مطالعه تجمع یونی در محلول سیرشده سولفات نقره در ۲۵ °C

دکتر حسین آقائی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

مهران آقائی

چکیده

از مقایسه ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی سولفات نقره در ۲۵°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 یادشده 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 تایپهای 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 مقدارهایی که از روی ثابتهای تعادل ترمودینامیکی به دست می‌آیند (۵، ۹).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

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 تورمسنجی، طیف سنجی مغناطیسی هسته ای و فراصوتی نیز برای این منظور استفاده می‌شود (۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴).

وقتی یونها در محلول به هم بپیوندند 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 الکترودی، قابلیت حل شدن و غیره را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

چون شانس تشکیل سه تاییهای یونی و بالاتر در محلولهای نسبتا رقیق اندک است، معمولا از آنها صرفنظر 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

$$A^+_{(aq)} + B^{2-}_{(aq)} \Leftrightarrow (A^+B^{2-})_{(aq)} \qquad (۱)$$

(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

$$A_2B_{(s)} \Leftrightarrow 2A^+_{(aq)} + B^{2-}_{(aq)} \qquad (۲)$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی این تعادل عبارت است از

$$K_{sp} = \frac{a^2_{A^+} \cdot a_{B^{2-}}}{a_{A_2B}} = a^2_{A^+} \cdot a_{B^{2-}} \qquad (۳)$$

این ثابت تعادل همان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمو K_{sp} را می‌رساند

$$K_{sp} = a^2_{A^+} \cdot a_{B^{2-}} \qquad (۴)$$

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

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

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

$$K_{sp} = 4S^3 \qquad (۶)$$

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

$$a_{A^+} = \gamma_{A^+}[A^+] = 2\gamma_{A^+} S \qquad (۷)$$
$$a_{B^{2-}} = \gamma_{B^{2-}}[B^{2-}] = \gamma_{B^{2-}} S$$

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

$$K_{sp} = 4\gamma^2_{A^+}\gamma_{B^{2-}} S^3 \qquad (۸)$$

معادله (۸) ارتباط میان K_{sp} و S را خیلی بهتر از (۶) بیان می‌کند. با وجود این، باز دیده می‌شود که د های زیادی مقدار K_{sp} ترمودینامیکی باز هم از S^3 کوچکتر است (۵، ۱۵).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

بدین ترتیب این تفاوت اخیر ممکن است زاییده 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

$$[A^{+}] = 2S - x \quad [B^{2-}] = S - x \qquad (۹)$$

(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

$$a_{+} = \gamma_{+}(2S - x), a_{-} = \gamma_{-}(S - x) \qquad (۱۰)$$

با توجه به آن، معادله (٤) به صورت زیر در خواهد آمد

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

با معتبر دانستن معادله (۱۱) و تخمین γ_{+} و γ_{-} به کمک قانون توسعه یافته دبای - هوکل و تعیین S از راه تجربی و محاسبه K_{sp} از داده های 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_{i} عبارت است از

$$\log \gamma_{i} = -0.509 Z_{i}^{2} \frac{\sqrt{I}}{1 + 0.328 a \sqrt{I}} \qquad (۱۲)$$

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

$$I = \frac{1}{2}\sum M_{i} Z_{i}^{2} \qquad (۱۳)$$

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

$$[A^{+}] = 2S \; , \; [B^{2-}] = S \qquad (۱٤)$$

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

$$I = 3S \qquad (۱٥)$$

با استفاده از این مقدار I و معادله (۱۲)، نخستین مقدار تقریبی γ_{i} 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_{+} و γ_{-} براساس معادله (۱۲) کمک گرفته می‌شود. و بالاخره دومین γ_{+} و γ_{-} را در معادله (۱۱) منظور می‌کنند تا دومین مقدار x به دست آید و دومین دور محاسبه نیز پایان پذیرد.

