

## مطالعه ترمودینامیک قابلیت حل شدن قلع (II) سولفات در آب و مخلوط آب-اتانول

مهران آقایی\*، مریم خلخالی و اکبرالصاق

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران.

دریافت: فروردین 1388 : پذیرش: خرداد 1390

**چکیده:** قابلیت حل شدن ترکیبات یونی و عوامل موثر بر آن از جنبه های گوناگون شایان توجه است، از جمله اصلاح فرایند آبکافت، بهینه سازی ساز و کار باتری های لیتیومی، کنترل فرایند خوردگی، بالا بردن کیفیت خاک های زراعی و درک دقیق تر برخی از فرایندهای زمین شناختی و... بر این اساس در این پژوهش به مطالعه تجربی قابلیت حل شدن قلع (II) این راستا قابلیت حل شدن این ترکیب در آب و درحلال مخلوط در دمای  $52^{\circ}\text{C}$  به روش تبخیر حلال تعیین شد و عوامل موثر بر قابلیت حل شدن از قبیل قدرت یونی و ثابت دی الکتریک بانگرش کاربردی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا ثابت حاصلضرب حلالیت غلظتی بدون در نظر گرفتن برهم کنش یونها حساب شد. این ثابت با ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی مقایسه و ملاحظه شد که تفاوت میان آن دو قابل توجه است. درگام نخست ممکن است این تفاوت بر اساس نظریه دبای-هوکل به رفتار غیر ایده آل یون ها در محلول نسبت داده شود، اما دیده شد که نظریه یاد شده نمی تواند تمامی آن تفاوت را بازگو کند. در گام بعدی از نظریه تجمع یافتن یون ها در محلول به همراه نظریه دبای-هوکل استفاده و ملاحظه شد که آن دو با هم می توانند رفتار غیر ایده آل یونهای و را در محلول سیر شده قلع (II) سولفات تا حدودی به خوبی توضیح دهند.

**واژه های کلیدی:** حاصلضرب حلالیت، تجمع یونی، زوج یون، ضریب فعالیت.

### مقدمه

هم ایده آل نیست. این رفتار غیرایده آل تا حدودی در نظریه دبای-هوکل مورد ارزیابی واقع می شود. به طور کلی یون ها در محلول های الکترولیت رفتار غیر ایده آل دارند که به علت وجود برهم کنش های بین آن هاست. در الکترولیت های رقیق قسمت اعظم رفتار غیر ایده آل به علت برهم کنش های با برد بلند یون-یون در محلول است که در

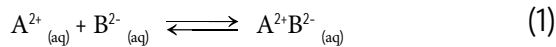
مطالعه قابلیت حل شدن ترکیبات یونی در آب و در مخلوط ها، یکی از موضوعات کاربردی جالب توجه است. این موضوع در فرایندهایی مانند الکترولیز، رسانایی، کیفیت خاک های زراعی، پایداری سامانه های کلویدی و... مورد استفاده قرار می گیرد. رفتار محلول آبی الکترولیت های قوی حتی درحالت رقیق بودن

نظریه دبای - هوکل این برهم کنش ها در نظر گرفته شده است. بنابراین، در محلول الکترولیت رقیق می توان این نظریه را برای محاسبه میزان انحراف از حالت ایده آل به کار برد (1-4). از طرفی یکی از فرض های دبای - هوکل این است که تفکیک یونی صد در صد باشد، در این صورت اگر برای یک الکترولیت قوی که تفکیک یونی آن صد در صد می باشد و نیز غلظت آن در حدی باشد که نظریه دبای - هوکل صادق باشد، میزان انحراف از حالت ایده آل با توجه به نظریه دبای-هوکل باید با مقدار انحراف که از راه تجربی به دست می آید، برابر شود. اما در عمل دیده شده است که این دو با هم تفاوت دارند. این تفاوت به علت تشکیل جفت یون، سه تایی یون، خوشه یون و ... است. یعنی در این مورد فرض تفکیک یونی صد در صدی دبای - هوکل معتبر نیست. بنابراین، در یک تقسیم بندی کلی می توان عوامل انحراف از حالت ایده آل در محلول الکترولیت ها را به دو دسته تقسیم کرد: 1) عامل فیزیکی انحراف از حالت ایده آل: که به علت برهمکنش ضعیف بین یونهاست. در الکترولیت های رقیق این برهم کنش ها به صورت یون - یون هستند اما منجر به تجمع یونها نمی شود. این نوع برهمکنش ها از طریق نظریه دبای - هوکل قابل توضیح است.

