

مطالعه تجمع یونی در محلول سیرشده سولفات نقره در 25°C

دکتر حسین آقایی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

مهران آقایی

چکیده

از مقایسه ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی سولفات نقره در 25°C با حاصلضرب حلالیتی که برای آن از قابلیت حل شدن اندازه گیری شده بدون در نظر گرفتن برهمکنش بین یونها به دست آمد. آشکار شد که تفاوت میان آن دو قابل توجه است. در گام نخست، سعی شد که این تفاوت براساس نظریه دبای - هوکل، به رفتار غیر ایده آل یونها در محلول نسبت داده شود. اما دیده شد که نظریه یاد شده نمی‌تواند تمامی آن اختلاف را بازگو نماید. در گام بعدی، از نظریه تجمع یافتن یونها در محلول، به همراه نظریه دبای - هوکل استفاده شد و ملاحظه گردید که آن دو با هم می‌توانند رفتار غیر ایده آل یونهای Ag^+ و SO_4^{2-} در محلول سیر شده سولفات نقره را تا حدودی به خوبی توضیح دهند.

مقدمه

رفتار محلول آبی الکترولیت‌های قوی حتی در حالت رقیق بودن هم ایده آل نیست. این رفتار غیر ایده آل تا حدودی در نظریه دبای - هوکل مورد ارزیابی واقع می‌شود (۱). با وجود این، این نظریه حتی در محلولهای رقیق هم با نارساییهایی همراه

است (۲، ۳، ۴). ناسازگاری میان نظریه یاد شده و مشاهده های تجربی با افزایش غلظت الکترولیت و بار یونها و کاهش ثابت دی الکتریک حلال افزایش می‌یابد.

نظریه تجمع یافتن یونها در محلول الکترولیتها به همراه نظریه دبای - هوکل خیلی بهتر می‌توانند ویژگیهای الکترولیت‌های قوی در محلول را بیان دارند (۵). براساس نظریه تجمع یونی، درصدی از یونهای مثبت و منفی در محلول با هم تجمع حاصل می‌کنند و جفت‌های یونی، سه تاییهای یونی و چون آنها را تشکیل می‌دهند. با تجمع یافتن یونها در محلول، غلظت یونهای آزاد کاهش می‌یابد و از آنجا فعالیت آنها نیز با کاهش همراه می‌شود. بدینسان، ممکن است که کسری از رفتار غیر ایده آل محلول الکترولیت‌های قوی را به پدیده تجمع یونی و کسر دیگر را به برهمکنش‌های کولنی براساس نظریه دبای - هوکل نسبت داد.

مطالعه پدیده به هم پیوستن یونها از دیرباز مورد توجه بوده است (۶، ۷، ۸). در این مطالعه هم از روشهای تجربی معمولی و هم از روشهای پیشرفته کمک گرفته شده است. یکی از روشهای معمولی عبارت است از اندازه گیری قابلیت حل شدن ترکیبهای یونی کم محلول و مقایسه آنها با مقادارهایی که از روی ثابتهای تعادل ترمودینامیکی به دست می‌آیند (۵، ۹).

این ثابت تعادل همان ثابت حاصلضرب حلالتی ترمودینامیکی K_{SP} را می‌رساند

$$K_{SP} = a_{A^+} \cdot a_{B^2-} \quad (۴)$$

با توجه به معادله (۴)، تنها فعالیت یونهای A^+ و B^{2-} در حاصلضرب حلالتی شرکت دارند و در آن یونی سه تاییهای یونی و غیره سهیم نیستند. اکنون فرض شدن (مولاریته جسم حل شدنی در محلول سیرشده یونی A_2B را با S نشان می‌دهیم. با توجه به آن، پدیده تجمع یونی داریم

$$[A^+] = 2S \quad [B^{2-}] = S \quad (۵)$$

با فرض اینکه یونها در محلول دارای رفتار ایده آل باشند آنها برهمکنشی ندارند. فعالیت هر یون با غلظت خواهد شد و در این شرایط فرضی، معادله (۴) به صورت درخواهد آمد

