

# اندازه گیری ضریب‌های فعالیت میانگین KCl در سامانه‌ی الکترولیتی "پتاسیم کلرید + آب + سرین" و بررسی ترمودینامیکی

زینب اسدی، محمدعلی باقری‌نیا\*

گروه شیمی، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش سامانه‌ی الکترولیتی سه جزئی "پتاسیم کلرید + آب + سرین" از دیدگاه ترمودینامیکی و براساس مدل برهمکنش یونی پیتزر مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور اندازه‌گیری‌های ضریب‌های فعالیت میانگین به روش پتانسیومتری با استفاده از سلول گالوانی بدون اتصال مایع انجام گرفت. سلول گالوانی مورد استفاده از نوع  $Ag-AgCl/KCl(m_A), Serine(wt\%), H_2O(100-wt)\%|K^+-ISE$  بوده و الکترودهای یون گزین مورد استفاده الکترودهای یون گزین پتاسیم بر پایه غشای PVC و الکتروده  $Ag/AgCl$  بودند که هر دو در آزمایشگاه ساخته شدند. اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۹۸ K و در محدوده‌ی قدرت یونی  $0.0017$  تا  $0.025$  مولال در محلول‌هایی دارای  $0.02, 0.04, 0.08$  درصد جرمی از سرین در مخلوط حلال آب - سرین انجام شد. بررسی‌های ترمودینامیکی به کمک پردازش داده‌های تجربی پتانسیومتری با مدل برهم‌کنش یونی پیتزر صورت گرفت. در این کار ابتدا با تعیین پتانسیومتری ضریب‌های فعالیت میانگین الکترولیت پتاسیم کلرید در آب و مقایسه‌ی آن با ضریب‌های فعالیت میانگین محاسبه شده توسط مدل برهم‌کنش یونی پیتزر، کارایی روش و زوج الکتروده ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. سپس با انطباق ضریب‌های فعالیت میانگین به دست آمده با مدل، ضریب‌های تنظیم پذیر پیتزر ( $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^{(0)}$ ) تعیین شدند. در پایان با استفاده از ضریب‌های تنظیم پذیر به دست آمده، ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول مانند ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و انرژی گیبس افزونی ( $G^E$ ) بر اساس مدل برهم‌کنش یونی پیتزر محاسبه شدند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مدل برهم‌کنش یونی پیتزر برای توصیف سامانه‌ی الکترولیتی مورد مطالعه موفق می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** ضریب‌های فعالیت میانگین؛ روش پتانسیومتری؛ مدل برهم‌کنش یونی پیتزر؛ ویژگی‌های ترمودینامیکی.

**KEYWORDS:** Mean activity coefficients; Potentiometric method; Pitzer ion interaction model; Thermodynamic properties.

## مقدمه

ترمودینامیکی محلول از قبیل ضریب‌های اسمزی<sup>(۱)</sup>، ضریب‌های فعالیت<sup>(۲)</sup>، انرژی آزاد گیبس افزونی<sup>(۳)</sup> و فعالیت حلال<sup>(۴)</sup> است

طراحی و عملکرد فرایندهای صنعتی که با محلول‌های الکترولیتی سر و کار دارند، نیازمند اطلاعاتی از ویژگی‌های

\*عده دار مکاتبات ; mabagherinia@liau.ac.ir ; mabagherinia@gmail.com +E-mail:

(1) Osmotic coefficient

(۳) Excess Gibbs free energy

(۲) Activity coefficient

(۴) Solvent activity

از بین این روش‌ها روش پتانسیومتری که روشی مبتنی بر استفاده از یک سلول گالوانی بدون اتصال مایع می‌باشد به دلیل برتری‌هایی مانند سرعت، دقت، تکرارپذیر بودن و سادگی نسبی در به‌دست آوردن داده‌های آزمایشگاهی نسبت به سایر روش‌های بیان شده، ابزار قدرتمندی برای مطالعه‌های کمی در این زمینه است. در این راستا استفاده از الکترودهای یون گزین<sup>(۶)</sup> مورد توجه می‌باشد [۲۰].

مطالعه‌ی سامانه‌ی الکترولیتی (KCl + Serine + H<sub>2</sub>O) از آن جهت دارای اهمیت است که KCl یک ترکیب مهم در سامانه‌های متابولیکی است و داشتن ویژگی‌های ترمودینامیکی آن در کنار سرین دارای اهمیت است [۲۱]. شیمی آمینو اسیدها موضوع قابل بررسی طی سال‌های گذشته است زیرا فهم فرایندهای زیستی مهم بوده و به‌طور تنگاتنگی با فرایندهای زیست‌شناسی مرتبط می‌باشند، اما عامل‌های پیکربندی و صورت‌بندی مطالعه‌ی مستقیم روی پروتئین‌ها را پیچیده می‌کند [۲۲]. اسیدآمینه‌ها واحدهای سازنده اساسی پروتئین‌ها و ترکیب‌های مهمی در ارگانیسم‌ها هستند و درک عمیق‌تری از اثر الکترولیت روی محلول‌های اسیدآمینه نیاز است [۲۳]. علاوه بر اطلاعات مربوط به برهم‌کنش‌های حلال-حل‌شونده که می‌توانند برای مطالعه پایداری صورت‌بندی پروتئین‌ها به‌کار برده شوند، این ویژگی‌ها همچنین می‌توانند به عنوان پایه‌ای برای طراحی و شبیه‌سازی کارآمد فرایندهای جداسازی مانند استخراج، ترسیب و یا خشک کردن بسیار مفید باشند [۲۴]. سرین یکی از انواع آمینواسیدهاست و از اهمیت خاصی برخوردار است که می‌تواند غلظت کلسترین را در خون به منظور درمان بیماری ربوی کاهش دهد [۲۵]. سرین از جمله اسیدآمینه‌ی الکل‌دار و دارای گروه عاملی OH- است و پتاسیم یکی از مهم‌ترین الکترولیت‌های موجود در بدن انسان است. پتاسیم در بدن موجود زنده به توازن فشار اسمزی و حفظ رطوبت درون و بیرون سلول و به عملکرد نرمال اعصاب و قلب و دیگر کارکردهای فیزیولوژی کمک می‌کند [۲۶]. کار حاضر، نتیجه‌های بررسی ترمودینامیکی سامانه الکترولیتی سه جزئی (KCl + Serine + H<sub>2</sub>O) را با استفاده از روش پتانسیومتری گزارش می‌کند. برای این کار محلول‌هایی از KCl از قدرت یونی ۰/۰۰۱۷ مولال تا حدود ۲/۵ مولال در درصدهای جرمی متفاوت از سرین ۰، ۲، ۴، ۸ و ۱۰٪ ساخته شده و ضریب‌های فعالیت میانگین تجربی به روش پتانسیومتری

