

مطالعه ترمودینامیکی تجمع یونی در محلول سیر شده پتاسیم نترات

مهران آقائی*

گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

فرخ رویا نیکمرام

گروه شیمی، واحد شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

فاطمه قائمی امیری

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۰/۱۶

تاریخ دریافت: ۸۸/۹/۲۲

چکیده

مقدمه: در مطالعه محلول الکترولیتها لازم است همواره ناایده آلی و تجمع یونی با هم مورد توجه قرار گیرد. موضوع تجمع یونی در محلول الکترولیتها برای چندین دهه به عنوان قلمرویی فعال و جالب در پژوهشهای علمی بوده است. انحراف یک محلول الکترولیت قوی از حالت ایده آلی بخشی در نتیجه ناایده آلی است و بخشی مربوط به تجمع یونی می باشد. سهم ناایده آلی را می توان از راه محاسبه ضرایب فعالیت به کمک یک مدل مناسب ارزیابی نمود و سهم تجمع یونی به کمک مدلهای نظری و روشهای تجربی مناسب قابل ارزیابی است.

هدف: تعیین قابلیت حل شدن پتاسیم نترات در آب در دمای 25°C ، تخمین ضریب فعالیت به کمک یک مدل مناسب، به کاربردن محاسبات دوری در تخمین سهم تجمع یونی در قابلیت حل شدن ترکیب یونی مورد نظر در حلال و دمای انتخاب شده.

روش بررسی: پتاسیم نترات از شرکت مرک تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر به کار برده شد. محلول سیر شده پتاسیم نترات در آب یون زدایی شده در دمای 25°C تهیه شد و قابلیت حل شدن نمک مذکور از راههای تبخیر حلال و اسپکتروفتومتری نشری در دمای یاد شده تعیین گردید.

*عهدہ دار مکاتبات: marmin20042000@yahoo.com

نتایج: از مقایسه مقدار ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی $K_{sp(th)}$ ، $(K_{sp(th)} = \exp(-\Delta G^\circ/RT))$ و ثابت حاصلضرب حلالیت، $K'_{sp} (K'_{sp} = s^2 f_{\pm}^2)$ حاصل از این کار معلوم شد که آن دو تفاوت زیادی از هم دارند. s حلالیت پتاسیم نیترات و f_{\pm} میانگین ضریب فعالیت پتاسیم نیترات در محلول سیر شده در دمای $25^\circ C$ بر پایه مدل وان ریسل برگ-ایزنبرگ می رساند).

نتیجه گیری: تفاوت میان ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی، $K_{sp(th)}$ ، پتاسیم نیترات و حاصلضرب حلالیت، K'_{sp} ، آن، از راه به کار بردن هم زمان مدل وان ریسل برگ -ایزنبرگ برای تخمین f_{\pm} و نظریه های تجمع یونی به خوبی قابل توضیح است.

واژه های کلیدی: قابلیت حل شدن، ثابت حاصلضرب حلالیت، تجمع یونی- جفت یون، محاسبه دوری

مقدمه

نگرش اولیه در مورد محلول الکترولیت های قوی بدین نحو است که تفکیک الکترولیت قوی به یون در محلول کامل بوده و یون ها در محلول به عنوان ذرات آزاد و مستقل می باشند که هر یک دارای یک یا چند واحد بار الکتریکی بنیادی هستند.^(۱) اما مطالعات نظری و پژوهش های تجربی متعدد بعدی آشکار ساخته اند که درصدی از یون های مثبت و منفی در محلول، ممکن است بر اثر جاذبه الکتروستاتیک و دیگر جاذبه ها به صورت جفت یون، سه تایی یون و یا خوشه یون^۱ درآیند که این امر موضوع مستقل و آزاد بودن یون ها در محلول را با تردید و پرسش های جدی روبه رو می سازد.^(۲-۵) تجمع یافتن^۲ یون های مثبت و منفی به صورت جفت، سه تایی و یا خوشه در محلول باعث می شود که غلظت یون های مستقل و آزاد در محلول با کاهش چشمگیری همراه شود. این کار به نوبه خود بسیاری از خواص محلول الکترولیت، مانند قابلیت حل شدن، رسانش الکتریکی، خواص غلظتی، پتانسیل الکترودی، فعالیت و... الکترولیت در محلول را تحت تأثیر قرار می دهد.

