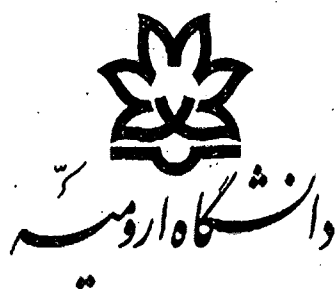


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایانامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

شیمی فیزیک دریاچه ارومیه (VII):

تعیین ضریب فعالیت یون های اصلی در شورابه دریاچه ارومیه

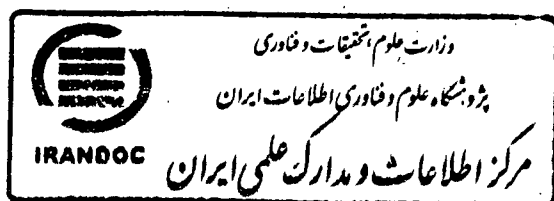
استاد راهنما:

دکتر نصرت حیدری

تهیه و تنظیم:

مریم رضائی

بهمن ۱۳۸۹



۱۵۷۵۲۱

۱۳۹۰/۳/۱

۵

۱۱۸-۲

به تاریخ ۸۹/۱۱/۲۰ شماره

مریم رضایی

ان نامه آقای / خانم

(به حروف لفظی)

نمبره ۱۹

رد پذیرش هیات محترم داوران بارتبه عالی

ار گرفت.

استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: دکتر نصرت حیدری

- استادا مشاور: دکتر

- داور خارجی: دکتر صالحی

- داور داخلی: دکتر بانی سعید

- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر اکبری

تقدیم به:

روح استوار پدرم

اسوه فداکاری و دل پر مهر مادرم

و خاطره پدرانہ عمومی بی همتایم

و خواهر و برادرانم

فهرست مطالب

چکیده

۱	مقدمه
۲	۲- کلیات و بررسی منابع
۳	۱-۲ نیروهای بین ذره ای
۳	۱-۱-۲ برهم کنش های بلندبرد
۳	۲-۱-۲ برهم کنشهای کوتاه برد
۴	۲-۲ محلول ها و روابط ترمودینامیکی آنها
۴	۱-۲-۱ بحث ترمودینامیکی تشکیل محلول های مایع
۵	۲-۲-۲ گفتگوی بیشتری پیرامون تغییر انرژی آزاد گیبس در تشکیل محلول های غیر ایده
۶	۳-۲-۲ چگونگی تغییر سایر توابع ترمودینامیکی در تشکیل محلول های غیره ایده آل
۷	۴-۲-۲ پتانسیل شیمیایی با غلظت
۹	۵-۲-۲ کاربرد معادله گیبس - دوهم برای تعیین فعالیت جسم حل شده از روی خواص حلال
۱۰	۳-۲-۳ خواص الکترولیتها
۱۰	۱-۳-۲ نظریه تفکیک الکترولیتها به یون
۱۲	۲-۳-۲ خواص وابسته به غلظت الکترولیت ها در محلول
۱۴	۳-۳-۲ الکترولیت های قوی و فعالیت و ضریب فعالیت یونی
۱۵	۴-۳-۲ ضریب فعالیت و بحث ترمودینامیکی آن
۱۶	۵-۳-۲ چگونگی توزیع یون ها در محلول
۱۷	۶-۳-۲ نظریه دبای - هوکل
۲۳	۷-۳-۲ ایرادات نظریه دبای هوکل

۲۴ مدل گوگنهایم ۸-۳-۲
۲۵ مدل مایزئر و زمایتیس ۹-۳-۲
۲۵ مدل هیدراسیون استوکس و رایینسون ۱۰-۳-۲
۲۵ مدل هاروی ۱۱-۳-۲
۲۶ مدل برهم کنش یونی پیترز ۱۲-۳-۲
۲۸ معادلات پیترز برای محلول الکترولیتی یک جزئی ۱-۱۲-۳-۲
۳۰ معادلات پیترز برای الکترولیت مخلوط ۲-۱۲-۳-۲
۳۳ روشهای تجربی اندازه گیری ضرایب فعالیت ۴-۲
۳۴ بخش عملی ۳
۳۴ روش های اندازه گیری دانسیته ۱-۳
۳۴ مراحل آنالیز یون ها ۲-۳
۳۵ مواد شیمیایی مورد نیاز ۱-۲-۳
۳۵ روش تهیه محلول های مورد نیاز ۲-۲-۳
۳۶ لوازم و دستگاه های به کار رفته ۳-۲-۳
۳۶ اندازه گیری غلظت یون های موجود در آب دریاچه ۳-۳
۳۶ تعیین غلظت یون HCO_3^- به روش تیتراسیون ۱-۳-۳
۳۷ تعیین غلظت یون Cl^- به روش تیتراسیون ۲-۳-۳
۳۸ تعیین غلظت یون سولفات SO_4^{2-} به روش کدورت سنجی ۳-۳-۳
۳۹ تعیین غلظت یون های Na^+, K^+ به روش اسپکتروسکوپی نشری ۴-۳-۳
۴۰ تعیین غلظت یون های Ca^{2+}, Mg^{2+} به روش تیتراسیون (شلاتومتري) ۵-۳-۳
۴۲ نتایج و بحث ۴

