

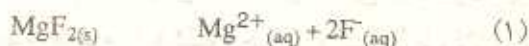
مطالعه تجمع یونی در محلول سیر شده فلوئورید منیزیم در ۲۵°C

دکتر حسین آقائی - ذکيه بيات*

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

کند (۲-۷). در مقابل، وقتی از نظریه تجمع یونی و نظریه دبای-هوکل به همراه هم استفاده می‌شود، دیده می‌شود که آن دو با هم به طور رضایتبخشی می‌توانند رفتار غیر ایده‌آل محلول رقیق الکترولیتهای قوی را توضیح دهند (۲-۹). با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی گونه‌های شرکت کننده

در تعادل



در ۲۵°C (جدول - ۱)، می‌توان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی، K_{sp} ، فلوئورید منیزیم در دمای داده شده را حساب کرد و سپس به کمک معادله

$$K_{sp} = \gamma_+ \gamma_-^2 (4s^3 - 8s^2x + 5sx^2 - x^3) \quad (2)$$

و قابلیت حل شدن تجربی آن، s ، مولاریته زوجهای یونی $\text{Mg}^{2+}\text{F}^{-}$ در محلول سیر شده را که با نماد x معرفی شده است به کمک یک برنامه کامپیوتری و روش محاسبه دوری تخمین زد (۴). نماد s در معادله (۲) مولاریته فلوئورید منیزیم را در محلول سیر شده آن در ۲۵°C می‌رساند. ضرایب فعالیت یونهای مثبت و منفی، γ_+ و γ_- ، در محلول سیر شده به کمک معادله توسعه یافته دبای-هوکل

$$\log \gamma_i = -\frac{0.509 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0.328 a \sqrt{I}} \quad (3)$$

تخمین زده شده است.

چکیده:

در این پژوهش با استفاده از دو روش، یکی تبخیر حجمهای معلومی از محلول سیر شده و توزین نمک بر جای مانده و دیگری نورسنجی در گستره UV-Vis، موضوع قابلیت حل شدن فلوئورید منیزیم در آب در ۲۵°C مورد ارزیابی قرار گرفته است. از مقایسه قابلیت حل شدن تجربی و مقداری را که برای آن، از ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی قابل تخمین است آشکار شد که اختلاف آن دو قابل توجه است و در عین حال قانون توسعه یافته دبای-هوکل نیز برای توضیح رفتار غیر ایده‌آل محلول سیر شده مورد مطالعه فاقد کارایی لازم است. از سوی دیگر، این نتیجه حاصل شد که نظریه یاد شده به همراه نظریه تجمع یونی* به طور رضایتبخشی می‌تواند رفتار ترمودینامیکی محلول سیر شده فلوئورید منیزیم در ۲۵°C را توجیه کند.

مقدمه:

مدل توسعه یافته دبای-هوکل یکی از نظریه‌های نسبتاً قدیمی است که برای مطالعه محلول آبی الکترولیتهای قوی در غلظتهای نسبتاً پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). این مدل، نتایجی را که سهمی از رفتار غیر ایده‌آل اینگونه محلولها را بیان

مواد به کار رفته:

فلوئورید منیزیم: از محصول کارخانه Riedel - Dehaen با درجه خلوص ۹۹٪.

سولفات منیزیم: از محصول کارخانه Merck با درجه خلوص بسیار بالا.

کلرید آمونیوم و آمونیاک برای تهیه بافر ۱۰/۱ در ارتباط با تهیه معرف "اریوکرم بلاک T" از محصول کارخانه مرک و با درجه خلوص بسیار بالا.

دستگاه مورد استفاده:

از دستگاه UV- Vis مدل 160 A شیمادزو در این پژوهش استفاده شده است. دقت آن برای این پژوهش مناسب است.

روش:

برای تعیین قابلیت حل شدن فلوئورید منیزیم در ۲۵°C، از دوروش استفاده کرده‌ایم، یکی اینکه نمونه‌هایی از محلول سیر شده با حجم‌های معلوم را به شیوه خاص و نسبتاً طولانی با ملایمت تبخیر نموده و نمک بر جای مانده را توزین کرده‌ایم، جدول (۲)، دیگری اینکه یونهای Mg^{2+} در محلول رقیق شده را به وسیله معرف "اریوکرم بلاک T" به شکل کمپلکس در آورده و از روی مقایسه میزان جذب آن در ۵۳۱ nm با منحنی کالیبراسیون ترسیم شده در شرایط یکسان، به تعیین غلظت منیزیم در محلول پرداخته‌ایم، جدول (۳).