مطالعه و بررسی پدیده تجمع یونی خواه از دید تجربی و خواه از دید نظری موضوع مقالات بسیار زیادی قرار گرفته است و اطلاعات بسیار باارزشی از این راه جمع آوری گردیده است. علاوه بر آن، در مطالعه برخی فرایندهای زیستی، رفتار ترمودینامیکی محلول الکترولیت ها، سازوکار برخی باتری های قلیایی، آبکاری، مواد فعال در سطح و... از بحث مربوط به تجمع یونی بهره گرفته می شود.^(۶-۱۰)

مواد و روشها

مطالعه تجمع یونی، هم به روش نظری و هم به روش تجربی و یا تلفیقی از آن دو صورت می گیرد. در روش نظری به مدل سازی و شبیه سازی لازم با بهره گیری از دست آوردهای مکانیک کوانتومی و ترمودینامیک آماری

^۱. ion pairs, triple ions, cluster of ions

^۲. ion association

پرداخته می شود و از این راه میزان تجمع یافتن یونها در شرایط مورد مطالعه به تخمین در می آید. ^(۱۱-۱۴)
 در روش تجربی، از راه اندازه گیری برخی خواص غلظتی محلول الکترولیت ها و مقایسه آنها با مقادیری که بر پایه داده های نظری مورد انتظار است، به ارزیابی پدیده تجمع یونی پرداخته می شود. ^(۱۵-۲۰) از جمله روش های تجربی مهم می توان از اندازه گیری رسانایی الکتریکی، اندازه گیری فعالیت یونی، اندازه گیری قابلیت حل شدن، اسپکتروفتومتری، الکترومتری، پلاروگرافی، اندازه گیری جابه جایی شیمیایی و ... نام برد. ^(۱۸-۲۴)

نتایج و بحث

خلاصه ای از بحث نظری تشکیل جفت یون

بر پایه ملاحظات نظری، هرگاه فاصله میان مراکز جرم یک کاتیون، B^+ ، و یک آنیون، A^- ، در محلول مساوی یا کمتر از یک مقدار معین، q ، شود، برهمکنش های جاذبه میان کاتیون و آنیون دارای چنان نقش غالبی می گردد که بر جنبش های گرمایی یونها در محیط چیره شده و در نتیجه آن، کاتیون و آنیون در کنار هم به صورت جفت یون باقی می ماند. ^(۱۴، ۱۵)

$$B^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \rightleftharpoons A^- B^+ \text{ (ion-pair)} : K = \frac{a_{BA}}{a_{B^+} a_{A^-}} \quad (1)$$

نماد B^+A^- جفت یون را می رساند که شامل کاتیون B^+ و آنیون A^- مجاور هم است. در شرایطی که قدر مطلق بار الکتریکی کاتیون و آنیون مساوی باشد، جفت یون تشکیل شده، از نظر بار الکتریکی خنثی است و در غیر این صورت دارای بار الکتریکی خواهد بود.

فاصله q دارای این ویژگی است که انرژی پتانسیل کولمبی حاصل از برهمکنش کاتیون و آنیون، ϕ ، در حد $2kT$ می باشد. ^(۱۴)

$$\phi \approx 2kT \quad (2)$$

در عین حال، ϕ کار لازم برای جدا کردن کاتیون و آنیون از یکدیگر را می رساند و k ثابت بولتسمان و T دمای محلول در مقیاس کلوین است. از سویی، ϕ بر اساس قواعد الکتروستاتیک برابر است با

$$\phi \approx -Z_B Z_A e^2 / Dr \quad (3)$$

در حالی که Z_A و Z_B به ترتیب تعداد واحدهای بار الکتریکی بنیادی کاتیون و آنیون را می رساند، e معرف قدر مطلق بار الکتریکی الکترون است و D ثابت دی الکتریک محیط را نشان می دهد. از سویی، بر اساس روش بژروم ^(۴) و برخی از نظریه پردازان دیگر ^(۲-۵) احتمال، w ، یافتن یک آنیون A^- در فاصله بین \mathbf{r} و $(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$ در اطراف کاتیون B^+ که به عنوان یون مرکزی در نظر گرفته می شود (در حالی که \mathbf{r} در مقایسه با میانگین فواصل بین یونی در محلول خیلی کوچک است) عبارت است از