۴۲ محاسبات ۱-۴
۴۴ تعیین قدرت یونی نمونه ها ۲-۴
۴۵ تعیین ضریب فعالیت یون های کاتیون و آنیون و ضریب اسمزی شورابه ۳-۴
۶۱ تعیین فعالیت نمک های اصلی موجود در دریاچه ارومیه ۴-۴
۶۳ تعیین فعالیت آب دریاچه ارومیه ۵-۴
۶۳ محاسبه $K_{sp}^* \cdot 10^{-3}$ و Ω_{satur} ژیس ۶-۴
۶۵ نتیجه گیری و پیشنهادات ۵-
۶۵ ۱-۵ تعیین ضریب فعالیت و فعالیت یون های غالب در شورابه
۶۵ ۲-۵ بررسی توالی کریستالیزاسیون
۶۶ ۳-۵ تعیین فعالیت آب شورابه
۶۷ منابع

چکیده انگلیسی

فهرست جدول ها

- ۴۴ جدول ۱-۴- غلظت یون‌ها بر حسب مولالیت و قدرت یونی I محاسبه شده در نمونه‌های آب در باچه ارومیه در 25°C
- ۴۹ جدول ۲-۴- پارامترهای $\beta_{i,j}^{(0)}$ ، $\beta_{i,j}^{(1)}$ ، $\beta_{i,j}^{(2)}$ و $C_{i,j}^{\phi}$ برای نمکهای اصلی دریاچه ارومیه (الکترولیتهای ۱:۲، ۱:۱، ۲:۱ و ۲:۲) در دمای 25°C
- ۵۰ جدول ۳-۴- پارامترهای برهمکنش پیتزر $\theta_{i,j,k}$ و $\Psi_{i,j,k}$ برای یونهای اصلی دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- جدول ۴-۴- محاسبه ضرایب و رییال دوم و سوم $(B_{MX}^{\phi})(B_{MX}^{\prime})$ ، B_{MX} ، C_{MX} برای قدرت یونی $I=6/4736$ با استفاده از معادلات (۱۸-۴) و (۱۹-۴) و (۲۰-۴) و (۲۱-۴) برای دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- ۵۱
جدول ۵-۴- محاسبه ضرایب و رییال دوم و سوم $(B_{MX}^{\phi})(B_{MX}^{\prime})$ ، B_{MX} ، C_{MX} برای قدرت یونی $I=7/3070$ با استفاده از معادلات (۱۸-۴) و (۱۹-۴) و (۲۰-۴) و (۲۱-۴) برای دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- ۵۲
جدول ۶-۴- محاسبه ضرایب و رییال دوم و سوم $(B_{MX}^{\phi})(B_{MX}^{\prime})$ ، B_{MX} ، C_{MX} برای قدرت یونی $I=7/8584$ با استفاده از معادلات (۱۸-۴) و (۱۹-۴) و (۲۰-۴) و (۲۱-۴) برای دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- ۵۳
جدول ۷-۴- محاسبات Φ_{ij} و Φ_{ij}^{ϕ} در قدرت یونی $I=6/4736$ با استفاده از معادلات (۲۲-۴) (۲۳-۴) (۲۴-۴) در دمای 25°C
- ۵۴
جدول ۸-۴- محاسبات Φ_{ij} و Φ_{ij}^{ϕ} در قدرت یونی $I=7/3070$ با استفاده از معادلات (۲۲-۴) (۲۳-۴) (۲۴-۴) برای دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- ۵۵
جدول ۹-۴- محاسبات Φ_{ij} و Φ_{ij}^{ϕ} در قدرت یونی $I=7/8584$ با استفاده از معادلات (۲۲-۴) (۲۳-۴) (۲۴-۴) برای دریاچه ارومیه در دمای 25°C
- ۵۶
جدول ۱۰-۴- ضریب فعالیت یون‌های اصلی موجود در دریاچه ارومیه با استفاده از معادلات (۱۱a-۴) و (۱۲a-۴) در دمای 25°C
- ۵۷
جدول ۱۱-۴- ضریب فعالیت یون‌های اصلی موجود دریاچه ارومیه با استفاده از معادلات (۱۱b-۴) و (۱۲b-۴) در دمای 25°C
- ۵۹
جدول ۱۲-۴- ضرایب فعالیت نمک‌های اصلی آب دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (۳۰-۴) در دمای 25°C
- ۶۲
جدول ۱۳-۴- ضریب اسمزی، فعالیت شورابه دریاچه ارومیه، حلالیت استکیومترک و میزان درجه اشباع شدگی ژیبس در آب دریا در قدرت‌های یونی متفاوت در دمای 25°C
- ۶۴