که برای نمایش رفتار غیر ایده‌آلی محلول به‌کار می‌روند [۳-۱] وارد کردن برخی از ترکیب‌های آلی در محلول‌های الکترولیت و یا افزودن مقداری از آن به حلال‌ها می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سامانه اصلی را تغییر دهد به طوری که در زمینه مطالعه‌های نظری و کاربردی شیمی سیال‌ها مانند جداسازی و خالص‌سازی مخلوط نمک‌ها [۴] و تقطیر [۵] بسیار دارای اهمیت است. در همین راستا در یکی دو دهه‌ی اخیر تعداد کارهای مربوط به اندازه‌گیری ویژگی‌های ترمودینامیکی الکترولیت‌ها در مخلوط حلال افزایش چشمگیری پیدا کرده است [۸-۶].

داشتن شناخت دقیقی از ویژگی‌های ترمودینامیکی الکترولیت‌ها به‌ویژه الکترولیت‌های دارای ترکیب‌های بیوشیمیایی مانند پروتئین‌ها، قندها و اسیدهای آمینه دارای اهمیت فراوان است. بسیاری از ویژگی‌های ترمودینامیکی به‌طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیستند در نتیجه رابطه‌های ریاضی متعددی وجود دارند که با در نظر گرفتن انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی و با بهره‌گیری از رابطه‌های ترمودینامیک آماری، ویژگی‌های ترمودینامیکی و شیمی فیزیک محلول‌ها را مدل‌سازی می‌کنند. این رابطه‌های ریاضی مدل‌های ترمودینامیکی نامیده می‌شوند. از انطباق این مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان پارامترهای تنظیم‌پذیر مدل را به‌دست آورد و سپس ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه را محاسبه نمود. یکی از مدل‌های معروف و مشهور در این زمینه مدل برهم‌کنش یونی پیترز است که با تعیین تجربی ضریب‌های فعالیت و انطباق آن با مدل، پارامترهای تنظیم‌پذیر پیترز و پس از آن ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه قابل محاسبه است. این مدل در واقع روش توسعه یافته دبی - هوکل<sup>(۱)</sup> با استفاده از یک بسط ویریالی است که برای محاسبه قدرت‌های یونی وابسته به نیروهای کوتاه برد دافعه دوتایی و برهم‌کنش‌های بالاتر به کار می‌رود [۹-۱۱]. این مدل در توصیف الکترولیت‌ها هم در محیط‌های آبی و هم حلال‌های مخلوط آبی - آلی در محدوده غلظتی رقیق تا نزدیک به اشباع (۶ مولال) بسیار موفق بوده است.

برای تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین یا ضریب‌های اسمزی حلال در محلول‌های الکترولیتی روش‌های رایج شامل روش ایزوپستیک<sup>(۲)</sup> [۱۳، ۱۲]، روش کاهش فشار بخار<sup>(۳)</sup> [۱۵، ۱۴]، روش پتانسیومتری<sup>(۴)</sup> [۱۸-۱۶] و تعادل الکتروپتانسیومی<sup>(۵)</sup> [۱۹] است.

(۱) Debye-Hückel

(۲) Isopiestic vapor pressure

(۳) Vapor-pressure lowering

(۴) Potentiometric method

(۵) Electrostatics balance

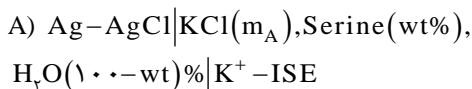
(۶) Ion selective electrodes

نازکی با ضخامت کمتر از ۱ میلی متر در ته ظرف تشکیل شده و به آرامی توسط سنجاق از ظرف جدا شد و به انتهای یک لوله‌ی شیشه‌ای آزمایش به قطر ۱ سانتیمتر به کمک چسب PVC متصل شدند. بعد از گذشت چند ساعت در دمای اتاق، چسب خشک شده و اتصال غشا به لوله‌ی شیشه‌ای به طور کامل محکم برقرار شد. سرانجام از محلول ۰/۰۱ مولار KCl به‌عنوان محلول درونی غشا استفاده شد و برای فعال‌سازی، غشا به مدت ۴۸ ساعت در محلول ۰/۰۱ مولار KCl قرار گرفت. سپس از الکتروود نقره - نقره کلرید به عنوان الکتروود مرجع درونی استفاده شد.

برای ساخت الکتروود نقره - نقره کلرید از روش الکترولیز مطابق روش ارائه شده در مرجع [۲۸] استفاده شد، برای این منظور ابتدا مفتول‌های نقره با درصد خلوص بالای ۹۹/۹۹ درصد که پیش‌تر به اندازه‌ی مناسب بریده شده بودند، با آب مقطر شستشو داده شد و سپس به منظور تمیز شدن و آماده سازی سطح به مدت ۲۴ ساعت در اتانول و سپس برای مدت نیم‌ساعت در محلول آمونیاک غلیظ قرار داده شدند. پس از آن هریک از مفتول‌ها همراه یک الکتروود ذغال ابتدا در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با شدت جریان ثابت ۳ mA به مدت ۲۰ دقیقه و سپس در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار با شدت جریان ثابت ۶ mA به مدت ۱۰ دقیقه الکترولیز شدند. سرانجام مفتول‌ها به مدت ۴۸ ساعت در محلول اشباع نقره کلرید قرار داده شدند تا الکتروودها فعال‌سازی شوند. در این پژوهش از الکتروود نقره - نقره کلرید ساخته شده هم به‌عنوان الکتروود مرجع درونی و هم به‌عنوان الکتروود شناساگر یون کلرید استفاده شد.

