إفترضنا أن الإديتا تأينت كاملاً كما أخذت فى الإعتبار، فالمتراكب المتكون بين المعدن M^{+n} لحالة الأكسدة n , Y^{-4} تأخذ المكان طبقاً لهذه المعادلة المتزنة :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان المعطى بواسطة المعادلة:

$$K = \frac{[MY^{+n-4}]}{[M^{+n}] \times [Y^{-4}]} \quad -2$$

هذا الثابت يعرف بثابت الإستقرار. والمقلوب لهذا المقدار $1/K$ يعرف بثابت التفكك أو ثابت عدم الثباتية أو الإستقرار. لتكامل هذا الثابت من ثابت الإستقرار الواضح المعين فى فيما بعد فى هذا الباب 3,11 والمعادلة العامة 18 من المناسب أن نسميها ثابت الإستقرار المطلق: هذه الجزئية لا تتعارض مع التسمية بثابت الديناميكا الحرارية. ثابت الإستقرار المطلق هو ثابت التركيز ويعبر بقياس عند قوى أيونية، فى حين ثابت الديناميكا الحرارية تعتبر متغيرة لقوى أيونية مساوية للصفر.

يعرف ثابت الإستقرار المطلق فى جزئية الإديتا فقط هى أن توجد فى تفكك تام من Y^{-4} . تركيز أيون المعدن يشير إلى المعدن الحر غير المتراكب مع الإديتا. المتواجد الوحيد على شكل متراكب مائى. الإديتا على أى حال، توجد كلية على الشكل Y^{-4} فقط فى المحلول القلوى القوى عند رقم إيدروجينى أكثر من 10 وعند رقم أيدروجينى أقل من 7 الإديتا غير المترابطة هى الموجودة، أيضاً فى شكلها البروتونى HY^{-3} ، H_2Y^{-2} ، H_3Y^{-1} ، H_4Y . هذه الأشكال سوف تتغير فى كميات لها تبعاً للرقم الأيدروجينى للمحلول لحساب لهذه الحقيقة، ثابت الإستقرار تحت كل الظروف الكلية للمحلول يجب أن يحسب، وثابت الناتج يعرف ثابت الإستقرار المؤثر، المتجه المقدارى (a_H) - المشار إليه المعتمد

على H^+ ، يمكن إستخدامه لحساب الظاهر من ثابت الإستقرار المطلق. ثابت الإستقرار لمتراكب الإديتا العادى لبعض المعادن الشائعة عند قوى أيونية 0.1 مولارية ، $20^{\circ}C$.

الكاتيون	لوغاريتم ثابت الاتزان	الكاتيون	لوغاريتم ثابت الاتزان	الكاتيون	لوغاريتم ثابت الاتزان
أيون الفضة	7.30	أيون الكوبلت	16.31	أيون الكروميك	23.00
أيون الباريوم	4.76	أيون الكادميوم	16.46	أيون الثوريوم	23.20
أيون الاسترنتشيوم	8.63	أيون الزنك	16.50	أيون الحديدك	25.10
أيون المغنسيوم	8.69	أيون الرصاص	18.04		
أيون الكالسيوم	10.70	أيون النيكل	18.62		
أيون المنجنيز	13.79	أيون النحاس	18.80		
أيون الألومنيوم	14.33	أيون الزئبقك	21.80		

فى محاليل أخرى تكوين مادة غير متراكبة ربما توجد بالإضافة لإديتا بعد ذلك فطبقاً لثوابت الإستقرار للمتراكبات المتكونة مع المعدن، وهذا المحلول أكثر أو أقل للمعدن سينتقل لتلك المتراكبات $[M^{+n}]$ لا يكون وجيز إعتبار الكمية الكلية لأيون المعدن الحر وبالرغم من ذلك أن الكمية الكلية للمعدن ليست متراكبة مع الإديتا. لحساب هذا التأثير للجزئية β_A يجب توافرها.

