

مطالعه و ارزیابی مجدد ثابت تشکیل جفت یونی الکتروولیت های کلراید، بروماید، یداید تعدادی از فلزات قلیایی در مخلوط حلال آلی-آبی با استفاده از مدل های فواس-جاستیس، دبای-هوکل-انساکر، بیرام و فواس 1958 در 298.15 کلوین

رحمان سلامت آهنگری*، پریسا قاسمی و مهسا قاسمی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، 35 کیلومتری جاده تبریز- مراغه، تبریز، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/4/4 تاریخ پذیرش: 1397/6/26)

ثابت تجمع یونی الکتروولیت های کلراید، بروماید و یداید مربوط به لیتیم، سدیم و پتاسیم در درصد های جرمی مختلف مخلوط حلال (ساکارز (Wt) + آب (1 - Wt)) در گستره ی غلظت های 0.004 تا 0.1 مولار با استفاده از مدل های فواس-جاستیس، دبای-هوکل-انساکر (DHO)، بیرام و فواس 1958 در 298.15 کلوین مدل سازی و محاسبه شدند. مدل DHO جواب های نامعقول منفی برای ثابت تجمع ارائه میدهد و دو مدل فواس 1958 و بیرام هم به نوبه ی خود چندان به نوع یون مربوطه حساس نیستند در صورتیکه با استفاده از معادله فواس-جاستیس ثابت های تجمع یونی معقول تری نسبت به بقیه ی مدل ها به دست می آید چرا که ثابت تجمع به پارامتر فاصله بستگی دارد و در این مدل به خوبی نمایان شده است. روند تغییرات ثابت تجمع یونی، رسانایی مولار حدی و حاصلضرب والدن با ثابت دی الکترونیک در تطابق خوبی با داده های تجربی می باشد. در مطالعه حاضر تغییرات حاصلضرب والدن وابستگی شعاع هیدودینامیک نسبت به تغییر دی الکترونیک حلال در محیط آبی- آلی برای نمک های لیتیم و سدیم پدید از بین بقیه ی نمک ها قابل ملاحظه می باشد.

کلید واژه: فواس-جاستیس، دبای-هوکل-انساکر، بیرام، فواس 1958، ثابت تجمع

مقدمه

سعی داشت که برهمکنش فی مابین یون ها با شعاع معین را از نظر دیدگان پدیده شناختی در نظر بگیرد و برای آن ثابت تجمع تعریف کند.

معادله ای که امروزه تحت عنوان فواس-جاستیس معروف می باشد محاسبه ی حالت آسایش و الکتروفورز در آن با در نظر گرفتن محیط غیر پیوسته ی حلال و نیروی میانگین متوسط توسعه ی چشم گیری در معادلات قبلی ایجاد نموده است، به طوری که ثابت تجمع یونی که از این طریق به دست می آید به طور با معنا جواب های واقع بینانه تری را ارائه می دهد. بارتل و همکاران در سال های 1970 [2-9] به بعد شروع به توسعه و تکمیل این معادله با در نظر گرفتن پتانسیل نیروی متوسط نمودند. تا آنجا که مولفان اطلاع دارند برای مدل سازی الکتروولیت های یک به یک در مخلوط ساکارید + آب به جزء کار استوکس-استوکس [4-5] داده های تجربی دیگری در مراجع علمی موجود نیست. اثر مطالعه ی برهم کنش یون- ساکارید و حلال پوشی های مربوطه تنها داده های موجود مربوط به کار استوکس-استوکس بوده که در بحث حاضر بر روی آن داده ها با توجه به مطالعه ی تطبیقی از مدل های مختلف محاسبات انجام شده است.

مدل سازی

مدل دبای-هوکل-انساکر

معادله دبای-هوکل-انساکر برای غلظت های بسیار پایین و با در نظر گرفتن حلال پیوسته معادله ای به شکل زیر به دست می آید:

$$A = \left(\frac{zeF}{8\pi\eta} \frac{8\pi N_A e^2 z^2}{1000\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$B = \frac{e^2 \omega}{6\pi k_B T} \left(\frac{8\pi N_A e^2 z^2}{1000\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (2)$$

اخیرا اندازه گیری خواص محلول های آبی الکتروولیتی در حضور ساکاریدها و بررسی برهم کنش یون- ساکارید در شاخه بیولوژی و صنعت به طور چشمگیری مورد توجه محققین قرار گرفت [8-1]. با توجه به اینکه با افزایش درصد ساکارید ثابت دی الکترونیک سیستم کاهش پیدا می کند بدین ترتیب امکان بررسی روند تغییرات ثابت تجمع یونی را به ازای تغییرات خواص فیزیک حلال فراهم می نماید. مدل اولیه دبای-هوکل به تنهایی دارای این نقص بود که حلال را به طور کامل پیوسته و محلول را بسیار رفیق در نظر می گرفت و بنابراین برهم کنش های کوتاه برد در نظر گرفته نمی شد.

مطالعه ی ثابت تجمع یونی به طور وسیع توسط بیرام [7] مورد بحث قرار گرفته است. انساکر با توسعه ی معادله ی دبای-هوکل و با در نظر گرفتن حلال به عنوان محیط پیوسته به تکمیل آن مبادرت ورزید. معادله انساکر که تحت عنوان معادله دبای-هوکل-انساکر (DHO) نیز معروف می باشد هم به عنوان مدل اولیه در نظر گرفته میشود چرا که این مدل مقدار معینی برای قطر یونی متصور نیست. به دنبال آن استوکس و رابینسون [1] سعی داشتند که تصحیحات کوچکی را برای جملات الکتروفورز و اثر آسایش اعمال کرده و برای قطر یونی مقدار معینی در نظر بگیرند و به معادله ی کامل تری دست پیدا کنند. آن ها پارامتر Λ^∞ و پارامتر بهینه شده ی قطر یونی را به عنوان پارامترهای تنظیم پذیر در معادله منظور می کردند. ولی ثابت تجمع یونی K_A را به عنوان کمیتی که به طور مستقیم قابل ارزیابی باشد قلمداد نکردند. در مدل استوکس و رابینسون همانند مدل دبای-هوکل-انساکر اثرات کوتاه برد و پتانسیل نیروی متوسط در نظر گرفته نشده است.