#### اندازه گیری های پتانسیومتری

سلول گالوانی مورد استفاده در این پژوهش بدون اتصال مایع و به‌صورت زیر (سلول A) بود:



در سلول گالوانی فوق  $m_A$  مولالیته‌ی KCl در محلول، wt% درصد وزنی سرین در مخلوط آب - سرین به عنوان حلال، Ag-AgCl الکتروود نقره-نقره کلرید و  $K^+-ISE$  الکتروود یون گزین پتاسیم بودند. نیروی های الکتروموتری سلول A نخست بدون حضور سرین در محلول برای ارزیابی عملکرد زوج الکتروود و به‌دست آوردن پتانسیل استاندارد ظاهری و شیب پاسخ نرنستی

تعیین شدند. سپس با انطباق این ضریب‌های فعالیت میانگین با مدل پیتزر، پارامترهای تنظیم پذیر پیتزر به‌دست آمده و با مشخص شدن این پارامترها، ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه محاسبه شدند.

#### بخش تجربی

##### ابزار و مواد

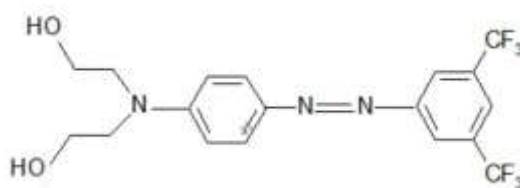
همه‌ی اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری با استفاده از یک میلی ولت متر دیجیتالی مدل Eutech 2100 با مقاومت ورودی بالا ( $>1G\Omega$ ) و با دقت ۰/۱ میلی ولت انجام شد. محلول‌ها به طور پیوسته با استفاده از یک همزن مغناطیسی مدل Delta HM-101 با سرعت ثابت و کم هم زده شدند تا از گرادیان غلظت در محلول‌های مورد آزمایش جلوگیری شود. برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی محلول از یک هدایت سنج مدل Metrohm 660 استفاده شد. تمام محلول‌های آبی با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر شده با رسانای الکتریکی ویژه‌ی کمتر از  $2.0 \times 10^{-4} S/m$  تهیه شدند. توزین مواد شیمیایی با استفاده از یک ترازوی تجزیه‌ای مدل Sartorius GMBH 2842 با دقت ۰/۱ mg صورت گرفت. دی بوتیل فتالات (DBP)، پتانسیل تتراکیس (پارا-کلروفنیل) بورات (KT<sub>P</sub>CIPB)، پلی وینیل کلرید با وزن مولکولی بالا (PVC)، تتراهیدروفوران (THF)، پتاسیم کلرید، سرین و همه مواد استفاده شده در این کار همگی با درجه‌ی خلوص تجزیه ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شدند (جدول ۱).

##### ساخت الکتروود یون گزین پتاسیم و الکتروود نقره-نقره کلرید

به منظور تهیه الکتروود یون‌گزین پتاسیم از غشای PVC، مطابق روش ارائه شده در مرجع [۲۷] عمل شد. برای این کار ۳۵ میلی‌گرم پودر PVC با وزن مولکولی بالا، ۶۰/۵ میلی‌گرم دی بوتیل فتالات (DBP) به‌عنوان نرم کننده، ۵/۱ میلی‌گرم ماده‌ی افزودنی پتاسیم تتراکیس پاراکلروفنیل‌بورات (KT<sub>P</sub>CIPB) و ۵/۰ میلی‌گرم از ۴- (۵و۳) دی تری فلور و متیل فنیل آزو-۲ و ۲-ایمینو دی اتانول آمین (DTFMFAEDEA) (شکل ۱) به عنوان یونوفور با ترازوی دیجیتالی به‌دقت ۰/۱ میلی گرم در یک ظرف توزین شیشه‌ای وزن شدند و سپس ۲ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران (THF) به عنوان حلال به مخلوط افزوده شد و با یک همزن مناسب به خوبی هم زده شد تا به‌صورت محلول همگن درآمد. پس از گذشت ۲۴ ساعت و تبخیر حلال، غشای پلیمری به‌صورت ورقه‌ی

جدول ۱- ویژگی‌های مواد شیمیایی استفاده شده

در صد خلوص	شرکت	علامت اختصاری	مواد شیمیایی
۰.۹۹≥	فلوکا	DBP	دی بوتیل فتالات
۰.۹۹≥	فلوکا	KTpCIPB	پتاسیم تترا کیس پارا کلرو فنیل بورات
جرم مولی زیاد	فلوکا	PVC	پلی وینیل کلراید
۰.۹۹/۵≥	فلوکا	THF	تترا هیدروفوران
۰.۹۹/۵≥	فلوکا	KCl	پتاسیم کلرید
۰.۹۶≥	مرک	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	سرین



شکل ۱ - ساختار مولکولی یونوفور ۴- (۵ و ۳ دی تری فلور و متیل فنیل آزو) - ۲ و ۲- ایمینو دی اتانول آمین (DTFMFAEDEA).

دارای آن الکترولیت به تنهایی به دست می‌آید، در محلول دارای چند الکترولیت شامل آن، نیز عیناً قابل استفاده است. همچنین مدل پیتزر دارای دقت بالایی بوده و تا قدرت یونی ۶ مولال قادر به توصیف رفتار ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی می‌باشد. بر اساس مدل برهمکنش یونی پیتزر لگاریتم طبیعی ضریب فعالیت میانگین پتاسیم کلرید به صورت معادله‌ی (۱) می‌باشد:

$$\ln \gamma_{\pm KCl}^{\circ} = \gamma f^{\gamma} + \frac{4}{9} B_{KCl}^{\gamma} I + \frac{2\sqrt{2}}{9} C_{KCl}^{\circ} I^{\gamma} \quad (1)$$

