

آزمایش ۴: محاسبه ثابت ترمودینامیکی یک نمک کم محلول مثل استات نقره

مواد لازم: استات نقره-ارلن ۲۵۰cc و ۱۰۰cc-نیترات سدیم-اسید نیتریک – معرف فریک آلوم – تیو سیانات آمونیوم – شیشه ساعت – همزن – چراغ گاز- پیپت ۲۵cc-آب مقطر

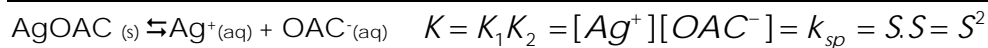
تئوری آزمایش

در این آزمایش هدف بدست آوردن ثابت ترمودینامیکی یک نمک کم محلول مثل استات نقره (CH₃COOAg) است که در اینجا آنرا با "AgOAC" نمایش خواهیم داد. برای انحلال استات نقره جامد در آب رابطه زیر برقرار است:



$$1 - \alpha \qquad \alpha \qquad k_1 = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \approx \alpha = [\text{AgOAC}]_{(aq)}$$

$$[\text{AgOAC}]_{aq} = K \cdot \alpha$$



$$K = \frac{a^+_{\text{Ag}^+} \cdot a^-_{\text{OAC}^-}}{a_{\text{AgOAC}_{(s)}}} = a^+_{\text{Ag}^+} \cdot a^-_{\text{OAC}^-} = K_{ap} = a^+ \cdot a^-$$

$$K_{ap} = \gamma^+ [\text{Ag}^+] \gamma^- [\text{OAC}^-]$$

چون محاسبه ضرائب فعالیت برای یونهای +و- بطور جداگانه میسر نیست ضریب فعالیت متوسط را برای یونهای حساب می کنند که به γ^{+-} نمایش می دهند:

$$\gamma^{+-} = \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \Rightarrow \gamma^{+-2} = \gamma^+ \cdot \gamma^-$$

$$-\log \gamma^{+-} = \frac{A |z^+ \cdot z^-| \sqrt{\mu}}{1 + B \sqrt{\mu_{sl}}} \quad (\text{رابطه دوبای-هوکل})$$

B برای هر ترکیب مقدار خاصی بوده و برای AgOAC مقدار آن ۱,۲۵ است. A نیز به جنس جسم بستگی داشته و در اینجا برابر با ۰,۵۰۹ است.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

که μ قدرت یونی و C غلظت و Z نیز بار یون است.

اگر B به سمت صفر میل کند رابطه دوبای – هوکل به شکل زیر در می آید:

$$-\log \gamma^{+-} = A |z^+ z^-| \sqrt{\mu}$$

$$K_{ap} = \gamma^{+-2} \cdot K_{sp} = \gamma^{+-2} \cdot S$$

$$\log K_{ap} = \log \gamma^{+-} + \log S$$

$$\log S = -\log \gamma^{+-} + \log K_{ap}$$

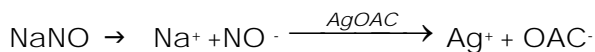
بدین وسیله با رسم نمودار $\log S$ بر حسب $\log \gamma^{+-}$ و بدست آوردن عرض از مبدا یعنی $\log K_{ap}$ ، را بدست آورد که از آنجا K_{ap} محاسبه خواهد شد.

در این آزمایش از تیتراسیون رسوبی استفاده خواهیم کرد که رسوب AgSCN با رنگ آجری معرف ختم عمل خواهد بود لیکن چون رسوب آجری مربوط به وجود یونهای Ag^+ و AgOAC و Ag^+OAC^- در محیط می باشد بنابراین باید جهت سهولت محاسبات از فرضیات ساده کننده ای به شکل زیر بهره برد:

۱- مقدار کمپلکس Ag^+OAC^- در محیط کم بوده و می توان از آن صرف نظر کرد.

۲- در این آزمایش مقدار یون AgOAC برابر با K_1 بوده و در نتیجه غلظت یون Ag^+ برابر است با :

$$[\text{Ag}^+] = S_{\text{واقعی}} - K$$



روش کار

ابتدا محلول های زیر را از نیترات سدیم تهیه می کنیم:

۱. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰,۰۵ نرمال از نیترات سدیم
۲. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰,۲ نرمال از نیترات سدیم
۳. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰,۲۵ نرمال از نیترات سدیم
۴. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰,۵ نرمال از نیترات سدیم
۵. ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰,۷ نرمال از نیترات سدیم
۶. ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر

