

مطالعه تجمع یونی در محلول آبی هیدروکسید کلسیم

دکتر حسین آقائی - علی ابراهیمی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

چکیده

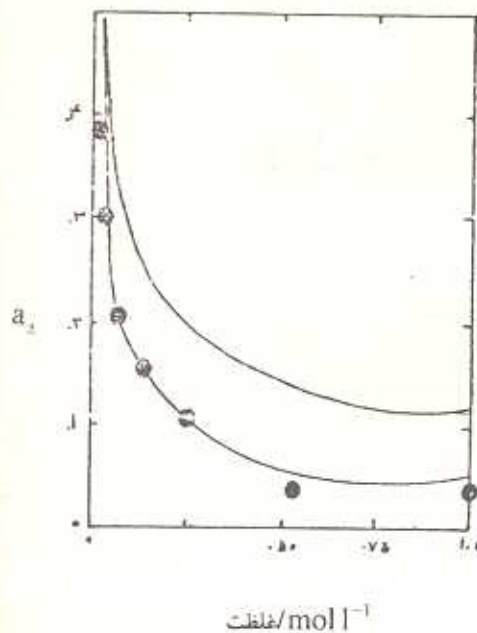
محلولهای آبی الکترولیتها غالباً به دلیل بر همکنشهای بین یونی، از حالت ایده آل دور هستند. از دید الکترواستاتیک، انحراف از حالت ایده آل در محلولهای نسبتاً رقیق الکترولیتها را می توان به اثرهای فاکتور فیزیکی (ضریب فعالیت محاسبه شده براساس معادله توسعه یافته دبی - هوکل) و فاکتور شیمیایی (تجمع یونی) نسبت داد. اثرهای فاکتور فیزیکی به وسیله قانون توسعه یافته دبی - هوکل برآورد می شود. در مقابل فاکتور شیمیایی را می توان از راههایی که به تعیین فعالیت یونها می انجامد و مقایسه نتایج حاصل از آنها با فعالیتی که از قانون توسعه یافته دبی - هوکل به دست می آید به مطالعه درآورد. در این کار، با استفاده از حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم، و با تعیین فعالیت یون هیدروکسید به روش pH متری، و به کار گرفتن قانون توسعه یافته دبی - هوکل و یک سری محاسبات دوزی، اثرهای فاکتور شیمیایی برآورد گردیده است. علاوه بر آن ثابت تعادل استوکیومتری جفت شدن یونها نیز تخمین زده شده است.

۱ - مقدمه

در شیمی، مطالعه محلولهای آبی الکترولیتها از جایگاه ویژه ای برخوردار است. دلیل آن هم، حضور گسترده آب در فرایندهای شیمیایی گوناگون و سادگی بیشتر آزمایشها در محیطهای آبی است.

اغلب هنگامی که اقدام به مطالعه محلولهای آبی الکترولیتها می کنیم، با مشکلات ویژه ای روبرو می شویم. یکی از این مشکلات این است که آب مایع دارای ساختار مولکولی نسبتاً پیچیده ای است و خواص شیمی فیزیکی آن تا حدودی غیر طبیعی است. مشکل دیگر، آن است که محلول الکترولیتها غالباً به خاطر برهمکنشهای یونی از حالت ایده آل دور هستند که البته این جنبه غیر ایده آلی تا اندازه ای به وسیله نظریه دبی - هوکل مورد بحث قرار گرفته است. این نظریه علی رغم کمبودهایی که همراه دارد به دلیل سادگی به طور وسیع برای محاسبه ضرایب فعالیت یونها در محلولهای آبی مورد استفاده قرار می گیرد.

