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 غالبا به دلیل بر همکنشهای بین یونی، از حالت ایده آل دور هستند. از دید الکترواستاتیک، انحراف از حالت ایده آل در محلولهای نسبتا رقیق الکترولیتها را می‌توان به اثرهای فاکتور فیزیکی (ضریب فعالیت محاسبه شده براساس معادله توسعه یافته دبای - هوکل) و فاکتور شیمیایی (تجمع یونی) نسبت داد. اثرهای فاکتور فیزیکی به وسیله قانون توسعه یافته دبای - هوکل برآورد می‌شود. در مقابل فاکتور شیمیایی را می‌توان از راههایی که به تعیین فعالیت یونها می‌انجامد و مقایسه نتایج حاصل از آنها با فعالیتی که از قانون توسعه یافته دبای - هوکل به دست می‌آید 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 دبای - هوکل و یک سری محاسبات دوری، 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 فرآیندهای شیمیایی گوناگون و سادگی بیشتر آزمایشها در محیطهای آبی است.

اغلب هنگامی که اقدام به مطالعه محلولهای آبی الکترولیتها می‌کنیم، با مشکلات ویژه ای روبرو می‌شویم. یکی از این مشکلات این است که آب مایع دارای ساختار مولکولی نسبتا پیچیده ای است و خواص شیمی فیزیکی آن تاحدودی غیر طبیعی است. مشکل دیگر، آن است که محلول الکترولیتها غالبا به خاطر برهمکنشهای یونی از حالت ایده آل دور هستند که البته این جنبه غیر ایده آلی تا اندازه ای به وسیله نظریه دبای- 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 می‌گیرد.

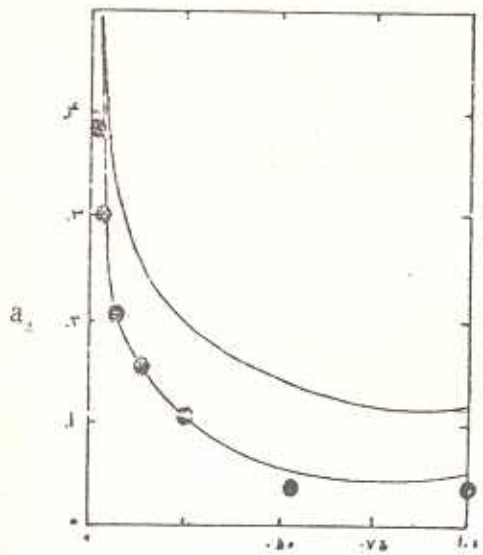
اکنون لازم است بر این نکته تاکید نماییم که می‌توان رفتار غیر ایده آل محلولهای الکترولیت را از دید برهمکنشهای یونی به فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی نسبت داد. اساس مطالعه فاکتور فیزیکی همان نظریه دبای - هوکل است. در این نظریه به مطالعه الکترولیتهای قوی پرداخته می‌شود. در نظریه دبای - هوکل هر یون به صورت یک گوی سخت باردار در نظر گرفته می‌شود و نیروهایی که این یونها بر پایه قانون کولن بر یکدیگر وارد می‌کنند به عنوان عامل انحراف از حالت ایده آل محلول الکترولیتها در نظر گرفته می‌شود. 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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

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 تطبش 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 نظرگرفتن تجمع تا غلظت $1/0\ mol\ L^{-1}$ 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 برونیابی هر دو منحنی برای غلظت حدی صفر، ضریب فعالیت متوسط یونی برابر با ۱/۰ 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]. اخیرا تکنیکهای اسپکتروسکوپی ویژه ای (از قبیل رامان، طیف سنجی مغناطیسی هسته ای و فراصوتی) مورد استفاده قرار گرفته اند [۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳].



شکل ۱: تغییرات ضریب فعالیت متوسط یونی با غلظت برای یک الکترولیت ۲:۲ در $25^{\circ}C$

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 $25^{\circ}C$، از آب مقطر تقریبا عاری از CO_2 استفاده شده است. حلالیت گازها در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. با استفاده از این موضوع و در حضور گازهای خنثی (مثلا 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 $25\ ^{\circ}C$ ایده آل فرض شود، ارتباط میان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی، K_{SP}، آن و قابلیت حل شدن، S، آن مطابق معادله (۱) خواهد بود

$$K_{SP} = 4S^3 \qquad (۱)$$

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

S مولاریته هیدروکسید کلسیم در محلول سیر شده آن را می‌رساند. 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 می‌آید 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 نسبتا تقریبی و تا حدودی قابل قبول آن است که انحراف از حالت ایده آل در این محلول را به نیروهای کولنی بین یونها که براساس 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 K_{SP} و S به دست آوریم

$$K_{SP} = 4S^3\gamma_{OH^-}^2\,\gamma_{Ca^{2+}} \qquad (۲)$$

باز هم دیده می‌شود که این رابطه نیز نمی‌تواند قابلیت حل شدن تجربی را با دقت لازم بیان کند. بنابراین نتیجه می‌شود 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 می‌توان 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

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

γ_i ضریب فعالیت یون i را می‌رساند. z_i بار آن یون است. R_i پارامتر اندازه یون و I قدرت یونی محلول می‌باشد. قدرت یونی محلول عبارت است از

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

m_i و z_i به ترتیب ملالیته و بار یون i را می‌رسانند.