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (2)$$

$$B_{MX}^{\gamma} = \gamma \beta_{MX}^{\circ} + \frac{\gamma \beta_{MX}^{\circ}}{\alpha_1^{\gamma} I} \left( -1 + \left( 1 + \alpha_1 \sqrt{I} - \frac{\alpha_1^{\gamma}}{\gamma} I \right) e^{\alpha_1 \sqrt{I}} \right) \quad (3)$$

$$A_{\phi} = \frac{1.4006 \times 10^6 \rho^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon_r T)^{\frac{3}{2}}} \text{ kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

که  $I$  قدرت یونی،  $f^{\gamma}$  عبارت پیتزر - دبای - هوکل بوده که در بر دارنده برهمکنش‌های بلند برد الکترواستاتیک بین یون‌ها

مورد استفاده قرار گرفتند. سپس نیروی‌های الکترومتری سلول A در محلول "سرین + آب + پتاسیم کلرید" در محدوده قدرت‌های یونی ۰.۰۱۷ تا ۲.۵ مولال اندازه‌گیری شدند. در همه‌ی اندازه‌گیری‌ها، برای رسیدن به یک تعادل پایدار با نوسان کم‌تر از ۰.۱ میلی‌ولت در دقیقه برای پتانسیل سلول، در همه‌ی قدرت‌های یونی، پتانسیل‌های سلول بعد از زمان ۲۰ تا ۳۰ دقیقه ثبت شد. پتانسیل سلول با اختلاف پتانسیل دو الکتروود شناساگر پتاسیم و الکتروود نقره - نقره کلرید (به‌عنوان الکتروود شناساگر یون کلرید) برابر است. مقادیر ثبت شده پتانسیل‌های سلول در محدوده قدرت‌های یونی ۰.۰۱۷ تا ۲.۵ مولال برای درصد‌های گوناگون سرین در محلول در جدول ۲ آورده شده است.

### مدل ترمودینامیکی

مدل ترمودینامیکی استفاده شده برای بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه‌ی مورد مطالعه در این کار مدل برهمکنش یونی پیتزر بود. مدل پیتزر یکی از مفیدترین و پرکاربردترین مدل‌های ترمودینامیکی برای بررسی ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی می‌باشد. یکی از برتری‌های مدل پیتزر این است که ضریب‌های تنظیم پذیر مدل، که برای یک الکترولیت در یک محلول

جدول ۲- پتانسیل سلول (E (mV)) برحسب قدرت یونی محلول (I/mol/kg) درصدهای گوناگون سرین.

E (mV)					
I (mol/kg)	% wt = ۰٫۰	% wt = ۲٫۰	% wt = ۴٫۰	% wt = ۸٫۰	% wt = ۱۰٫۰
۰٫۰۰۱۷	-۸۲٫۸	-۱۲۸٫۳	-۱۶۱٫۰	-۱۰۸٫۸	-۷۹٫۶
۰٫۰۰۳۳	-۵۰٫۳	-۸۱٫۳	-۱۰۱٫۸	-۶۸٫۱	-۴۹٫۳
۰٫۰۰۸۳	-۰٫۹۴	-۱۳٫۵	-۱۰٫۹	-۱۳٫۵	-۳٫۵
۰٫۰۱۶۷	۲۳٫۳	۳۸٫۳	۲۸٫۹	۲۶٫۵	۳۴٫۳
۰٫۰۳۳۳	۵۶٫۹	۸۹٫۰	۷۰٫۲	۶۸٫۲	۷۳٫۶
۰٫۰۸۳۳	۹۴٫۹	۱۵۶٫۲	۱۲۲٫۳	۱۲۱٫۰	۱۲۵٫۱
۰٫۱۶۶۷	۱۲۸٫۰	۲۰۷٫۰	۱۶۷٫۲	۱۶۲٫۲	۱۶۶٫۶
۰٫۳۳۳۳	۱۳۳٫۰	۲۷۰٫۰	۲۰۶٫۰	۲۰۱٫۰	۲۰۷٫۰
۰٫۶۶۶۷	۱۸۳٫۲	۳۳۰٫۰	۲۴۴٫۰	۲۴۱٫۰	۲۴۸٫۰
۱٫۰۰۰۰	۲۰۴٫۰	۳۷۷٫۰	۲۶۶٫۰	۲۶۴٫۰	۲۷۱٫۰
۱٫۰۰۰۰	۲۱۴٫۰	۳۹۶٫۰	۲۸۲٫۰	۲۸۱٫۰	۲۸۸٫۰
۱٫۶۶۶۷	۲۲۶٫۰	۴۲۳٫۰	۲۹۵٫۰	۲۹۷٫۰	۳۰۰٫۰
۲٫۰۰۰۰	۲۳۱٫۰	۴۵۸٫۰	۳۰۴٫۰	۳۰۸٫۰	۳۱۰٫۰
۲٫۵۰۰۰	۲۳۳٫۰	۴۹۰٫۰	۳۱۷٫۰	۳۲۷٫۰	۳۲۱٫۰

در محلول می‌باشد،  $A_0$  ثابت دی‌ای هوکل برای ضریب اسمزی حلال بوده که از ویژگی‌های حلال بوده و مطابق معادله‌ی (۴) به دما (T)، دانسیته حلال ( $\rho$ ) و ثابت گذردگی نسبی حلال ( $\epsilon$ ) بستگی دارد.  $\alpha$  و  $b$  نیز مقدارهای ثابتی هستند.  $\beta^{(0)}$  و  $\beta^{(1)}$  و  $C^\infty$  ضریب‌های تنظیم پذیر پیترز بوده که از انطباق داده‌های تجربی با مدل قابل تعیین هستند.

از مدل پیترز و ضریب‌های تنظیم‌پذیر استخراج شده از مرجع [۲۹] در محدوده قدرت یونی مورد نظر محاسبه شد. مقدار ضریب هم‌بستگی  $(R^2 = ۰٫۹۹۹۹)$  در شکل ۲ نشان داد که نتیجه‌های تجربی پتانسیومتری انطباق خوبی با ضریب‌های تنظیم‌پذیر استخراج شده از مرجع [۲۹] دارد که این موضوع کارآیی زوج الکتروود استفاده شده در تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین پتاسیم کلرید را تایید می‌کند.

