الباب الثالث

منحنيات المعايرة

obeikandl.com

obeikandl.com

فى كل من عيارية الحمض والقاعدة التقليدية وكذلك فى معايرة الإديتا أى أن الكاتيون الذى يعاير بالإديتا.

العيارية للحمض مع القاعدة يمكن إعتبارها بياناً وذلك برسم المليميتر للقاعدة مقابل الرقم الإيدروجينى، وهى تكون اللوغاريتم السالب لتركيز الأيدروجين الحر. العيارية للمعدن مع الإديتا يمكن بالمثل مشاهدتها بيانياً بواسطة رسم المللى إديتا مقابل pH. وهى اللوغاريتم السالب لتركيز أيون المعدن الحر. الحساب للمثال الآتى يعطى فكرة عن هذه المسألة 100 مل لتركيز 0.01 مولار من محلول لمعدن M، يعاير مع 0.01 مولار إديتا وثابت الإستقرار K، للمعدن – إديتا – المتراكب MY المتكون خلال المعايرة له القيمة 1010. قبل إضافة أى محلول من إديتا، التركيز لأيون المعدن يكون 2-10، MY هو 2. عند أى نقطة أو مكان للمعايرة بين نقطة البداية والنقطة القريبة جداً لنقطة التكافؤ. والإعتبارات الآتية سوف تساعد كأساس للحساب. الثباتية لمتراكب الإديتا – معدن يعتبر عال وكاف لإهمال الكمية لأيون المعدن الحر المتولد من التفكك من متراكب الإديتا – المعدن. إذاً تركيز المعدن الحر يمكن حسابه بواسطة طرح الكمية المتراكبة مع الإديتا من الكمية الكلية الموجودة الأولية، إذاً عند إضافة 2 مل إديتا pM – يمكن حسابها كما يلى :

عند البداية1 = 10 x 0.01مليميتر معدن تكون موجودة = 0.02 2 x 0.01 مليميتر تتراكب بواسطة إضافة 2 مل إديتا، الجسم الكلى سيظل غير متراكب. فبعد إضافة 2 مل إديتا، محلول الحجم الكلى هو 10+2=12 مل. التركيز لأيون المعدن يكون بذلك 0.08÷ 12 = 0.67 × 10 – 3 مول/لتر أو المليمول أو الميللى لتر. PM بعد ذلك تحسب لتكون 2.18. وبعد 4 مل إديتا فالحساب يعطى (0.01 × 10 – 0.01 × 4) ÷ 14 = 4.29 × 10 – 2 مول/لتر و pM تكون 2.37. بنفس

الطريقة نقاط أخرى يمكن حسابها حتى 9.9 أو 9.99 مل إديتا قد تضاف.

عند نقطة التكافؤ الحساب قد يضع على المعادلة لثابت الإستقرار. التحليل الكلى لتركيزات المعدن والإديتا تكون الآن مساوية والحجم الكلى يكون 20 مل. إجمالى الكمية الصغيرة للتفكك، والتركيز لمتراكب المعدن – إديتا يكون إذاً 10 – 2 ÷ 2 = 5 × 10- 3. كمية المعدن الحر [M]. مساوية لكمية الإديتا الحر (–Y). عندما تدخل تلك المعطيات فى المعادلة لثوابت الإستقرار، فالناتج يكون :

$$10^{-10} = \frac{5 \times 10^{-3}}{[M]^2} \quad , M = \sqrt{5 \times 10^{-3}} = 7.07 \times 10^{-7}$$

إذاً pM تكون 6.15.