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۲- اتمسفر یونی..... ۱۸
- شکل ۲-۲- تابع احتمال شعاعی و طول دبای..... ۲۰
- شکل ۳-۲- میزان انحراف محلولهای الکترولیت از قانون دبای- هوکل..... ۲۳

فهرست نمودارها

- نمودار ۱-۴- روند تغییرات ضریب فعالیت کاتیون های اصلی بر حسب تغییرات قدرت یونی با توجه به جدول (۱۰-۴)..... ۵۸
- نمودار ۲-۴- روند تغییرات ضریب فعالیت آنیون های اصلی بر حسب تغییرات قدرت یونی با توجه به جدول (۱۰-۴)..... ۵۸
- نمودار ۳-۴- روند تغییرات ضریب فعالیت کاتیون های اصلی بر حسب تغییرات قدرت یونی با توجه به جدول (۱۱-۴)..... ۶۰
- نمودار ۴-۴- روند تغییرات ضریب فعالیت آنیون های اصلی بر حسب تغییرات قدرت یونی با توجه به جدول (۱۱-۴)..... ۶۰

چکیده

در این پروژه کارشناسی ارشد که تحت عنوان مطالعات شیمی فیزیک دریاچه ارومیه قسمت VII می باشد سعی شده است که ضریب فعالیت یون های اصلی و فعالیت آب و فشار اسمزی در سه قدرت یونی در شورابه دریاچه ارومیه محاسبه گردد.

اساس محاسبات مدل محاسباتی پیتزر Pitzer که برای محلول های الکترولیتی با تعداد یون های بیشتر کاربرد دارد، در این پروژه نشان داده است که مدل Pitzer یک مدل کاملاً کاربردی برای محاسبات ترمودینامیکی شورابه ها می باشد.

در این راستا، ضریب فعالیت تک یون ها اصلی γ_{\pm} ، ضریب فعالیت نمک های دریاچه γ_{MX} ، فشار اسمزی ϕ ، فشار محلول الکترولیت p بر حسب $mmHg$ ، تعادل استیوکیومتری محلول K_{sp}^* و فعالیت آب α_{H_2O} دریاچه ارومیه محاسبه شده است و همچنین برای مثال حلالیت ژیبس به فرم $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ در شورابه دریاچه ارومیه و میزان اشباع شدگی Ω_{satur} آن در طی ۴ سال مورد بررسی گردید.

کلمات کلیدی: قدرت یونی، ضریب فعالیت یونی، فعالیت آب، ضریب اسمزی، ضرایب ویربال، معادلات Pitzer، درجه اشباع شدگی،

ژیبس

کمتر کسی است که از اهمیت محلولها غافل باشد تمام مواد برای اینکه جذب بدن شوند باید بصورت محلول درآیند تا بتوانند از غشاء سلول عبور نمایند. همچنین طبیعت اطراف ما براساس انحلال و عدم انحلال مواد شکل گرفته است. تاریخ گسترده شیمی بر اهمیت فوق العاده پدیده حلالیت گواهی می دهد. طبیعت اسرار آمیز محلولها، فلاسفه با ستان را به تفکر واداشت کیمیاگران قرون وسطی در جستجوی طلا و زندگی ابدی بودند از اینرو علاقمند به تهیه آب حیات و حلال جهانی¹ بودند.

با گذشت زمان و با افزایش علم بشر، اعتقادات خرافه ای جای خود را به دانش منطقی و بر مبنای واقعیت داد. اما با این وجود با توسعه علم شیمی از اهمیت موضوع کم نشد و شیمیدانان همیشه و در همه جا با مسائل مربوط به حلالیت مواجه می شوند. آنها از تفاوت حلالیت مواد، در فرآیندهای جداسازی و خالص سازی بهره می گیرند. اغلب واکنشهای شیمیایی در فاز محلول انجام می شود و تحت تاثیر حلالیت اجزاء درون محلول قرار دارد. نیروهای جاذبه و دافعه ای که حلالیت یک گونه در فاز مایع یا جامد را تعیین می کنند هر نوع تعادل فازی بین دو یا چند جزء را کنترل می کنند. محلولهای الکترولیت بدلیل اهمیتی که دارند توجه شیمیدانان را به خود معطوف داشته اند.

فارادی²، نخستین شخصی بود که واژه الکترولیت را در مورد ترکیباتی که محلول یا مذاب آنها رسانای الکتریسیته است به کار برد و واژه های دیگری از قبیل یون، کاتیون، آنیون و غیره را در الکتروشیمی رایج ساخت و بعد از او آرنیوس³ به مطالعه و بررسی خواص محلولهای الکترولیت پرداخت و نظریه نسبتاً دقیق و روشنی را در مورد رفتار الکتریکی محلولهای الکترولیت بیان نموده و به این ترتیب که واحدهای اجسام الکترولیت در موقع حل شدنشان در آب، به دو یا چند ذره دارای بار الکتریکی تقسیم می شوند و این ذرات باردار که یون نام دارند عهده دار رسانش الکتریسیته در محلول هستند. تا سال ۱۹۲۰ معلوم شد که رفتار الکترولیتها در غلظتهای کم از محلول های غیر الکترولیت متفاوت است.