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 تیترازول محصول کارخانه مرک طی شش اندازه گیری مستقل تعیین شد و برای آن مقدار (۰/۰۲۰۳ ± ۰/۰۰۰۱) mol L^{-1} به دست آمد. از سویی ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم در آب در ۲۵°C برابر با $۵/۷\times۱۰^{-۶}$ است[۵ ،۱]. اینک اگر محلول سیرشده 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

$$K_{SP} = 4(0.0203\pm0.0001)^3$$
$$= 3.35\pm0.05\times10^{-5}$$

این جواب با مقدار حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی $۵/۷\times۱۰^{-۶}$ تفاوت قابل ملاحظه ای دارد و تقریبا ۶ برابر آن است. یقینا این اختلاف نمی‌تواند 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 کولنی بین یونها (عامل فیزیکی) را عامل انحراف از حالت ایده آل محلول سیرشده هیدروکسید کلسیم بدانیم، می‌توانیم 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 این محاسبه به شرح زیر به دست آمد

$$K_{SP} = 4(0.0203\pm0.0001)^3(0.7983)^2(0.4593)$$
$$= 9.81\pm0.02\times10^{-6}$$

همانطور که دیده می‌شود، هنوز این مقدار با حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی تفاوت قابل ملاحظه ای دارد و تقریبا بیش از دو برابر آن است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم تنها، فاکتور فیزیکی (برهمکنش کولنی بین یونها) عامل انحراف از حالت ایده آل نیست، بلکه می‌توان

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

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 سهیم هستند.

زوج شدن یونها، باعث تغییر غلظت گونه های یونی موجود در محلول می‌شود و به دنبال آن رفتار محلول متفاوت از موقعی که اگر زوج شدن یونها در میان نباشد می‌گردد. تغییر قدرت یونی محلول، یکی از پی آمدهای زوج شدن یونها با هم است. این موضوع امکان یکسری محاسبات دوری ضریب فعالیت را فراهم می‌کند[۱]. با استفاده از حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم، و توسعه یافته دبای - هوکل و یکسری محاسبات دوری، به را می‌توان کسری از اختلاف به شرح بالا، را که به پدیده تجمع نسبت داده می‌شود حساب کرد (تنها زوجهای یونی را در نظر می و از سه تایی های یونی و یا بالاتر صرفنظر می‌کنیم). نتایج به آمده از این محاسبات در جدول ۱ داده شده است.

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

شماره دور	I	γ_{OH^-}	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$[Ca^{2+}OH^-]\times10^4$ 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	
	زوجهای یونی	ضریب فعالیت
56	19	25

از نتایج به دست آمده در مرحله پایانی محاسبه دوری (مرحله شماره ۵ در جدول ۱) آشکار می‌شود که ۱۹% از کل یونها به صورت زوجهای یونی می‌باشند. از محاسبه های بالا، آشکار می‌شود که ۴۴% از قابلیت حل شدن هیدروکسید کلسیم در آب از برهمنش گوناگون یونها در محلول حاصل می‌شود و ۵۶% دیگر به یک

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

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

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 $11.2 mol^{-1} L$ حاصل می‌شود

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

$$K_C = [Ca^{2+}OH^-] / [Ca^{2+}][OH^-]$$

$$= 11.2 mol^{-1} L$$

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 می‌توان 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 می‌توان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی الکترولیت مورد مطالعه را حساب کرد. مقدار به دست آمده از این روش $(K_{sp} = 5.8 \times 10^{-6})$ با مقدار a_+ حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی توافق خوبی دارد.

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 می‌آید. 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 K_{sp}(ترمودینامیکی) $= 5.7 \times 10^{-6}$، K_{sp} (محاسبه ای) $= 3.35 + 0.05 \times 10^{-5}$. 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

S (تجربی) $= 0.0203 + 0.0001 mol L^{-1}$

S (محاسبه ای) $= 0.0113 mol L^{-1}$.

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, Mcssubha & 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.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]

13. Huang L. Q., Conzemius R. J. , Junk G. A. , Houk R. S. Int. J. Mass Spectrum. Ion Process. 1989, 90 (1), 85 - 90.
14. 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, Tarbeyat Moallem University, Tehran, IRAN

Abstract

Since long, many of researchers have paid attention to the study of the electrolyte soulutions 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.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-03-29]