



دانشگاه ارومیه

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

ضرایب فعالیت یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دماهای

مختلف

دانشجو:

سپیده پناهی

استاد راهنما:

دکتر نصرت حیدری

مهرماه ۱۳۹۱

حق چاپ و انتشار مطالب پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA



pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| 1 | مقدمه |
| 4 | فصل اول |
| 4 | 1-1-ترمودینامیک محلولها |
| 4 | 1-1-1-الکترولیت |
| 5 | 1-1-2-تعریف فعالیت |
| 6 | 1-1-3-ضریب فعالیت میانگین |
| 8 | 1-1-4-قدرت یونی |
| 9 | 1-1-5-ضریب اسمزی |
| 10 | 1-2-نظریه های ارائه شده برای مطالعه الکترولیت ها |
| 10 | 1-2-1-نظریه تفکیک الکترولیت ها به یون |
| 11 | 1-2-2-نظریه دبای-هوکل |
| 17 | 1-2-2-1-ایرادات نظریه دبای-هوکل |
| 17 | 1-2-3-نظریه هیدراسیون استوکس و رایینسون |
| 18 | 1-2-4-معادلات گوگنهایم |

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

| | |
|----|---|
| 19 |5-2-1-معادلات گوگنهایم-اسکاتچارد |
| 20 |6-2-1-مدل برهمکنش یونی پیتزر |
| 21 |3-1-تکامل معادلات پیتزر |
| 21 |1-3-1-اصل برونستد |
| 22 |2-3-1-پیش زمینه تئوری معادلات پیتزر |
| 26 |3-3-1-معادلات پیتزر برای الکترولیت های خالص |
| 31 |4-3-1-معادلات پیتزر برای مخلوط الکترولیت ها |
| 34 |1-4-3-1-جملات اختلاط |
| 35 |2-4-3-1-الگوی پیتزر برای تعادل معدنی در شورابه های طبیعی |
| 38 |فصل دوم |
| 38 |بخش عملی |
| 38 |1-2-روش های اندازه گیری دانسیته |
| 38 |2-2-مراحل تجزیه یونها |
| 39 |3-2-مواد شیمیایی |
| 39 |4-2-لوازم و دستگاههای به کار رفته |
| 40 |5-2-اندازه گیری غلظت یونهای موجود در آب دریاچه |
| 40 |1-5-2-تعیین غلظت یون HCO_3^- به روش تیتراسیون |

| | |
|----|--|
| 40 | 2-5-2- تعیین غلظت یون Cl^- به روش تیتراسیون |
| 42 | 3-5-2- تعیین غلظت یون SO_4^{2-} به روش کدورت سنجی |
| 43 | 4-5-2- تعیین غلظت Na^+ و K^+ به روش اسپکتروسکوپی نشری |
| 44 | 5-5-2- تعیین غلظت یون Ca^{2+} و Mg^{2+} به روش تیتراسیون |
| 45 | 1-5-5-2- اندازه گیری درصد $NaCl$ در شورابه (روش مور) |
| 48 | فصل سوم |
| 48 | محاسبات |
| 48 | 1-3- محاسبات مربوط به ضریب فعالیت توسط مدل پیتزر |
| 76 | بحث و نتیجه گیری |
| 77 | منابع |

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

فهرست جداول

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول I. غلظت یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه براساس سنجش های آزمایشگاهی..... | 47 |
| جدول AI. پارامترهای مربوط به معادله مولر (4-26) در دمای 0-250 ⁰ C..... | 57 |
| جدول A2. پارامترهای مربوط به معادله پابالان و پیتزر (4-25)..... | 58 |
| جدول A3. ضرایب NaX برای معادله $P = a + b(T - 298.15) + c(T - 298.15)^{2(1)}$ | 58 |
| جدول A4. ضرایب KX برای معادله $P = a + b(T - 298.15) + c(T - 298.15)^2$ | 59 |
| جدول II. پارامترهای $\beta_{MX}^{(0)}$ ، $\beta_{MX}^{(1)}$ ، $\beta_{MX}^{(2)}$ و C_{MX}^{ϕ} برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 60 |
| جدول III. پارامترهای B_{MX} ، B'_{MX} ، B_{MX}^{ϕ} و C_{MX} برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 63 |
| جدول A5. ضرایب معادله $P = a_1 + a_2/T + a_3T$ برای توصیف وابستگی دمایی θ و ψ در دمای 0-150 ⁰ C..... | 66 |
| جدول IV. مقادیر θ برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 67 |
| جدول V. مقادیر ψ برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 68 |
| جدول A6. ثوابت مربوط به معادلات (b-4-27)الی (d-4-27) برای محاسبه ضریب دبای-هوکل..... | 69 |
| جدول VI. مقادیر ضریب دبای- هوکل (A^{ϕ}) در دمای 278.15-308.15 K..... | 70 |
| جدول VII. مقادیر Φ محاسبه شده برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 70 |
| جدول VIII. مقادیر Φ^{ϕ} محاسبه شده برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K..... | 71 |