در سال ۱۹۲۰ میلنر⁴ به صورت نظری توضیح داد، که علت این تفاوت نیروهای بلند برد می باشد. در سال ۱۹۲۳ دبای - هوکل [۱] توضیح ساده ای را ارائه دادند که با در نظر گرفتن نیروهای بلند برد بین یونها بدست آمده بود. سپس نظریه

¹Universal salvent

² Faraday

³ Arrhenius

⁴ milner

پردازهای زیادی، مسئله یک الکترولیت را با دقت زیاد مورد بررسی قرار دادند و قانون حدی دبای-هوکل را تصحیح کردند. حتی بعضی از این نظریه ها برای توضیح رفتار محلولهای الکترولیت غلیظ به کار رفت. پیشرفتهای مهم در این زمینه در حدود ۵۰ سال گذشته بوده است، که حتی در مورد الکترولیتهای مخلوط، با غلظتهای نسبتا بالا نیز نظریه هایی ارائه گردید.

گوگنهایم^۱ [۲]، معادله دبای- هوکل^۲ را برای غلظتهای بالا اصلاح کرد و در سال ۱۹۷۳ پیترز^۳ [۴،۳] مدل جامعی را برای پیش بینی ضرایب فعالیت الکترولیتها ارائه داد. سپس دانشمندان زیادی این کار را برای پیش بینی نظری ضرایب فعالیت ادامه دادند. علاوه بر این روشهای نظری، روشهای تجربی نیز برای اندازه گیری ضرایب فعالیت وجود دارد. مانند افزایش نقطه جوش، کاهش نقطه انجماد محلول نسبت به حلال، کاهش فشار بخار حلال، فشار اسمزی. که میزان تغییر این خواص در محلولهای الکترولیت چند برابر محلولهای غیر الکترولیت با مولالیه های یکسان است.

سوال اساسی در مورد انحراف از حالت ایده آل در محلولهای الکترولیت بر پایه نیروهای بین ذرات است لذا در شروع بحث در فصل دوم به معرفی نیروهای بین ذره ای و نحوه ای عملکردشان می پردازیم، سپس در مورد انواع محلولها و روابط ترمودینامیکی حاکم بر آنها شرح مبسوطی خواهیم داد و در آخر مدلهای ارائه شده برای تعیین ضریب فعالیت و روشهای تجربی اندازه گیری ضریب فعالیت را می آوریم. و در فصل چهارم نحوه استفاده از روش نظری برای تعیین ضرایب فعالیت برای مخلوط الکترولیتها و فعالیت آب دریاچه ارومیه و تعیین پارامترهای بر هم کنش یونی دوتایی و سه تایی θ_{ij} ، ψ_{ijk} برای مخلوط الکترولیت مورد نظر را شرح خواهیم داد. [۵]

¹ Guggenheim

² Debye-Huckel

³ Pitzer

کلیات و بررسی منابع

۱-۲ نیروهای بین ذره ای

اصولا محلولها بر پایه تفاوت در برهم کنشهای بین ذره ای دسته بندی می شوند.

آگاهی از این برهم کنش های بین ذره ای در بسیاری از روشهای محاسباتی و روشهای نظری برای محاسبه ضرایب فعالیت ضروری است.

در این فصل در مورد برهم کنش های «بلندبرد» و «کوتاه برد» و تاثیر آنها در خواص ترمودینامیکی محلولها توضیحاتی ارائه می گردد.

۱-۱-۲ برهم کنش های بلندبرد

اساسا نیروهای بلندبرد، بین ذرات یونی وجود دارند. نیروهای بلندبرد ماهیت الکتروستاتیکی دارند و متناسب با عکس مربع $(\frac{1}{r^2})$ فاصله بین ذرات می باشند.

از آن جائیکه این نیروها در فاصله های زیاد هم موثر هستند، به نیروهای بلندبرد موسوم هستند. در محلول های رقیق می توان فقط نیروهای با برد بلند را در نظر گرفت و از تاثیر نیروهای دیگر صرفنظر کرد. نیروهای القایی و نیروهای پراکندگی و... از نوع نیروهای بلندبرد هستند.

۲-۱-۲ برهم کنشهای کوتاه برد

این نیروها مابین ذرات یونی و نیز ذرات مولکولی وجود دارد، نیروهای جاذبه لئاردجونز معمولا با معکوس توان ششم $(\frac{1}{r^6})$ یا بالاتر رابطه دارند و نیروهای دافعه لئاردجونز هم چون در فواصل کوتاه بین ذرات (یعنی با معکوس توان دوازدهم یا بیشتر فاصله) $(\frac{1}{r^{12}})$ عمل می کنند، بنابراین این نیروها هم در دسته نیروهای کوتاه برد قرار می گیرند.

همچنین پیوندهای هیدروژنی نیز جزء نیروهای کوتاه برد هستند.