$$K_{SP} = 4S^3 \quad (۶)$$

اما وقتی مقدارهای K_{SP} ترکیبهای یونی کم محلول با A_2B را با $4S^3$ آنها مقایسه می‌کنیم، درمی‌یابیم که در مقدار K_{SP} به طور قابل توجهی از مقدار $4S^3$ کوچکتر گام نخست ممکن است که این تفاوت را به رفتار غیر ایده آل در محلول براساس نظریه ذرات - هوکل منسوب دانست. در این می‌توان ضریب فعالیت، γ ، هر یون را تخمین زد و به مقدار γ یون دست یافت

$$a_{A^+} = \gamma [A^+] = 2\gamma S \quad (۷)$$

$$a_{B^{2-}} = \gamma [B^{2-}] = \gamma S$$

با توجه به آن، معادله (۴) به صورت زیر نوشته خواهد شد

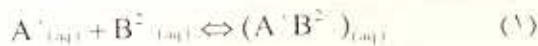
$$K_{SP} = 4\gamma^2 \gamma S^3 \quad (۸)$$

معادله (۸) ارتباط میان K_{SP} و S را خیلی بهتر از (۶) بیان می‌کند. با وجود این، باز دیده می‌شود که برای سهای زیادی مقدار K_{SP} ترمودینامیکی باز هم از هم کوچکتر است (۵، ۱۵).

اندازه گیری فعالیت یونهای مورد نظر به وسیله الکترودهای انتخابگر مناسب و مقایسه آنها با غلظتهای تجربی به عنوان راه دیگری برای مطالعه پدیده تجمع یونی است (۱۰). از روشهای نورسنجی، طیف سنجی مغناطیسی هسته ای و فراصوتی نیز برای این منظور استفاده می‌شود (۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴).

وقتی یونها در محلول به هم پیوندند و جفتهای یونی سه تاییهای یونی و غیره را بدهند، تعداد یونهای آزاد در محلول کاهش پیدا می‌کند. این عمل بسیاری از خواص محلولهای یونی مانند کاهش فشار بخار محلول، رسانایی الکتریکی، پتانسیل الکترووی، قابلیت حل شدن و غیره را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

چون شانس تشکیل سه تاییهای یونی و بالاتر در محلولهای نسبتاً رقیق اندک است. معمولاً از آنها صرف نظر می‌شود و تنها تشکیل جفتهای یونی مورد توجه قرار می‌گیرد. در یک محلول الکترولیت دارای یونهای A^+ و B^{2-} جفت شدن یونهای مثبت و منفی با یکدیگر ممکن است به صورت زیر نشان داده شود

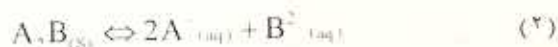


(A^+B^{2-}) یک جفت یونی را معرفی می‌کند. تشکیل

جفتهای یونی تابع برتری نیروهای جاذبه میان یونها بر جنبشهای گرمایی آنها است. میزان تشکیل جفتهای یونی به دما، ماهیت حلال و ماهیت و بار یونها وابسته است.

۲- قابلیت حل شدن و رفتار غیر ایده آل یونها

در محلول سیرشده یک جامد یونی از نوع A_2B (شامل $2A^+$ و B^{2-}) در یک دمای معین، تعادل زیر برقرار است



ثابت تعادل ترمودینامیکی این تعادل عبارت است از

$$K_a = \frac{a_{A^+}^2 \cdot a_{B^{2-}}}{a_{A_2B}} = a_{A^+}^2 \cdot a_{B^{2-}} \quad (۳)$$

اولین تقریب بدون در نظر گرفتن زوج شدن یونها به شرح زیر در نظر می‌گیرند

$$[A'] = 2S \text{ و } [B^2] = S \quad (۱۴)$$

با توجه به آن، نخستین مقدار تقریبی x برابر خواهد شد با

$$I = 3S \quad (۱۵)$$

با استفاده از این مقدار I و معادله (۱۲)، نخستین مقدار تقریبی γ_1 را حساب می‌کنند. سپس از قرار دادن آن در معادله (۱۱)، نخستین مقدار تقریبی x به دست می‌آید و در اینجا نخستین دور محاسبه به پایان می‌رسد.

