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

دکتر حسین آقائی - ذکیه بیات*

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

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 کارآیی 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، تنهامی‌تواند سهمی از رفتار غیر ایده‌آل اینگونه محلولها را بیان کند(۲-۷). در مقابل، وقتی از نظریه تجمع یونی ونظریه 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

$$MgF_{2(s)} \qquad Mg^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)} \qquad (1)$$

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

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

و قابلیت حل شدن تجربی آن، s، مولاریته زوجهای یونی "$Mg^{2+}F^-$" 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

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

تخمین زده شده است.

---

* دانشکده تحصیلات تکمیلی دانشگاه آزاد اسلامی اراک.

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]

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 شیما دزو 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 نمونه هایی از محلول سیر شده باحجمهای 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 پرداخته ایم، جدول (۳).

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

کمپلکس «منیزیم- اریوکرم بلاک T» به غلظتهای ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ 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.)

درشرایط یکسانی، جذب نمونه‌های ۲۰۰ ب
محلول سیر شده فلوئورید منیزیم را در حضور
«اریوکرم بلاک T» خوانده شد و غلظت آنها با اس
کالیبراسیون به دست آمده تعیین گردید،(جدول
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 اس
(چون غلظت منیزیم در نمونه‌های مجهول در
نمونه‌های به کار رفته برای ترسیم منحنی کالیبرا
خطای احتمالی ناشی از تفکیک کمپلکس در م
جبران می‌شود.)

نتیجه گیری و برآورد میزان زوج شد
محلول سیر شده فلوئورید منیزیم:

مولاریته فلوئورید منیزیم در محلول سیر ش
که با s معرفی می‌شود، با استفاده از میانگین، L^{-1}
حاصل از جدولهای(۲) و (۳) عبارت است از:

$s = ۲/۱۹۱ \times ۱۰^{-3}$ mol L^{-1}

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

$$s_{(ایده‌آل)} = \sqrt[3]{K_{sp}/4} \qquad (۴)$$

مقدار، $s = ۱/۱۷ \times ۱۰^{-3}$ M، برای آن
($K_{sp} = ۶/۴۰ \times ۱۰^{-9}$). این جواب در حدود
شدن تجربی است. سهمی از این اختلاف (
به رفتار غیر ایده‌آل یونها در محلول سیر شد
یافته دبای- هوکل مربوط می‌شود، (جدول

$$s_{D-H} = \sqrt[3]{K_{sp}/4\gamma_{+}\gamma_{-}^{2}} \qquad (۵)$$

و ۸۰ درصد بقیه می‌تواند به تجمع یافتن یونهای

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]

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 +٪ و -٪ 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 $Mg^{2+}_{(aq)} + F^-_{(aq)}$ $Mg^{2+}F^-_{(aq)}$ راحساب کرد و سپس ثابت تعادل، K_a، برای آن را تخمین زد و تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد وابسته به آن را محاسبه نمود. از این راه مقدار K_a = ۴۱۹/۴ به دست می‌آید. باتوجه به آن

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

$= -۸/۳۱۴ JK^{-1}mol^{-1} \times ۲۹۸K \times \ln(۴۱۹/۴)$

$= -۱۴/۹۶۲ kJmol^{-1}$

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: داده های ترمودینامیکی لازم در ۲۵°C برای حساب کردن ثابت حاصلضرب ترمودینامیکی فلوئورید منیزیم(۱۰)

گونه	$\Delta H^\circ_f/kJmol^{-1}$	$S/JK^{-1}mol^{-1}$	$\Delta G^\circ_f/kJmol^{-1}$
$Mg^{2+}(aq)$	-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 ۲۵°C به روش تبخیر محلول سیر شده*

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

میانگین = ۰/۱۴۱ + ۰/۰۰۱

*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).

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]

جدول ۳: نتایج حاصل از روش نورسنجی در مورد محلول سیر شده فلوئورید منیزیم در $25^{\circ}C$ *

شماره آزمایش	میانگین جذب خوانده شده	غلظت نمونه /ppm مورد آزمایش	غلظت/ppm نمونه 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

mgL^{-1} (۰/۲ ± ۱۳۲/۱۵)=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 $25^{\circ}C$.