اهمیت نیروهای کوتاه برد به غلظت و بار حل شونده، بستگی دارد و در محلولهایی با غلظت بالا از نمک، نیروهای با برد کوتاه از اهمیت زیادی برخوردار می شوند. در صورتی که در غلظتهای پایین از وجود چنین نیروهایی در مقابل نیروهای بلندبرد

می تواند صرفنظر کرد. مدل‌های مختلفی که برای بیان خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت ارائه شدند، در بعضی موارد هر دو این نیروها (مانند مدل پیترز) و در مواردی نیز فقط نیروهای بلندبرد (مانند مدل دبای- هوکل) در نظر گرفته شده اند. اما بهترین نتایج از مقایسه با نتایج تجربی با در نظر گرفتن هردو این نیروها بدست می آید.

۲-۲ محلول ها و روابط ترمودینامیکی آنها

یک محلول مخلوطی از دو یا چند جسم شیمیایی است که با هم یک فاز همگی را ساخته اند. یک محلول می تواند به حالت گاز مایع یا جامد باشد. هوا یک محلول به حالت گاز است مخلوط آب و الکل یک محلول به حالت مایع است و آلیاژ مس و روی یک محلول جامد می باشد.

بررسی و مطالعه محلول های ایده آل بسیار آسان است با مطالعه محلول های ایده آل می توان راه را برای مطالعه محلول های غیر ایده آل هموار ساخت. توصیف محلول های ایده آل از راههای گوناگونی امکان پذیر است. یک تعریف برای محلول های ایده آل بر مبنای برهمکنش های بین مولکولی است و به طور کلی موادی با هم محلول ایده آل را تشکیل می دهند که ساختار شیمیایی تقریباً یکسانی داشته باشند هر اندازه این ساختار به هم نزدیکتر باشد محلول به دست آمده به حالت ایده آل نزدیکتر است.

۲-۲-۱- بحث ترمودینامیکی تشکیل محلول های مایع:

برای شروع این بحث، n_A مول از مایع A و n_B مول از مایع B را که در تشکیل محلول در دمای ثابت شرکت می کنند در نظر می گیریم همان گونه که می دانیم شرط تعادل میان دو فاز آن است که انرژی گیبس^۱ مولی هر سازنده مورد نظر در آن فاز یکسان باشد. پس همانا برای A داریم.

$$\Delta G = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \quad (1-2)$$

با تکرار استدلال بالا برای B به بدست خواهد آمد.

(۲-۲)

$$\Delta G = n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

از جمع کردن دو تساوی بالا به عبارت ΔG_{mix} برای تشکیل محلول می رسیم.

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A \ln \frac{P_A}{P_A^0} + n_B \ln \frac{P_B}{P_B^0}) \quad (3-2)$$

همانگونه که می دانیم تغییر انرژی آزاد گیبس وابسته به تشکیل مخلوط در ΔG_{mix} عبارت خواهد شد از:

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_A + \Delta G_B = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad (4-2)$$

^۱Gibbs energy

حال هر گاه محلول بالا ایده آل باشد از مقایسه تساوی (۲-۳) با (۲-۴) به دست خواهد آمد.

$$X_A = \frac{P_A}{P_A^\circ}, X_B = \frac{P_B}{P_B^\circ} \quad (5-2)$$

X_A, X_B به ترتیب کسر مولی A و B را در محلول می رسانند.

تساویهای (۲-۵) همان قانون رانول در مورد محلول های ایده آل را بیان می کنند. بر اساس قانون رانول، فشار بخار هر سازنده محلول ایده آل از روابطی به شرح زیر که به تساویهای (۲-۵) متکی است به دست می آید.

$$P_A = P_A^\circ X_A, P_B = P_B^\circ X_B$$

از این تساوی ها نتیجه می شود که فشار بخار هر سازنده بر بالای محلول ایده آل، به طور خطی با کسر مولی آن سازنده در محلول تغییر می کند.

فشار بخار کل بر بالای محلول عبارت است از:

$$P_{total} = P_A + P_B = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B = (P_B^\circ - P_A^\circ) X_B + P_A^\circ \quad (6-2)$$

به دینسان فشار کل بخار بالای محلول ایده آل نیز به طور خطی با کسر مولی تغییر می نماید.

در موقعی که محلول ایده آل نباشد، یعنی از قانون رانول پیروی نکند، تساوی های (۲-۵) دیگر در مورد آن درست نخواهد بود به محلول هایی که از قانون رانول پیروی نمی کنند محلول های حقیقی یا غیر ایده آل می گویند. این محلول ها نسبت به قانون رانول انحراف دارند و برای آنها نامساوی های زیر بر قرار است.

$$P_A \neq P_A^\circ X_A, P_B \neq P_B^\circ X_B$$

$$X_A \neq \frac{P_A}{P_A^\circ}, X_B \neq \frac{P_B}{P_B^\circ}$$

در دسته ای از محلول های حقیقی، نسبت $\frac{P_i}{P_i^\circ}$ از X_i کوچکتر است و در دسته دیگری از آن بزرگتر می باشد به طور معمول گفته می شود که محلول ها حقیقی دسته اول نسبت به محلول های ایده آل انحراف منفی دارند و محلول های دسته دوم نسبت به آن انحراف مثبت دارند.