فواس 1958 [6] تقریباً همان معادله بیرام تصحیح شده می باشد و

هم چنین می توان نوشت

یونی می باشد.

مدل فواس-کراس

فرض اولیه ی ثابت تجمع یونی K_A با استفاده از معادله فواس-کراس با روش تقریب متوالی بدست می آید و به صورت زیر بیان می شود:

$$K_A = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} \frac{1}{f_o^2} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^\infty - s \left(\frac{c \Lambda_c}{\Lambda^\infty} \right)^{1/2}} \quad (10)$$

$$f_o = \exp \left\{ \frac{-0.42016 \times 10^7}{(\epsilon T)^{3/2}} z^2 c^{1/2} \right\} \quad (11)$$

در عبارات فوق، f ضریب فعالیت متوسط یونی، S شیب حدی انساگر، ϵ ثابت دی الکتریک، Λ^c و Λ^∞ به ترتیب رسانایی مولار در بالاترین غلظت c و در حد غلظت صفر هستند و بقیه کمیت ها معنای همیشگی خود را دارند.

مدل فواس-جاستیس

در ابتدا جاستیس معادله ای که به طور تجربی معرفی کرده بود و فواس سعی داشت نیروهای الکتروفورز و اثر آسایش را تصحیح نموده و در معادله منظور کند و هم چنین با استفاده از معادله چن اصلاحاتی در آن ایجاد شده است و به دنبال آن بارتل پتانسیل نیروی میانگین را وارد ارزیابی K_A نمود که شکل امروزی آن به صورت رابطه زیر می باشد:

$$\frac{\Lambda}{\alpha} = \Lambda^\infty - s(\alpha c)^{1/2} \alpha c \ln \alpha c + J_1(\sigma)(\alpha c) - J_2(\sigma)(\alpha c)^{3/2} \quad (12)$$

که α درجه تفکیک الکترولیت، S ضریب حدی انساگر، c غلظت الکترولیت و جملات E ، J_1 و J_2 توابعی از خواص حلال می باشند. که توسط روابط زیر تعریف شده اند:

$$S = S_1 \Lambda^\infty + S_2 \quad (13)$$

$$S_1 = 0.82046 \times 10^6 \times z^3 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (15)$$

$$S_2 = 82.484 \times 10^{-5} \times z^2 \times \eta^{-1} (\epsilon T)^{-1/2} \quad (16)$$

$$E = E_1 \Lambda^\infty - 2E_2 \quad (17)$$

$$E_1 = 2.94227 \times 10^{12} \times Z^6 (\epsilon T)^{-3} \quad (18)$$

$$E_2 = 0.433204 \times 10^3 \times Z^5 \times \eta^{-1} \times (\epsilon T)^{-2} \quad (19)$$

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B\Lambda^\infty) c^{1/2} \quad (3)$$

در این معادله Λ^∞ رسانایی در رقت بینهایت می باشد و A و B تابعی از دما و ویسکوزیته و دی الکتریک هستند و بقیه ثابت معنای همیشگی خود را دارند.

مدل بیرام

بیرام شرط تشکیل جفت یونی را بزرگتر بودن عبارت پتانسیل $\left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{4\pi \epsilon_s \epsilon_r} \right)$ که از نیروهای جاذبه کلمبی بین یون های با بار مخالف منتج

میشود نسبت به $2k_B T$ در نظر گرفت، بدین ترتیب پس از بازآرایی و ادغام دو عبارت فوق جهت ارزیابی احتمال تشکیل جفت یونی، پارامتر q را معرفی نموده است و به نام پارامتر طول بیرام معروف است، q مطابق بیرام به صورت زیر می باشد

$$q = \left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{4\pi \epsilon_s \epsilon_r} \right) = \lambda / 2 \quad (4)$$

بنابراین، اگر دو یون با بار مخالف در فاصله r از یکدیگر باشند به شرطی که $r \leq q$ باشد آن ها تشکیل جفت یونی می دهند اگر $r > q$ باشد یون ها به صورت آزاد باقی می مانند. بیرام در غلظت های پایین کسر مجموع یون های جفت شده را با θ به صورت زیر معرفی کرد:

$$\theta = 4\pi n_i^+ (z_+ z_- e^2 / \epsilon k_B T)^3 \int_0^b e^y y^{-4} dy \quad (5)$$

$$K_A = 4\pi N_A b^3 \int_0^b e^y y^{-4} dy \quad (6)$$

$$K_A = \frac{\theta c \gamma_{IP}}{(1-\theta) c \gamma_+ (1-\theta) c \gamma_-} \quad (7)$$

در عبارات فوق $n_i = N_A c_i / 1000$ ، ϵ ثابت دی الکتریک، $b = 2q/a$ ، K_A ثابت تجمع یونی و بقیه کمیت ها معنای همیشگی خود را دارند.

مدل فواس 1958

با استفاده از مباحث پدیده شناختی و با توسعه ی معادله ی انساگر و با در نظر گرفتن معادله دبای-هوکل با قطر یونی معین رابطه ی ساده شده ی زیر را معرفی نمودند.

$$K_A = \left(\frac{4}{3} \right) \pi N_A a^3 \exp(b) \quad (8)$$

در رابطه فوق برای تبدیل واحد به $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ آن را ضربدر 1000 می کنیم.