در دومین دور محاسبه، مقدار x به دست آمده در نخستین دور را در تساویهای داده شده در (۹) منظور می‌کنند تا غلظت یونهای A' و B^2 به حالت آزاد به طور تقریب به دست آید. از این غلظتها برای حساب کردن I در این دور از محاسبه استفاده می‌شود. سپس از I حساب شده در این دور، برای محاسبه دومین γ_1 و γ_2 براساس معادله (۱۲) کمک گرفته می‌شود. و بالاخره، دومین γ_1 و γ_2 را در معادله (۱۱) منظور می‌کنند تا دومین مقدار x به دست آید و دومین دور محاسبه نیز پایان پذیرد.

به همین ترتیب دوره‌های بعدی محاسبه تکرار می‌شود تا جایی که تفاوت مقدار x در دو دور متوالی از یک درصد کمتر شود و آنگاه محاسبه پایان می‌یابد. آخرین مقداری که برای x از این راه به دست می‌آید، با تقریب رضایتبخشی ممکن است برابر با غلظت زوجهای یونی در محلول سیرشده، ترکیب یونی کم محلول مورد مطالعه باشد.

۳- بخش تجربی

الف - مشخصات سولفات نقره به کار رفته

سولفات نقره ترکیبی پایدار و بدون آب تبلور است و تا دمای ذوب نرمال خود $1058^\circ C$ تجزیه نمی‌شود (۱۶). سولفات نقره به کار رفته در این کار از محصول کارخانه مرک

بدین ترتیب این تفاوت اخیر ممکن است زاینده، تجمع یونی در محلول باشد. هر گاه غلظت زوجهای یونی $(A' B^2)$ در محلول سیرشده محلول مورد مطالعه را برابر با x مول بر لیتر بگیریم، در آنصورت غلظت یونهای A' و B^2 به حالت آزاد عبارت خواهد شد از

$$[A'] = 2S - x \quad [B^2] = S - x \quad (۹)$$

(از سه تاییهای یونی و بالاتر صرفنظر می‌شود).

با این دید، فعالیت هر یک از یونها A' و B^2 در محلول سیرشده برابر خواهد شد با

$$a_{A'} = \gamma_1 (2S - x), a_{B^2} = \gamma_2 (S - x) \quad (۱۰)$$

با توجه به آن، معادله (۴) به صورت زیر در خواهد آمد

$$K_{sp} = [\gamma_1 (2S - x)]^2 \times [\gamma_2 (S - x)] \\ = \gamma_1^2 \gamma_2 (4S^3 - 8S^2x + 5Sx^2 - x^3) \quad (۱۱)$$

با معیار دانستن معادله (۱۱) و تخمین γ_1 و γ_2 به کمک قانون توسعه یافته دبای - هوکل و تعیین S از راه تجربی و محاسبه K_{sp} از داده‌های ترمودینامیکی و یا الکتروشیمیایی، می‌توان مقدار x را حساب کرد و از آنجا به میزان زوج شدن یونهای مثبت و منفی در محلول سیرشده پی برد.

قانون توسعه یافته دبای - هوکل برای حساب کردن γ عبارت است از

$$\log \gamma_i = -0.509 Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 0.328 a_i \sqrt{I}} \quad (۱۲)$$

I قدرت یونی محلول است و a_i ضریب اندازه یون برحسب آنگستروم می‌باشد

$$I = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2 \quad (۱۳)$$

در موقع حساب کردن I به مولاریته یونهای به حالت آزاد موجود در محلول نیاز است. چون در گام نخست غلظت زوجهای یونی در دست نیست که از روی آن بتوان به غلظت یونهای به حالت آزاد دست یافت، لذا برای حساب کردن I ، غلظت هر یک از یونهای A' و B^2 به حالت آزاد را با

با درجه خلوص بالا بوده است. برخی ناخالصیهای همراه با آن مطابق جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱ - نوع و درصد ناخالصیهای سولفات نقره محصول کارخانه مرک