با تقریب می توان گفت که میزان جاذبه های بین مولکولی در محلول های با انحراف منفی، از محلول های ایده آل قویتر است، برعکس، جاذبه های یاد شده در محلول های دارای انحراف مثبت از محلول های ایده آل ضعیف تر است.

۲-۲-۲-۲- گفتگوی بیشتری پیرامون تغییر انرژی آزاد گیبس در تشکیل محلول های غیر ایده آل

در بحث پیشین نتیجه گرفتیم که در مورد محلول های غیر ایده آل داریم.

$$X_A \neq \frac{P_A}{P_A^\circ}, X_B \neq \frac{P_B}{P_B^\circ}$$

اکنون تابع جدیدی به نام فعالیت^۱ هر سازنده در محلول و با نشانه α_i را معرفی می کنیم، به طوری که برای آن داشته باشیم

^۱Activity

$$\alpha_A = \frac{P_A}{P_A^\circ}, \quad \alpha_B = \frac{P_B}{P_B^\circ} \quad (7-2)$$

با توجه به تابع فعالیت و رابطه نشان دهنده آن، می توان معادله (۲-۳) را در شکل ساده تری نوشت

$$\Delta G = RT(n_A \ln \alpha_A + n_B \ln \alpha_B) \quad (8-2)$$

به همین ترتیب برای ΔG_{mix}^M هم می توان نوشت.

$$\Delta G = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (9-2)$$

فعالیت هر سازنده در محلول ارتباط تنگاتنگی با کسر مولی آن سازنده در محلول دارد، ارتباط میان آن دو به صورت زیر بیان می شود.

$$a_i = X_i \gamma_i \quad \frac{a_i}{X_i} = \gamma_i \quad (10-2)$$

γ_i ضریب فعالیت سازنده i در محلول نام دارد. این ضریب می تواند بزرگتر یا کوچکتر از ۱ یا مساوی آن باشد در محلول های ایده آل این ضریب مساوی یک است و در نتیجه خواهیم داشت: $\alpha_i = X_i$ یعنی در این حالت فعالیت سازنده مورد نظر با کسر مولی آن در محلول یکی است. در موقعی که محلول دارای انحراف منفی است؛ از یک کوچکتر است از آنجا خواهیم داشت:

در محلول های دارای انحراف مثبت γ_i از ۱ بزرگتر است و از آنجا خواهیم داشت $\alpha_i > X_i$ و بر عکس: $\alpha_i < X_i$ با در نظر گرفتن ضریب فعالیت می توان معادله (۲-۹) را برحسب کسر های مولی و ضرایب فعالیت نوشت.

$$\Delta G_{mix}^M = RT[X_A \ln(X_A \gamma_A) + X_B \ln(X_B \gamma_B)]$$

و یا

$$\Delta G_{mix}^M = RT[(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)] \quad (11-2)$$

از

$$\Delta G_{mix}^M = \frac{\Delta G_{mix}}{n_A + n_B} = RT[(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)] \quad (12-2)$$

از مقایسه معادله (۲-۷) برای محلول غیر ایده آل و معادله (۲-۸) برای محلول ایده آل نتیجه می شود

$$\Delta G_{mix}^M (\text{ایده آل}) - \Delta G_{mix}^M (\text{غیر ایده آل}) = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

به تفاوت به شرح بالا، انرژی گیبس افزونی در تشکیل یک مول محلول دوتایی گفته می شود و با نماد ΔG_{mix}^M معرفی می گردد.

$$\Delta G_{mix}^M = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \quad (13-2)$$

۲-۲-۳- چگونگی تغییر سایر توابع ترمودینامیکی در تشکیل محلول های غیره ایده آل:

الف- ΔS_{mix} : برای به دست آوردن ΔS_{mix} در تشکیل محلول های غیره ایده ال ، از تساوی،

$$\Delta S_{mix} = -\left(\frac{\partial(\Delta G_{mix}^M)}{\partial T}\right)$$

استفاده می کنیم. عبارت ΔG_{mix} در تساوی (۲-۴) داده شده است ، کافی است از آن نسبت به دما در فشار ثابت مشتق بگیریم.

ب- ΔH_{mix} : برای به دست آوردن ΔH_{mix} ، می توان از

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix}$$

کمک گرفت و یا از نتیجه رابطه گیبس - هلمهولتز^۱ به شرح زیر استفاده کرد.

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G_{mix}}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H_{mix}}{T^2}$$

ج- ΔV_{mix} : برای به دست آوردن ΔV_{mix} از تساوی $\Delta V_{mix} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial G_{mix}}{\partial P}\right)}{\partial T}\right]_T$ کمک می گیریم.

۲-۲-۴- بستگی پتانسیل شیمیایی با غلظت:

در بحث مربوطه به ترمودینامیک محلول های مایع در مورد ΔG وابسته به انتقال یک مول مایع خالص A به درون محلول به غلظت معین به دست می آوریم.