در عبارات فوق N_A عدد آووگادرو، $b = 2q/a$ ، K_A ثابت تجمع

است. فرض اولیه ی ثابت تجمع یونی K_A با استفاده از معادله فواس-کراس تقریب زده شده است. در ابتدا با داشتن فرض های اولیه ثابت تجمع یونی از مدل دبای-هوکل-انساکر ارزیابی شده است. چون این مدل فقط برای غلظت های پایین تر که می تواند به طور تقریبی ایده آل در نظر گرفته شود، صادق می باشد. بنابراین در غلظت های بالاتر همان طور که انتظار می رود انحرافات ظاهری ظاهر گردید. نتایج در جدول (1) ارائه شده است. با توجه به داده های جدول (1) ثابت تجمع یونی K_A منفی می باشد و نیز AAD قابل ملاحظه می باشد، در اینجا انحراف استاندارد میانگین به صورت زیر تعریف می شود

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - X|}{N} \quad (28)$$

که در آن N تعداد مشاهدات است و X همان Λ است. رویه ارزیابی ثابت تجمع یونی با استفاده از مدل بیرام مقایسه بین بزرگی نسبی a و q انجام می شود. مقادیر K_A به دست آمده در روش مذکور برای تمامی الکترولیت ها در محلول ساکارز 10-20 درصد وزنی به جزء (الکترولیت های سدیم کلرید و پتاسیم کلرید در محلول ساکارز 20 درصد وزنی) در جدول 2 نمایش داده شده است، همان طور که در جدول مشاهده می شود این مقادیر منفی به دست آمده است. مقادیر منفی به دست آمده به دلیل کوچک تر بودن مقدار q از مقدار a می باشد به عبارتی (از دیدگاه بیرام) می توان گفت جفت یونی تشکیل نمی شود. اما برای الکترولیت های سدیم کلرید و پتاسیم کلرید در محلول ساکارز 20 درصد وزنی همان طور که در جدول (2) هم مشاهده می شود مقدار K_A مثبت به دست آمده است این به دلیل بزرگ تر بودن مقدار q از مقدار a می باشد به عبارتی می توان در مورد اخیر گفت از نگاه بیرام جفت یونی تشکیل می شود.

با استفاده از معادله (8) که مدل فواس 1958 می باشد مقادیر K_A محاسبه شده و در جدول (3) آورده شده است. مقادیر K_A به دست آمده مثبت هستند و معقول تر از مدل بیرام می باشند. اما مدل فواس 1958 یک نقطه ضعفی دارد و آن این است که همان طور که از جدول هم مشاهده می شود بین شعاع های هیدرودینامیکی الکترولیت های سدیم کلراید و پتاسیم کلرید در محلول ساکارز 10-20 درصد وزنی تفاوتی قائل نمی شود. که طبق مرجع [4] مقدار آنها 3.8×10^{-10} (m) گزارش شده است. متعاقباً با استفاده از مدل فواس-جاستیس سه پارامتری بهینه سازی انجام شده است. یک بار $R_y = R_1 = q$ و بار دیگر با قرار دادن $R_y = a + ns$ محاسبه انجام شده است. و نتایج در جداول (4) و (5) آمده است.

همان طور که از جدول (4) ملاحظه می شود زمانیکه $R_y = R_1 = q$ قرار داده شده است در اینصورت مقدار AAD کمتر هست. هم چنین وقتی که $R_y = R_1 = q$ باشد با افزایش درصد وزنی محلول ساکارز مقدار K_A افزایش پیدا می کند و Λ^∞ با افزایش درصد وزنی محلول ساکارز به طور بامعنی کاهش می یابد. ولیکن با توجه به داده های جدول (5) که مقدار ثابت تشکیل جفت یونی با استفاده از مدل فواس-جاستیس سه پارامتری با فرض $R_y = a + ns$ همبسته شده است در این حالت مقدار ثابت تشکیل جفت یونی K_A با افزایش درصد وزنی

$$J_1(R_1) = \sigma_1 \Lambda^\infty + \sigma_2 \quad (20)$$

$$\sigma_1 = 2E_1 \left[\frac{2b^2 + 2b_1 - 1}{b^3} + 0.9047 + \ln \frac{0.5029 \times 10^{12} \times Z \times R_1}{(\epsilon T)^{1/2}} \right] \quad (21)$$

$$\sigma_2 = E_2 \left[\frac{35}{3b} + \frac{2}{b^2} - 2.0689 - 4 \ln \frac{0.5029 \times 10^{12} \times Z \times R_1}{(\epsilon T)^{1/2}} \right] \quad (22)$$

$$J_2(R_2) = \sigma_3 \Lambda^\infty + \sigma_4 \quad (23)$$

$$\sigma_3 = E_1 \times \frac{0.5029 \times 10^{12} \times Z \times R_2}{(\epsilon T)^{1/2}} \left[0.6094 + \frac{4.4748}{b} + \frac{3.8284}{b^2} \right] \quad (24)$$

$$\sigma_4 = E_2 \times \frac{0.5029 \times 10^{12} \times Z \times R_2}{(\epsilon T)^{1/2}} \left[\frac{34}{3b} - 1.3693 - \frac{2}{b^2} \right] \quad (25)$$

$$b_i = \frac{16.704 \times 10^{-4}}{\epsilon TR_i}, i = 1, 2 \quad (26)$$

$$K_A = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \frac{1}{(y'_\pm)^2}$$

معادله ی ثابت تجمع یونی برای مدل DHO به صورت معادله ی (26) هست اما α داخل آن در معادله ی DHO که همان F-J ساده شده است، یعنی بدون J_1 و J_2 می باشد.

$$y'_\pm = \exp \left[-\frac{\kappa q}{1 + \kappa R_y} \right] \quad (27)$$

در این معادله جاستیس پیشنهاد کرد که به جای نزدیکترین فاصله در تعیین ضریب فعالیت توسط رابطه دبای-هوکل از پارامتر q بیرام استفاده می شود. در معادله (27) حداکثر فاصله ای است که یون ها می توانند جفت شوند. R_y در مدل سازی بارتل برابر هست با $R_y = a_+ + a_-$ که در آن n تعداد غلاف حلال و s مرتبط با طول OH می باشد. اگر R_y با R_1 که در J_1 و R_2 که در داخل J_2 وجود دارد با هم برابر باشند شرط سازگار پذیری برقرار می شود ولی اگر با هم برابر نباشند اصطلاحاً گفته می شود یک مدل با بهینه سازی چهار پارامتری برقرار است. اما بارتل به طور وسیعتری آن را به صورت دوپارامتری، سه پارامتری و چهار پارامتری تقسیم بندی می کند. در دو پارامتری فقط K_A و Λ^∞ با بهینه سازی به دست می آید. در سه پارامتری Λ^∞ ، K_A و R_2 (یا R_1) به صورت پارامتر های تنظیم پذیر با استفاده از روش تکرار به دست می آید. و در چهار پارامتری Λ^∞ ، K_A ، R_1 و R_2 (یا J_1 و J_2) به عنوان پارامتر های تنظیم پذیر با استفاده از روش تکرار به دست می آید.