ولحساب هذه المتجهات α_H ، β_A التى يمكن تفسيرها فى هذا الجزء فلحساب ولتقييم ظروف العيارية ولفهم ما الذى يأتى على موضوع العيارية. فمن المهم لتصبح مترافقة كاملاً مع تلك المتجهات أو المؤثرات.

تأثير الأس الأيدروجينى (الرقم الأيدروجينى)

عند أس رقم أيدروجينى، ثابت الإستقرار المطلق يمكن التعبير عنه بواسطة العلاقة الآتية :

$$K_{ap.H} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{+n}][Y]^{\alpha}} \quad -3$$

حيث إن $[Y]$ - ترمز للتركيز الكلى للإديتا غير المرتبطة مع المعدن، لكن تشتمل كل أشكال التفكك، التي ربما توجد عند أى رقم إيدروجينى خاص. هذا الشكل $[Y]$ ربما يتعلق بالشكل $[Y^{-4}]$ بهذه العلاقة:

$$[Y]^+ = [Y]^{-4} \times \alpha_H \quad -4$$

بعد ذلك $[Y]^*$ - هى التركيز الكلى للإديتا غير المرتبطة فى أشكالها المختلفة، وعموماً ككل الإتزانات تعطى :-

$$[Y]^* = [Y^{-4}] + [HY^{-3}] + [H_2Y^{-2}] + [H_3Y^{-1}] + [H_4Y] \quad -5$$

والآن من الممكن التعبير بكل المقادير المختلفة فى المعادلة (5)، بواسطة إدخال ثابت التفكك الحمضى للإديتا، للغرض المعلى على أى حال، من المناسب الإستخدام للمقلوب، أى ثابت الإستقرار لمتراكبات البروتون للإديتا. وهذه التعبيرات الأربع :

$$K_1 = \frac{[MY^{-3}]}{[Y^{-4}][H^+]} \quad -6a$$

$$K_1 = \frac{[H_2Y^{-2}]}{[HY^{-3}][H^+]} \quad -6b$$

$$K_1 = \frac{[H_3Y^{-1}]}{[H_2Y^{-2}][H^+]} \quad -6c$$

$$K_1 = \frac{[H_4Y]}{[H_3Y^{-1}][H^+]} \quad -6d$$

لاحظ أن ثوابت الإستقرار للبروتون قد رقت فى الرتبة الإنعكاسية لثوابت التفكك المقابلة. إذاً $-K_4$ مثل ثابت الإستقرار البروتون سيكون K_1 مثل ثابت التفكك.

الآن (HY^{-3}) ربما يكون التعبير عنه فى جزئية $[H_2Y^{-2}] K_1$. فى الجزء للثابت K_2 وأيضاً فصاعداً، إذاً:

$$[Y]^* = [Y^{-4}] + K_1 \times [Y^{-4}] \times [H^+] + K_2 \times [HY^{-3}] \times [H^+] + K_3 \times [H_2Y^{-2}] \times [H^+] + K_4 \times [H_3Y^{-1}] \times [H^+] \quad -7$$

بالاستبدال أكثر لكل الأجزاء غير تلك $[Y^{-4}]$ بواسطة التعبير

لكل الثوابت السابقة فالناتج هو:-

$$[Y]^* = [Y^{-4}] + K_1 \times [Y^{-4}] \times [H^+] + K_1 \times K_2 \times [Y^{-4}] \times [H^+]^2 + K_1 \times K_2 \times K_3 \times [Y^{-4}] \times [H^+]^3 + K_1 \times K_2 \times [K_3] \times [K_4] \times [Y^{-4}] \times [H^+]^4 \quad -8$$

يربط هذه المعادلة مع المعادلة (4) وبقسمة على $[Y^{-4}]$ التعبير للتركيز

a_H تعطى :

$$a_H = \frac{1 + K_1 [H^+] + K_1 \times K_2 \times [H^+]^2 + K_1 \times K_2 \times K_3 \times [H^+]^3 + K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times [H^+]^4}{[Y^{-4}]} \quad -9$$