2) عامل شیمیایی انحراف از حالت ایده آل: که به علت جاذبه به نسبت شدید بین یونهای مخالف بوده و باعث تشکیل زوجهای یونی، سه تایی یونی و ... در محلول می شود. پس در یک محلول الکترولیت اگر مقدار انحراف کلی از حالت ایده آل ارزیابی شود و سهم عامل فیزیکی نیز به کمک نظریه دبای - هوکل به تخمین درآید و از آن کسر شود، سهم عامل شیمیایی به دست می آید و از این راه می توان درصد یون های تجمع یافته و سایر کمیت های ترمودینامیکی مربوط به تشکیل تجمع یونی را به دست آورد (4-18).

در یک محلول الکترولیت یون های مثبت و منفی در نتیجه نیروهای جاذبه ای که بر هم وارد می کنند تمایل به تجمع دارند از طرف دیگر جنبش های گرمایی مانع تجمع یون ها می شود و سرانجام میان آنها توازن و تعادلی برقرار می شود. در این شرایط هرگاه یونهای موجود در محلول شامل کاتیونهای  $A^{2+}$  و آنیونهای  $B^{2-}$  باشد پدیده تشکیل زوج یون در آن ممکن است به صورت

زیر بیان شود:

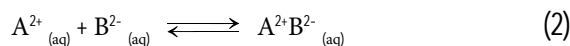


تشکیل زوج یون در محلول را نشان می دهد. در پدیده تجمع یونی ممکن است افزون بر زوج های یونی، سه تایی های یونی که شامل سه یون است نیز تشکیل شود اما از آنجایی که احتمال تشکیل سه تایی های یونی و بیشتر از آنها اندک است (به ویژه در محلول های رقیق و به نسبت رقیق) لذا در این بحث از آنها صرف نظر می شود و تنها زوج شدن یون ها در نظر گرفته می شود. با در نظر گرفتن پدیده تجمع یونی (زوج شدن یون های مثبت و منفی) برخی ویژگی های محلول های الکترولیت (برای مثال هدایت اکی والان - کاهش فشار بخار حلال - قابلیت حل شدن و...) نسبت به زمانی که به فرض پدیده های مذکور موثر

می توان برای تعادل میان یون های  $A^{2+}$  و  $B^{2-}$

$A^{2+}B^{2-}$  یک ثابت تعادل ترمودینامیکی،  $K_{ip}$

زیر در نظر گرفت.



$$K_{ip} = \frac{a_{(A^{2+}B^{2-})}}{a_{A^{2+}} \cdot a_{B^{2-}}} \quad (3)$$

از سوی  $a_{A^{2+}}$  و  $a_{B^{2-}}$  حاصلضرب همان ثابت حاصلضرب حلالیت

ترمودینامیکی،  $K_{sp(h)}$  را می رساند. بدین سان

$$K_{ip} = \frac{[A^{2+}B^{2-}]}{K_{sp}} \rightarrow [A^{2+}B^{2-}] = K_{ip} K_{sp} \quad (4)$$

(به طور تقریب فعالیت و غلظت زوج یون یکی در نظر گرفته شده اند) بر اساس این معادله هرگاه  $K_{ip}$  از راه های دیگری تعیین شود با استفاده از آن و ثابت حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی که از داده های ترمودینامیکی و یا الکتروشیمیایی به آسانی قابل محاسبه است، می توان مقدار  $[A^{2+}B^{2-}]$  را محاسبه کرد و از آنجا با در دست داشتن قابلیت حل شدن تجربی  $S$  به میزان زوج

شدن یونی پی برد .

### بخش تجربی

تعیین قابلیت حل شدن یک ترکیب کم محلول در یک حلال و یا در مخلوط حلال ها از روش های گوناگون ممکن است. در این کار از روش تبخیر حلال کمک گرفته شده است.

مواد شیمیایی مورد استفاده

- 1- (II) سولفات از کارخانه مرک و با درجه خلوص بالا بوده است و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است.
- 2- اتانول مصرفی در این آزمایش ساخت شرکت طب آزما و با %96

در این آزمایش جهت افزایش دقت کار از آب دو بار تقطیر استفاده

تهیه محلول اشباع قلع (II) سولفات در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  جهت کنترل دقیق دمای محلول از حمام آبی همراه با دماسنج دیجیتالی، استفاده شد. دمای داخل حمام آبی و بشر مورد آزمایش با دو دماسنج کنترل شدو محلول اشباع در این شرایط تهیه شد.