نتایج و بحث روی نتایج

اثر تجمع یونی با استفاده از چهار مدل ذکر شده در بالا بررسی شده

جدول 1. ثابت تجمع یونی و اندازه پارامتر یونی برای الکترولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید، پتاسیم یدید با استفاده از مدل دبی-هوکل-انسوگر در دمای 298.15 کلوین

Electrolytes	C (M)	Λ ($\text{s m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Λ^∞ ($\text{s m}^2 \text{ mol}^{-1}$) 10^4	K_A ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	AAD
محلول ساکارز 10 درصد وزنی					
LiCl	0.05129	81.30	0.0093	-1.9290	0.1406
	0.03076	83.46			
	0.012811	86.34			
	0.004544	88.96			
	0.10983	86.53			
NaCl	0.07088	88.69	0.0102	-1.8164	0.4037
	0.03876	91.55			
	0.011886	95.90			
	0.006300	97.59			
	0.04604	109.16			
KCl	0.02890	111.23	0.0122	-1.3635	0.0832
	0.009269	115.42			
	0.004764	117.12			
	0.07164	108.38			
	0.03225	112.09			
KBr	0.015616	114.81	0.0122	-1.7558	0.1193
	0.008691	116.63			
	0.05064	108.76			
	0.02713	111.24			
	0.009317	114.72			
KI	0.005638	115.97	0.0121	-1.7110	0.0834
	0.04748	63.21			
	0.02666	64.94			
	0.01748	65.99			
	0.00947	67.42			
NaCl	0.03577	71.27	0.0078	-1.9794	0.139
	0.02157	72.86			
	0.00743	75.25			
	0.05935	83.81			
	0.015123	88.2			
KCl	0.008515	89.68	0.0094	-1.3899	0.0935
	0.07744	83.45			
	0.03824	85.9			
	0.02559	87.1			
	0.007309	90.3			
KBr	0.04563	83.68	0.0093	-1.9351	0.2611
	0.03198	84.74			
	0.02158	85.83			
	0.011061	87.41			
	0.006226	88.57			
KI	0.02158	85.83	0.0092	-1.5646	0.0819
	0.011061	87.41			
	0.006226	88.57			
	0.02158	85.83			
	0.011061	87.41			

در همه ی داده های بالا متوسط عدم قطعیت برای K_A برابر ± 0.03 و متوسط عدم قطعیت برای Λ^∞ برابر ± 2 می باشد.

جدول 2. ثابت تجمع یونی و اندازه پارامتر یونی برای الکتروولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید، پتاسیم یدید با استفاده از مدل بیرام در دمای 298.15 کلوین

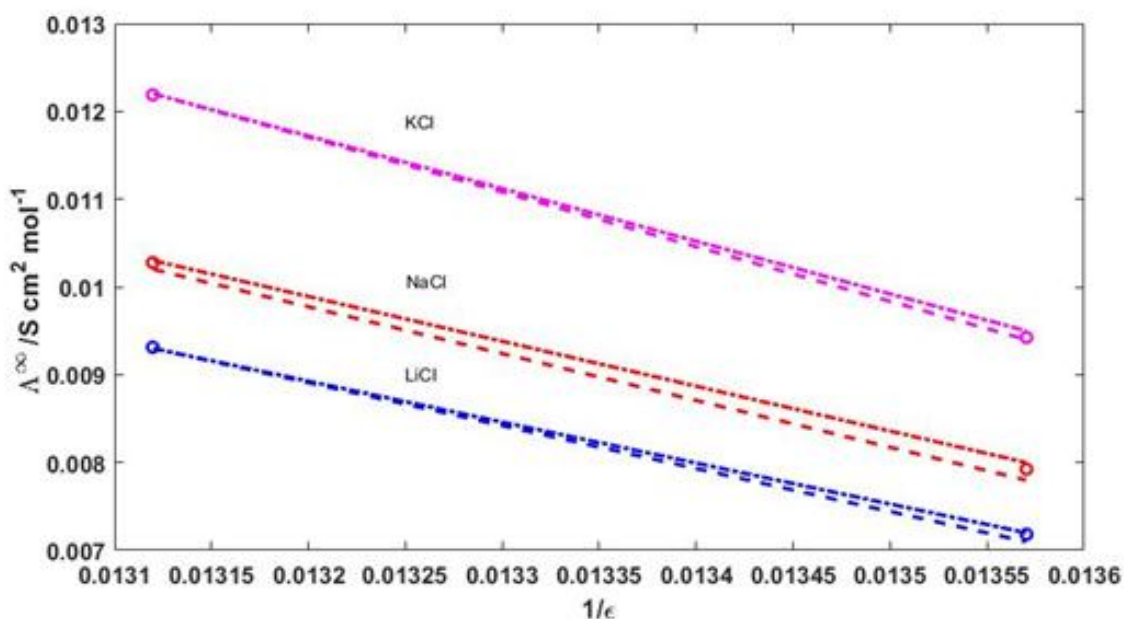
Electrolytes	C (M)	Θ	K_A ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	a (m)	q (m)	b
محلول ساکارز 10 درصد وزنی						
LiCl	0.05129	-0.0011	-0.2438	4×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.8392
	0.03076	-0.0031				
	0.012811	-0.0075				
	0.004544	-0.0125				
	0.10983	-0.0006				
NaCl	0.07088	-0.0011	-0.0920	3.8×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.936
	0.03876	-0.0036				
	0.011886	-0.0065				
	0.006300	-0.0101				
	0.04604	-0.0004				
KCl	0.02890	-0.0009	-0.0920	3.8×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.936
	0.009269	-0.0027				
	0.004764	-0.0042				
	0.07164	-0.0048				
	0.03225	-0.0086				
KBr	0.015616	-0.0178	-0.5518	4.4×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.672
	0.008691	-0.0395				
	0.05064	-0.0058				
	0.02713	-0.0096				
	0.009317	-0.0280				
KI	0.005638	-0.0523	-1.0321	5×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.4714
	0.04748	-0.0015				
	0.02666	-0.0028				
	0.01748	-0.0042				
	0.00947	-0.0075				
محلول ساکارز 20 درصد وزنی						
LiCl	0.09581	0.0320	-0.1578	4×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.9027
	0.03577	0.0929				
	0.02157	0.1540				
	0.00743	0.4125				
	0.05935	0.0367				
NaCl	0.015123	0.0651	0.0043	3.8×10^{-10}	3.81×10^{-10}	2.0028
	0.008515	0.255				
	0.07744	-0.0035				
	0.03824	-0.0124				
	0.02559	-0.0376				
KBr	0.007309	-0.0086	-0.4849	4.4×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.7297
	0.04563	-0.0062				
	0.03198	-0.0110				
	0.02158	-0.0214				
	0.011061	-0.0317				
KI	0.006226	-0.0453	-0.9919	5×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.5221
	0.02158	-0.0214				
	0.011061	-0.0317				
	0.006226	-0.0453				
	0.006226	-0.0453				

