

## مطالعه تجمع یونی در محلول آبی هیدروکسید کلسیم

دکتر حسین آفانی - علی ابراهیمی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم تهران

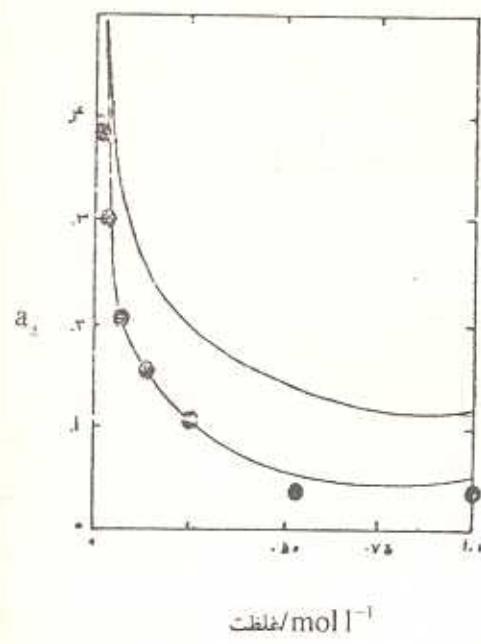
اغلب هنگامی که اقدام به مطالعه محلولهای آبی الکترولیتها می کنیم، با مشکلات ویره ای روبرو می شویم. یکی از این مشکلات این است که آب مایع دارای ساختار مولکولی نسبتاً پیچیده ای است و خواص شیمی فیزیکی آن تاحدودی غیر طبیعی است. مشکل دیگر، آن است که محلول الکترولیتها غالباً به خاطر برهمکنشهای یونی از حالت ایده آل دور هستند که البته این جنبه غیر ایده آلتی 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 می گیرد.

اکنون لازم است بر این نکته تأکید نماییم که می توان رفتار غیر ایده آل محلولهای الکترولیت را از دید برهمکنشهای یونی به فاکتورهای فیزیکی و شیمیابی نسبت داد. اساس مطالعه فاکتور فیزیکی همان نظریه دبای - هوکل است. در این نظریه به مطالعه الکترولیتها قوی پرداخته می شود. در نظریه دبای - 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 ۱۱ موافق است. ضرایب فعالیت تجربی الکترولیتهای دیگر و حتی تعدادی از الکترولیتهای ۱۱ در محلولهای غایی‌ظرف، از

چکیده  
 محلولهای آبی الکترولیتها غالباً به دلیل برهمکنشهای 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 پائمه دبای - هوکل) و فاکتور شیمیابی (تجمع یونی) نسبت داد. اثرهای فاکتور فیزیکی به وسیله قانون توسعه پائمه دبای - هوکل برآورده می شود. در مقابل فاکتور شیمیابی را می توان از راههایی که به تعیین فعالیت یونها می انجامد و مقایسه تتابع حاصل از آنها با فعالیتی که از قانون توسعه پائمه دبای - هوکل به دست می آید به مطالعه درآورده. 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 پائمه دبای - هوکل و یک سری محاسبات دوری، اثرهای فاکتور شیمیابی برآورده گردیده است. علاوه بر آن ثابت تعادل استوکیومتری چفت 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 شیمیابی گوناگون و سادگی بیشتر آزمایشها در محیطهای آبی است.



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

## 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  $25^{\circ}\text{C}$ ، از آب مقطر تقریباً عاری از  $\text{CO}_2$  استفاده شده است. حلایت گازها در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. با استفاده از این موضوع و در حضور گازهای خنثی (مثل  $\text{N}_2$ ) می‌توان میزان  $\text{CO}_2$  موجود در آب [۲۹] حداقل رساند.