همچنین ضریب‌های فعالیت میانگین تجربی پتاسیم کلرید با استفاده از معادله نرنست مطابق معادله‌ی (۵) محاسبه شدند. شایان ذکر است که شیب زوج الکتروود (S) و پتانسیل استاندارد ظاهری سلول ( $E^0$ ) به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار شکل ۲ تعیین شدند. مقایسه ضریب‌های فعالیت میانگین به دست آمده با ضریب‌های فعالیت میانگین محاسبه شده از مرجع [۲۶] در شکل ۳ تطابق بسیار خوب داده‌های تجربی با داده‌های مربوط به مرجع [۲۶] را نشان می‌دهد.

به‌منظور بررسی کارآیی زوج الکتروود  $K^+$ -ISE و  $Ag-AgCl$ ، نخست این الکتروودها در محلول KCl در آب در محدوده قدرت‌های یونی ۰٫۰۰۱۷ تا ۲٫۵ مولال در سلول گالوانی بدون اتصال مایع A قرار داده شدند و پتانسیل سلول اندازه‌گیری شد. سپس تغییرهای پتانسیل به دست آمده از سلول A در برابر  $\log a_{KCl}$  رسم شد (شکل ۲).

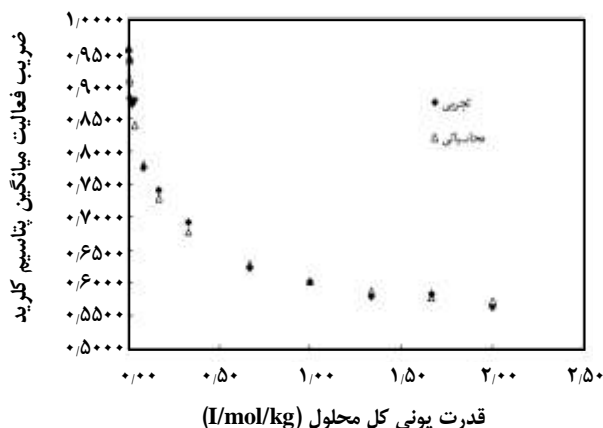
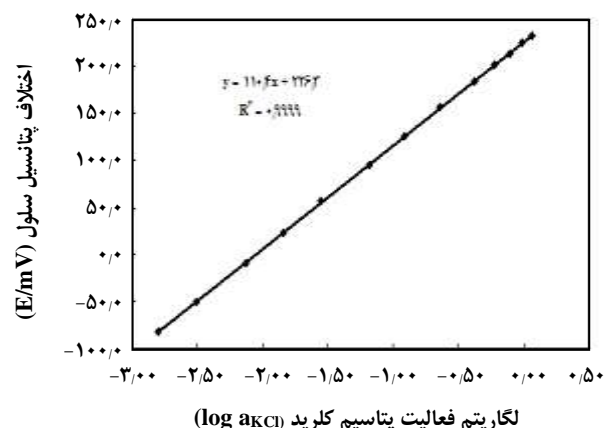
## نتیجه‌ها و بحث

### کارایی زوج الکتروود مورد استفاده در تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین پتاسیم کلرید

به‌منظور بررسی کارآیی زوج الکتروود  $K^+$ -ISE و  $Ag-AgCl$ ، نخست این الکتروودها در محلول KCl در آب در محدوده قدرت‌های یونی ۰٫۰۰۱۷ تا ۲٫۵ مولال در سلول گالوانی بدون اتصال مایع A قرار داده شدند و پتانسیل سلول اندازه‌گیری شد. سپس تغییرهای پتانسیل به دست آمده از سلول A در برابر  $\log a_{KCl}$  رسم شد (شکل ۲).

جدول ۳- مقادارهای شیب (s) و پتانسیل استاندارد ظاهری سلول ( $E^\circ$ ) در هر یک از ترکیب درصدهای مورد مطالعه سرین.

درصد سرین	۰	۲	۴	۸	۱۰
شیب (s)	۱۱۰٫۴	۱۰۷٫۵	۹۵٫۵	۹۶٫۲	۹۸٫۶
پتانسیل استاندارد ظاهری سلول ( $E^\circ$ )	۲۲۶٫۳	۲۰۰٫۱	۲۷۵٫۸	۲۲۳٫۶	۲۲۸٫۵

شکل ۳- مقایسه ضریب‌های فعالیت میانگین تجربی ( $\diamond$ ) با ضریب‌های فعالیت میانگین محاسبه شده از مدل پتزر ( $\Delta$ ).شکل ۲- پتانسیل سلول (E/mV) نسبت به لگاریتم فعالیت پتاسیم کلرید ( $\log a_{KCl}$ ).

پیتزر مطابق جدول ۴ تعیین شدند. برای انطباق ضریب‌های فعالیت میانگین به دست آمده با مدل و تعیین ضریب‌های تنظیم‌پذیر پیتزر از روش گرادیان کاهش یافته متمرکز (GRG2) غیر خطی بهینه شده توسط لئون لاسدن<sup>(۱)</sup> استفاده شد.

برای محاسبه ثابت دبای هوکل برای ضریب اسمزی حلال ( $A_\beta$ ) نیز از مقادارهای جدول ۵ استفاده شد.

سپس تغییرهای مقادارهای  $\beta^0$  و  $\beta^1$  تعیین شده در برابر عکس ضریب گذردهی ( $1/\epsilon_r$ ) حلال (مخلوط آب - سرین) رسم شد (شکل ۵). همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود پارامترهای  $\beta^0$  و  $\beta^1$  با عکس ضریب گذردهی حلال رابطه خطی دارند.  $\beta^1$  با افزایش درصد سرین در آب کاهش یافته و به عبارتی تمایل به برهم‌کنش‌های میان دو یون با بار مخالف کم شده است. همچنین  $\beta^0$  که نشان دهنده کل برهم‌کنش‌های دوتایی در محلول است با افزایش درصد سرین افزایش می‌یابد.