کلرید	مس	آهن	سرب
۰۰۰۰۰۲٪	۰۰۰۰۰۵٪	۰۰۰۰۰۵٪	۰۰۰۰۰۵٪
درجه خلوص داده شده برای آن از راه نقره سنجی ۹۸/۵۰٪			

ب - تعیین قابلیت حل شدن سولفات نقره

قابلیت حل شدن سولفات نقره در 25°C از دو راه اندازه گیری شد. در راه نخست، به کمک یک پی پت ۵۰ میلی متری، ۵۰ ml از محلول سیرشده سولفات نقره در 25°C را در کریستالیزور ویژه ای که از پیش به دقت توزین شده بود منتقل گردید و آب آن به ملایمت تبخیر شد تا خشک شود. پس از آن، به همان کریستالیزور دوبار دیگر و هر بار ۵۰ ml دیگر از محلول سیرشده افزوده شد و آب آن به ملایمت تبخیر گردید. پس از آن، کریستالیزور دارای رسوب سولفات نقره را در یک اتو در دمای اتاق گذاشته شد و دمای آن را با ملایمت تا بیش از 100°C بالا برده شد و سپس دمای اتو برای حدود یکساعت روی دمای 110°C ثابت نگهداشته شد. در پایان این قسمت از کار، کریستالیزور محتوی سولفات نقره خشک را در یک دسیکاتور قرار دادیم تا به دمای اتاق برسد و آنگاه آن را با یک ترازوی دقیق توزین نمودیم. از تفاوت میان وزن کریستالیزور دارای سولفات نقره و کریستالیزور خالی، وزن سولفات نقره موجود در ۱۵۰ ml محلول سیرشده در 25°C به دست آمد و از آنجا قابلیت حل شدن سولفات نقره در دمای آزمایش حساب شد. (کلیه آزمایشها و اندازه گیریها در تاریکی نسی و دور از نور شدید انجام شد تا از تجزیه فتوشیمیایی احتمالی سولفات نقره جلوگیری شود). در جدول ۲ نتایج حاصل از چهار آزمایش مستقل به شرح بالا داده شده است.

جدول ۲ - قابلیت حل شدن سولفات نقره در آب در

شماره آزمایش	قابلیت حل شدن بر حسب گرم بر لیتر
۱	۸/۲
۲	۸/۵
۳	۸/۲
۴	۸/۶

میانگین: 8.5 ± 0.1

جواب بالا با مقادیرهای گزارش شده در مراجع دیگر نسبتاً خوبی دارد (۱۷).

در راه دیگر، بونهای Ag^+ موجود در حجم محلول سیرشده سولفات نقره در 25°C را به کمک Cl^- (از تیترازول KCl محصول کارخانه مرک) شد و سپس از روی وزن رسوب خشک به دست آمد. عملیات نسبتاً طولانی که در روشهای تجزیه و تعیین به محاسبه قابلیت حل شدن سولفات نقره در 25°C گردید. چون قابلیت حل شدن کلرید نقره (در ۱۰۰ ml بر لیتر) بسیار کمتر از قابلیت حل شدن سولفات نقره ($10^{-2} \times 2.73 \times 10^4$ مول بر لیتر) است، این روش نسبتاً خوبی برخوردار است. میانگین قابلیت حل شدن سولفات نقره در 25°C از این راه برابر با ۸/۲ گرم بر لیتر

ترمودینامیکی یا الکتروشیمیایی برای آن به دست می‌آید (K_{sp}) حساب شده از داده های ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی به ترتیب 5×10^{-5} و $1/25 \times 10^{-5}$ است). پیدا است که این اختلاف نمی‌تواند از خطاهای تجریمی ناشی شده باشد. یقیناً قسمتی از آن ناشی از رفتار غیر ایده آل یونها براساس نظریه دبای - هوکل است و قسمتی هم به تجمع یافتن یونها مربوط می‌شود.