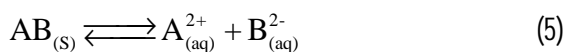
#### تبخیر حلال

کریستالیزور محتوی حجم معینی از محلول سیر شده قلع (II) سولفات به کمک حرارت ملایم چراغ الکلی تبخیر شد و نمک قلع (II)

کریستالیزور محتوی نمک قلع (II) سولفات جامد در آون با کنترل دمایی قرار داده شد. دمای آون در گستره دمایی  $80^{\circ}\text{C}$  تا  $100^{\circ}\text{C}$  آهستگی افزوده شد تا اینکه بعد از رسیدن دما به  $100^{\circ}\text{C}$  0/5 ساعت دما ثابت نگهداشته شد. سپس کریستالیزور به یک دسیکاتور منتقل و تا دمای اتاق سرد و توزین شد. با توجه به وزن اولیه، وزن نمک خشک بر جای مانده در دسیکاتور محاسبه شد. 3 جرم رسوب به دست آمده از تبخیر 20/0 ml سیر شده قلع (II)  $25^{\circ}\text{C}$  5 آزمایش مستقل

اما نظر به اینکه تعیین مقدار  $K_{ip}$  معدودی ممکن نیست لذا برای تخمین درجه تجمع یونی (و اغلب زوج شدن یونی) بایستی راه دیگری را جویا شد. یک راه مناسب برای این کار ابتدا تعیین ثابت حاصلضرب حلالیت ترکیب یونی کم محلول AB از داده های ترمودینامیکی یا الکتروشیمیایی را و سپس با استفاده از آن سهمی از غلظت ترکیب یونی حل شده را که در  $K_{sp(ih)}$  شرکت دارد به دست آورد و سرانجام با در نظر گرفتن سهم مذکور و قابلیت حل شدن تجربی به میزان تشکیل زوج یون پی برد. بر این اساس برای ترکیب یونی AB

$K_{sp(ih)}$  این ترکیب یا از روی  $\Delta G^{\circ}$  گونه های شرکت کننده در تعادل زیر یا از داده های الکتروشیمیایی قابل محاسبه است و :



$$K_{sp(ih)} = a_{A^{2+}} a_{B^{2-}} \quad (6)$$

کمیت  $S'$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$S' = \sqrt{\frac{K_{sp(ih)}}{\gamma_{A^{2+}} \gamma_{B^{2-}}}} \quad (7)$$

با لگاریتم گیری از تساوی بالا و به جای  $\log \gamma_i$  قانون توسعه یافته دبای-هوکل جایگزین می شود.

$$\log \gamma_i = \frac{-0.509 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0.328 a \sqrt{I}} \quad (8)$$

می توان کمیت  $S'$  را محاسبه کرد. از مقایسه  $S'$  با قابلیت حل  $S$ ، تخمین میزان زوج شدن یونها در محلول سیر شده ممکن می شود.

1 (II) 20ml محلول سیر شده از آن در دمای 25°C.

شماره آزمایش	
1	51/6
2	47/6
3	49/6
4	51/6
5	53/6

جرم میانگین = 5/6 ± 0/1  
S = 1/5134 molL<sup>-1</sup>

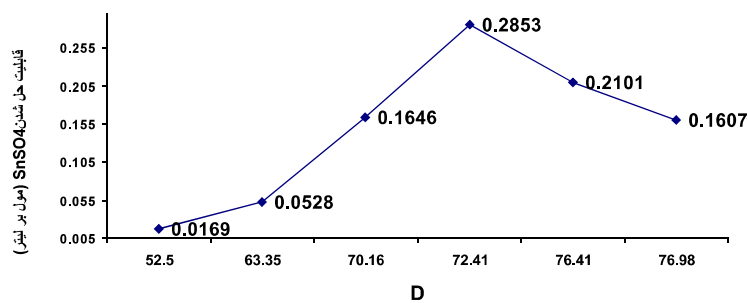
تعیین قابلیت حل شدن قلع (II) سولفات در محلول آب واتانول با استفاده از روش قبل جرم نمک برجای مانده در 20/0ml محلول سیر شده با حلال مخلوط (آب + اتانول) اندازه گیری شد و از آنجا قابلیت حل شدن قلع (II) برحسب ثابت دی الکتریک حلال مخلوط ترسیم شده است.