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

این ΔG تفاوت انرژی گیبس یک مول A در محلول و در حالت خالص را می رساند.

$$\Delta G_A = \bar{G}_A - \bar{G}_A^\circ$$

\bar{G}_A و \bar{G}_A° به ترتیب انرژی گیبس مولی A در محلول و در حلال خالص را در دما و فشار داده شده را می رساند از تساوی بالا به دست می آید.

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ} \quad (۱۴-۲)$$

همان طور که گفتیم \bar{G}_A همان پتانسیل شیمیایی^۲ A یعنی μ_A را می رساند \bar{G}_A° هم ، انرژی گیبس یک مول A را در حالت مرجع آن نشان می دهد، و به آن پتانسیل شیمیایی استاندارد A نیز گفته می شود و با نماد μ_A° معرفی می گردد، با

^۱Gibbs- Helmholtz equation

^۲Chemical potential

توجه به آن می توان نوشت:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

چون نسبت $\frac{P_A}{P_A^\circ}$ ، همان فعالیت A در محلول را می رساند، می توان تساوی بالا را به صورت زیر نوشت.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (15-2)$$

با در نظر گرفتن تساوی $\alpha_A = x_A \gamma_A$ به دست خواهد آمد.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

در مورد محلول های ایده آل ضریب فعالیت مساوی با یک است و α_i با x_i مساوی است از این رو، پتانسیل شیمیایی در یک محلول ایده آل برابر است با:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

پتانسیل شیمیایی افزونی سازنده را که با

$$\mu_A^{xs} = \mu_A(\text{آل ایده آل}) - \mu_A(\text{آل}) = RT \ln \gamma_A \quad (16-2)$$

رابطه هایی که برای سازنده A به دست آمد، برای سازنده B نیز به همان نحو قابل حصول است.

برای محاسبه فعالیتها و ضرایب فعالیت می توان از داده های مربوط به فشار بخار اجزای محلول استفاده کرد نوشت:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}, \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

در محلول های رقیق، همان طور که پیش از این گفتیم، حلال از قانون رانول و جسم حل شده از قانون هنری پیروی می کند. قانون رانول همان قانون محلول های ایده آل است از این رو پتانسیل شیمیایی حلال در محلول های رقیق می تواند از تساوی

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

در مورد پتانسیل شیمیایی جسم حل شده B می توان نوشت:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$$

در محلول های رقیق، فشار بخار جزئی حل شده P_B از قانون هنری $P_B = kx_B$ پیروی می کند. با توجه به آن: $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{kx_B}{P_B^\circ}$ تفاوت میان پتانسیل شیمیایی در دو غلظت مختلف برابر است با:

$$\mu_{(2)B} - \mu_{(1)B} = RT \ln \frac{x_{(2)B}}{x_{(1)B}}$$

چون نسبت $\frac{X_{(2)}}{X_{(1)}}$ با نسبت مولالته های جسم حل شده B یعنی $\frac{m_2}{m_1}$ در غلظت های داده شده یکی است می توان نوشت:

$$\mu_{(2)B} - \mu_{(1)B} = RT \ln \frac{m_{(2)}}{m_{(1)}}$$

اکنون بایستی برای جسم حل شده در محلول های رقیق را که از قانون هنری پیروی می کند حالت استاندارد را انتخاب کرد محلول با غلظت یک مولال (1m) که از قانون هنری پیروی می کند به عنوان حالت استاندارد انتخاب شده است با توجه به آن پتانسیل شیمیایی جسم حل شده در محلول های رقیق که از قانون هنری پیروی می کند از تساوی زیر به دست خواهد آمد.

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln m.$$

m. مولالته جسم حل شده در محلول رقیق را می رساند و μ_B° پتانسیل شیمیایی B را در محلول یک مولال که از قانون

هنری پیروی می کند نشان می دهد.

فعالیت درست پتانسیل شیمیایی به انتخاب حالت استاندارد که طبق قرارداد تعیین می گردد بستگی دارد توجه داشته باشید در مطالعه تعادل تنها چیزی که لازم داریم مقادیر نسبی توابع ترمودینامیکی هستند بنابراین انتخاب حالت استاندارد اغلب توسط مفروضات تجربی و تمایل به حفظ نظریه به صورت ساده انجام می گیرد در بحث فوق قرارداد قانون رانول را برای فعالیت به کار بردیم طبق این قرار داد:

$$X \rightarrow 1 \quad \text{اگر} \quad \gamma \rightarrow 1$$

این انتخاب مناسبی برای حل شونده نیست چون برای محلول های رقیق در ناحیه $\cong 1$ (حل شونده X داده ها هیچ وقت در دسترس نیستند برای این محلول می توان از قرارداد قانون هنری استفاده کرد طبق این قرارداد داریم:

$$X \rightarrow 0 \quad \text{اگر} \quad \gamma \rightarrow 1$$

۲-۵- کاربرد معادله گیبس - دوهم^۱ برای تعیین فعالیت جسم حل شده از روی خواص حلال

نشان دادیم که چگونه می توان از داده های فشار بخار فعالیت را محاسبه کرد فعالیت اجسام غیر فرار چگونه اندازه گیری می شوند؟ در اینجا فقط یک روش توضیح خواهیم داد اگر فعالیت یک جزئی (بر حسب کسر مولی) معلوم باشد فعالیت جزئی دیگر را به کمک معادله گیبس - دوهم می توان به دست آورد.
برای سیستم دوجزئی دردمما و فشار یکنواخت داریم.