هذه الأشكال تسرح لحساب a_H لأي رقم أيديروجيني، إذاً كل القيم

الأربع لثوابت الحمضية تعتبر معلومة. ورسم العلاقة لوغاريتم (a_H) مقابل

الرقم الأيديروجيني كما فى الشكل (1) فلو عرفنا (a_H). فإن ثابت

الإستقرار الظاهر يمكن حسابه بواسطة الربط بين المعادلات 2, 3, 4.

$$K_{ap.H} = \frac{[MY^{+n-4}]}{[M^{+n}] \times a_H \times [Y^{-4}]} = \frac{K}{a_H} \quad -10a$$

$$\text{or: } \log K_{ap.H} = \log K - \log a_H \quad -10b$$

لاحظ أن هذا الشكل يحتوى فقط المتراكب العادى MY^{+n-4} وعدم

الأيديروجين $[MHY^{+n-3}]$ أو المتراكبات الهيدروكسو $[MOHY^{+n-5}]$.

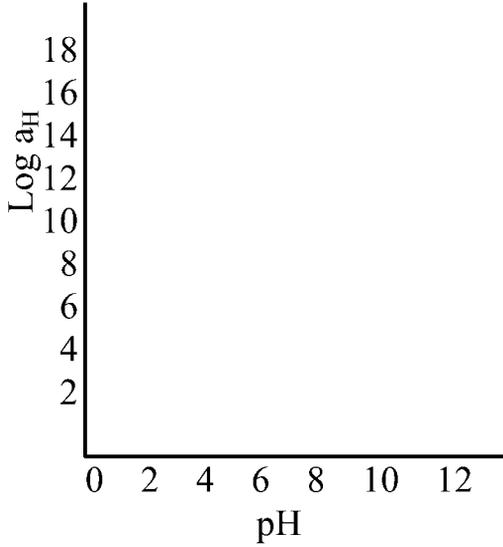
تحت ظروف شديدة الخاصية للرقم الأيديروجيني واحد أو غير لهذه

الأنواع يمكن تكوينه فى كميات حيث لا تستطيع الإهمال لها. التعبير

لظروف الرقم الأيديروجيني تكون الوصلة واحد. مثال. بالنسبة

للكالسيوم تكوين الحمض المتراكب عند رقم أيديروجيني 4،

بالتباين، بالمقابلة لمتراكب الحديد بصراحة يوجد رقم أيديروجيني أكثر من 2 - 1.



شكل (1) علاقة لوغاريتم a_H

مقابل الرقم الأيديروجيني

من ناحية أخرى ، الحديد يكون متراكب هيدروكسو عند رقم أيديروجيني أكبر من 7 مع الكالسيوم تكوين مثل هذا المركب يمكن إهماله لكل الأغراض العملية غالباً عند قيمة رقم أيديروجيني 12. عند تكوين متراكب لمادة أخرى أيون المعدن سيوزع بين مكون المتراكبات مع هذه المواد والإديتا. وثابت الإتزان الظاهر الذي يؤخذ فى الحسابان تأثير هذه المواد A سوف تعطى بالعلاقة:

$$K_{ap.A} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M] \cdot x [Y^{-4}]} \quad -11$$

حيث $[M]$ تركيز أيون المعدن غير مرتبطة مع الإديتا، أو الأيون الحرفى المحلول وأيضاً كل المتراكبات الممكنة المتكونة مع A. والعلاقة بين $[M]^*$ ، $[Mm]$ تكون مشابهة لتلك فى المعادلة 4 التى تعطى بواسطة :

$$[M]^* = [M+n] \times \square A \quad -12$$

والمترابك بين M , A يكون نادر التراكب 1:1 (مثل مترابك الإيمين للنحاس، النيكل وهكذا فى المحاليل الأمونيومية. لهذا كل الكمية لأيون المعدن غير المرتبط أو الأيون الحر فى المحلول يعطى مثل :

$$[M]^* = [M+n] + [MA] + [MA_2] + [MA_3] + \dots + [MA_m] \quad -13$$

أى علاقة شحنة للمترابك A تكون مهملة لفرض البساطة وبسبب أنها لا تكون أساسية. وثوابت الإتزان للمترابكات المختلفة بين M , A يمكن إيجادها بواسطة المعادلة الآتية :