اکنون با استفاده از مقدار حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی ($K_{sp} = 1/14 \times 10^{-5}$) و قابلیت حل شدن تجریمی $S = 2/7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ و معادله های (۱۱) و (۱۲) و روش محاسبه دوری به تخمین غلظت زوجهای ($\text{Ag}^+ \text{SO}_4^{2-}$) که با x معرفی شد می‌پردازیم. با بهره گیری از یک برنامه کامپیوتری برای محاسبه، نتایج داده شده در جدول ۳ به دست آمد. (a_+ و a_- به ترتیب برابر با ۲/۵ و ۲/۸ انتخاب شد (۱۸)).

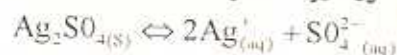
که اندکی کوچکتر از میانگین حاصل از روش اول است. ما برای محاسبه های بعدی از میانگین به دست آمده از روش اول استفاده می‌کنیم. زیرا معتقدیم که میزان خطای کلی در آن کمتر است.

۴- برآورد میزان زوج شدن یونها در محلول سیرشده سولفات نقره

مولاریته سولفات نقره در محلول سیرشده آن در 25°C که با S معرفی می‌شود، با توجه به مقدار $8/5 \text{ gL}^{-1}$ که برای قابلیت حل شدن آن در 25°C اندازه گیری شد، عبارت است از

$$S = \frac{8.5 \text{ gL}^{-1}}{311.8 \text{ gmol}^{-1}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

در محلول سیرشده سولفات نقره، تعادل زیر برقرار است



هرگاه محلول سیرشده سولفات نقره را ایده آل فرض کنیم و از تجمع یونی در آن هم صرفنظر نماییم. در آنصورت K_{sp} آن از معادله (۶) قابل تخمین خواهد بود

$$K_{sp} = 4 \times (2.73 \times 10^{-2})^3 = 8.1 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}$$

این جواب در حدود هفت برابر مقداری است که از داده های

جدول ۳ - نتایج پنج دور محاسبه برای حساب کردن میزان زوج شدن یونها در محلول سیرشده سولفات نقره در 25°C

شماره دور محاسبه	I	γ_+	γ_-	$[\text{Ag}^+ \text{SO}_4^{2-}] / \text{molL}^{-1}$
۱	۰/۰۷۰۶۸۰	۰/۷۶۲۱۱۲	۰/۳۷۷۰۴۰	۰/۰۰۵۶۱۰
۲	۰/۰۶۸۸۰۰	۰/۷۷۲۲۸۲	۰/۳۹۶۹۱۰	۰/۰۰۶۵۵۰
۳	۰/۰۶۸۲۷۱	۰/۷۷۶۳۶۷	۰/۴۰۰۵۸۰	۰/۰۰۶۷۱۲
۴	۰/۰۶۸۲۱۳	۰/۷۷۶۸۵۵	۰/۴۰۱۲۳۲	۰/۰۰۶۷۲۲
۵	۰/۰۶۸۲۰۲	۰/۷۷۶۹۲۳	۰/۴۰۱۳۵۰	۰/۰۰۶۷۲۹



به دست می‌آید

$$\frac{[Ag^+SO_4^{2-}]}{[Ag^+][SO_4^{2-}]} = \frac{0.0067}{(0.048)(0.021)} = 6.8$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی، K_m ، زوج شدن یونهای SO_4^{2-} با یکدیگر عبارت است از

$$K_m = \frac{a(Ag^+SO_4^{2-})}{a_{Ag^+} a_{SO_4^{2-}}}$$

هر گاه ضریب فعالیت یونهای شرکت کننده در عبارت تعادل بالا را به کمک قانون توسعه پائنه دبای - هوکل برزیم و سپس فعالیت آنها را حساب کنیم، به دست آورده

$$\frac{(0.7769)(0.0067)}{(0.7769)(0.048)(0.4013)(0.021)} \cong 17$$

با استفاده از این مقدار K_m ، برای زوج شدن یونهای SO_4^{2-} با هم در $25^\circ C$ به دست می‌آید

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_a \\ &= -8.314 \times 298 \times 2.8 = 7.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