بر اساس تجربه مستقل تعیین نمودیم که جذب کمپلکس «منیزیم - اریوکرم بلاک T» در حوالی ۵۳۱ nm ماکسیمم است، شکل (۱).

کمپلکس «منیزیم - اریوکرم بلاک T» به غلظتهای ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰۲، ۰/۰۱ ppm نسبت به یون منیزیم از محلول استاندارد ۱ ppm سولفات منیزیم در حضور زیادی معرف تهیه و جذب آنها به وسیله دستگاه UV- Vis خوانده شد و منحنی کالیبراسیون (شکل ۲) از نتایج آنها ترسیم گردید. (دستگاه پیش از خواندن جذب نمونه‌های مورد آزمایش، با قراردادن یک نمونه

شاهد در آن، روی صفر تنظیم شد).

در شرایط یکسانی، جذب نمونه‌های ۲۰۰ به محلول سیر شده فلوئورید منیزیم را در حضور «اریوکرم بلاک T» خوانده شد و غلظت آنها با استفاده از کالیبراسیون به دست آمده تعیین گردید. (جدول ۳) سه دور محلول سیر شده تهیه شد و جذب نمونه متفاوتی از آنها، به شرحی که گذشت خوانده شد و برای تعیین غلظت منیزیم در محلول سیر شده است (چون غلظت منیزیم در نمونه‌های مجهول در نمونه‌های به کار رفته برای ترسیم منحنی کالیبراسیون خطای احتمالی ناشی از تفکیک کمپلکس در مایع جبران می‌شود).

نتیجه گیری و برآورد میزان زوج شدن

محلول سیر شده فلوئورید منیزیم:

مولاریته فلوئورید منیزیم در محلول سیر شده که با s معرفی می‌شود، با استفاده از میانگین، $s = 2/191 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ حاصل از جدولهای (۲) و (۳) عبارت است از:

هرگاه از برهم کنش یونها در محلول سیر شده صرف نظر شود (محلول ایده‌آل فرض گردد) و قابلیت حل شدن آن، از روی حاصل ترمودینامیکی حساب شود

$$s(\text{ایده‌آل}) = \sqrt[3]{K_{sp}/4} \quad (4)$$

مقدار، $s = 1/17 \times 10^{-3} \text{ M}$ ، برای آن $K_{sp} = 6/40 \times 10^{-9}$ ، این جواب در حدود صحت

شدن تجربی است. سهمی از این اختلاف (به رفتار غیر ایده‌آل یونها در محلول سیر شده) یافته دبی - هوکل مربوط می‌شود، (جدول ۴).

$$s = \sqrt[3]{K_{sp}/4\gamma_+ \gamma_-^2} \quad (5)$$

و ۸۰ درصد بقیه می‌تواند به تجمع یافتن یونها

هم در محلول سیر شده نسبت داده شود (۲-۵، ۷). در جدول (۵) سهمهای شرکت کننده در قابلیت حل شدن تجربی برآورد گردیده است.

باتوجه به مقدار x حاصل از دور چهارم محاسبه دوری به کمک یک برنامه کامپیوتری و مقادیر γ_+ و γ_- حساب شده در آن دور بر اساس همان برنامه کامپیوتری، می‌توان فعالیت هر یک از گونه‌های Mg^{2+} ، F^- و زوج یونی $Mg^{2+}F^-$ شرکت کننده در تعادل $Mg^{2+}_{(aq)} + F^-_{(aq)} \rightleftharpoons Mg^{2+}F^-_{(aq)}$ را حساب کرد و سپس ثابت تعادل، K_a ، برای آن را تخمین زد و تغییر انرژی آزاد

گیس استاندارد وابسته به آن را محاسبه نمود. از این راه مقدار $K_a = 419/4$ به دست می‌آید. باتوجه به آن

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$= -8/314 JK^{-1} mol^{-1} \times 298 K \times \ln(419/4)$$

$$= -14/962 kJ mol^{-1}$$

قابل ذکر است که پدیده تجمع یونی از جنبه‌های گوناگونی مورد توجه است و برای مطالعه آن از تکنیکهای مختلفی استفاده می‌شود (۱۳-۱۷).