دور محاسبه	$10^2 \times I$	γ_+	γ_-	$\times[Mg^{2+}F^-]/molL^{-1}$
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 8Å و $3/5\text{Å}$ به ترتیب برای یونهای Mg^{2+} و F^- به عنوان پارامتر اندازه یون، a، را به کار برده‌ایم (۱۱).

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]

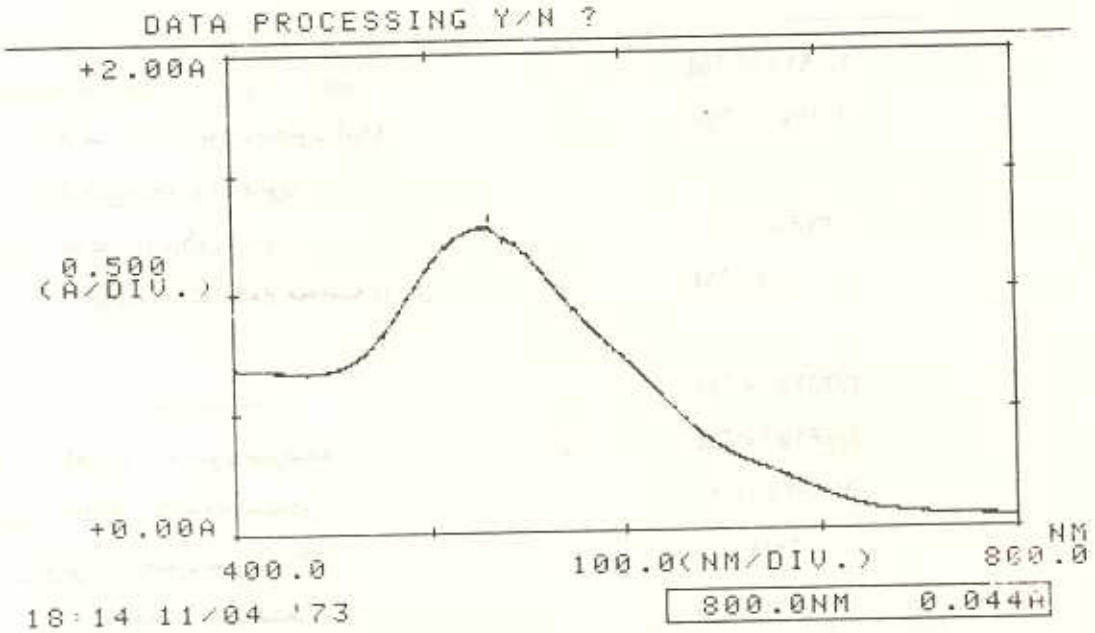
جدول ۵: سهمهای شرکت کننده در قابلیت حل شدن تجربی فلوئورید منیزیم در ۲۵°C.

قابلیت حل شدن تجربی (s_{ex}):	۲/۱۹۱× ۱۰$^{-۳}$M
قابلیت حل شدن به فرض ایده آل بودن محلول (s_{id}):	۱/۱۷× ۱۰$^{-۳}$M
قابلیت حل شدن به فرض جامع بودن قانون توسعه یافته دبای- هوکل (S_{D-H}):	۱/۳۷۶× ۱۰$^{-۳}$M
غلظت زوجهای $Mg^{2+}F^-$ به دست آمده از محاسبه دوری (x)*:	۱/۱۳۰× ۱۰$^{-۳}$M
غلظت یونهای F^- آزاد در محلول سیرشده:	۳/۲۵۲× ۱۰$^{-۳}$M
غلظت یونهای Mg^{2+} آزاد در محلول سیرشده:	۱/۰۶۱× ۱۰$^{-۳}$M
ثابت $K_{sp} = a_{Mg2+}a^2_{F-}$ از نتایج محاسبه دوری:	۷/۶۶۲× ۱۰$^{-۹}$
درصد زوجهای یونی در محلول سیرشده **:	٪۲۰/۸
درصد یونهای F^- آزاد در محلول سیرشده:	٪۵۹/۷
درصد یونهای Mg^{2+} آزاد در محلول سیرشده:	٪۱۹/۵
سهم ایده‌آلی در حل شدن تجربی:	٪۵۳/۴
سهم ضرایب فعالیت دبای ـ هوکل در حل شدن تجربی:	٪۹/۴
سهم زوج شدن یونها در حل شدن تجربی:	٪۳۷/۲