$$DG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (17-2)$$

چون انرژی آزاد گیبس عبارت است از

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

پس برای DG داریم:

$$DG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (18-2)$$

از معادلات (۱۷-۲) و (۱۸-۲) می توان نشان داد که

$$n_1 d\mu_1 = n_2 d\mu_2$$

معادله فوق شکلی از معادله گیبس - دوهم است (از این معادله در استخراج حجمهای مولی جزئی استفاده شده است) از جانشینی فعالیت برای پتانسیل شیمیایی داریم

$$n_1 d \ln \alpha_1 = n_2 d \ln \alpha_2 \quad (19-2)$$

ملاحظه می گردد فعالیت هر دو جزء به هم ارتباط دارند با این وصف از معادله (۱۵-۲) نمی توان برای محاسبه فعالیت ها استفاده کرد چون $\alpha_2 \rightarrow 0$ و $\ln \alpha_2 \rightarrow -\infty$ موقعی که $n_2(ox_2) \rightarrow 0$ ، بنابراین با روش زیر اصلاح می گردد برای $\alpha_2 = \gamma_2 x_2$ و $\alpha_1 = \gamma_1 x_1$ در معادله (۱۵-۲) جایگزین گردیده و هر دو طرف به $(n_1 + n_2)$ تقسیم می گردد.

$$d \ln \gamma_2 + d \ln x_2 = \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 - \frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (20-2)$$

چون،

$$d \ln x_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (21-2)$$

^۱Gibbs-Duhem equation

است از معادله (۲-۲۱) داریم

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (2-22)$$

سپس از انتگرال گیری از این معادله داریم.

$$\ln \gamma_2 = -\int \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1$$

انتگرال سمت راست با رسم $\frac{x_1}{x_2}$ بر حسب $\ln \gamma_1$ و اندازه گیری سطح زیر شکل انتگرال محاسبه می گردد.

۲-۳-خواص الکترولیتها:

در این قسمت به مطالعه خواص کلی الکترولیتها می پردازیم. در این میان، درباره نظریه های مربوط به تفکیک الکترولیت ها به یون و تقسیم بندی الکترولیت ها به قوی و ضعیف مطالب لازم را بیان خواهیم کرد. خواص یونها در محلول و شرکت آنها در فرایندهای مختلف، از قبیل رسانایی یونی، الکترولیز، خواص کولیگاتیو^۱ و ... بخشی از مطالب جالب درباره الکترولیت ها می باشد. مسئله فعالیت یون ها در محلول و ضریب فعالیت یونها در محلول و عوامل موثر بر آنها در ردیف بخش دیگری از مطالب مربوط به الکترولیت ها است.

محلول های آبی از ترکیباتی مانند نمکها، اسیدها و بازها رسانای جریان برق هستند و از همین نظر به آنها الکترولیت می گویند. رسانایی برقی این گونه محلولها زائیده وجود یونهای مثبت و منفی در آنها است توجه داشته باشید که یونها 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 سوی است در واقع اختلاف پتانسیل الکتریکی برقرار شده در محلول، با وارد کردن نیروی لازم بر یونها، آنها را به حرکت منظم و جهت داروارادار می دارد. یعنی یونهای مثبت را وادار به رفتن به سمت قطب منفی می کند و در همان حال، یونهای منفی را وادار به رفتن به سمت قطب مثبت می نماید. همین حرکت منظم یونها در محلول به معنای برقرار شدن جریان برق در محلول است.

۲-۳-۱-نظریه تفکیک الکترولیتها به یون:

نظریه تفکیک شدن الکترولیت ها به یون، ابتدا در فاصله سالهای ۱۸۸۳ الی ۱۸۸۷ توسط سوانت آرنوس^۲ پیشنهاد شد پیش از آرنوس، مطالعات گسترده ای توسط همفري داوی^۳ و میکائیل فارادی^۴ در زمینه الکترولیز محلول های آبی و مذاب های یونی چندی به عمل آمده بود فارادی نخستین شخصی بود که اصطلاح الکترولیت برای ترکیباتی که محلول یا مذاب آنها رسانای جریان برق است به کاربرد. هم او بود که اصطلاحات دیگری چون الکترولیز، یون، الکترو، کاتد، آند، کاتیون، آنیون و... را در الکتروشیمی مرسوم ساخت.

از قوانینی که فارادی برای الکترولیز تنظیم کرد ممکن است بتوان چنین استنباط نمود که الکتريسته هم مانند ماده از ذرات

¹ Colligative property

² Svante Arrhenius

³ Humphry Davy

⁴ Michael Faraday