$$w = \frac{N_A M_{A^-}}{1000} 4\pi r^2 dr e^{\phi / \kappa T} \quad (4)$$

در حالی که N_A ثابت آووگادرو را می‌رساند و M_{A-} مولاریته آنیون در محلول را نشان می‌دهد. وقتی تغییرات w بر حسب r به مطالعه درآید دیده می‌شود که w در ازای مقدار ویژه‌ای از r که با q معرفی می‌شود، از یک کمینه^۱ می‌گذرد. آشکار است که در کمینه مذکور داریم $(dw/dr)=0$ و از آنجا می‌توان به نتیجه زیر رسید

$$q = -Z_+ Z_- e^2 / 2D\kappa T \quad (5)$$

اگر این مقدار q را در معادله (۳) منظور کنیم به جواب $\phi = 2\kappa T$ می‌رسیم. بدینسان، کار لازم برای جدا کردن کاتیون B^+ از آنیون A^- موقعی که فاصله میان آنها برابر با q است مساوی با $2\kappa T$ می‌شود که ϵ برابر میانگین انرژی جنبشی گرمایی هر درجه آزادی انتقالی مولکولی است.

بژروم و همکارانش این نظر را اعلام کردند، هرگاه فاصله میان یک کاتیون و یک آنیون کمتر از q شود، می‌توان از آن به عنوان جفت یون یاد کرد، اما اگر فاصله مذکور بزرگ‌تر از q باشد، از کاتیون و آنیون مورد اشاره به عنوان یون‌های آزاد و مستقل از یکدیگر نام برده می‌شود.

با در نظر گرفتن مطالب بالا، کسری از یون‌های مثبت و منفی در محلول الکترولیت‌ها به صورت جفت یون وجود دارند و کسر دیگر به صورت یون‌های آزاد و مستقل از هم موجودند. آشکار است که در محاسبه ضرایب فعالیت یون‌ها در محلول بر مبنای مدل دبای-هوکل و سایر مدل‌ها باید فقط غلظت یون‌های آزاد و مستقل از هم را دخالت داد. البته در شرایطی که جفت یون دارای بار الکتریکی باشد، باید سهم جفت یون را هم در مدل منظور نمود.

از معادله (۵) درمی‌یابیم که مقدار q با افزایش بار کاتیون و آنیون و کاهش ثابت دی‌الکتریک محیط و دما افزایش می‌یابد. از سویی با افزایش q ، شانس تشکیل جفت یون نیز افزایش می‌یابد. از این رو، هر چه بار کاتیون و آنیون بیشتر باشد و ثابت دی‌الکتریک محلول کوچک‌تر باشد، کسری از آنها که در محلول در دمای ثابت به صورت جفت یون درخواهند آمد بزرگ‌تر خواهد بود.

نظریه بژروم عبارت زیر را برای ثابت تعادل (۱) در محلول‌های بسیار رقیق به دست می‌دهد.^(۴)

$$K = \frac{4\pi N_A}{1000} \left(\frac{Z^2 e^2}{D \kappa T} \right)^3 Q(b) \quad (6)$$

در حالی که

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x dx \quad (7)$$

$$x = z^2 e^2 / r D \kappa T \quad ; \quad b = z^2 e^2 / a D \kappa T$$

که a کمترین فاصله میان کاتیون و آنیون را می‌رساند که با یک تقریب برابر با میانگین قطر یونی است.