به هر یک از محلولهای فوق ۲ گرم استات نقره افزوده و ارلن ها را ضمن هم زدن تا دمای ۵۰ درجه گرم می نمایم. آنگاه از هر محلول بطور جداگانه ۲۵ میلی لیتر بوسیله پیپت برداشته و در ارلن های جداگانه دیگری ریخته سپس یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ یا ۲ میلی لیتر اسید نیتریک ۶ نرمال به همراه یک میلی لیتر معرف فریک الوم به ارلن های ۶ گانه دوم می افزاییم. سپس هر محلول را بطور جداگانه با تیو سیانات آمونیوم ۰,۱ نرمال تا روئیت رنگ قرمز آجری تیترو می کنیم و حجم تیو سیانات مصرفی را برای هر محلول از روی بورت یادداشت می نمایم و با استفاده از محاسبات مربوطه حلالیت و ضریب فراریت هریک از محلول ها را محاسبه کرده تا پس از رسم نمودار و مشخص کردن عرض از مبدا - محاسبه شود.

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.05 \times 11 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.022N = [Ag^+] + [AgOAC^-]$$

$$[Ag^+] = [OAC^-] = 0.022 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0115 = S_1$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.05 \times 1^2) + (0.05 \times -1^2) + (0.0115 \times 1^2) + (0.0115 \times -1^2)] = 0.0615$$

$$-\log \gamma_1^\pm = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509\sqrt{0.10615}}{1 + 1.25\sqrt{0.0615}} = 0.0965$$

به طریق مشابه فوق برای حجمهای دیگر نیز محاسبات انجام شده و نتایج به قرار زیر است:

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 9 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.036N \quad \text{محلول شماره ۱-}$$

$$S_1 = 0.036 - k_1 = 0.036 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0255 \rightarrow \log S_1 = -1.59$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.1 \times 1^2) + (0.1 \times -1^2) + (0.036 \times 1^2) + (0.036 \times -1^2)] = 0.136$$

$$-\log \gamma_1^\pm = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.136}}{1 + 1.25\sqrt{0.136}} = 0.129$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 9.5 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.038N \quad \text{محلول شماره ۲-}$$

$$S_1 = 0.038 - k_1 = 0.036 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0275 \rightarrow \log S_1 = -1.56$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.3 \times 1^2) + (0.3 \times -1^2) + (0.038 \times 1^2) + (0.038 \times -1^2)] = 0.338$$

$$-\log \gamma_1^\pm = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.338}}{1 + 1.25\sqrt{0.338}} = 0.171$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 11.8 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.0472N \quad \text{محلول شماره ۳-}$$

$$S_1 = 0.0472 - k_1 = 0.0472 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0367 \rightarrow \log S_1 = -1.435$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.5 \times 1^2) + (0.5 \times -1^2) + (0.0367 \times 1^2) + (0.0367 \times -1^2)] = 0.5367$$

$$-\log \gamma_1^{\pm} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.5367}}{1 + 1.25\sqrt{0.5367}} = 0.195$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 10.8 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.0432N \quad \text{محلول شماره ۴-}$$

$$S_1 = 0.0432 - k_1 = 0.0432 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.033 \rightarrow \log S_1 = -1.48$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.7 \times 1^2) + (0.7 \times -1^2) + (0.0432 \times 1^2) + (0.0432 \times -1^2)] = 0.7432$$

$$-\log \gamma_1^{\pm} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.7432}}{1 + 1.25\sqrt{0.7432}} = 0.211$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 12.3 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.0492N \quad \text{محلول شماره ۵-}$$

$$S_1 = 0.0492 - k_1 = 0.0492 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0387 \rightarrow \log S_1 = -1.41$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.9 \times 1^2) + (0.9 \times -1^2) + (0.0492 \times 1^2) + (0.0492 \times -1^2)] = 0.95$$

$$-\log \gamma_1^{\pm} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.95}}{1 + 1.25\sqrt{0.95}} = 0.2236$$

$$N_1V_1 = N_2V_2 \rightarrow 0.1 \times 12 = N_2 \times 25 \rightarrow N_2 = 0.048N \quad \text{محلول شماره ۶-}$$

$$S_1 = 0.048 - k_1 = 0.048 - 1.05 \times 10^{-2} = 0.0375 \rightarrow \log S_1 = -1.426$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[(0.048 \times 1^2) + (0.048 \times -1^2)] = 0.048$$

$$-\log \gamma_1^{\pm} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{\mu_1}}{1 + 1.25\sqrt{\mu_1}} = \frac{0.509|1 \times -1| \sqrt{0.048}}{1 + 1.25\sqrt{0.048}} = 0.09$$

تهیه کننده: احسان حسن زاده