در همه ی داده های بالا متوسط عدم قطعیت برای K_A برابر $0.03 \pm$ می باشد.

جدول 3. ثابت تشکیل جفت یونی و اندازه پارامتر یونی برای الکترولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید، پتاسیم یدید با استفاده از مدل فراس 1958 در دمای 298.15 کلوین

Electrolytes	a (m)	q (m)	B	K_A ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)
محلول ساکارز 10 درصد وزنی				
LiCl	4×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.8392	1.0157
NaCl	3.8×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.936	0.9594
KCl	3.8×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.936	0.9594
KBr	4.4×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.672	1.1438
KI	5×10^{-10}	3.68×10^{-10}	1.4714	1.3733
محلول ساکارز 20 درصد وزنی				
LiCl	4×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.9027	1.0822
NaCl	3.8×10^{-10}	3.81×10^{-10}	2.0028	1.0256
KCl	3.8×10^{-10}	3.81×10^{-10}	2.0028	1.0256
KBr	4.4×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.7297	1.2117
KI	5×10^{-10}	3.81×10^{-10}	1.5221	1.4447

در همه ی داده های بالا متوسط عدم قطعیت برای K_A برابر ± 0.03 می باشد.



شکل 1. Λ^∞ بر حسب $1/\epsilon$ برای الکترولیت های KCl و NaCl ، LiCl در دمای 298.15 کلوین برای محلول ساکارز 10 و 20 درصد وزنی؛ (1) KCl ، $\Lambda_{\text{exp}}^\infty$ ؛ KCl ، $\Lambda_{\text{FHT}}^\infty$ و KCl ، $\Lambda_{\text{DHOT}}^\infty$ ؛ (2) NaCl ، $\Lambda_{\text{exp}}^\infty$ ؛ NaCl ، $\Lambda_{\text{FHT}}^\infty$ و NaCl ، $\Lambda_{\text{DHOT}}^\infty$ ؛ (3) LiCl ، $\Lambda_{\text{exp}}^\infty$ ؛ LiCl ، $\Lambda_{\text{FHT}}^\infty$ و LiCl ، $\Lambda_{\text{DHOT}}^\infty$.

جدول 4. ثابت تشکیل جفت یونی و اندازه پارامتر یونی برای الکترولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید، پتاسیم یدید با استفاده از مدل فواس-جاستیس با فرض $R = q$ در دمای 298.15 کلوین

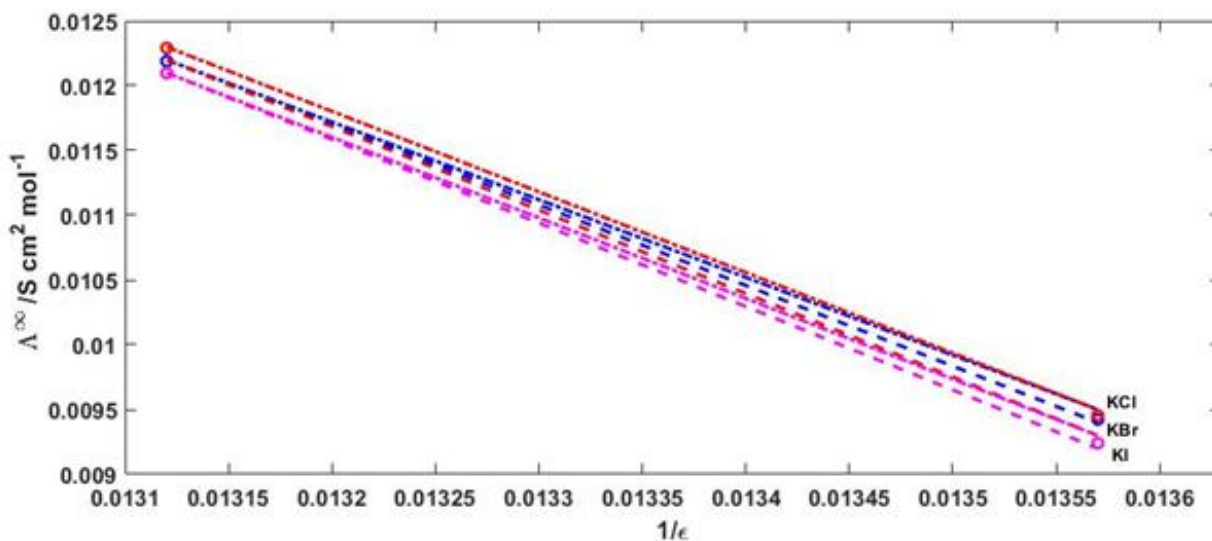
Electrolytes	C (M)	Λ ($\text{s m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Λ^∞ ($\text{s m}^2 \text{ mol}^{-1}$) 10^4	K_A ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	R_2 (nm)	AAD
محلول ساکارز 10 درصد وزنی						
LiCl	0.05129	81.30	0.0093	0.0699	0.3996	0.0317
	0.03076	83.46				
	0.012811	86.34				
	0.004544	88.96				
	0.10983	86.53				
NaCl	0.07088	88.69	0.0103	0.2475	0.3637	0.0393
	0.03876	91.55				
	0.011886	95.90				
	0.006300	97.59				
	0.04604	109.16				
KCl	0.02890	111.23	0.0122	0.2955	0.3500	0.0147
	0.009269	115.42				
	0.004764	117.12				
	0.07164	108.38				
	0.03225	112.09				
KBr	0.015616	114.81	0.0123	0.0983	0.3746	0.016
	0.008691	116.63				
	0.05064	108.76				
	0.02713	111.24				
	0.009317	114.72				
KI	0.005638	115.97	0.0121	0.0450	0.3488	0.0199
	0.04748	63.21				
	0.02666	64.94				
	0.01748	65.99				
	0.00947	67.42				
NaCl	0.03577	71.27	0.0080	0.4711	0.3814	0.016
	0.02157	72.86				
	0.00743	75.25				
	0.05935	83.81				
	0.015123	88.2				
KCl	0.008515	89.68	0.0095	0.5645	0.3353	0.0142
	0.07744	83.45				
	0.03824	85.9				
	0.02559	87.1				
	0.007309	90.3				
KBr	0.04563	83.68	0.0095	0.2462	0.3775	0.0158
	0.03198	84.74				
	0.02158	85.83				
	0.011061	87.41				
	0.006226	88.57				
KI	0.0093	85.83	0.0093	0.1430	0.3569	0.0227
	0.02158	85.83				
	0.011061	87.41				
	0.006226	88.57				
	0.006226	88.57				