جدول IX. مقادیر ضریب فعالیت محاسبه شده با رابطه (9-4) و (10-4) برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای

71 278.15-308.15 K

جدول X. مقادیر ضریب فعالیت محاسبه شده با رابطه (11-4) و (12-4) برای یونهای اصلی شورابه دریاچه ارومیه در دمای

72 278.15-308.15 K

جدول XI. مقادیر ضریب اسمزی و فعالیت آب برای شورابه دریاچه ارومیه در دمای 278.15-308.15 K 72

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

فهرست نمودارها

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| 73 | نمودار I. منحنی تغییرات ضرایب فعالیت یون سدیم بر حسب دما در شورابه دریاچه ارومیه |
| 73 | نمودار II. منحنی تغییرات ضرایب فعالیت یون پتاسیم بر حسب دما در شورابه دریاچه ارومیه |
| 74 | نمودار III. منحنی تغییرات ضرایب فعالیت یون منیزیم بر حسب دما در شورابه دریاچه ارومیه |
| 74 | نمودار IV. منحنی تغییرات ضرایب فعالیت یون کلر بر حسب دما در شورابه دریاچه ارومیه |
| 75 | نمودار V. منحنی تغییرات ضرایب فعالیت یون سولفات بر حسب دما در شورابه دریاچه ارومیه |

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

چکیده

دریاچه ارومیه به منزله یک الکترولیت قوی که حاوی کاتیون و آنیونهای گوناگون می باشد از یک هویت ترمودینامیکی برخوردار می باشد. تهیه الگوی ترمودینامیکی شورابه دریاچه ارومیه موجب بررسی دقیق تر تغییرات ایجاد شده طی فرایندهای طبیعی من جمله: تغییرات دما، تغییرات غلظت و سایر تغییرات اعمال شده بر این شورابه می شود. تغییرات دمایی و حجمی آب دریاچه باعث تغییر در غلظت یونهای موجود در این شورابه می گردد. در پی این تغییرات خواص ترمودینامیکی شورابه نیز دستخوش تغییرات می شود. یکی از خواص اصلی ترمودینامیکی در شورابه ها ضریب فعالیت است. در این پایان نامه ضرایب فعالیت یونهای اصلی دریاچه ارومیه در دماهای مختلف به عنوان یکی از مهم ترین خواص ترمودینامیکی در این شورابه توسط معادلات پیتزر محاسبه می شود. با نتایج بدست آمده می توان تغییرات پارامترهای شیمی فیزیکی این دریاچه را در فصول مختلف که از دماهای متفاوت برخوردار هستند براحتی محاسبه کرد و تاثیرات آن را بر سرعت تبخیر و سرعت و نوع رسوبگذاری در کف دریاچه پیش بینی نمود.

کلمات کلیدی:

ضرایب فعالیت، معادلات پیتزر، ضرایب ویریال، ضریب اسمزی، فعالیت آب، قدرت یونی

مقدمه

در سرزمین خشک و نیمه خشک ایران که بدلیل ویژگی های اقلیمی میزان بارش سالانه نسبتاً پایین است دریاچه های شور متعددی وجود دارند که از نقطه نظر زیست محیطی، زمین شناسی، آب و هوا، جغرافیا و اکولوژی دیرینه از اهمیت فوق العاده ای برخوردارند. در این میان دریاچه ارومیه به عنوان بزرگترین دریاچه فوق اشباع، با شرایط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاص نه تنها در میان دریاچه های داخلی بلکه در میان سایر دریاچه های شور جهان مانند بحرالمت و دریاچه بزرگ نمک یوتا در آمریکا از موقعیت ویژه ای برخوردار است.