جدول ۱: داده‌های ترمودینامیکی لازم در $25^\circ C$ برای حساب کردن ثابت حاصلضرب ترمودینامیکی فلوئورید منیزیم (۱۰)

گونه	$\Delta H^\circ_f / kJ mol^{-1}$	$S / JK^{-1} mol^{-1}$	$\Delta G^\circ_f / kJ mol^{-1}$
$Mg^{2+}(aq)$	-۴۶۶/۸۵	-۱۳۸/۱	-۴۵۴/۸
$F^-(aq)$	-۳۳۲/۶۳	-۱۳/۸	-۲۷۸/۷۹
$MgF_2(s)$	-۱۱۰۲/۰	+۵۷/۲	-۱۰۴۹/۰

جدول ۲: قابلیت حل شدن فلوئورید منیزیم در $25^\circ C$ به روش تبخیر محلول سیر شده*

شماره دور	قابلیت حل شدن بر حسب گرم بر لیتر محلول سیر شده
۱	۰/۱۴۲
۲	۰/۱۴۲
۳	۰/۱۴۱
۴	۰/۱۴۰

$$\text{میانگین} = 0/141 + 0/001$$

* نتیجه هر دور خود میانگین سه آزمایش مستقل است. میانگین به دست آمده با مقادیر گزارش شده در منابع دیگر سازگاری خوبی دارد (۷، ۱۰).

جدول ۳: نتایج حاصل از روش نورسنجی در مورد محلول سیر شده فلوئورید منیزیم در 25°C .*

شماره آزمایش	میانگین جذب	غلظت نمونه / ppm	غلظت / ppm
	خوانده شده	مورد آزمایش	سیر شده
۱	۱/۱۸۷	۰/۶۵۹۹	۱۳۱/۹۸
۲	۱/۱۸۷	۰/۶۵۹۴	۱۳۱/۸۷
۳	۱/۱۸۸	۰/۶۶۰۳	۱۳۲/۰۶
۴	۱/۱۸۷	۰/۶۵۹۶	۱۳۱/۹۲
۵	۱/۱۹۰	۰/۶۶۲۹	۱۳۲/۵۸
۶	۱/۱۸۹	۰/۶۶۲۶	۱۳۲/۵۲

$$1\text{mgL}^{-1} = (132/15 \pm 0/2) \text{ میانگین}$$

* جواب حاصل با مقادیر گزارش شده در مراجع دیگر سازگاری خوبی دارد (۷، ۱۰).

جدول ۴: نتایج ۴ دور محاسبه برای تخمین زوج شدن یونهای Mg^{2+} و F^{-} در محلول سیر شده فلوئورید منیزیم در 25°C .

دور محاسبه	$10^2 \times I$	γ_+	γ_-	$\times [\text{Mg}^{2+}\text{F}^{-}]/\text{molL}^{-1}$
۱	۰/۶۵۷۳	۰/۷۳۰۹۵	۰/۹۱۶۷۴	۰/۱۰۲۸۸
۲	۰/۳۷۷۴	۰/۷۷۵۴۴	۰/۹۳۳۲۲	۰/۱۱۱۹۵
۳	۰/۳۷۵۱	۰/۷۸۰۳۴	۰/۹۳۴۹۵	۰/۱۱۲۸۸
۴	۰/۳۷۴۸۵	۰/۷۸۰۸۵	۰/۹۳۵۱۳	۰/۱۱۲۹۸

* در محاسبه γ_+ و γ_- به کمک قانون توسعه یافته دبای-هوکل، مقادیر $8\text{\AA}$ و $3/5\text{\AA}$ به ترتیب برای یونهای F^{-} به عنوان پارامتر اندازه یون، a ، را به کار برده ایم (۱۱).