به دلیل برخی نارسایی‌ها در روش بژروم، روش دیگری از سوی فوآس^۲ برای تخمین درجه جفت شدن یون‌های با بار مخالف در محلول پیشنهاد شد. در روش فوآس، آن درصد از یون‌های با بار مخالف که در تماس با هم قرار می‌گیرند به عنوان جفت یون تماسی در نظر گرفته می‌شوند و از این راه، عبارت زیر برای ثابت تعادل (۱) در محلول‌های رقیق نتیجه گرفته می‌شود.^(۴)

¹-minimum

²- Fuoss

$$K = \frac{4\pi N_A}{3000} a^3 e^b = 2/52 \times 10^{21} a^3 e^b \quad (۸)$$

در حالی که $b = z^2 e^2 / Da kT = 1/67 \times 10^{-3} / DaT$ و a نزدیکترین فاصله بین یونی بر حسب سانتی متر می باشد. (استفاده از این معادله برای محلول‌های نه چندان دقیق تا حدودی تقریبی خواهد بود)

بحث ترمودینامیکی

در محلول سیر شده ترکیب B^+A^- در دمای ثابت، تعادل به شرح زیر برقرار است



ثابت این تعادل خود از معادله زیر به دست می آید

$$K_{sp(th)} = e^{-\Delta G^0_{(تخلال)} / RT} \quad (۱۰)$$

$$\Delta G^0_{(تخلال)} = (\Delta G^0_f(B^+) + \Delta G^0_f(A^-)) - \Delta G^0_f(B^+A^-) \quad (۱۱)$$

اکنون اگر تجمع یون‌ها در محلول را نادیده بگیریم، ثابت تعادل (۹) به صورت زیر نیز قابل بیان خواهد بود

$$K'_{sp} = [B^+] f_+ [A^-] f_- \quad (۱۲)$$

در حالی که گروه‌ها غلظت مولاری را می‌رسانند و f ضریب فعالیت مولاری را نشان می‌دهد. f_+ و f_- به کمک مدل دبای - هوکل یا مدل‌های کامل‌تر قابل تخمین است و غلظت‌ها هم از تجربه به دست می‌آیند. بدینسان، محاسبه K'_{sp} به آسانی میسر خواهد شد. اما وقتی K'_{sp} بیشتر ترکیبات یونی را از این راه حساب می‌کنیم و سپس با $K_{sp(th)}$ آن‌ها مقایسه می‌نماییم، مشاهده می‌کنیم که تفاوت آن‌ها از هم چشمگیر و خیلی بزرگتر از خطاهای احتمالی اندازه‌گیری و محاسبه و تقریب وابسته به مدل‌های به کار رفته است. از این‌رو، می‌توان تفاوت مورد بحث را به پدیده تجمع یونی نسبت داد و به ارزیابی آن در محلول پرداخت.

اکنون اگر کسری از یون‌های مثبت و منفی را که در محلول به صورت جفت یون می‌باشند با X نشان دهیم (فعالاً از سه‌تایی یون و خوشه یون صرف‌نظر می‌شود) و قابلیت حل شدن ترکیب یونی $B^+A^-(s)$ را هم برحسب مول بر لیتر با S معرفی نماییم، می‌توانیم $K_{sp(th)}$ را با تقریب رضایتبخش چنین بنویسیم

$$K_{sp(th)} = \exp(-\Delta G^0_{(تخلال)} / RT) \simeq (s-x)^2 f_{\pm}^2 \quad (۱۳)$$

با محاسبه $K_{sp(th)}$ از $\Delta G^0_{(تخلال)}$ که از منابع ترمودینامیکی به دست می‌آید و تخمین f_{\pm} به کمک مدل دبای - هوکل یا یک مدل کامل‌تر، به آسانی مقدار X به محاسبه در خواهد آمد. پس از محاسبه X ، می‌توان ثابت تعادل (۱) را به آسانی تخمین زد و از آنجا ΔG^0 وابسته به آن را در دمای آزمایش محاسبه نمود. علاوه بر آن، هرگاه ثابت تعادل (۱)، در دو یا چند دما در اختیار باشد، به کمک آن‌ها و به کار بردن معادله وان ت هف، می‌توان ΔH^0 وابسته به تعادل (۱) را نیز حساب نمود و سرانجام به محاسبه $\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T$ پرداخت.

بخش تجربی

پتاسیم نیترات و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از محصولات مرکب با درجه خلوص بسیار بالا و بدون خالص‌سازی بیشتر تهیه شده است. دستگاه نشر اتمی شعله‌ای مورد استفاده از کارخانه Shimadzu ژاپن بوده است که دقت و حد تشخیص آن برای این پژوهش رضایت‌بخش می‌باشد.