در همه ی داده های بالا متوسط عدم قطعیت برای K_A برابر ± 0.03 و متوسط عدم قطعیت برای Λ^∞ برابر ± 2 می باشد.

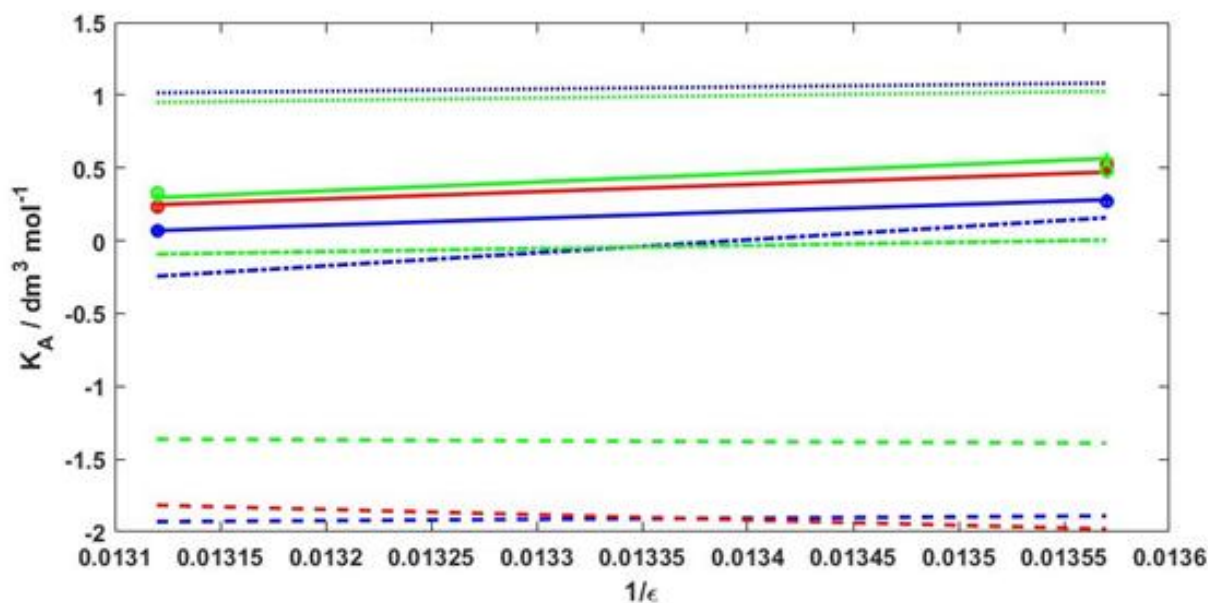
جدول 5. ثابت تشکیل جفت یونی و اندازه پارامتر یونی برای الکترولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید، پتاسیم یدید با استفاده از مدل فواس-جاستیس با فرض $R_V = a + ns$ در دمای 298.15 کلوین

Electrolytes	C (M)	Λ ($s\ m^2\ mol^{-1}$)	Λ^∞ ($s\ m^2\ mol^{-1}$) 10^4	K_A ($dm^3\ mol^{-1}$)	R_2 (nm)	AAD	n
محلول ساکارز 10 درصد وزنی							
LiCl	0.05129	81.30					
	0.03076	83.46					
	0.012811	86.34	0.0093	0.0645	0.6018	0.1542	1
	0.004544	88.96					
	0.10983	86.53					
NaCl	0.07088	88.69					
	0.03876	91.55	0.0102	0.2269	0.5565	0.4326	1
	0.011886	95.90					
	0.006300	97.59					
	0.04604	109.16					
KCl	0.02890	111.23					
	0.009269	115.42	0.0122	0.3585	0.6418	0.1139	1
	0.004764	117.12					
	0.07164	108.38					
KBr	0.03225	112.09					
	0.015616	114.81	0.0122	0.1213	0.6238	0.17	1
	0.008691	116.63					
	0.05064	108.76					
KI	0.02713	111.24					
	0.009317	114.72	0.0121	0.0434	0.6730	0.1379	1
	0.005638	115.97					
محلول ساکارز 20 درصد وزنی							
LiCl	0.04748	63.21					
	0.02666	64.94					
	0.01748	65.99	0.0071	0.2724	0.5814	0.1017	1
	0.00947	67.42					
NaCl	0.03577	71.27					
	0.02157	72.86	0.0079	0.5375	0.5426	0.1325	
	0.00743	75.25					
KCl	0.05935	83.81					
	0.015123	88.2	0.0094	0.4837	0.6168	0.1014	1
	0.008515	89.68					
KBr	0.07744	83.45					
	0.03824	85.9					
	0.02559	87.1	0.0094	0.2563	0.5975	0.2677	1
	0.007309	90.3					
KI	0.04563	83.68					
	0.03198	84.74					
	0.02158	85.83	0.0092	0.1163	0.6726	0.1412	1
	0.011061	87.41					
	0.006226	88.57					