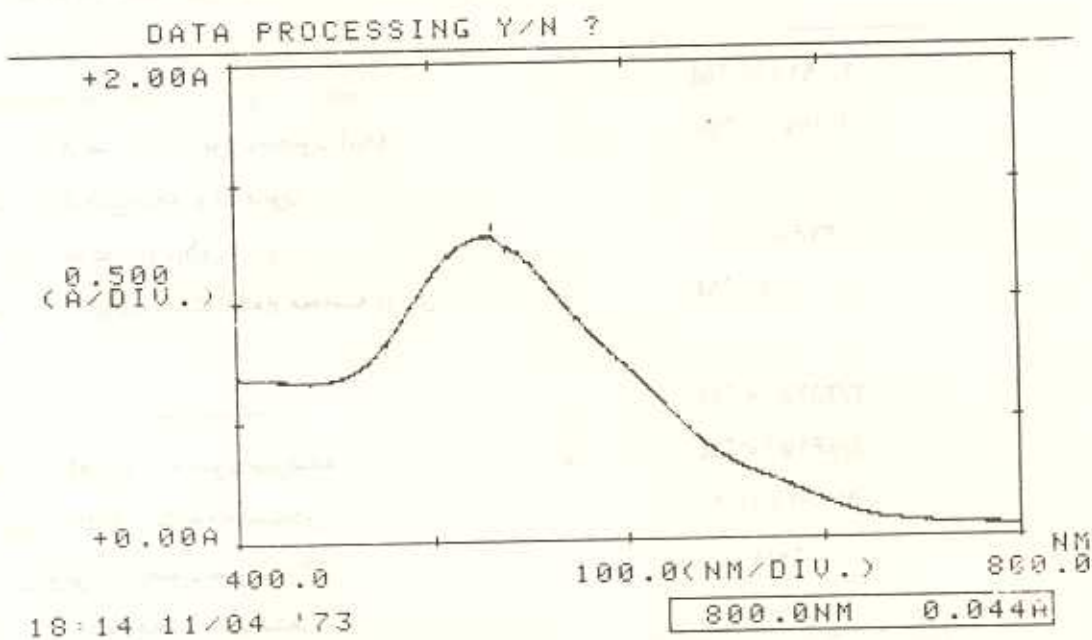
جدول ۵: سهمهای شرکت کننده در قابلیت حل شدن تجربی فلوئورید منیزیم در 25°C .

$2/191 \times 10^{-3}\text{M}$	قابلیت حل شدن تجربی (s_{ex})
$1/17 \times 10^{-3}\text{M}$	قابلیت حل شدن به فرض ایده آل بودن محلول (s_{id}):
$1/376 \times 10^{-3}\text{M}$	قابلیت حل شدن به فرض جامع بودن قانون
$1/130 \times 10^{-3}\text{M}$	توسعه یافته دبای-هوکل ($s_{\text{D-H}}$):
	غلظت زوجهای $\text{Mg}^{2+}\text{F}^{-}$ به دست آمده از محاسبه دوری
	*(x)
$3/252 \times 10^{-3}\text{M}$	غلظت یونهای F^{-} آزاد در محلول سیر شده:
$1/061 \times 10^{-3}\text{M}$	غلظت یونهای Mg^{2+} آزاد در محلول سیر شده:
$7/662 \times 10^{-9}$	ثابت $K_{\text{sp}} = a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{F}^{-}^2}$ از نتایج محاسبه دوری:
$20/8$	درصد زوجهای یونی در محلول سیر شده **:
$59/7$	درصد یونهای F^{-} آزاد در محلول سیر شده:
$19/5$	درصد یونهای Mg^{2+} آزاد در محلول سیر شده:
$53/4$	سهم ایده آلی در حل شدن تجربی:
$9/4$	سهم ضرایب فعالیت دبای-هوکل در حل شدن تجربی:
$37/2$	سهم زوج شدن یونها در حل شدن تجربی:

* در متابعی چند برای K_{sp} فلوئورید منیزیم در 25°C مقادیری متفاوت از $6/40 \times 10^{-9}$ داده شده است (۱۲، ۱۱)، که چنانچه