اکنون لازم است بر این نکته تاکید نماییم که می توان رفتار غیر ایده آل محلولهای الکترولیت را از دید برهمکنشهای یونی به فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی نسبت داد. اساس مطالعه فاکتور فیزیکی همان نظریه دبی - هوکل است. در این نظریه به مطالعه الکترولیتها قوی پرداخته می شود. در نظریه دبی - هوکل هر یون به صورت یک گوی سخت باردار در نظر گرفته می شود و نیروهایی که این یونها بر پایه قانون کولن بر یکدیگر وارد می کنند به عنوان عامل انحراف از حالت ایده آل محلول الکترولیتها در نظر گرفته می شود. چنین دیدگاهی تا حدودی با رفتار محلولهای بسیار رقیق الکترولیتها، به ویژه الکترولیتهای ۱:۱ موافق است. ضرایب فعالیت تجربی الکترولیتهای دیگر و حتی تعدادی از الکترولیتهای ۱:۱ در محلولهای غلیظتر، از



شکل ۱: تغییرات ضریب فعالیت متوسط یونی با غلظت برای یک الکترولیت ۲:۲ در 25°C

۲- بخش تجربی

الف - مواد بکار رفته و روش تعیین قابلیت حل شدن: هیدروکسید کلسیم مصرفی از محصولات مرک، با درجه خلوص بالا بوده است. به منظور تعیین قابلیت حل شدن هیدروکسید کلسیم در 25°C ، از آب مقطر تقریباً عاری از CO_2 استفاده شده است. حلالیت گازها در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. با استفاده از این موضوع و در حدود گازهای خنثی (مثلاً N_2) می‌توان میزان CO_2 موجود در آب را به حداقل رساند.

ب - بحث ریاضی: اگر محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم در آب در 25°C ایده آل فرض شود، ارتباط میان ثابت حاصل حاصل حلالیت ترمودینامیکی، K_{sp} ، آن و قابلیت حل شدن، S ، آن معادله (۱) خواهد بود

$$K_{\text{sp}} = 4S^3 \quad (1)$$

نظریه دبای - هوکل انحراف قابل توجه دارند. این انحراف را می‌توان به اثرهای شیمیایی که یونها بر هم دارند نسبت داد. منظور از اثرهای شیمیایی در این مقاله تاثیر متقابل یونها بر هم از نوع لاندن و قطبش پذیری و غیره است، که این برهمکنشها به همراه برهمکنش کولنی ممکن است به تجمع یونی بیانجامد [۱].

اهمیت به حساب آوردن پدیده تجمع یونی با یک مثال در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل، منحنی ضریب فعالیت متوسط یونی، $\gamma_{\pm}$ ، برحسب غلظت برای یک الکترولیت ۲:۲ براساس محاسبه دبای - هوکل، بدون در نظر گرفتن تجمع تا غلظت $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ رسم شده است [۱] (منحنی بالائی). منحنی پائینی نمودار مشابهی را که در آن تعادل شیمیایی مربوط به زوج شدن یونها در نظر گرفته شده است می‌رساند. از برونیایی هر دو منحنی برای غلظت حدی صفر، ضریب فعالیت متوسط یونی برابر با $1/0$ به دست می‌آید. در شکل همچنین ضریب فعالیت متوسط یونی تجربی ZnSO_4 به وسیله دایره های توپر نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، نظریه دبای - هوکل، تنها می‌تواند انحراف از حالت ایده آل محلول الکترولیتها در محلولهای بسیار رقیق را به خوبی پیشگویی کند. اما به حساب آوردن زوج شدن یونها، و تعادل شیمیایی مربوط به آنها، باعث به هم نزدیک شدن نتایج تجربی و محاسبه ای می‌شود.

روشهای متعددی برای مطالعه پدیده تجمع یونی وجود دارد. یک روش کلاسیک، اندازه گیری هدایت الکتریکی محلول الکترولیت است [۵، ۶، ۷، ۸، ۱۱]. روش دیگر رسوب سنجی است [۱، ۲]. همچنین روشهای ترمودینامیکی متفاوتی برای مطالعه این پدیده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. به طور قابل ملاحظه ای از پتانسیومتری و نورسنجی نیز استفاده می‌شود [۳، ۱۲]. اخیراً تکنیکهای اسپکتروسکوپی ویژه ای (از قبیل رامان، طیف سنجی مغناطیسی هسته ای و فراصوتی) مورد استفاده قرار گرفته اند [۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳].