ب - بحث دلاضی: اگر محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم در آب در  $25^{\circ}\text{C}$  ایده آل فرض شود، ارتباط میان ثابت حاصله از طبقه حلایت ترمودینامیکی،  $K_{sp}$ ، آن و قابلیت حل شدن،  $S$ ، آن معنی معادله (۱) خواهد بود

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

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 تطبیق 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،  $\gamma_{\bar{i}}$ ، بر حسب غلظت برای یک الکتروولیت ۲:۲ براساس محاسبه دبای - هوکل، بدون در نظر گرفتن تجمع تا غلظت  $1/10 \text{ mol L}^{-1}$  رسم شده است [۱] (منحنی بالائی). منحنی پایینی نمودار مشابهی را که در آن تعادل شیمیایی مربوط به زوج شدن یونها در نظر گرفته شده است می‌رساند. از برونویابی هر دو منحنی برای غلظت حدی صفر، ضریب فعالیت متوسط یونی برابر با  $1/10$  به دست می‌آید. در شکل همچنین ضریب فعالیت متوسط یونی تجربی  $\gamma_{\bar{i}}$  به وسیله دایره های توپر نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، نظریه دبای - هوکل، تنها می‌تواند انحراف از حالت ایده آل محلول الکتروولیتها 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 الکتروولیت است [۶، ۵، ۲، ۱۱، ۸]. روش دیگر رسوب سنجی است [۲، ۱]. همچنین روشهای ترمودینامیکی متفاوتی برای مطالعه این پدیده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. 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  $25^{\circ}\text{C}$ ، از راه سنجش محلول سیر شده آن در  $25^{\circ}\text{C}$  به کمک اسید هیدروکلریک  $1\text{ M}$  مولار، تهیه شده از تیترازول محصول کارخانه مرک طی شش اندازه گیری مستقل تعیین شد و برای آن مقدار  $1\text{ L} \cdot 1\text{ mol} / 0.00011 \pm 0.002 \text{ mol} / 0.00011$  به دست آمد. از سوی ثابت حاصل ضرب حلالیت ترمودینامیکی هیدروکسید کلسیم در آب در  $25^{\circ}\text{C}$  برابر با  $6.77 \times 10^{-6}$  است [۱]. اینک اگر محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم را ایده آل فرض کنیم (یعنی هیچ برهمکنشی بین کاتیونها و آئیونهای موجود در محلول برقرار نباشد)، حاصل ضرب 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

$$K_{sp} = 4(0.0203 \pm 0.0001)^3 \\ = 3.35 \pm 0.05 \times 10^{-8}$$

این جواب با مقدار حاصل ضرب حلالیت ترمودینامیکی  $6.77 \times 10^{-6}$  تفاوت قابل ملاحظه ای دارد و تقریباً ۶ برابر آن است. یقیناً این اختلاف نمی‌تواند ناشی از خطاهای تجربی باشد. بلکه به طور عمده ناشی از رفتار غیر ایده آل بونها از جنبه های مختلف در محلول الکترولیت است.

اکنون اگر تنها برهمکنشهای کولنی بین بونها (عامل فیزیکی) را عامل انحراف از حالت ایده آل محلول سیر شده هیدروکسید کلسیم بدانیم، می‌توانیم سهیم آن را با استفاده از معادله توسعه یافته دیای =  $\log \gamma = -0.509 Z^2 / \sqrt{I} / (1 + 0.329 R_i \sqrt{I})$  محاسبه ضرب فعالیت،  $\gamma$ ، یک بون به کمک معادله توسعه یافته دیای - هوکل عبارت است از

$$K_{sp} = 4(0.0203 \pm 0.0001)^3 (0.7983)^2 (0.4593) \\ = 9.81 \pm 0.02 \times 10^{-6}$$

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

$S$  مولاریته هیدروکسید کلسیم در محلول سیر شده آن را می‌رساند. از مقایسه قابلیت حل شدن تجربی تعیین شده در این پژوهش با ثابت حاصل ضرب 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 خارای 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 کولنی بین بونها که براساس معادله توسعه یافته دیای - هوکل قابل تخمین است نسبت داد. در این شرایط اگر ضرب فعالیت بونهای حاصل از هیدروکسید کلسیم ( $(Z_{OH}^{+} \cdot OH^{-})^2$ ) را با استفاده از قانون توسعه یافته دیای - هوکل حساب کنیم و با استفاده از آنها رابطه دقیقتری به شرح زیر را میان  $K_{sp}$  و  $S$  به دست آوریم

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

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 بونها) نیز در این انحراف سهیم مربوط به استفاده از یک سری محاسبات دوری به راحتی می‌توان سهم مربوط به زوج شدن بونها را تخمین زد.