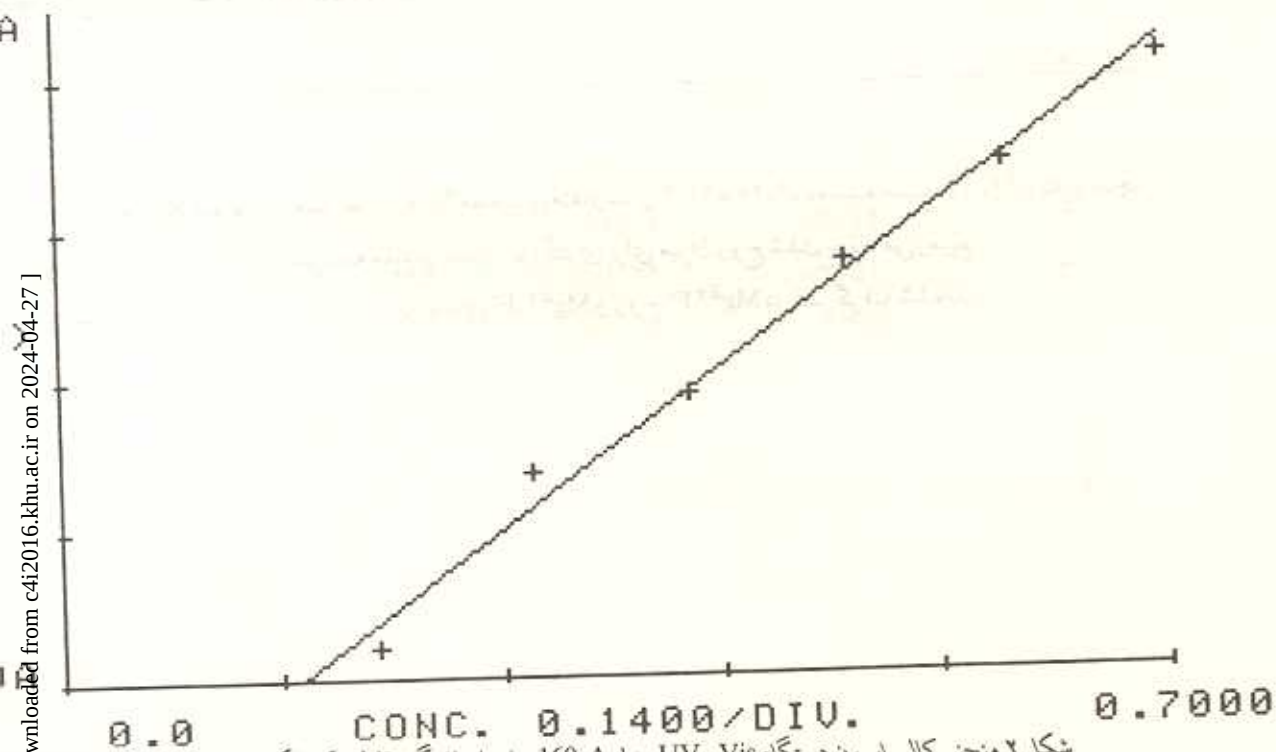
از آنها در محاسبات دوری استفاده شود، به مقادیر بسیار بزرگتری برای میزان زوج شدن یونها می‌رسیم.

** در محلول سیر شده فلوئورید منیزیم، تنها گونه‌های F^{-} ، Mg^{2+} و زوج $\text{Mg}^{2+}\text{F}^{-}$ در نظر گرفته شده‌اند.



شکل ۱: تعیین تجربی λ_{max} برای کمپلکس "منیزیم-آریوکرم" بلاک T.

CURVE $C = K * ABS + B$ $K = 1.3137$ $B = -0.9001$



شکل ۲: منحنی کالیبراسیون دستگاه UV-Vis مدل 160 A برای اندازه گیر غلظت کمپلکس "منیزیم-آریوکرم" بلاک T

References:

- 1- Debye, P. and E. Huckel; *Phys. z.* 1932, 24, 305.
- 2- Steven, O. Russo; George, I. H. Hanania; *J. Chem. Educ.* 1989, 66(2), 148- 153.
- 3- Meites, L.; Pode, J. S. F.; Thomas, H. C. *J. Chem. Educ.* 1966, 43(12), 667- 672.
- 4- H. Aghai and M. Aghai ; *J.Sci. University for Teacher Education.* 1993, 5(1,2), 25- 31.
- 5- H. Aghai and A.Ebrahimi; *J. Sci. University for Teacher Education.* 1993, 5(1,2), 87- 92.
- 6- K. Chowdajirao; Messubha & S. Brahmajirao; *Ind. J. Chem.* 1989, 28A, 102- 105.
- 7- H. Aghai and Z. Bayut; unpublished data.
- 8- Shunzo Kotayama; *J. Solu. Chem.* 1976, 5(2), 241- 248.
- 9- E. Plichta; M. Salamon; S. Slane; M. Uchiyama; *J. Solu. Chem.* 1986, 15(8), 663- 673.
- 10- *CRC Handbook of CHemistry and Physics*; 72nd, ed. David, R. Lide; 1991, T.
- 11- *Lange's Handbook of Chemistry*; 14th. ed. John A. Dean; Mc Graw- Hill, inc. 1992; T. 5- 5, 5-6.
- 12- Masterton/ Hurley; *Chemistry*; 1989, P. 533.
- 13- Muang, L. Z.; Conzemius, R. J.; Junk G. A.; Houk, R. S. *Int. J. Mass Specturum- Ion Process*; 1989, 90(1), 85-90.
- 14- S. Koda; K. Matsumoto; R. Nishimura & H. Nimura; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 1991, 87(2), 287- 291.
- 15- Schoer, S. K.; Houk, R.S.; Conzemius, R.S.; Schrader, G. L. *J.Am. Soc. Mass Spectrum*; 1990, 1(2), 129- 137.
- 16- Z. Deng & D. Irish; *Can. J. Chem.* 1991, 69, 1766. -1773