تعیین قابلیت حل شدن پتاسیم نترات

قابلیت حل شدن پتاسیم نترات در محلول سیر شده در دمای 25°C به دو روش تعیین گردید. یکی روش تبخیر حلال، دیگری روش استفاده از نشر اتمی شعله‌ای. در روش تبخیر حلال محلول سیر شده پتاسیم نترات در آب در 25°C تهیه شد و سپس حجم معینی از محلول سیر شده را در یک کریستالیزور دقیقاً توزین شده با ملایمت تبخیر گردید تا پتاسیم نترات خشک در ته کریستالیزور باقی بماند. پس از آن، کریستالیزور را در آن گذاشته و دمای آن را با ملایمت به حدود 110°C رسانیدیم و برای حدود نیم ساعت دما را روی 110°C ثابت نگه داشتیم. در این موقع، کریستالیزور در دسیکاتور منتقل گردید تا سرد شود و به دمای محیط برسد و سپس توزین شد. از تفاوت وزن کریستالیزور حاوی پتاسیم نترات و کریستالیزور خالی، جرم KNO_3 در حجم مورد تبخیر حساب شد و از آنجا قابلیت حل شدن KNO_3 بر حسب مول بر لیتر حساب گردید. نتایج چند دور از این آزمایش در جدول ۱ جمع آوری شده است. میانگین به دست آمده $\bar{s} = 3.302 \text{ mol L}^{-1}$ با مقدار داده شده در منابع علمی سازگاری خوبی دارد (۳۱/۶) گرم در ۱۰۰ گرم آب در دمای 20°C .^(۱۶)

غلظت پتاسیم نترات در محلول سیر شده به کمک نشر اتمی شعله‌ای نیز تعیین گردید و نتایج در جدول ۲ جمع آوری شده است (محلول سیر شده تا حدی که برای آزمایش در نشر اتمی شعله‌ای مناسب باشد رقیق گردید). با آنکه روش تبخیر حلال برای تعیین قابلیت حل شدن، روشی کلاسیک و مطمئن می‌باشد، معهداً از روش نشر اتمی شعله‌ای که روشی دستگامی است نیز برای منظور یاد شده بهره گرفته شد.

جدول ۱- قابلیت حل شدن پتاسیم نترات در آب در دمای 25°C براساس روش تبخیر حلال

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
غلظت / gL^{-1}	۳۳۳/۳	۳۳۳/۷	۳۳۴/۵	۳۳۴/۱
غلظت / molL^{-1}	۳/۲۹۶	۳/۳۰۰	۳/۳۰۸	۳/۳۰۴

$$\text{میانگین غلظت} = 3/302 \pm 0/01 \text{ molL}^{-1}$$

جدول ۲- تعیین قابلیت حل شدن پتاسیم نترات در آب در دمای 25°C به روش نشر اتمی شعله‌ای

شماره آزمایش	۱	۲
غلظت / gL^{-1}	۳۶۰/۰	۳۶۲/۸
غلظت / molL^{-1}	۳/۵۶	۳/۵۹

$$\text{میانگین غلظت} = 3/57 \pm 0/25 \text{ mol L}^{-1}$$

تحلیل نتایج

در گام نخست به محاسبه K'_{sp} پتاسیم نترات در دمای 25°C بدون در نظر گرفتن تجمع یونی می‌پردازیم

$$K'_{\text{sp}} = s^2 f_{\pm}^2 \quad (14)$$

برای محاسبه f_{\pm} یونهای K^+ و NO_3^- در محلول و یا f_+ یون K^+ و f_- یون NO_3^- در محلول از مدل ون ریسلبگ-آیزنبرگ [19] کمک می‌گیریم

$$\log f_{\pm} = -\frac{0.5059\sqrt{c}}{1+(a^0\sqrt{c}/3.042)} + 2/206 \times 10^{-3} a^{0^3} c + 26/27 \times 10^{-7} a^{0^6} c^2 \quad (15)$$