دریاچه ارومیه بزرگترین دریاچه داخلی و دائمی کشور است که در شمال غرب فلات ایران بین دو استان آذربایجان شرقی و غربی واقع شده است. وسعت دریاچه ارومیه بین ۴ تا ۶ هزار کیلومتر گزارش شده است ولی وسعت آن به طور معمول ۵۵۰۰ کیلومتر مربع و به عبارتی ۵۵۰ هزار هکتار است. این دریاچه شورترین دریاچه داخلی ایران است، به طوری که بعد از بحرالمت در فلسطین اشغالی شورترین دریاچه جهان محسوب می شود.

در فصل گرما به علت تبخیر و پایین رفتن سطح آب، ترکیبات کم محلول مخصوصاً سولفات کلسیم در دلتای رودخانه ها بر جای می مانند و نمک های محلول تر نظیر پتاسیم به داخل دریاچه کشیده می شوند. در بین این مواد پتاسیم و منیزیم از نمک های با ارزشی هستند که استحصال آن ها از آب دریاچه ارومیه می تواند مورد توجه قرار گیرد. دریاچه ارومیه حاوی مقادیر بالایی از یون های مختلف می باشد که به عنوان منبع معدنی با ارزش اقتصادی و تجدید پذیر مطرح است. در آب دریاچه ارومیه یون های: کلرید، سولفات، بی کربنات به عنوان آنیون و سدیم، منیزیم، پتاسیم و کلسیم به عنوان کاتیون بیشترین فراوانی را در بین سایر یون ها دارند. دریاچه ارومیه، یک نوع الکترولیت قوی، منحصر به فرد و دارای خواص ویژه ای می باشد. شورابه الکترولیتی است که ترکیب شیمیایی آن طی فرآیند های شیمیایی و فیزیکی تغییر می کند، جذب و واجذب گاز، انحلال و رسوب جامدات و فرایند های جذب در سطوح از آن جمله میباشند. معلوم شده است که از بین رفتن تعادل طبیعی دریاچه ارومیه در رابطه با موازنه منفی آب است (تبخیر باعث خروج آب و افزایش ترسیب مواد معدنی میشود). در نتیجه افزایش تبخیر، سطح دریاچه در طی سالهای اخیر بسیار پایین آمده است و تبخیر زمانی متوقف خواهد شد که فعالیت آب دریاچه با فعالیت هوای مجاور برابر باشد. بطور کلی مطالعه شیمی فیزیکی شورابه ها به فرآیند تبخیر و

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

رسوب مواد مختلف معدنی در آنها بستگی دارد. یکی از مشکلات اصلی در توسعه آبگیرهای طبیعی مثل شورابه ها این است که آنها چه مقدار تحت شرایط طبیعی تبخیر میشوند. پیشرفت هایی که در مورد شیمی فیزیک محلولهای الکترولیت غلیظ صورت گرفته است ما را در مطالعه جنبه های ژئوشیمی آبهای طبیعی یاری میدهد.

مدل برهمکنش یونی پیترز یک ابزار بسیار مهم برای پیشگویی جنبه های مختلف مطالعه آبهای شور است که بر پایه یک سری معادلات تجربی و نظری است که این معادلات برهمکنش بین یونهای منفرد حاضر در محلول و نیروهایی که از برهمکنشهای یون-حلال نتیجه میشود را گزارش میدهد. کاربردهای شیمی فیزیکی نظریه پیترز برای محلولهای الکترولیت غلیظ مثل کاتالیزوری است که مطالعه بر روی شاخه های بیشمار ژئوشیمی شورابه ها را کاتالیز میکند.^[1]