#### محاسبه ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول

با استفاده از ضریب‌های تنظیم‌پذیر پیتزر به دست آمده برای سامانه‌ی مورد مطالعه (جدول ۴)، ویژگی‌های ترمودینامیکی

$$E_A = E^\circ + s \log I \cdot \gamma_{\pm KCl}^\circ \quad (5)$$

#### تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین و تخمین پارامترهای تنظیم‌پذیر پیتزر

پس از آنکه از کارایی زوج الکتروود استفاده شده اطمینان به دست آمد، از این زوج الکتروود برای تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین پتاسیم کلرید در حلال (مخلوط آب - سرین) مطابق با رابطه (۵) در محدوده قدرت‌های یونی ۰٫۰۰۱۷ تا ۲ مولال و در ترکیب درصدهای گوناگون از سرین (۰، ۲، ۴، ۸ و ۱۰٪) استفاده شد. لازم به ذکر است به منظور کاهش خطاهای ناشی از تغییرهای شیب و پتانسیل استاندارد ظاهری سلول با گذشت زمان، پیش از آغاز هر مجموعه از اندازه‌گیری‌ها ابتدا شیب (s) و پتانسیل استاندارد ظاهری ( $E^\circ$ ) با استفاده از سلول گالوانی (A) مطابق جدول ۳ تعیین شدند. تغییرهای ضریب‌های فعالیت میانگین محاسبه شده پتاسیم کلرید ( $\gamma_{\pm KCl}$ ) برای درصدهای گوناگون سرین در آب در شکل ۴ آورده شده است.

سپس ضریب‌های فعالیت میانگین KCl به دست آمده با مدل برهم‌کنش یونی پیتزر انطباق داده شده و ضریب‌های تنظیم‌پذیر

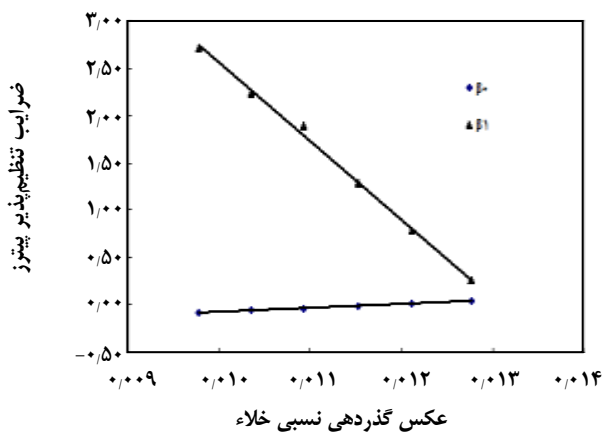
(۱) Generalized Reduced Gradient (GRG2) nonlinear optimization code developed by Leon Lasdon

جدول ۴- پارامترهای پیتزر  $\beta^{(0)}$  و  $\beta^{(1)}$  و  $C^\phi$  و خطای انطباق ( $\sigma$ ) داده‌ها برای الکترولیت مورد مطالعه در ترکیب درصدهای گوناگون از سرین.

wt.% سرین	$\beta^{(0)}/(\text{kg/mol})$	$\beta^{(1)}/(\text{kg/mol})$	$C^\phi/(\text{kg}^2/\text{mol}^2)$	$\sigma$	Ref.
۰٫۰	۰٫۰۴۸۳	۰٫۲۱۲۲	-۰٫۰۰۰۸	-	[۲۸]
۲٫۰	۰٫۰۲۰۶	۰٫۷۸۳۰	۰٫۰۰۴۰	۰٫۰۰۰۶	-
۴٫۰	-۰٫۰۰۴۳	۱٫۲۹۲۹	۰٫۰۰۷۲	۰٫۰۰۰۸	-
۸٫۰	-۰٫۰۵۵۰	۲٫۲۳۰۳	۰٫۰۱۳۵	۰٫۰۰۰۲	-
۱۰٫۰	-۰٫۰۷۶۲	۲٫۷۱۳۳	۰٫۰۱۶۷	۰٫۰۰۰۸	-

جدول ۵- مقدارهای پارامترهای حلال ( $A_\phi$ ،  $\epsilon$  و  $\rho$ ) در ترکیب درصدهای گوناگون از سرین.

wt.%	$A_\phi$	$\epsilon$	P
۰٫۰	۰٫۳۹۱۵	۷۸٫۳۸	۱۴٫۰۴۲۷
۲٫۰	۰٫۳۶۴۱	۸۲٫۵۰	۱۳٫۶۴۵۶
۴٫۰	۰٫۳۳۸۷	۸۶٫۸۱	۱۳٫۴۵۷۴
۸٫۰	۰٫۲۹۰۹	۹۶٫۶۳	۱۲٫۸۶۵۶
۱۰٫۰	۰٫۲۶۸۷	۱۰۲٫۲۴	۱۲٫۵۷۰۹

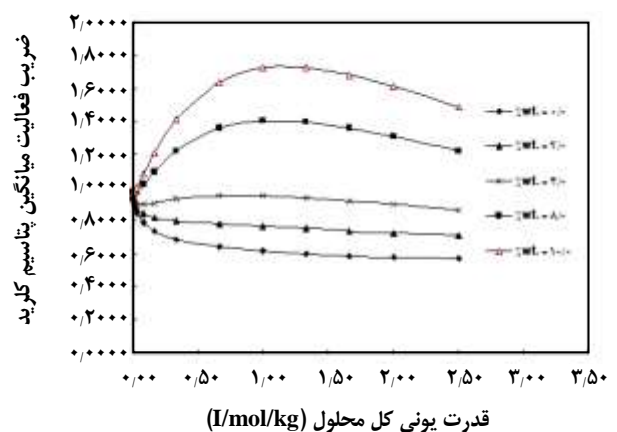


شکل ۵- ضریب‌های تنظیم‌پذیر پیتزر ( $\beta^0$  و  $\beta^1$ ) نسبت به عکس ثابت دی الکتریک حلال ( $1/\epsilon_r$ ) در دمای ۲۹۸٫۲ کلوین.

$$f^\phi = -\frac{A_\phi \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (۸)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^\circ + \beta_{MX}^1 e^{\alpha_1 \sqrt{I}} \quad (۹)$$

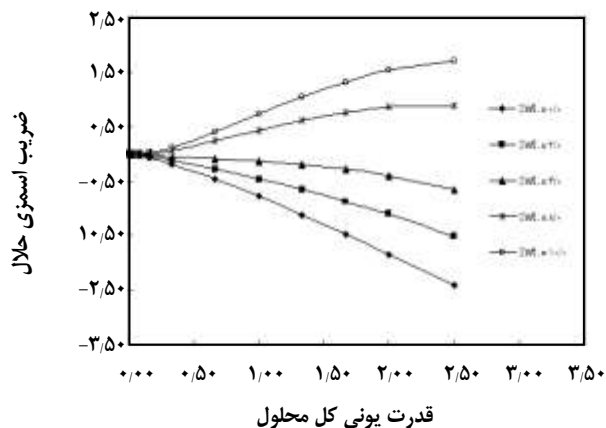
شکل ۶ تغییرهای ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) نسبت به قدرت یونی کل محلول ( $I$ ) را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۶ در یک قدرت یونی ثابت، با افزایش غلظت سرین، ضریب اسمزی حلال افزایش یافت.