25°C (molL/S<sup>-1</sup>) + در شکل 1، نمودار قابلیت حل شدن SnSO<sub>4</sub> در 25/0°C

2 قابلیت حل شدن SnSO<sub>4</sub>

S/ molL <sup>-1</sup>	0/0169	0/0528	0/1646	0/2853	0/2101	0/1607
X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>fl</sub>	0/0048	0/0028	0/0014	0/0080	0/0042	0/0198
جرمی الکل	% 70	% 50	% 30	10%	5%	
D	52/50	63/35	70/16	73/41	76/98	
D/1	0/0190	0/0157	0/0142	0/0136	0/0130	0/0129

(D ثابت دی الکتریک را می رساند)



شکل 1 نمودار قابلیت حل شدن SnSO<sub>4</sub> برحسب ثابت دی الکتریک (D)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad ( )$$

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

برای محاسبه غلظت زوج یون در محلول اشباع  $\text{SnSO}_4$  در  $25^\circ\text{C}$  در آب خالص را برابر با (مول بر لیتر) می گیریم. بدین سان غلظت هر یک از یونهای  $\text{Sn}^{2+}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول سیر شده و به S-X (مول بر لیتر) می شود. با توجه به آن برای

$$K_{sp(th)} = (S - X)^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (14)$$

به کمک نظریه توسعه یافته دبای-هوکل قابل تخمین است و با به کار بردن روش محاسبه دوری مقدار قابل قبول X می آید.

$$S - X = \sqrt{\frac{K_{sp(th)}}{\gamma_{\pm}^2}} \quad (15)$$

3 نتایج محاسبه دوری برای رسیدن به مقدار قابل قبولی برای غلظت زوج یون در محلول سیر شده قلع (II) در  $25^\circ\text{C}$

همانطور که نمودار نشان می دهد قابلیت انحلال قلع (II) با افزایش درصد الکل تا 20٪ افزایش یافته و پس از آن میزان قابلیت انحلال کاهش یافته است. ثابت دی الکتریک مخلوط حلال با توجه به کسرهای مولی آب والکل از معادله زیر تعیین شده است که در معادله (9)  $X_e$  و  $X_w$  به ترتیب کسرهای مولی  $D_e$  و  $D_w$  ( + ) ترتیب ثابت های دی الکتریک آب خالص و اتانول است و  $D_{mix}$  ثابت دی الکتریک مخلوط حلال است.

$$D_e X_e + D_w X_w = D_{mix} \quad ( )$$

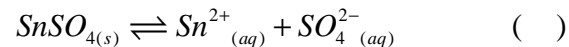
محاسبات

ثابت حاصلضرب غلظتی، قلع (II) در  $25^\circ\text{C}$

$$K_{SP(con)} = [\text{Sn}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S_2 \quad (10)$$

در  $25^\circ\text{C}$   $\text{SnSO}_4$   $G^\circ$   $18787 \text{ J}$   $12$  ( )

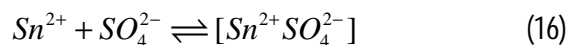
حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی،  $K_{sp(th)}$  تعیین می شود که  $5/0817 \times 10^{-4}$



3 نتیجه های به دست آمده از 12 دور محاسبه جهت به دست آوردن غلظت زوج یون در محلول سیر شده قلع (II) سولفات به روش تبخیرحلال دردمای  $25^\circ\text{C}$

X = مولاریته زوج یون	S-x	$\gamma_{\pm}$	I / قدرت یونی	
0/8816	0/6318	0/0356	6/0536	1
1/1123	0/4011	0/0562	2/5272	2
1/2038	0/3096	0/0728	1/6044	3
1/2470	0/2664	0/0846	1/2384	4
1/2695	0/2439	0/0924	1/0656	5
1/2817	0/2317	0/0973	0/9756	6
1/2880	0/2254	0/1003	0/9268	7
1/2924	0/2210	0/1019	0/9016	8
1/2944	0/2189	0/1031	0/8840	9
1/2954	0/2179	0/1037	0/8760	10
1/2965	0/2169	0/1039	0/8720	11
1/2965	0/2169	0/1042	0/8676	12

ثابت تعادل تشکیل زوج یون به شکل زیر حساب می شود.



$$K_{ip} = \frac{X_{ip}}{(S-x)^2 \gamma_{\pm}^2} \quad K_i = 2538/15 \quad (17)$$

ip) غلظت زوج یون برحسب مول برلیتر است و برای آن فعالیت و مولاریته زوج یون یکی در نظر گرفته شده است)