به همین ترتیب دورهای 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 ۱۰۵۸ °C تجزیه نمی‌شود (۱٦). سولفات نقره به کار رفته در این کار از محصول کارخانه مرک

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

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
%۰/۰۰۲	%۰/۰۰۵	%۰/۰۰۵	%۰/۰۰۵
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 $25^{\circ}C$ از دو راه اندازه گیری شد. در راه نخست، به کمک یک پی پت ۵۰ میلی متری، ml ۵۰ از محلول سیرشده سولفات نقره در $25^{\circ}C$ 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 ml۵۰ 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 $100^{\circ}C$ بالا برده شد و سپس دمای اتو برای حدود یکساعت روی دمای $110^{\circ}C$ 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 ml۱۵۰ محلول سیرشده در $25^{\circ}C$ به دست آمد و از آنجا قابلیت حل شدن سولفات نقره در دمای آزمایش حساب شد. (کلیه آزمایشها و اندازه گیریها در تاریکی نسبی 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 دو

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

میانگین : ۰/۱ ± ۸/۵

جواب بالا با مقدارهای گزارش شده در مراجع دیگ
نسبتا خوبی دارد (۱۷).

در راه دیگر، یونهای Ag^{+} موجود در حجم
محلول سیرشده سولفات نقره در $25^{\circ}C$ را به کم
Cl^{-} (از تیترازول KCl محصول کارخانه مرک)
شد و سپس از روی وزن رسوب خشک به دس
عملیات نسبتا طولانی که در روشهای تجزیه وزن
به محاسبه قابلیت حل شدن سولفات نقره در
گردید. چون قابلیت حل شدن کلرید نقره (در حدو
بر لیتر) بسیار کمتر از قابلیت حل شدن
($2/73 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر) است، این روش
خوبی برخوردار است. میانگین قابلیت حل ش
در $25^{\circ}C$ از این راه برابر با ۸/۲ گرم بر لیتر

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

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
%۰/۰۰۲	%۰/۰۰۵	%۰/۰۰۵	%۰/۰۰۵
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 $25^{\circ}C$ از دو راه اندازه گیری شد. در راه نخست، به کمک یک پی پت ۵۰ میلی متری، ml ۵۰ از محلول سیرشده سولفات نقره در $25^{\circ}C$ 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 ۵۰ml 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 $100^{\circ}C$ بالا برده شد و سپس دمای اتو برای حدود یکساعت روی دمای $110^{\circ}C$ 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 ۱۵۰ml محلول سیرشده در $25^{\circ}C$ به دست آمد و از آنجا قابلیت حل شدن سولفات نقره در دمای آزمایش حساب شد. (کلیه آزمایشها و اندازه گیریها در تاریکی نسبی 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 د

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

میانگین : ۰/۱ ± ۸/۵

جواب بالا با مقدارهای گزارش شده در مراجع دیگ
نسبتا خوبی دارد (۱۷).

در راه دیگر، یونهای Ag^{+} موجود در حجم
محلول سیرشده سولفات نقره در $25^{\circ}C$ را به کم
Cl^{-} (از تیترازول KCl محصول کارخانه مرک)
شد و سپس از روی وزن رسوب خشک به دس
عملیات نسبتا طولانی که در روشهای تجزیه وزن
به محاسبه قابلیت حل شدن سولفات نقره در
گردید. چون قابلیت حل شدن کلرید نقره (در حلو
بر لیتر) بسیار کمتر از قابلیت حل شدن
($2/73 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر) است. این روش
خوبی برخوردار است. میانگین قابلیت حل ش
در $25^{\circ}C$ از این راه برابر با ۸/۲ گرم بر لیت

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

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.