۳- نتایج و بحث

قابلیت حل شدن، S ، هیدروکسید کلسیم در ۲۵°C از راه سنجش محلول سیر شده آن در ۲۵°C به کمک اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار، تهیه شده از تیتراژول محصول کارخانه مرک طی شش اندازه گیری مستقل تعیین شد و برای آن مقدار $0.0001 \pm 0.0003 \text{ mol L}^{-1}$ به دست آمد. از سویی ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم در آب در ۲۵°C برابر با 5.7×10^{-6} است [۱۵]. اینک اگر محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم را ایده آل فرض کنیم (یعنی هیچ برهمکنشی بین کاتیونها و آنیونهای موجود در محلول برقرار نباشد)، حاصلضرب حلالیتی که برای آن، بر مبنای معادله (۱) و با استفاده از قابلیت حل شدن اندازه گیری شده به دست خواهد آمد عبارت است از

$$K_{sp} = 4(0.0203 \pm 0.0001)^3$$

$$= 3.35 \pm 0.05 \times 10^{-5}$$

این جواب با مقدار حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی 5.7×10^{-6} تفاوت قابل ملاحظه ای دارد و تقریباً ۶ برابر آن است. یقیناً این اختلاف نمی تواند ناشی از خطاهای تجربی باشد، بلکه به طور عمده ناشی از رفتار غیر ایده آل یونها از جنبه های مختلف در محلول الکترولیت است.

اکنون اگر تنها برهمکنشهای کوئلی بین یونها (عامل فیزیکی) را عامل انحراف از حالت ایده آل محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم بدانیم، می توانیم سهم آن را با استفاده از معادله توسعه یافته دبای - هوکل (معادله ۳) تخمین بزنیم و سپس ثابت حاصلضرب حلالیت هیدروکسید کلسیم را با استفاده از معادله (۲) حساب کنیم. نتیجه

$$K_{sp} = 4(0.0203 \pm 0.0001)^3 (0.7983)^2 (0.4593)$$

$$= 9.81 \pm 0.02 \times 10^{-5}$$

همانطور که دیده می شود، هنوز این مقدار با حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی تفاوت قابل ملاحظه ای دارد و تقریباً بیش از دو برابر آن است. بنابراین، نتیجه می گیریم تنها، فاکتور فیزیکی (برهمکنش کوئلی بین یونها) عامل انحراف از حالت ایده آل نیست، بلکه می توان

S مولاریته هیدروکسید کلسیم در محلول سیر شده آن را می رسانی. از مقایسه قابلیت حل شدن تجربی تعیین شده در این پژوهش با ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم که از داده های ترمودینامیکی به دست می آید معلوم شد که ارتباط میان آن دو با معادله (۱) سازگار نیست، زیرا، در حقیقت محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم در آب دارای حالت ایده آل نیست.

یک مدل نسبتاً تقریبی و تا حدودی قابل قبول آن است که انحراف از حالت ایده آل در این محلول را به نیروهای کوئلی بین یونها که بر اساس معادله توسعه یافته دبای - هوکل قابل تخمین است نسبت داد. در این شرایط اگر ضرایب فعالیت یونهای حاصل از هیدروکسید کلسیم (γ_{OH^-} و $\gamma_{Ca^{2+}}$) را با استفاده از قانون توسعه یافته دبای - هوکل حساب کنیم و با استفاده از آنها رابطه دقیقتری به شرح زیر را میان S و K_{sp} به دست آوریم

$$K_{sp} = 4S^3 \gamma_{OH^-}^2 \gamma_{Ca^{2+}} \quad (۲)$$

باز هم دیده می شود که این رابطه نیز نمی تواند قابلیت حل شدن تجربی را با دقت لازم بیان کند. بنابراین نتیجه می شود که اثرهای فیزیکی به عنوان تنها عامل انحراف از حالت ایده آل نیست، بلکه اثرهای شیمیایی (زوج شدن یونها) نیز در این انحراف سهیم هستند، با استفاده از یک سری محاسبات دوری به راحتی می توان سهم مربوط به زوج شدن یونها را تخمین زد.

محاسبه ضریب فعالیت، γ_i ، یک یون به کمک معادله توسعه یافته دبای - هوکل عبارت است از

$$\log \gamma_i = -0.509 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + 0.329 R_i \sqrt{I}) \quad (۳)$$

γ_i ضریب فعالیت یون i را می رسانی. z_i بار آن یون است، R_i پارامتر اندازه یون و I قدرت یونی محلول می باشد. قدرت یونی محلول عبارت است از

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (۴)$$

m_i و z_i به ترتیب مولالیه و بار یون i را می رسانی.

از حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم، و توسعه یافته دبای - هوکسل و یکسری محاسبات دوری، به را می توان کسری از اختلاف به شرح بالا، را که به پدیده تجمع نسبت داده می شود حساب کرد (تنها زوجهای یونی را در نظر می و از سه تایی های یونی و یا بالاتر صرفنظر می کنیم). نتایج به آمده از این محاسبات در جدول ۱ داده شده است.

بخشی از آن را به فاکتور شیمیایی (جفت شدن یونها) نسبت داد. به عبارت دیگر زوج شدن کاتیونهای Ca^{2+} و آنیونهای OH^- نیز در این اختلاف سهم هستند.

زوج شدن یونها، باعث تغییر غلظت گونه های یونی موجود در محلول می شود و به دنبال آن رفتار محلول متفاوت از موقعی که اگر زوج شدن یونها در میان نباشد می گردد. تغییر قدرت یونی محلول، یکی از پی آمدهای زوج شدن یونها با هم است. این موضوع امکان یکسری محاسبات دوری ضریب فعالیت را فراهم می کند [۱]. با استفاده

جدول ۱: نتایج به دست آمده از محاسبات دوری برای ضرایب فعالیت

شماره دور	I	γ_{OH^-}	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$[Ca^{2+}OH^-] \times 10^4$ mol L ⁻¹	K_c mol L ⁻¹
۱	0.0609	0.7983	0.4593	5.02	9.2
۲	0.0509	0.8107	0.4812	5.67	11.1
۳	0.0496	0.8125	0.4843	5.77	11.4
۴	0.0494	0.8127	0.4848	5.78	11.4
۵	0.0493	0.8128	0.4848	5.78	11.4

جدول ۲: سهمهای مربوط به قابلیت حل شدن

% سهم ایده آلی		% سهم غیر ایده آلی
ضریب فعالیت	زوجهای یونی	
25	19	56

از قابلیت حل شدن هیدروکسید کلسیم در آب از برهمه گوناگون یونها در محلول حاصل می شود و ۵۶٪ دیگر به

از نتایج به دست آمده در مرحله پایانی محاسبه دوری (مرحله شماره ۵ در جدول ۱) آشکار می شود که ۱۹٪ از کل یونها به صورت زوجهای یونی می باشند. از محاسبه های بالا، آشکار می شود که ۲۴٪

۴ - نتیجه گیری

پدیده تجمع یونی در محلول آبی الکترولیتهای قوی دارای اهمیت زیادی است و هنگام مطالعه اینگونه محلولها باید به آن توجه نمود. اگر از برهمکنش بین یونها در محلول الکترولیتها صرفنظر شود (محلول ایده آل فرض شود) نتیجه گیریهای نادرستی در مطالعه تجربی محلول آبی الکترولیتها پیش می آید. به عنوان مثال، اگر حاصلضرب حلالیت هیدروکسید کلسیم را با استفاده از قابلیت حل شدن آن، بدون توجه به برهمکنشهای بین یونی محاسبه کنیم، نتیجه حاصل تفاوت قابل ملاحظه ای با حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی آن دارد $5.7 \times 10^{-6} = K_{sp}$ (ترمودینامیکی)، $K_{sp} = 3.35 + 0.05 \times 10^{-5}$ (محاسبه ای)، همچنین اگر، قابلیت حل شدن را با استفاده از حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی، بدون توجه به برهمکنشهای بین یونی محاسبه کنیم نتیجه حاصل تفاوت قابل ملاحظه ای با قابلیت حل شدن تجربی دارد $0.0203 + 0.0001 \text{ mol L}^{-1} = S$ (تجربی)، $S = 0.0113 \text{ mol L}^{-1}$ (محاسبه ای).

ایده آل فرضی که یونها تاثیر متقابل بر هم نداشته باشند مربوط می گردد.