ضرایب فعالیت یونهای اصلی در شورابه ها و نیز ضرایب اسمزی با استفاده از مدل برهمکنش یونی پیترز برای محلول های الکترولیت مخلوط تخمین زده می شود. نشان داده شده است که معادلات پیترز برای شورابه های طبیعی جوابگو و قابل استفاده هستند. پتانسیل شیمیایی نمونه های آب دریا ، حاوی یونهای اصلی و حلالها توسط رایبسون¹ (۱۹۷۲) و لین دکرز² (۱۹۷۳) و ویتفیلد³ (۱۹۷۵) با استفاده از مدل برهمکنش یونی ویژه ای به دست آمد. مقادیر محاسبه شده توافق قابل قبولی با داده های ترمودینامیکی در دسترس برای آب دریا ، داشتند. سیستم معادلاتی که توسط پیترز و همکارانش برای محاسبه ی ضرایب فعالیت یونهای اصلی ارائه شد، می تواند در دامنه ی وسیعی از ترکیبات محلولها، فشارها و دماها پاسخگو باشند. هدف این پایان نامه بسط معادلات پیترز به ترکیبات اصلی آب دریاچه ارومیه با قدرت یونی بالا (۱۰ برابر نسبت به آب دریا) در دماهای مختلف می باشد. سیستم معادلات ارائه شده توسط پیترز در محاسبه ی ضرایب فعالیت یونی در محلولهای غلیظ استفاده می شود.^[2] این معادلات در محاسبه ی برخی خواص ترکیب های اصلی آب دریا نیز استفاده شده است. استفاده از مدل پیترز در محلولهایی که نسبت به آب دریا غلیظ تر می باشد توسط پیترز و همکارانش و نیز هاروی-ویر توضیح داده شده است. بنابراین ما در این پایان نامه به توضیح و بررسی الکترولیت ها و نظریه های گوناگون ارائه شده در مورد آن ها خواهیم پرداخت. برای توجیه رفتار الکترولیت های قوی بایستی برهم کنش شدید یون ها در محلول را مورد توجه قرار داد و به جای بکار گرفتن غلظت، از فعالیت اجزای یونی در محلول سود جست. این امر مستلزم تعیین غلظت یون

1. Robinson

2. Leyendekkers

های موجود در دریاچه ارومیه می باشد. بعد از این که غلظت ها تعیین گردید از روابط پیتزر که درباره الکترولیت ها ارائه شده برای محاسبه ضرایب فعالیت یون های اصلی موجود در دریاچه ارومیه استفاده خواهد شد.

پیشگویی تئوری خواص ترمودینامیکی محلولهای الکترولیت یکی از مشکلات مهم شیمی فیزیکی محلولهاست^[1]. مزیت مهم مدل یونی پیتزر این است که محدودیتی برای غلظتهای کم یا برون یابی خواص محلول فراتر از حد حلالیت الکترولیت ها در آب خالص ندارد. همه فرآیندهای شیمی فیزیکی شامل حلالیت یا رسوب نمکهای مختلف توسط ترکیب یونی متوسط تعیین میشوند. ما از این مدل برای مطالعه شیمی فیزیکی آب دریاچه ارومیه استفاده میکنیم و سپس این مدل را برای دماهای مختلف بسط میدهم.

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

فصل اول

1-1- ترمودینامیک محلولها

1-1-1-الکترولیت

ماده حل شده در یک محلول آبی که به صورت یونی تفکیک میشود و رسانایی الکتریکی آن بیش از آب خالص است، الکترولیت نامیده می‌شود. رسانایی برقی الکترولیت ها زائیده وجود یون های مثبت و منفی در آنهاست. یون ها پیش از برقراری اختلاف پتانسیل الکتریکی در محلول (ایجاد یک قطب مثبت و یک قطب منفی در آن) در حال حرکت هستند، اما در این حالت حرکت آنها در شکل حرکت گرمایی نامنظم و به هر سمتی هست. در واقع اختلاف پتانسیل الکتریکی برقرار شده در محلول، با وارد کردن نیروی لازم بر یون ها، آنها را به حرکت منظم و جهت دار وادار می سازد. یعنی یون های مثبت را وادار به رفتن به سمت قطب منفی و یون های منفی را وادار به رفتن به سمت قطب مثبت می نماید. در واقع همین حرکت منظم یون ها در محلول به معنای برقرار شدن جریان برق در محلول است. بطور کلی الکترولیت ها بر مبنای اینکه هدایت الکتریکی محلول در غلظتهای معمولی کم یا زیاد باشد به دو دسته تقسیم بندی می شوند:

الکترولیتهای قوی

این الکترولیتها در محلول آبی به صورت کاملاً یونی هستند. چند نمونه از الکترولیتهای قوی، عبارتند از NaCl ، MgSO_4 و Na_2SO_4 .