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

مولاریته سولفات نقره در محلول سیرشده آن در ۲۵°C که با S معرفی می‌شود، با توجه به مقدار ۸/۵ gL^{-1} که برای قابلیت حل شدن آن در ۲۵°C اندازه گیری شد، عبارت است از

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

در محلول سیرشده سولفات نقره، تعادل زیر برقرار است

$$Ag_2SO_{4(s)} \Leftrightarrow 2Ag^{+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4\ (aq)}$$

هرگاه محلول سیرشده سولفات نقره را ایده آل فرض کنیم و از تجمع یونی در آن هم صرفنظر نمائیم، در آنصورت K_{SP} آن از معادله (٦) قابل تخمین خواهد بود

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

این جواب در حدود هفت برابر مقداری است که از داده های ترمودینامیکی یا الکتروشیمیایی برای آن به دست می‌آید (K_{SP} حساب شده از داده های ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی به ترتیب $۱/۱۴ \times ۱۰^{-۵}$ و $۱/۲۵ \times ۱۰^{-۵}$ است). پیدا است که این اختلاف نمی‌تواند از خطاهای تجربی ناشی شده باشد. یقینا 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 ($K_{SP}=۱/۱۴ \times ۱۰^{-۵}$) و قابلیت حل شدن تجربی $S= ۲/۷ \times ۱۰^{-۲}$ mol L^{-1} و معادله های (۱۱) و (۱۲) و روش محاسبه دوری به تخمین غلظت زوجهای ($Ag^{+}SO^{2-}_{4}$) 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 ۴ Å انتخاب شد (۱۸)).

جدول ۳ - نتایج پنج دور محاسبه برای حساب کردن میزان زوج شدن یونها در محلول سیرشده سولفات نقره در ۲۵°C

شماره دور محاسبه	I	γ_+	γ_-	$[Ag^{+}SO^{-}_{4}]/molL^{-1}$
۱	۰/۰۷۰۶۸۰	۰/۷۶۲۱۱۲	۰/۳۷۷۰۴۰	۰/۰۰۵۶۱۰
۲	۰/۰۶۸۸۰۰	۰/۷۷۲۲۸۲	۰/۳۹۶۹۱۰	۰/۰۰۶۵۵۰
۳	۰/۰۶۸۲۷۱	۰/۷۷۶۲۶۷	۰/۴۰۰۵۸۰	۰/۰۰۶۷۱۴
۴	۰/۰۶۸۲۱۳	۰/۷۷۶۸۵۵	۰/۴۰۱۲۳۲	۰/۰۰۶۷۴۴
۵	۰/۰۶۸۲۰۲	۰/۷۷۶۹۲۳	۰/۴۰۱۳۵۰	۰/۰۰۶۷۲۹

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

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

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

$$\left[SO_4^{2-}\right] = 0.021 mol\ L^{-1}, \left[Ag^{+}\right] = 0.048 mol\ L^{-1}$$

از سوی دیگر، برای غلظت تجزیه ای Ag^{+} و SO_4^{2-} براساس قابلیت حل شدن اندازه گیری شده داریم

$$\left[SO_4^{2-}\right]_{\text{تجزیه ای}} = \frac{1}{2}\left[Ag^{+}\right]_{\text{تجزیه ای}}$$

$$= S = 0.027 mol\ L^{-1}$$

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 ۲۵°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_{sm} زوج شدن یونهای Ag^{+} و SO_4^{2-} با یکدیگر

$$Ag^{+} + SO_4^{2-} \Leftrightarrow (Ag^{+}SO_4^{2-})$$

به دست می‌آید

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

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

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

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

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

با استفاده از این مقدار K_a، برای زوج شدن یونها SO_4^{2-} با هم در ۲۵°C به دست می‌آید

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln Ka$$

$$= -8.314 \times 298 \times 2.8 = 7.0 kJ$$

rences :

ye, P., and E. Huckel; Phys. z. 1923, 24, 305.

rles E. Reid. Chemical Thermodynamics. MCGRAW LL SERIES. 1990. P 211.

bs A. Alberty and Robert J. Silbey; Physical emistry. 9th ed; John Wiley & Sons, Inc. 1992. 4

Atkins; Physical Chemistry. 4th ed; Oxford iversity Press. 1990. P. 252.

v6 O. Russo and George I. H. Hanania; J. Chem. nc 1989, 66(2), 148 - 153.

n/z 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.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]

13. Schoer, S.K. Houk, R.S., Conzemius, R.S. ; Schrader, G.L. J. Am. Soc. Mass Spectrum., 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, Tarbeyat 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.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-25]