در همه ی داده های بالا متوسط عدم قطعیت برای K_A برابر ± 0.03 و متوسط عدم قطعیت برای Λ^∞ برابر ± 2 می باشد.



شکل 2. Λ^∞ بر حسب $1/\epsilon$ برای الکترولیت های KCl، KBr، KI در دمای 298.15 کلوین برای محلول ساکارز 10 و 20 درصد وزنی؛ (1) $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KBr، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ KBr و $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KCl، (2) $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KCl، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ KCl و $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KI، (3) $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KI، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ KI و $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KCl.

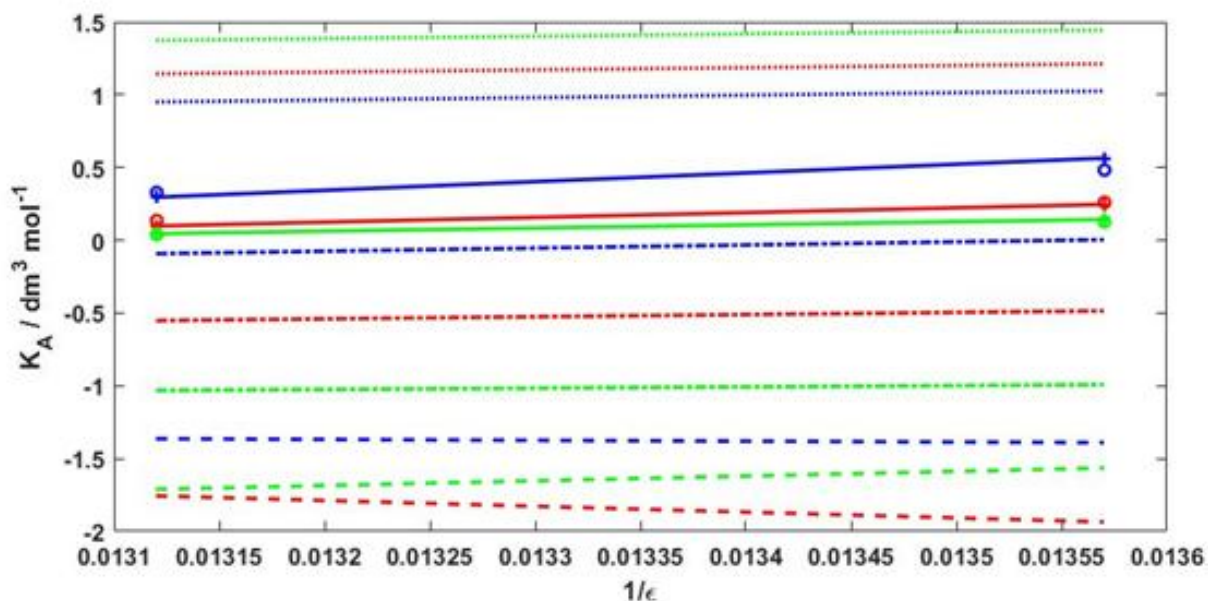


شکل 3. K_A بر حسب $1/\epsilon$ برای الکترولیت های KCl، NaCl، LiCl در دمای 298.15 کلوین برای محلول ساکارز 10 و 20 درصد وزنی؛ $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ ، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ ، $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ KCl، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ KCl، $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ NaCl، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ NaCl، $\Lambda_{\text{DHOt}}^\infty$ LiCl، $\Lambda_{\text{FIt}}^\infty$ LiCl در همه موارد رنگ آبی مربوط به LiCl، رنگ قرمز مربوط به NaCl و رنگ سبز مربوط به KCl می باشد.

دی الکتریک $1/\epsilon$ ، در شکل (1) آورده شده است. همان طور که از نمودار (1) مشاهده می شود، از چپ به راست با افزایش کسر $1/\epsilon$ برای هر سه الکترولیت نقاط تئوری Λ^∞ مربوط به مدل انساگر (DHO) از نقاط تجربی Λ^∞ به مقدار کمی انحراف پیدا می کند. ولی Λ^∞ مربوط به مدل فواس-جاستیس در هر سه الکترولیت ذکر

ترکیب غیر الکترولیت (ساکارز) انحرافات نشان می دهد و نیز AAD بزرگتر هست.

برای الکترولیت های لیتیم کلرید، سدیم کلرید و پتاسیم کلرید مقادیر تئوری Λ^∞ با استفاده از مدل های انساگر و فواس-جاستیس سه پارامتری با فرض $R = q$ و مقادیر تجربی مربوط به فواس-کراس بر حسب معکوس



شکل 4. K_A بر حسب $1/\epsilon$ برای الکترولیت های KI ، KBr ، KCl در دمای 298.15 کلوین برای محلول ساکارز 10 و 20 درصد وزنی؛ رنگ سبز مربوط به KI ، رنگ آبی مربوط به KCl و رنگ قرمز مربوط به KBr می باشد. \circ ، $— — —$ K_A exp، $— — —$ K_A DHO، \bullet ، \bullet K_A Bjerrum، \dots ، \dots K_A Fuoss 1958؛ و K_A FJ $^{++}$ در همه موارد

جدول 6. مقادیر حاصلضرب والدن در درصد های وزنی 10-20 برای الکترولیت های KI ، KBr ، KCl ، $NaCl$ ، $LiCl$ در دمای 298.15 کلوین