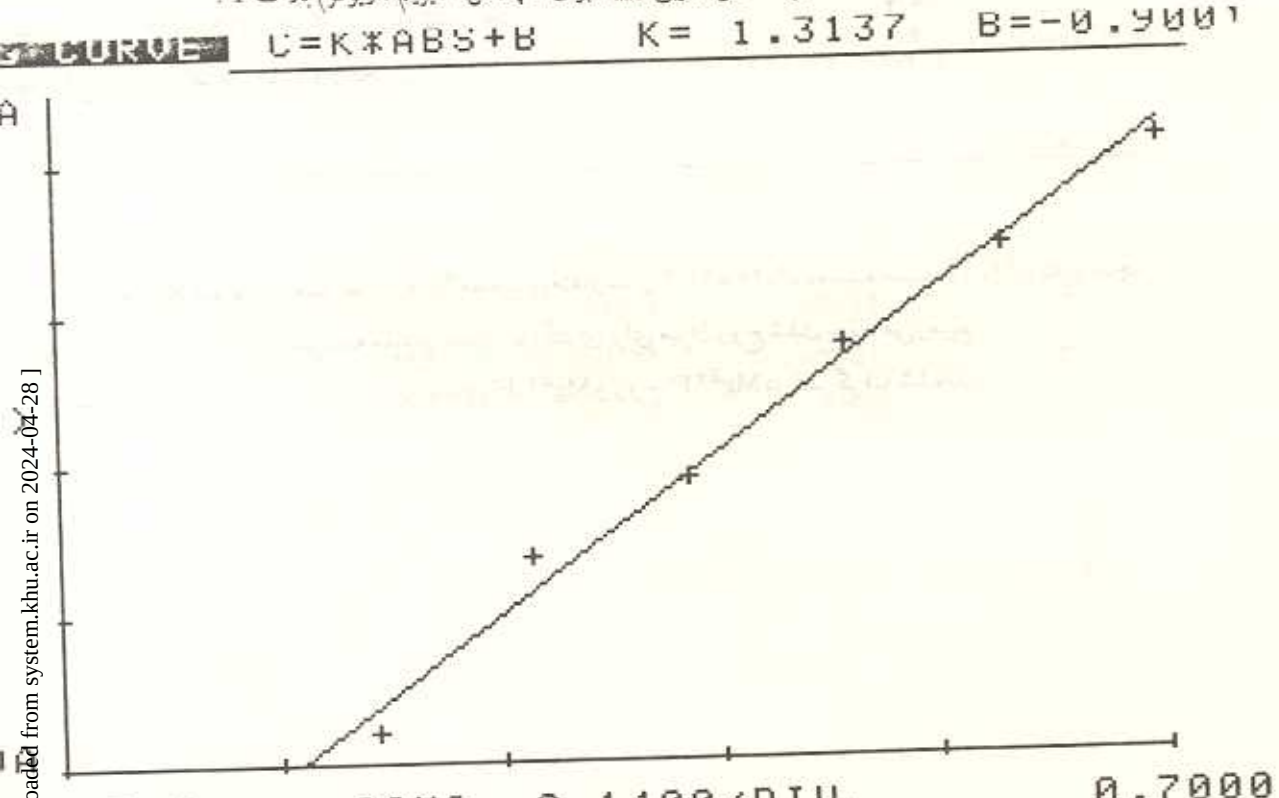
* در منابعی چند برای K_{sp} فلوئورید منیزیم در ۲۵°C مقادیری متفاوت از ۱۰$^{-۹}$× ۶/۴۰ داده شده است (۱۲،۱۱)، که چنانچه از آنها در محاسبات دوری استفاده شود، به مقادیر، بسیار بزرگتری برای میزان زوج شدن یونها می‌رسیم.

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

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]



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



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

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]

Refrences:

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 Eduction. 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. Chowdojirao; Messubha & S. Brahmajirao; Ind. J. Chem. 1989, 28A. 102- 105.

7- H. Aghai and Z. Bayat; 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 Specturun- 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

[Downloaded from system.khu.ac.ir on 2024-04-28]