الکترولیتهای ضعیف

ترکیبات کووالانسی قطبی هستند که در محلول آبی، به طور ناقص تفکیک می‌شوند. چند نمونه از الکترولیتهای ضعیف عبارتند از NH_3 ، CH_3COOH و HgCl_2 .

برای بیان میزان قوی یا ضعیف الکتروولیت ها از اصطلاح درجه تفکیک یونی استفاده می شود. درجه تفکیک یونی (α)، کسری از مولکول های الکتروولیت که در محلول به یون تفکیک می شود را می رساند.

1-1-2-تعریف فعالیت

پتانسیل شیمیایی جسم حل شده در یک محلول حقیقی، طبق معادله زیر با فعالیت آن a رابطه دارد.

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln a \quad (1 - 1)$$

در اینجا، حالت استاندارد، یک محلول فرضی با مولالیت m^θ است که در آن یون ها به طور ایده آل عمل می کنند. فعالیت و مولالیت به صورت زیر به هم مربوط اند.

$$a = \gamma \frac{m}{m^\theta} \quad (2 - 1)$$

که ضریب فعالیت γ به ترکیب نسبی، مولالیت و دمای محلول بستگی دارد. (m^θ واحدهای مولالیت m را کاملاً حذف می کند) در مولالیت پایین وقتی محلول به ایده آل بودن نزدیک می شود (به این معنا که از قانون هنری پیروی می کند) ضرایب فعالیت γ به سمت ۱ میل می کنند.

$$m \rightarrow 0 \iff a \rightarrow \frac{m}{m^\theta} \iff \gamma \rightarrow 1$$

چون تمام انحرافات از ایده آل بودن در ضریب فعالیت وجود دارد، پتانسیل شیمیایی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\mu = \mu^\theta + RT \ln \frac{m}{m^\theta} + RT \ln \gamma = \mu^* + RT \ln \gamma \quad (3 - 1)$$

که μ^* پتانسیل شیمیایی محلول رقیق ایده آل با همان مولالیت است.

1-1-3 ضرایب فعالیت میانگین

اگر پتانسیل شیمیایی یک کاتیون یک ظرفیتی M^+ و یک آنیون یک ظرفیتی X^- را به ترتیب با μ_+ و با μ_- نشان دهیم تابع گیبس کل یون در محلول خنثای الکتریکی برابر مجموع این کمیت های مولی است. تابع گیبس یک محلول ایده آل برابر است با:

$$G^0 = \mu_+^0 + \mu_-^0 \quad (4 - 1)$$

ولی برای محلول حقیقی M^+ و X^- با مولالیته یکسان:

$$G = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G^0 + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \quad (5 - 1)$$

آخرین جمله در معادله فوق در بر گیرنده تمام انحرافات از ایده آل بودن است.

به طور تجربی، هیچ راهی برای رهایی از حاصلضرب $\gamma_+ \gamma_-$ و یا نسبت دادن قسمتی از ایده آل بودن به کاتیون و قسمت دیگر به آنیون وجود ندارد. بهترین کاری که از نظر تجربی می توان انجام داد نسبت دهی غیر ایده آل به طور مساوی به هر دو یون است. بنابراین برای یک الکترولیت 1-1 می نویسیم:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (6 - 1)$$

و پتانسیل شیمیایی هر یون منحصر به فرد را به صورت زیر بیان می داریم:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (7 - 1)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (8 - 1)$$

جمع این دو پتانسیل مانند پیش است ولی اینجا غیر ایده آل بودن به طور مساوی تسهیم شده است. این روش را می توان به مورد نمک M_pX_q که با حل شدن آن p کاتیون و q آنیون تولید می شود تعمیم داد. تابع گیبس کل یون ها مجموع توابع گیبس مولی جزئی آنهاست:

$$G = p\mu_+ + q\mu_- = G^0 + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (9 - 1)$$

اگر ضرایب فعالیت میانگین را به صورت زیر معرفی کنیم:

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm} &= (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/S} \\ S &= p + q \end{aligned} \quad (10 - 1)$$

و پتانسیل شیمیایی هر یون را به صورت زیر بنویسیم:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (11 - 1)$$

همان رابطه بالا را به دست خواهیم آورد مشروط بر اینکه بنویسیم:

$$G = p\mu_+ + q\mu_- \quad (12 - 1)$$

اما در اینجا سهم هر دو مسئولیت برای غیر ایده آل بودن یکسان است.