Electrolytes	Wt = 10%	Wt = 20%	Wt = 10%	Wt = 20%
	Λ^∞ ($s\ cm^2\ mol^{-1}$)	Λ^∞ ($s\ cm^2\ mol^{-1}$)	$\Lambda^\infty\eta$ ($s\ cm^2\ mol^{-1}\ Poise$)	$\Lambda^\infty\eta$ ($s\ cm^2\ mol^{-1}\ Poise$)
LiCl	93.19	71.74	1.1024377	1.2224496
NaCl	102.7	79.3	1.214941	1.351272
KCl	121.87	94.26	1.4417221	1.6061904
KBr	122.86	94.53	1.4534338	1.6107912
KI	120.97	92.44	1.4310751	1.5751776

جدول 7. مقادیر ویسکوزیته و ثابت دی الکتریک در درصد های وزنی 10-20 برای الکترولیت های KI ، KBr ، KCl ، $NaCl$ ، $LiCl$ در دمای 298.15 کلوین [5]

Wt %	η (Poise)	ϵ
10	0.01183	76.2
20	0.01704	73.66

ترین مقدار را با کمترین "AAD" گزارش داده اند. همانطور که مشاهده شد با افزایش درصد ساکارید یعنی با کاهش دی الکتریک میزان K_A بیشتر شده و این روند با افزایش غلظت ساکارید (ساکارز) ثابت تجمع یونی افزایش می یابد و همین طور رسانایی کاهش می یابد، لذا دلیل آن می تواند با توجه به مقدار K_A ، تشکیل بیشتر جفت یونی در این محیط باشد. در این محیط آبی + آلی یکی از دلایل دیگر کاهش Λ^∞ ، افزایش ویسکوزیته به دلیل افزایش درصد ساکارید می باشد. تفاوت کمتر حاصلضرب والدن η^∞ در دو حلال مربوط به لیتیم کلرید و سدیم کلرید و پتاسیم یدید نشان می دهد که شعاع هیدرودینامیکی یونی به صورت خیلی کم تغییر می کند. اما این تفاوت بیشتر η^∞ در دو الکترولیت مربوط به پتاسیم کلرید، پتاسیم برمید چشم گیر می باشد و این مقوله می تواند منتسب به میزان حلال پوشی پتاسیم و برماید باشد.

منابع و مراجع

- 1) R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd. rev. edn., Butterworths, London, 1970.
- 2) J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solution*, Vol. 5, Steinkopf, New York: Springer, 1998.
- 3) R.A. Robinson, R.H. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 1991.
- 4) J.M. Stokes, R.H. Stokes, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 217.
- 5) J.M. Stokes, R.H. Stokes, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 497.
- 6) R.M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5059.
- 7) J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2ed. Vol. 1, 2000, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 8) K. Zhuo, Y. Liu, H. Liu, J.Wang, *Fluid Phase Equilibria* 284 (2009) 50.
- 9) M. Bester-Rogac, R. Neueder, J. Barthel, *J. Solution Chem.* Vol. 28 (1999).

شده تطابق خوبی با داده های تجربی دارد) مقدار انحراف AAD این مقوله را تایید میکند) برای الکترولیت های پتاسیم کلرید، پتاسیم برماید و پتاسیم یداید که در شکل (2) آورده شده است روند نیز به همین صورت می باشد.

در شکل های (3) و (4) ثابت تجمع یونی بر حسب $1/\varepsilon$ برای الکترولیت های نمک های کلراید، بروماید، یداید مربوط به فلزات قلیایی لیتیم، سدیم و پتاسیم با استفاده از مدل های انساکر، بیرام، فواس 1958 و فواس-جاستیس سه پارامتری با قرار دادن $R = q$ رسم شده اند. همانطور که نمودارها نشان می دهند مدل های انساکر و بیرام و فواس 1958 برای سیستم مورد مطالعه ($MX + \text{Saccharide} + \text{water}$) از خط تجربی ثابت تجمع یونی انحراف یافته اند. اما مدل فواس-جاستیس سه پارامتری با شرط $R = q$ همانطور که مشاهده می شود منطبق یا نزدیک به خط تجربی مربوط به ثابت تجمع یونی می باشد.

یکی از دلایل کاهش Λ^∞ مربوط به افزایش ویسکوزیته می باشد که به دلیل افزایش درصد ساکارید (ساکارز) است. در جدول زیر مقادیر حاصلضرب والدن η^∞ برای الکترولیت های کلراید، بروماید، یداید مربوط به فلزات قلیایی لیتیم، سدیم و پتاسیم در درصد های وزنی 10 و 20 ارائه شده است.

مقادیر ویسکوزیته و دی الکتریک برای الکترولیت های KI, KBr, KCl, NaCl, LiCl در درصد های وزنی 10-20 مخلوط ساکارز-آب در دمای 298.15 کلوین طبق جدول زیر از مرجع [5] استخراج شده است.

نتیجه گیری

معادله دبای-هوکل-انساکر فقط برای غلظت های پایین (< 0.002 مولار) که می تواند به طور تقریبی ایده آل در نظر گرفته شود، صادق می باشد و فرض بار نقطه ای تقریب مناسبی می باشد این فرضیه پایه اصلی مدل اولیه می باشد. مدل بیرام برای سیستمهای مورد مطالعه ($MX + \text{Saccharide} + \text{water}$) با توجه به اینکه غلظت ها بالاتر از هزارم مولار هستند قابل کاربرد نمی باشد. فواس 1958 در حین آسانی و سهولت از مدل انساکر و بیرام جواب های نسبتاً بهتری را با توجه به مقادیر "AAD" ارائه داده است چرا که در آن از مقادیر قطر یونی صرف نظر نشده است. محاسبه همبستگی با استفاده از مدل فواس-جاستیس نیز انجام شده و بهترین جواب ها در حالتی که $R = q$ با بهینه سازی سه پارامتری انجام گرفته به دست آمده است. در اینجا Λ^∞ و K_A مطلوب