شکل ۴- ضریب فعالیت میانگین پتاسیم کلرید ( $\gamma_{\pm KCl}$ ) نسبت به قدرت یونی کل محلول ( $I/\text{mol/kg}$ ) در ترکیب درصدهای گوناگون از سرین.

سامانه براساس مدل برهم‌کنش یونی پیتزر محاسبه شدند. ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) براساس مدل برهم‌کنش یونی پیتزر برای هر یک از مجموعه‌های مورد مطالعه سامانه‌ی الکترولیتی ( $KCl + Serine + H_2O$ ) طبق معادله ۷ محاسبه شد و نتیجه‌های این محاسبه در شکل ۶ آمده است.

$$\phi - 1 = 2f^\phi + \frac{4}{9} I B_{KCl}^\phi + \frac{4\sqrt{2}}{27} I^2 C_{KCl}^\phi \quad (۷)$$



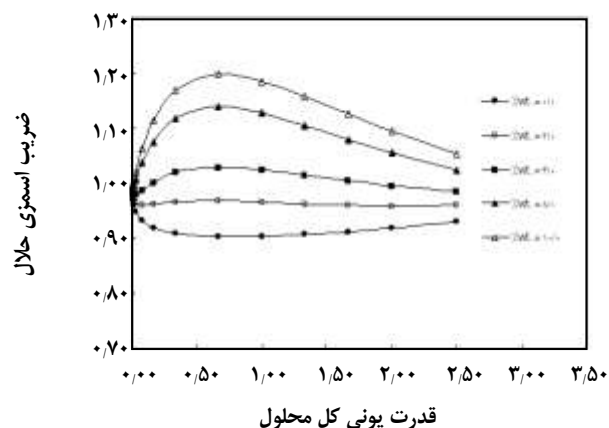
شکل ۷ - انرژی آزاد گیس اضافی محلول ( $G^E/RT$ ) نسبت به قدرت یونی کل محلول ( $I/mol/kg$ ) در ترکیب درصدهای گوناگون سرین در حلال.

گیس اضافی محلول در محدوده قدرت یونی ۰٫۰۰۱۷ تا ۲٫۵ مولال برای درصدهای ۰، ۲، ۴، ۸ و ۱۰ از سرین محاسبه شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که ضریب اسمزی حلال، ضریب فعالیت میانگین KCl و انرژی آزاد گیس اضافی محلول در یک قدرت یونی ثابت، با افزایش مقدار سرین افزایش یافتند. مدل برهمکنش یونی پیتزر برای بررسی و تعیین ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه‌ی الکترولیتی مورد مطالعه مناسب ارزیابی شد.

### قدردانی

نویسندگان صمیمانه از دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به‌خاطر حمایت‌های مالی و غیرمالی این کار تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۹



شکل ۶ - ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) نسبت به قدرت یونی کل محلول ( $I/mol/kg$ ) در ترکیب درصدهای مختلف از سرین

در محلول‌های الکترولیت یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول، انرژی آزاد گیس اضافی محلول ( $G^E$ ) است که با مشخص شدن مقدار ضریب اسمزی حلال و ضریب فعالیت میانگین نمک در سامانه‌ی الکترولیتی KCl + (Serine + H<sub>2</sub>O) مطابق معادله (۱۰) محاسبه شد (شکل ۷). شکل ۷ نشان می‌دهد که در یک قدرت یونی ثابت، افزایش مقدار سرین در حلال، انرژی آزاد گیس اضافی افزایش یافته است.

$$\frac{G^E}{RT} I(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm KCl}) \quad (10)$$

### نتیجه‌گیری

سلول گالوانی مورد استفاده در این کار برای تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین KCl، شامل الکتروود یون گزین پتاسیم بر پایه غشاء PVC و الکتروود نقره - نقره کلرید بود که هر دو الکتروود در آزمایشگاه ساخته شدند. الکتروودهای یون گزین ساخته شده در آزمایشگاه کارایی مناسبی برای تعیین ضریب‌های فعالیت میانگین پتاسیم کلرید در محلول الکترولیتی مورد مطالعه داشتند. ضریب‌های فعالیت میانگین به دست آمده انطباق بسیار خوبی با مدل برهم‌کنش یونی پیتزر داشتند و از انطباق داده‌های تجربی با مدل پیتزر، ضریب‌های تنظیم‌پذیر پیتزر ( $\beta^{(0)}$  و  $\beta^{(1)}$  و  $C^{\theta}$ ) برای سامانه‌ی الکترولیتی مورد مطالعه تعیین شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که ضریب‌های تنظیم‌پذیر به‌دست آمده پیتزر ( $\beta^{(0)}$  و  $\beta^{(1)}$ ) با عکس ضریب‌گذردهی حلال رابطه خطی دارند. با استفاده از ضریب‌های تنظیم‌پذیر به‌دست آمده ضریب اسمزی حلال و انرژی آزاد