فيما أبعد نقطة النهاية، تركيز أيون المعدن الحر قد يحسب كما يلى :

بفرض واحد مل – إديتا يضاف بزيادة تركيز أيون الإديتا إذاً تكون0.01×1÷21= 4.76×10 4– بسبب كمية الإديتا الحرة وبواسطة التفكك للمعدن. متراكب الإديتا يكون صغير ويمكن إهماله. التركيز لمتراكب المعدن– إديتا يمكن إعتباره لتكون 5 × 10 - 3 وبإدخال هذه المعطيات فى المعادلة لثابت الإستقرار نحصل على :-

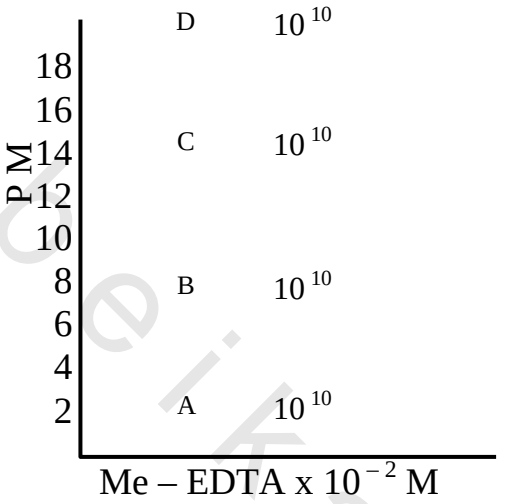
$$10^{-10} = \frac{5 \times 10^{-3}}{M \times 4.76 \times 10^{-4}} , \quad M = 1.05 \times 10^{-9}$$

pH, تكون 8.98

برسم المعطيات السابقة نقطة نقطة، منحنى (C) فى الشكل (2) يكون معين، المنحنى B ينتج لو K=10^6 والمنحنى D لو K= 10^{16}.

وبوضوح أعلى ثباتية للمتراكب الأعلى للزيادة فى pM فى منطقة نقطة النهاية والأكثر رأسياً فى المنحنى عن نقطة التكافؤ. الأخيرة أو فيما بعد قد يرمز على كل منحنى مثل العبور للشكل (2).

وبالمثل لمعايرة الحمض – قاعدة مع الإشارة لثابت التفكك للحمض المعاير يجب ملاحظته. على أى حال لا تنسى أن المثلية تكون فقط للشكل واحد: والمعايرة فى حالة الإديتا تعتبر معقدة، بسبب الإعتماد الكلى على الرقم الأيدروجينى. لإعادة معاير الإديتا، وتعتبر أيضاً حمض وبروتون. ومنافسه مع أيون المعدن للإديتا، ولهذا الرقم الأيدروجينى يحكم العملية أثناء المعايرة والتى تكون مطلوبة.



شكل (2) منحنى المعايرة، 10 مل 10^{-2} مول محلول أيون المعدن، معايرته مع 10^{-2} مول إديتا

ولحساب أى منحنى معايرة. ثابت الإستقرار الظاهر قد يستخدم. بهذا يمكن حسابه بإستخدام a_H ، β_A. كما لو كان تأثير الرقم الأيدروجينى فقط هو المأخوذ فى عملية الحسابات. وعلى أى حال، تكوين متراكبات أخرى لمادة موجودة، المشكلة تعتبر صعبة. لو المطلوب معلوم فقط الذى يعتبر أعلى للإنحناء عند نقطة التكافؤ، فثابت الإستقرار الظاهرى يعتبر بسيط لحساباته مثل β_A. ومنحنى المعايرة يعطى كما هو موضوع سابقاً. والتساوى لنقطة النهاية يمكن أن يتبين من الإنحناء التالى والميل للمنحنى عند نقطة التكافؤ. ولأجل معالجة مستفيضة لتلك المشكلة، فإننا نأخذ تلك الإعتبارات، الرقم الأيدروجينى لا يكون المدى واسع المتعلق لتركيز أيون المعدن، وأيونات

Openkandil.com

المعدن المرتبطة بالإديتا لا ترتبط بأيونات أخرى لتكون متراكبات أخرى موجودة، ولهذا: منحنى المعايرة يتزحزح لأعلى موازياً الإحداثى الرأسى ويبدأ عند أعلى pM معتمداً على تركيز المادة الأخرى المتراكبة المتلونة وثباتية المتراكب للمعدن.

*** *** ***

obeikandl.com