4-1-1-1-قدرت یونی

الکترولیت های دارای یون هایی با چند بار الکتریکی، اثرات بزرگتری بر ضرایب فعالیت یون ها دارند تا الکترولیت هایی که فقط دارای یون های تک بار می باشند. برای بیان غلظت الکترولیت به گونه ای که این مطلب در نظر گرفته شود، لوویس^۲ مفهوم قدرت یونی I را به صورت زیر تعریف کرد:

که در آن Z_i بار یون بر حسب واحد بار روی یک پروتون است. عمل جمع برای تمام یون های مختلف موجود در محلول صورت می گیرد و m غلظت مولی است. تأثیر زیاد یون های دارای بار بیشتر در کاهش ضریب فعالیت، ناشی از ضرب شدن آنها در مربع بارشان است.

نیروهای کولنی بین یون ها، گستره بلندتری دارند تا نیروهای اندروالس در نتیجه انجام سنجش برای محلول های بسیار رقیق، نظیر آنچه در قانون هنری با آن سر و کار داریم، در اینجا غیر ممکن است. در محلول رقیق توزیع یون ها در یک محلول الکترولیت را می توان کاملاً تصادفی در نظر گرفت زیرا فاصله بین یون ها چنان زیاد است که جاذبه ای بر یکدیگر ندارند و در نتیجه ضریب فعالیت الکترولیت واحد است. اما در غلظت های بالاتر، مانند شورابه ها، شرایطی که یون ها به هم

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA

نزدیک ترند، نیروهای جاذبه و دافعه کولنی اهمیت پیدا می کنند. به دلیل این برهمکنش یون ها، غلظت یون های مثبت پیرامون یک یون منفی، اندکی بالاتر است و غلظت یون های منفی نیز در مجاورت یون های مثبت بالاتر از سایر نقاط در محلول است. به علت وجود نیروهای جاذبه بین یک یون و اتمسفر یونی پیرامون آن، ضریب فعالیت الکترولیت کاهش پیدا می کند. این اثر برای یون های دارای بار بالاتر بیشتر است و مقدار آن در حلال های دارای ثابت دی الکتریک پایین تر که بر هم کنش های الکترواستاتیکی قوی تر دارند زیادتر است.

1-1-5-ضریب اسمزی

در مباحث محلولهای الکترولیت معمولاً ضریب فعالیت حلال بر حسب ضریب اسمزی ϕ ، مطرح می شود. تعریف ϕ برای یک محلول الکترولیت قوی عبارت است از: [14]

$$\phi = - \ln a_A (M_A \nu m_i)^{-1} \quad (13 - 1)$$

که $\nu = \nu_+ + \nu_-$ مولالیه استوکیومتری الکترولیت و M_A جرم مولی حلال است. و a_A فعالیت حلال در مقیاس کسر مولی است.

می توان ضریب فعالیت γ_{\pm} الکترولیت را به ضریب اسمز حلال، ϕ ، ربط داد:

$$\ln \gamma_{\pm}(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m \frac{\phi_{m_i} - 1}{m_i} dm_i \quad (14 - 1)$$

علت استفاده از ϕ به جای ضریب فعالیت حلال این است که در محلولهای الکترولیت رقیق، ضریب فعالیت حلال ممکن است بسیار نزدیک به یک باشد، در حالی که ضریب فعالیت حل شونده انحراف قابل ملاحظه ای از یک دارد و محلول از رفتار رقیق ایده ال انحراف قابل توجهی دارد.^[6]

1-2-2-1 نظریه های ارائه شده برای مطالعه الکترولیت ها

درباره الکترولیت ها نظریه های زیادی وجود دارد که به تعدادی از آنها اشاره می شود :

1-2-2-1-1 نظریه تفکیک الکترولیت ها به یون

نظریه تفکیک الکترولیت ها در فاصله سالهای ۱۸۸۳ الی ۱۸۸۷ توسط آرنیوس پیشنهاد شد. خلاصه نظریه آرنیوس عبارتست از :

الف) ترکیبات معینی به نام الکترولیت ها وقتی در آب یا در یک حلال مناسب دیگر حل می شوند به ذراتی که دارای بار الکتریکی هستند تفکیک می شوند این ذرات همان یون ها هستند که یک دسته از این یون ها دارای بار الکتریکی مثبت و دسته دیگر دارای بار الکتریکی منفی می باشند. یون های دارای بار الکتریکی مثبت کاتیون ها و یون های دارای بار الکتریکی منفی آنیون ها نام دارند.