سهم غیر ایده آلی %		سهم ایده آلی %
ضریب فعالیت دبای - هوکلی	زوج یون	
% 84/12	% 66/85	% 5/1

### نتیجه گیری

در این پژوهش نتیجه گرفتیم که حاصلضرب حلالیت غلظتی،  $K_{sp}$  (غلظتی)، خیلی بزرگتر از حاصلضرب حلالیت ترمودینامیکی،  $K_{sp(ih)}$  است. همچنین حاصلضرب حلالیت دبای - هوکل،

$K_{sp(D-H)}$ ، در حد قابل توجهی از  $K_{sp(ih)}$  لذا باید پدیده تشکیل زوج یون را دخالت داد و سهم آن را در نظر گرفت. درارتباط با قابلیت حل شدن قلع (II)

زیر شرکت دارند (سهم ایده آلی بیانگر سهمی است که تجمع یونی و نا ایده آلی دبای - هوکلی و نظیر آن در کار نباشد).

لذا در مطالعه محلول های یونی باید به طور یقین مساله تشکیل زوج یون، سه تایی و یا خوشه های یونی توجه شود.

این موضوع در مسائل کاربردی همچون آبکاری که باید غلظت یون ها کنترل شود و در سورفاکتانت ها، در برخی از فرایندهای بیولوژیکی، مطالعه باتری های لیتیومی و غیره اهمیت زیادی دارد.

### منابع

- [1] Harned, H.S., Owen, B.B., Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed, P. 697, 1958.
- [2] Debye, P., Hückel, E., Zur theorie der electrolyte, Physik. Zeitschrift, 24, 185-206, 305-325, 1923.
- [3] Davies, C.W., J. Chem. Soc., 2093, 1938.
- [4] Fuoss, R.M., J. Am. Chem. Soc. 80, 5059, 1958.
- [5] Ebelig, W., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 238, 400, 1968.
- [6] Aghaie, M., Aghaie, H., Ebrahimi, A., J. Molecular Liquid. 135, 72-74, 2007.
- [7] Aghaie, M., Samaie, E., J. Molecular Liquid. 126, 72-74, (2006).
- [8] Yokoyama, H., Yamatera, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 1770-1776, 1975.
- [9] Zhang, Z., Duan, Z., Chem. Phys., 297, 221-233, 2004.
- [10] Aghaie, H., Aghaie, M., Ebrahimi, A., J. Phys. & Theo. Chem., 3, 2005.
- [11] Aghaie, M., Ghaemi, A. F., Giahi, M., J. Phys. & Theo. Chem., 2, 33, 2005.
- [12] Aghaie, M., Broojeni, B. Sh., J. Phys. & T Smith, 1996, aquaculture 146 157-169. heo. Chem., 3, 249, 2007.
- [13] Zhong, E.C., Friedman, H.L., J. Phys. Chem. 92, 1685, 1988.
- [14] Smith, D.E., Kalyuzhnyi, Y.V., Haymet, A.D.J., J. Chem. Phys. 95, 9165, 1991.
- [15] Ion Association, by Davies, C.W., 1962.
- [16] Takayanagi, T., Jpn. Soc. Anal. Chem,

Eng. Data,55,1867-1870,2010.

[19] Stark, J. G, Wallace, H.G, Chemistry Data Book.(2nd ed.),Publisher,John Murray, 1990

20, 255-265,2004..

[17] Guggenheim,E.A.,Discuss. Faraday Soc. 21,53, 1957.

[18] Aghaie, M., Ghafourian, S., J. Chem.

## Thermodynamic study of solubility of Sn (II) sulphate in water and ethanol-water mixture

M. Aghaie , M. Khalkhaly and A. Elsagh

Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: March 2010, Revised: April 2010, Accepted: May 2011

**Abstract:** The solubility of ionic compounds and the factors that influence on it are important from different aspects, such as improving electrolysis process, promotion of Lithium batteries applications, controlling the corrosion process, promoting the quality of agricultural soil and some geological process, . . . . So the solubility of  $\text{SnSO}_4$  in water at 25 °C was studied using solvent evaporating. The results showed that the difference between the value of thermodynamic solubility product constant with that of concentration solubility product constant was important. The difference has satisfactorily been explained using a combination of Debye-Huckel law and Ion-association theory.

**Keywords:** Solubility product; Ion-association; Ion-pair; Activity coefficient.

---

\*Corresponding Autor E mail: m\_ghae@iau-tnb.ac.ir