۵- نتیجه گیری

برای غلظت زوجهای یونی $Ag^+SO_4^{2-}$ و غلظت یونهای Ag^+ و SO_4^{2-} به حالت آزاد براساس آخرین دور محاسبه (پنجمین دور) به دست می‌آید

$$[Ag^+SO_4^{2-}] = 0.0067 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0.021 \text{ mol L}^{-1} \text{ و } [Ag^+] = 0.048 \text{ mol L}^{-1}$$

از سوی دیگر، برای غلظت تجزیه ای Ag^+ و SO_4^{2-} براساس

قابلیت حل شدن اندازه گیری شده داریم

$$\begin{aligned} \text{تجزیه ای } [SO_4^{2-}] &= \frac{1}{2} [Ag^+] \\ &= S = 0.027 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

از مقایسه غلظتهای تجزیه ای و غلظتهای به دست آمده از محاسبه دوری، نتیجه می‌شود که کسر مولی زوج یونی $Ag^+SO_4^{2-}$ در محلول سیرشده سولفات نقره در $25^\circ C$ در حدود ۰.۰۹ است. در ضمن ۱۲ درصد از یونهای Ag^+ با یونهای SO_4^{2-} به صورت زوج یونی درآمده اند. علاوه بر آن، برای ثابت تعادل استوکیومتری K_m زوج شدن یونهای Ag^+ و SO_4^{2-} با یکدیگر

References :

Debye, P., and E. Huckel; Phys. z. 1923, 24, 305.
 Reid, E. Reid, Chemical Thermodynamics, MCGRAW HILL SERIES, 1990, P.211.
 Alberty and Robert J. Silbey; Physical Chemistry, 9th ed; John Wiley & Sons, Inc. 1992, P. 4.
 Atkins; Physical Chemistry, 4th ed; Oxford University Press. 1990, P. 252.
 Russo and George I. H. Hanania; J. Chem. Phys. 1989, 66(2), 148 - 153.
 Katayma; J. Solu. Chem. 1976, 5(2), 241 - 248;

7. E. Plichta; M. Salomon; S. Slane; M. Uchiyama, J. Solu. Chem. 1986, 15(8), 663 - 673.
 8. K. Chowdojirao, Messubha & S. Brahmajirao; Ind. J. Chem. 1989, 28A, 102 - 105.
 9. Meites, L.; Pode, J.S.F; Thomas, H.C. J. Chem. Educ. 1966, 43(12), 667 - 672.
 10. Mostafa M. Emar, et al; J. Phys. Chem. 1984, 88, 3345 - 3348.
 11. Z. Deng & D. Irish; Can. J. Chem. 1991, 69, 1766-1773.
 12. Huang, L. Q; Conzemius, R. J.; Junk, G.A.; Houk, R.S. Int. J. Mass Spectrum, Ion process. 1989, 90(1), 85 - 90.

13. Schoer, S.K. Houk, R.S., Conzemius, R.S. : Schrader, G.L. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1990, 1(2), 129 - 137.
14. S. Koda, K. Matsumoto, R. Nishimura & H. Nimura, J. Chem. Soc. Faraday Trans. : 1991, 87(2), 287 - 291.
15. R.O. Cook; A. Davies and K. Staveley; J. Chem. Thermodynamics, 1971, 3, 907 - 913.
16. Encyclopedia of Chemical Technology; Vol.21, 1983, P.2.
17. J.G. Stark; H.G. Wallace; Chemistry Data Book, 2 nd ed; Publisher, John Murray, 1990. P.76.
18. Lange's Handbook of Chemistry, 14th ed. T.S-2, John A. Dean, Mc Graw - Hill, inc. 1992, T, 5-2.

Ion association in saturated solution of silver sulfate at 25°C

Hossein Aghai

Department of Chemistry, Tarbiyat Moallem University, Tehran, Iran

Mehran Aghai

Abstract :

Comparison of the thermodynamic solubility product of silver sulfate at 25°C and the value obtained by using the observed solubility of this salt as a basis of calculation, showed a great difference which could not be justified by Debye - Huckel theory. However, this difference was satisfactorily explained using a combination of Debye - Huckel and ion association theories.