$$K_1 = \frac{[MA]}{[M^{+n}][A]} \quad -14a$$

$$K_2 = \frac{[MA_2]}{[MA][A]} \quad -14b$$

$$K_m = \frac{[MA_m]}{[MA_{m-1}][A]} \quad -14c$$

بإستبدال الأجزاء [MA] ، [MA₂] ، [MA₃] .. [MA_m] فى المعادلة 13 لعلاقات مناسبة مشتقة من ثوابت الإستقرار، المعادلات الآتية تنتج :

$$[M]^* = [M+n] + K_1 \times [M+n] \times [A] + K_1 \times K_2 \times [M+n] \times [A]^2 + \dots K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots K_m \times [M+n] [A]^m \quad -15$$

وبيربط المعادلة الأخيرة بالمعادلة 12 لتعطى :

$$\beta A = 1 + K_1 [A] + K_1 K_2 [A]^2 + K_1 K_2 \times K_3 [A]^3 + \dots K_1 K_2 K_3 \times \dots K_m [A]^m \quad -16$$

إذاً ثابت الإستقرار الظاهر سوف يعين بواسطة الربط بين 2، 11، 12،

$$K_{ap.A} = \frac{[MY^{+n-4}]}{[M^{+n}] \times \beta_A \times [Y^{-4}]} \quad -17a$$

$$\text{or : } \text{Log } K_{ap.A} = \text{Log } K - \text{Log } \beta A \quad -17b$$

لاحظ أن [A] – تركيز المركب الحر – يكون تركيز (A) غير مرتبط مع المعدن. لهذا تركيز كل A المضاف يكون مساوياً لتركيز [A] فقط لو زيادة كافية تكون موجودة لهذا كمية نسبياً صغيرة

مرتبطة مع المعدن ربما يمكن إهمالها - إذا (A) تعتبر غالباً محتوية في المنظم أو تكون مضافة تدريجياً في زيادة لضبط الظروف وعموماً مرتبطة لتوازن $CA = [A]$.

تأثير الرقم الأيدروجيني ومواد متكونة أخرى متراكبة :

ربما تحدث كل التأثيرات المذكورة في هذا القسم وربما يؤخذ حسابه تتابعياً. إذا ثابت الإستقرار الظاهري يمكن حسابه بواسطة الربط لتلك الإشتاقات.

$$K_{ap \cdot H.A} = \frac{[MY^{+n-4}]}{[M]^\alpha [Y]^*} = \frac{K}{a_H \times \beta_A} \quad -18a$$

$$\text{or : } \text{Log } K_{ap \cdot H.A} = \text{Log } K - \text{Log } a_H - \text{Log } \beta_A \quad -18b$$

لاحظ أن الثوابت للمتراكبات بين M ، A يجب أيضاً ظاهرياً منفردة ويمكن حسابهم لخصوصية الرقم الأيدروجيني في طريق مماثل لتلك المعطاه للإديتا.

تأثيرات أخرى :

معظم ثوابت الإستقرار المقيدة في الجدول (1) والمقاسة عند 20°C ولوسط ذا قوة أيونية $\mu = 0.1$ ثابت الإستقرار أيضاً يتأثر لو تغيرت هذه المؤثرات. والزيادة للقوة الأيونية أعنى زيادة التركيز لمحلول الملح المتعادل، يقلل الثباتية. (لهذا مثل القوة الأيونية لا تزيد عن 0.5) والتاثير لذلك التغير على الإستقرارية للمتراكب ربما يهمل في التحليل العملى. على أى حال، صعوبات ربما تواجه في محاليل محتوية تركيزات عالية للملح المتعادل وخصوصاً عند وجود متراكب لأديتا ضعيف. الإضافة للمذيبات العضوية مثل الكحول، الأسيتون. وهذا أيضا يزيد الإستقرارية.

*** **