## مراجع

- [۱] وهاب صحرائی، سیروس قطبی، وحید تقی خانی، خداد نظری، بررسی ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی و ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF<sub>4</sub>] با استفاده از معادله حالت GV-SAFT-MSA، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۱: ۴۵ تا ۵۴ (۱۳۹۱).
- [۲] سیما رضوان طلب، الهام جنت دوست، عارف علیپور، تعیین ضریب‌های فعالیت یون‌ها و نمک‌های اصلی دریاچه ارومیه، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۱: ۳۵ تا ۴۳ (۱۳۹۱).
- [3] Modarresi S., Dehghani M.R., Alimardani P., Kazemi-Sabzvar S., Feyzi F., **Measurement and Modeling of Mean Ionic Activity Coefficient in Aqueous Solution Containing NaNO<sub>3</sub> and Poly Ethylene Glycol**, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32**(2): 31-39 (2013).
- [4] Yinghui M., Xin Z., Yue-xiao S., **Cation-Dependent Structural Instability of Graphene Oxide Membranes and Its Effect on Membrane Separation Performance**, *Desalination*, **399**: 40-46 (2016).
- [5] Gmehling J., Kleiber M., **Chapter 2–Vapor–Liquid Equilibrium and Physical Properties for Distillation**, *Distillation, Fundamentals and Principles*, 45–95 (2014).
- [6] Ghalami-Choobar B., Shekofteh-Gohari M., **Determination and Modeling of Activity Coefficients of the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride in the (Water+Formamide) Mixed Solvent System at 298.2 K**, *Journal of Molecular Liquids*, **180**: 154-159 (2013).
- [7] Ghalami-Choobar B., Mirzaie S., **Thermodynamic Study of (KCl+proline+water) System Based on Potentiometric measurements at T= (298.2 and 303.2) K**, *Journal of Molecular Liquids*, **169**: 124-129 (2012).
- [8] Rouhi A., Bagherinia M.A., **Mean Activity Coefficient Measurement and Thermodynamic Modeling of the Ternary Mixed Electrolyte (MgCl<sub>2</sub> + Glucose + Water) System at T = 298.15 K**, *J. Chem. Thermodynamics*, **91**: 286–291 (2015).
- [9] Pitzer K.S., **Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations**, *The Journal of Physical Chemistry*, **77**: 268-277 (1973).
- [10] Pitzer K.S. Kim J.K., **Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes**, *Journal of the American Chemical Society*, **96**: 5701-5707 (1974).
- [11] Pitzer K.S., **“Activity Coefficients in Electrolyte Solutions”**, Boca Raton, FL: CRC (1991)
- [12] Ivanović T., Popović D.Z., Rard J.A., Grujić S.R., Miladinović Z.P., Miladinović J., **Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of the {yMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + (1 - y)MgSO<sub>4</sub>} (aq) System at T=298.15 K**, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **113**: 91-103 (2017).
- [13] Salamat-Ahangari R., **Isopiestic Investigation of the Ternary System NaBr+NaCl+H<sub>2</sub>O at 298.15K**, *Journal of Molecular Liquids*, **219**:1000-1005 (2016).
- [14] Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V., **Thermodynamic Properties of Dysprosium Polyselenides**, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **102**: 89-94 (2016).

- [15] Rasulov S.M., Abdulagatov I.M., PVTx and Vapor-Pressure Measurements of the Quaternary Water+n-octane+Sodium Dodecyl Sulfate+1-Propanol Solutions, *Journal of Molecular Liquids*, **237**: 272–281 (2017).
- [16] El-Sonbati A.Z., Diab M.A., Shoair A.F., Barakat A.M., Potentiometric, Thermodynamics and Theoretical Calculations of Some Rhodanine Derivatives, *Journal of Molecular Liquids*, **216**: 821-829 (2016).
- [17] Zhao X., Li S., Zhai Q., Jiang Y., Hu M., Investigating Thermodynamic Properties of LiCl in Amide–Water Mixtures with  $\epsilon$ -Increasing and  $\epsilon$ -Decreasing Solvent at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, **382**: 127–132 (2014).
- [18] Novoselova A., Smolenski V., Electrochemical Behavior of Neodymium Compounds in Molten Chlorides, *Electrochimica Acta*, **87**: 657-662 (2013).
- [19] Fejer B.G., Tracy B.D., Lunar Tidal Effects in the Electrodynamics of the Low Latitude Ionosphere, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, **103**: 76-82 (2013).
- [20] Rahimzadeh A., Bagherinia M.A., Thermodynamic Properties Determination of Aqueous Mixtures of CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by the Potentiometric Method at T = 298.15±0.1 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **88**: 78–84 (2015).
- [21] Phutela R.C. Pitzer K.S., Thermodynamics of Aqueous Calcium Chloride, *Journal of Solution Chemistry*, **12**: 201–207 (1983).
- [22] Ghalami-Chooabar B. Mirzaie S., Thermodynamic Study of (KCl+Proline+Water) System Based on Potentiometric Measurements at T= (298.2 and 303.2) K, *Journal of Molecular Liquids*, **169**: 124-129 (2012).
- [23] Ma J., Zhang X., Zhuo K., Liu H., Wang J., Activity Coefficients of CaCl<sub>2</sub> in (Serine or Proline + water) Mixtures at T= 298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **42**: 689-694 (2010).
- [24] Pinho S.P., Water Activity in Aqueous Amino Acid Solutions, with and without KCl at 298.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53**: 180-184 (2008).
- [25] Hiemstra P.S., Wetering S., Stolk J., Neutrophil Serine Proteinases and Defensins in Chronic Obstructive Pulmonary Disease: Effect on Pulmonary Epithelium, *Eur. Respir. J.*, **12**: 1200-1208 (1998).
- [26] Lin J. Hsu H., “Study of Sodium Ion Selective Electrodes and its application”, 3rd ed., Prentice Hall (1996).
- [27] Bagherinia M.A., Pournaghdi M., Determination and Modeling of Activity Coefficients of Cobalt Chloride in the (Water + Ethanol) Mixed Solvent System by Potentiometric Method at 298.15 K, *Journal of Molecular Liquids*, **199**: 339–343 (2014).
- [28] Bates R.G., “Determination of pH, Theory and Practice”, 2nd ed., John Wiley, New York (1964).
- [29] Phutela R.C. Pitzer K.S., Thermodynamics of Aqueous Calcium Chloride, *Journal of Solution Chemistry*, **12**: 201–207 (1983).