در حالی که a^0 نزدیک‌ترین فاصله بین یونی در محلول بر حسب آنگستروم است و c غلظت مولاری الکترولیت در محلول را نشان می‌دهد. مقدار a^0 برای KNO_3 در محلول برابر با $3/2\text{\AA}$ در نظر گرفته می‌شود. (۱۷) با در نظر گرفتن مولاریته KNO_3 در محلول سیر شده $s = 3/302 \text{ mol L}^{-1}$ و قراردادن آن در معادله (۱۵) به پاسخ $f_{\pm} = 0/8985$ می‌رسیم. از قراردادن مقدار s و f_{\pm} در معادله (۱۴) می‌رسیم به

$$K'_{sp} = (3/302)^2 \times (0/8985)^2 = 8/802 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

اکنون حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی، $K_{sp}(\text{th})$ ، را از معادله (۱۰) و معلومات داده شده در جدول ۳ محاسبه می‌کنیم. (۱۸، ۱۶)

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ}_{f(K^+)} + \Delta G^{\circ}_{f(NO_3^-)} - \Delta G^{\circ}_{f(KNO_3)} && \text{(انگال)} \\ &= -283/27 - 108/74 + 393/12 \\ &= 1/11 \text{ kJ mol}^{-1} && \text{(انگال)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{th}) &= e^{-\Delta G^{\circ} / RT} = e^{-1110/8/314 \times 298} \\ &= 0/639 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \end{aligned}$$

جدول ۳- توابع ترمودینامیکی مورد نیاز در دمای $25^{\circ}C$

	$\Delta H_f^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^{\circ} / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$KNO_3(s)$	-۴۹۳	-۳۹۳/۱۲	۱۳۲/۸۶
$K^+(aq)$	-۲۵۲/۳۸	-۲۸۳/۲۷	۱۰۲/۵
$NO_3^-(aq)$	-۲۰۵/۰	-۱۰۸/۷۴	۱۴۶/۴

دیده می‌شود که تفاوت میان K'_{sp} ($8/802 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) و $K_{sp}(\text{th})$ ($0/639 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) خیلی زیاد است. یک راه برای توضیح این تفاوت، در نظر گرفتن پدیده تجمع یونی در محلول سیر شده پتاسیم نیترات است. تجمع یونی در محلول الکترولیت‌های ۱:۱ مانند KNO_3 ممکن است به تشکیل جفت یون، $K^+NO_3^-$ ، و سه تایی یون $K^+NO_3^-$ و $NO_3^-K^+NO_3^-$ بینجامد که محتمل‌ترین آن جفت یون $K^+NO_3^-$ است. در بحث حاضر فقط جفت یون را در نظر گرفته و غلظت مولاری آن در محلول سیر شده را برابر با X می‌گیریم. بدین ترتیب، غلظت مولاری هر یک از یونهای K^+ و NO_3^- که در محلول سیر شده به صورت آزاد وجود دارند برابر با $3/302 - X$ خواهد شد و همین یونهای آزاد هستند که در $K_{sp}(\text{th})$ سهم می‌گذارند. بدینسان

$$\begin{aligned}
 K_{sp(th)} &= a_{K^+(free)} a_{NO_3^-(free)} \\
 &= [K^+]_{(free)} [NO_3^-]_{(free)} f_{\pm}^2 \\
 &= (3/302-x)^2 f_{\pm}^2 \quad (16)
 \end{aligned}$$

f_{\pm} را از معادله (۱۵) حساب می‌کنیم. در اولین دور محاسبه f_{\pm} ، به جای C که به نحوی بیانگر قدرت یونی محلول است مقدار $3/302 \text{ mol L}^{-1}$ را در معادله ۱۵ قرار می‌دهیم و سپس با استفاده از معادله (۱۶) یک مقدار تقریبی از x را که با x_1 نشان می‌دهیم به دست می‌آوریم. باید در نظر داشت که C غلظت مولاری الکترولیت در محلول را با این شرط که همه یون‌ها در محلول به صورت آزاد موجود باشند می‌رساند.

در دومین دور محاسبه f_{\pm} ، به جای C مقدار $3/302 - x_1$ را در معادله (۱۵) منظور می‌کنیم تا دومین مقدار x یعنی x_2 به دست آید. این محاسبه دوری را مرتب تکرار می‌کنیم تا این که تفاوت میان دو مقدار متوالی از x کمتر از ۱٪ آن‌ها شود. سرانجام مقدار آخرین x را برابر با غلظت مولاری جفت یون در محلول سیره شده در نظر می‌گیریم. نتایج محاسبات دوری در جدول ۴ جمع‌آوری شده است. با توجه به آن، غلظت نهایی جفت یون برابر با $2/106 \text{ mol L}^{-1}$ خواهد شد.