با توجه به غلظت زوجهای یونی که در مرحله پایانی محاسبه دوری در جدول ۱ به دست آمد، برای ثابت تعادل استوکیومتری، K_C ، زوج شدن یونهای Ca^{2+} و OH^- مقدار $11.2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ حاصل می شود

$$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons (\text{Ca}^{2+}\text{OH}^{-})(\text{aq})$$

$$K_C = \frac{[\text{Ca}^{2+}\text{OH}^{-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]} = 11.2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

ما در این کار سعی کرده ایم از راه pH متری نیز پدیده تجمع یونی در محلول هیدروکسید کلسیم را مورد مطالعه قرار دهیم. با تعیین pH محلول و با استفاده از رابطه آن با فعالیت یون هیدروکسید به راحتی می توان فعالیت یون هیدروکسید در محلول را محاسبه نمود. از سوی دیگر، با تخمین فعالیت یون کلسیم و یا تعیین آن با استفاده از یک الکترود انتخابگر یونی می توان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی الکترولیت مورد مطالعه را حساب کرد. مقدار $(K_{sp} = 5.8 \times 10^{-6})$ به دست آمده از این روش با مقدار a حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی توافق خوبی دارد.

References:

1. Steven O. Russo and George I.H. Hanania, J. Chem. Educ. 1989, 66(2), 148 - 153.
2. Meites, L. pode, J.S.F. Thomas, H. C. J. chem. Educ. 1966, 43 (12), 667 - 672.
3. R.O. Cook, A. Davies, and K. staveley, J. chem. Thermodynamics, 1971, 3, 907 - 913.
4. M. M. Emara, N. A. Farid, A. M. Wasfi, M. M. Bahrand, H. M. Abd - Elbery, J. phy. chem, 1984, 88, 3345 - 3348.
5. Shunzo Katayama, J. solu. chem, 1976, 5 (4), 241 - 248.
6. E. Plichta, M. Salomon, S. Slane, and M. Uchiyama, J. Solu. chem, 1986, 15 (8), 663 - 673.
7. K. Chowdojirao, Messubha & S. Brahmajirao, Ind. J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1991, 87 (2), 287 - 291.
8. H. Kaneko & N. Wada, J. solu. chem, 1978, 7 (1), 19 - 25.
9. S. Koda, K. Matsumoto, R. Nishimura & H. Nimura, J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1991, 87 (2), 287 - 291.
10. Z. Deng & D. Irish, Can. J. Chem, 1991, 69, 1766 - 1773.
11. J. Barthel, R. Neueder, M. Poxleitner, J. setiz - Beywl & L. Werblan, J. Electroanal. Chem., 1993, 344, 249 - 267.

- Huang L. Q., Conzemius R. J., Junk G. A., Houk R. S. Int. J. Mass Spectrum, Ion Process. 1989, 90 (1), 85 - 90.
- Schoer S. K., Houk R. S., Conzemius R. S., Schrader G. L., J. Am. Soc. Mass Spectrum, 1990, 1 (2), 129 - 137.
14. Emara, Mostafa M., Bahr, Mohie M. Bull. Soc. Chim. Fr., 1983, (1-2, pt. 1), 25 -29.
15. J. G. Stark, M. G. Wallace, Chemistry data book, 2nd ed. 1982.

Ion association in saturated solution of calcium hydroxide at 25°C

H. Aghai, A. Ebrahimi

Department of chemistry, Tarbiyat Moallem University, Tehran, IRAN

Abstract

Since long, many of researchers have paid attention to the study of the electrolyte solutions behaviour. About 1887, while the electrolyte dissociation theory was developed, it was thought that the mentioned solutions behave as ideal gases. It soon became apparent that, these solutions are far from ideal even at very low concentrations.

In 1923, the Debye - Huckel theory (That is based on the classical electrostatic laws) was formulated. This theory, attributes deviation from ideality to long - range physical forces of interionic interactions.

Indeed, considered from an electrostatic viewpoint, the nonideal behavior of electrolyte solutions may be interpreted as due partly to physical and partly to chemical factors. Therefore, deviation from ideality is due to the combined effects of a physical factor (activity coefficients) and a chemical factor (ion pairing) and these factors do predict a concordant fit of experimental data.

Comparison of the thermodynamic solubility product of calcium hydroxide at 25°C and its observed solubility product showed a great difference which could not justified by Debye - Huckel theory. However, this difference was satisfactorily explained using a combination of Debye - Huckel and ion association theories.