ب) الکترولیت ها در محلول بطور کامل یونیزه نمی شوند. کسری از مولکول های الکترولیت حل شده یونیزه و کسری از آن هم بصورت یونیزه نشده (مثلاً به شکل مولکول) در محلول باقی می مانند. بین مولکول های یونیزه نشده و یون های حاصل، یک حالت تعادل برقرار می شود.

ج) بین یون ها هیچ گونه نیروهای برهم کنش برقرار نمی باشد و از این نظر، محلول های الکترولیت مانند گازهای کامل رفتار می کنند.

با استفاده از سه اصل موضوع بالا می توان بسیاری از خواص محلول های الکترولیت را توضیح داد. با این وجود، برخی از اصل های موضوعه بالا با اشکالات علمی اساسی همراه است. برای مثال، تفکیک یونی در الکترولیت های قوی کامل است و هیچ گونه تعادل واقعی میان یون ها و مولکول هایی که یونیزه نشده باشند برقرار نمی باشد و یا اینکه در میان یون ها همواره نیروهای برهمکنش قوی حتی در محلول های رقیق برقرار است.

1-2-2- نظریه دبای - هوکل

اساس نظریه دبای - هوکل در مورد یک الکترولیت قوی در محلول، بدین شرح است که تفکیک یونی الکترولیت در محلول کامل است و هر یون در محلول به وسیله یون های ناهمنام احاطه شده است. تعداد و ترکیب یون های واقع در اطراف یک یون مشخص، به دلیل جنبش های گرمایی ثابت نیست و پیوسته در حال تغییر است. علاوه بر آن هر یون خود به دلیل همین جنبش های گرمایی، در مکان ثابتی در محلول مستقر نیست و همراه یون های اطراف خود که به آنها اتمسفر یا فضای یونی یون مورد نظر می گویند، در محلول در حال جا به جا شدن است. هر یون در حالی که خود به عنوان یک یون مرکزی به حساب می آید و در مرکز فضایی از یون های مخالف قرار دارد، به عنوان جزئی از اتمسفر یونی یک یون مرکزی دیگر نیز به حساب می آید. از این رو، یون ها از این نظر از موقعیت یکسانی برخوردار هستند. مطابق این مدل، هر یون تحت تأثیر دائمی اتمسفر یونی اطراف خود قرار دارد و نسبت به آن برهم کنش نشان می دهد. این برهم کنش باعث می شود که محلول رفتار ایده آل نداشته باشد. در بررسی دبای - هوکل ، محلول بسیار رقیق در نظر گرفته می شود. در رقت زیاد ، انحراف از رفتار رقیق ایده ال عمدتاً به خاطر جاذبه ها و دافعه های کولنی برد بلند بین یونهاست. دبای و هوکل فرض کردند که کل انحراف از رفتار رقیق ایده ال به نیروهای کولنی بین یونها ربط دارد. دبای و هوکل با استفاده از قانون مکانیک آماری بولتسمن توزیع متوسط بارها را در همسایگی یک یون به دست آوردند.* انرژی حاصل از برهم کنش یون های مرکزی با اتمسفر یونی اطراف خود موجب پیدایش انرژی اضافی G^{XS} ، در محلول الکترولیت می شود. هر گاه راهی برای محاسبه G^{XS} پیدا شود ، از روی آن به آسانی می توان ضریب فعالیت یون ها در محلول را به شکل زیر محاسبه کرد :

$$\mu(\text{total}) = \mu(\text{ideal}) - \mu(\text{excess})$$

pdfMachine - is a pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Get yours now!

"Thank you very much! I can use Acrobat Distiller or the Acrobat PDFWriter but I consider your product a lot easier to use and much preferable to Adobe's" A.Sarras - USA