جدول ۴- نتایج محاسبه دوری جهت تخمین غلظت جفت یون در محلول سیره شده پتاسیم نیترات در آب در دمای 25°C

شماره دور	۱	۲	۳	۴	۵
I / قدرت یونی	۳/۳۰۲	۰/۸۸۹۷	۱/۱۹۷	۱/۱۹۳	۱/۱۹۳
f_{\pm}	۰/۸۹۸۵	۰/۶۶۸۰	۰/۶۸۱	۰/۶۸۰	۰/۶۸۰
[IP] / mol L^{-1}	۲/۴۱۲۳	۲/۱۰۵	۲/۱۰۷	۲/۱۰۶	۲/۱۰۶

نماد IP جفت یون را می‌رساند

براساس نتایج تجربی این کار و محاسبات انجام شده، می‌توان قابلیت حل شدن تجربی یک الکترولیت قوی را بر حسب قرارداد مجموع سه سهم در نظر گرفت؛ یکی $\sqrt{K_{sp(th)}}$ ، دیگری سهم زوج یون و آخری سهم ناشی از ضرایب فعالیت $3/302 \text{ mol L}^{-1} = (0/799 + 2/106 + 0/3966) \text{ mol L}^{-1}$ در جدول ۵ درصد سهم‌های مذکور آورده شده است. (سهم ضرایب فعالیت از کم نمودن مجموع سهم‌های $\sqrt{K_{sp(th)}}$ و زوج یون از قابلیت حل شدن تجربی به دست می‌آید)

جدول ۵- سهم‌های شرکت‌کننده در قابلیت حل شدن پتاسیم نیترات در آب در دمای 25°C

ضرایب فعالیت / mol L^{-1}	[IP] / mol L^{-1}	$\sqrt{K_{sp(th)}} / \text{mol L}^{-1}$
۰/۳۹۶۶	۲/۱۰۶	۰/۷۹۹
درصد مولی هر سهم		
٪۱۲/۰	٪۶۳/۸	٪۲۴/۲

با در نظر گرفتن تعادل جفت یون در محلول سیر شده پتاسیم نیترات و مولاریته جفت یون و هر یک از یون‌های K^+ و NO_3^- در تعادل که به ترتیب برابر با $2/106$ ، $1/1956$ و $1/1956$ می‌باشد، می‌توان ثابت تعادل تشکیل جفت را تخمین زد. ضریب فعالیت جفت یون به دلیل نداشتن بار الکتریکی تقریباً برابر با واحد در نظر می‌گیریم و ضریب فعالیت هر یک از یون‌های K^+ و NO_3^- در محلول را هم از معادله (۱۵) حساب می‌کنیم.



$$K_a = \frac{[K^+NO_3^-]f}{[K^+][NO_3^-]f_{\pm}^2}$$

$$= \frac{2/106 \times 1}{(1/1956)^2 (0/67)^2} = 3/2963$$

ΔG° تشکیل جفت یون براساس روش به کار رفته عبارت است از

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

$$= -8/314 \times 298 \times \ln 3/2963$$

$$= -295 \text{ J mol}^{-1}$$

هرگاه ثابت تعادل تشکیل جفت یون را بر اساس معادله (۸) با تقریب A° حساب کنیم به مقدار $K=3/1479$ می‌رسیم که قابل مقایسه با مقدار به دست آمده در روش محاسبه دوری (۳/۲۹۶۳) می‌باشد. (شایان ذکر است که انتخاب A° به دلیل رقیق نبودن محلول در حد یک تقریب بیش نیست)

نتیجه‌گیری

در محلول الکترولیت‌های قوی برخلاف انتظار، تمامی کاتیون‌ها و آنیون‌های حاصل از حل شدن ترکیب یونی مورد نظر به صورت آزاد و مستقل وجود ندارند، بلکه درصدی از آن‌ها به صورت جفت یون، سه‌تایی یون و خوشه یون در می‌آیند و تنها درصدی از آن‌ها به حالت آزاد هستند. میزان تجمع یونی در محلول الکترولیت‌ها با کاهش ثابت دی‌الکتریک حلال، دما و نزدیک‌ترین فاصله بین یونی افزایش می‌یابد.