محاسبه ضرب فعالیت،  $\gamma$ ، یک بون به کمک معادله توسعه یافته دیای - هوکل عبارت است از

$$\log \gamma = -0.509 Z^2 / \sqrt{I} / (1 + 0.329 R_i \sqrt{I}) \quad (3)$$

$\gamma$  ضرب فعالیت بون آرا می‌رساند.  $Z$  بار آن بون است.  $R_i$  پارامتر اندازه بون و اقدرت بونی محلول می‌باشد. قدرت بونی محلول عبارت است از

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (4)$$

$m_i$  و  $Z_i$  به ترتیب ملالیته و بار بون آرا می‌دانند.

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

زوج شدن یونها، باعث تغییر غلظت گوله 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 یوتی محلول، یکی از پی آمدگاهی زوج شدن یونها با هم است. این موضوع امکان یکسری محاسبات دوری ضریب فعالیت را فراهم می کند[۱]. با استفاده آمده از این محاسبات در جدول ۱ آمده شده است.

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

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

جدول ۲ : سهمهای عربو ط به قابلیت حل شدن

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

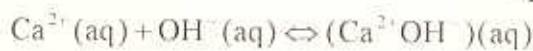
از نتایج به دست آمده در مرحله پایانی محاسبه دوری (مرحله شماره ۵ در جدول ۱) آشکار می شود که ۱۹٪ از کل یونها به صورت زوجهای یونی می باشند. از محاسبه های بالا آشکار می شود که ۵۶٪

#### ۴- نتیجه گیری

پدیده تجمع یونی در محلول آبی الکترولیتها قوی دارای اهمیت زیاد 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. بد عنوان مثال، اگر حاصلضرب حلایت هیدروکسید کلسیم را با استفاده از قابلیت حل شدن آن، بدون توجه به برهمکنشهای بین یونی محاسبه کیم، نتیجه حاصل قیامت قابل ملاحظه‌ای با حاصلضرب حلایت ترمودینامیکی آن دارد  $5.7 \times 10^{-6}$  = (ترمودینامیکی)،  $K_{sp}^1$   $= 3.35 + 0.05 \times 10^{-5}$  = (محاسبه ای)،  $K_{sp}^2$  همچنین اگر، قابلیت حل شدن را با استفاده از حاصلضرب حلایت ترمودینامیکی، بدون توجه به برهمکنشهای بین یونی محاسبه کیم نتیجه حاصل قیامت قابل ملاحظه‌ای با قابلیت حل شدن تجربی دارد  $0.0203 + 0.0001 mol L^{-1}$  = (تجربی)،  $S = 0.0113 mol L^{-1}$  = (محاسبه ای)

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

با توجه به غلظت روجهای یوتی 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  $L^{-1} 11.2 mol$  حاصل می‌شود



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

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

ما در این کار سعی کرده ایم از راه  $pH$  متری تیز پدیده تجمع یونی در محلول هیدروکسید کلسیم را موره 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 اختبارگر یونی می‌توان ثابت حاصلضرب حلایت ترمودینامیکی الکترولیت موره مطالعه را حساب کرد. مقدار  $(K_{sp} = 5.8 \times 10^{-6})$  با مقدار  $a_+$  به دست آمده از این روش

حاصلضرب حلایت ترمودینامیکی توافق خوبی دارد.

#### References:

1. Steven O. Russo and George J.H. Hanania, J. Chem. Educ., 1989, 66(2), 148 - 153.
2. Meites, L. pde, 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. Chowdajirao, Mcsubha & 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. Neudner, 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.
- Emara, Mostafa M., Bahr, Mohie M. Bull. Soc. Chim. Fr., 1983, (1-2, pt. 1), 25 -29.
- 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.