موضوع تجمع یونی در مطالعه محلول سیر شده ترکیبات یونی و قابلیت حل شدن آن‌ها در دمای ثابت شایان توجه است. اغلب دیده می‌شود که ثابت حاصلضرب حلالیتی که براساس قابلیت حل شدن تجربی و ضرایب فعالیت محاسبه شده از روی مدل‌های در دسترس، بدون در نظر گرفتن پدیده تجمع یونی به دست می‌آید، تفاوت زیادی با ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی دارد. یک راه برای توجیه این تفاوت در نظر گرفتن پدیده تجمع یونی است. علاوه بر آن، بسیاری از خواص محلول الکترولیت‌ها تحت تأثیر تجمع یافتن یون‌ها در محلول می‌باشد.

References:

1. Debye, P., and Hückel, E., *Zur Theorie der electrolyte. Physik. Zeitschrift*, **24**,185 (1923).
2. Müller, H., *Phys. Zeits.*, **28**, 324 (1927).
3. La Mer, V.K., Gronwall, T.H. and Greiff, L.J., *J. Phys. Chem.*, **35**,2245 (1931).
4. Bjerrum, N., Danske Vidensk, K., *Selsk Math. fys. Medd* ,7(9) (1926) .
5. Guggenheim, E.A., *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 53 (1957).
6. Fialkov, Yu.Ya., Gorbachev, Yu, V., Kamenskaya, T.A., *Jornal of Molecular Liquids*, **102**(1-3), 277 (2003).
7. Takayanagi, T., *The Japan Society for Analytical Chemistry*, **20**, 255 (2004).
8. Kavallieratos,. K, Yao, W., de Gala, S., and Crabtree, R.H., *Chem. Commun* ,178 (2000).
9. Kalthori, S., Thomas R., Al-Khalili, A., Ehlerding, A., Hellberg, F., Neau, A., Larsson, M., Larson, A., Huneycutt, A.J., McCall, B.J., Djuric N., Dunn, G.H., Semaniak, J., Novotny, O., Paal, A., Osterdahl, F., and A.E., *Orel, Physical Review A*, **69**, 022713 (2004).
10. Edman, L., *J. Phys. Chem. B*, **104** (31) ,7255 (2000).
11. Stanislaw, W., *Fluid Phase Equilibria*, **57**, 277 (1990).
12. Dandurand, J. L. and Schot, J., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7770 (1992).
13. Ebeling, W., *Z., Phys. Chem. (Leipzig)*, **238**, 400 (1968).
14. Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059 (1958).
15. Davies,C.W., *Ion Association*, Butterworths, London (1962).
16. Stark, J.G., Wallace, H.G., *Chemistry Data Book*(2nd ed),John Marry, London (1990).
17. Skoog, D. A., West, D. M., *Fundamental of Analytical Chemistry* (3rd ed.), Holt,Rienhart &Winston (1976).
18. Atkins,P.W., *Physical Chemistry*(4th ed.), Oxford University Press, Oxford (1990).
19. Van Rysselberghe, P., Eisenberg, S., *J. Am. Chem. Soc.*,**61** ,3030(1939).
20. Aghaie, M., Samaie, E., *Journal of Molecular Liquids*, **126**,72(2006).
21. Aghaie, M., Aghaie, H., Ebrahimi, A., *Journal of Molecular Liquids* ,**135**, 72 (2007).
22. Aghaie, M., Broojeni, B.Sh., *Journal of Physical &Theoretical Chemistry*, **3**(4), 249 (2007).
23. Aghaie, M., Ghafoorian, S., Broojeni, B.Sh., and Aghaie, H., *Journal of Physical & Theoretical Chemistry*, **5**(4), 223(2009).
24. Zaitseva, I.I, Bokov, S.N., Litvinova, L.S., Afanas'eva, E.V., Korneeva, E.V., *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 155(2009).