২৮৭৪

۱۳۷۸ /۱۱/ ۹
مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تقدیم به آگاه

(دانشگاه تهران)

(دانشکده علوم)

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی
گرایش شیمي کاربردي

عنوان:

مطالعه بر همکنش ترمودینامیکي بین یك سري از دي بنزو دي امید کراون اترها با مشتقات پیریدینیوم مانند پیریدینیوم و ۲-متیل پیریدینیوم و ۲و ٤-دي متیل پیریدینیوم و ۲و ٤و ٦-تري متیل پیریدینیوم در دماهاي مختلف

۱4885

استاد راهنما:

جناب اقاي دکتر محمد رضا گنجعلي

نگارنده:

محمد حسن زارگزي

شهریور ماه۱۳۷۸

۲۷۶۵۴

تقدیم به همسر مهربانم که در نشیبهای زندگی همواره یاورم بوده

تقدیم به پدر ومادر عزیز و فداکارم که توانائیهایم از انهاست

تقدیم به استاد گرانقدر جناب اقای دکتر محمد رضا گنجعلی که در این راه پشتیبانم بوده است

« بسمه تعالی »

اداره تحصیلات تکمیلی دانشگاه

احتراماً باطلاع می‌رساند که جلسه دفاع از پایان‌نامه **دوره کارشناسی ارشد** آقای/خانم **محمدحسن زارگزی**

تحت عنوان :

مطالعه ترمودینامیکی یک سری از دی بنزو دی آمید کراون اترها با پیریدینیوم و مشتقات آن

در تاریخ **۷۸/۸/۲۲** در محل دانشکده علوم دانشگاه تهران برگزار گردید.

هیأت داوران براساس کیفیت پایان‌نامه، استماع دفاعیه و نحوهٔ پاسخ به سوالات، پایان‌نامه ایشان را برای دریافت درجه **کارشناسی ارشد** در رشته **شیمی تجزیه** معادل با **۸ / هشت** واحد با نمرهٔ **هیجده** بادرجهٔ **عالی** مورد تأیید قرار دارد.

هیأت داوران

سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبهٔ دانشگاهی-دانشگاه	امضاء
۱- استاد راهنما	**دکتر محمدرضا گنجعلی**	**استادیار**	**تهران**
۲- استاد مشاور	**دکتر علی مقاری**	**دانشیار**	**تهران**
۳- استاد مدعو	**دکتر احمد روح الهی**	**استادیار**	**خواجه نصیر**
۴- استاد مدعو			
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی گروه	**دکتر علی مقاری**	**دانشیار**	**تهران**

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه	مدیر گروه	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده
دکتر ناصر قائمی	**دکتر ناصر قائمی**	**دکتر رسول اخروی**
۷۸/۸/۲۲	۷۸/۸/۲۲	

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده ۱

۱-۱- هدایت الکترولیت‌ها ۲

۱-۲ تعاریف ۲

۱-۲-۱- مقاومت ۲

۱-۲-۲- هدایت و هدایت ویژه ۳

۱-۲-۳- هدایت مولار و هدایت یونی ۳

۱-۲-۴- تحرک یونی ۵

۱-۲-۵- عدد انتقالی ۵

۱-۲-۶- اندازه‌گیری هدایت ۶

۱-۲-۷- هدایت الکترولیت‌های قوی ۷

۲-۷-الف اثر آسایش ۸

۲-۷- ب اثر الکتروفورتیک ۹

۲-۷- ج معادله اونساگر ۹

۱-۲-۸- هدایت الکترولیت‌های ضعیف ۱۱

۱-۲-۹- تحرک و هدایت ۱۳

۱-۲-۱۰- عدد انتقالی و هدایت ۱۴

عنوان | صفحه

۱-۲-۱۱- سهم دیفویوژن و مهاجرت در جریان ۱۵

۱-۲-۱۲- دیفویوژن وهدایت در محلول ۱۶

۱-۲-۱۳- رابطه بین D و هدایت ۱۹

۱-۲-۱۴- رانش یون تحت میدان الکتریکی ۱۹

۱-۲-۱۵- هدایت سنجی در حلالهای غیر آبی ۲۰

۱-۲-۱۶- اثر حلال بر روی موبیلیته، در رقت بی نهایت ۲۱

۱-۲-۱۷- اثر حلال بر روی غلظت آزاد یونها: ترکیب یونها ۲۱

فصل دوم - لیگندهای ماکروسیکلیک و تئوری بررسی کمپلکسها

۲-۱- پلی اترهای ماکروسیکلیک ۲۳

۲-۲- کریپتندها (Cryptands) ۲۴

۲-۳- خصوصیات یونهای فلزی ۲۷

یونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی ۲۷

۲-۴- ترمودینامیک تشکیل کمپلکس کراون اترها با کاتیونهای فلزی ۲۷

۲-۵- روشهای بررسی تشکیل کمپلکس ۲۸

۲-۵-۱- بررسی تشکیل کمپلکس کراون اترها در حلالهای مختلف به روش هدایت سنجی ۲۹

عنوان **صفحه**

فصل سوم - شرح روش عملی

۳-۱- مواد و وسایل مورد استفاده ۳۶

۳-۱-۱- مواد لازم جهت تهیه نمکها ۳۶

۳-۱-۲- وسایل و دستگاههای مورد استفاده ۳۶

۳-۲- سنتز کاتیونهای پیریدینیوم پرکلرات و مشتقات آن ۳۹

۳-۳- آماده سازی نمونه و شرح روش عملی هدایت سنجی ۴۰

فصل چهارم - بحث ونتیجه‌گیری

۴-۱- تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسهای پیریدینیوم پرکلرات و مشتقات آنها از طریق هدایت سنجی ..... ۴۱ - ۸۰

۴-۲- بررسی ترمودینامیکی کمپلکس های حاصله ..... ۸۰-، ۸۶

فصل اول

مقدمه ای
بر هدایت سنجی الکترولیت ها

چکیده

برای بدست آوردن ثابت تشکیل یک کمپلکس روشهای متعددی وجود دارد. که از جملهٔ آنها می‌توان به روشهای اسپکتروسکوپی، الکتروشیمیایی و سطحی اشاره کرد.

با توجه به دقیق بودن و مشکلات استفاده از روشهای دیگر بدلیل ماهیت مواد مورد استفاده ما ترجیح دادیم که از روش هدایت سنجی استفاده نمائیم.

موادی که برای بررسی انتخاب شده بودند عبارت بودند از:

۱) - هسته کمپلکس شامل پیریدینیوم، ۲- متیل پیریدینیوم و ۲، ۴- دی متیل پیریدینیوم و ۲،۴،۶- اتری متیل پیریدینیوم پرکلرات بودند که به صورت کاتیون تبدیل شدند.

۲) - موادی که به عنوان لیگند مورد استفاده قرارگرفتند عبارت بودند از:

L_4 و L_3 و L_2 و L_1 که جزو دی بنزو دی آمید پلی اترهای ماکروسیکلیک می‌باشند دادهای برهم کنش هر یک از لیگندها هر یک از کاتیونها در دماهای مختلف جمع آوری شده و با استفاده از نرم‌افزار کامپیوتری مقادیر ثابت تشکیل بدست می‌آید. و با استفاده از روابط معمول بین ثابتهای تعادل و داده‌های ترمودینامیکی این پارامترها بدست آمدند.

۱- هدایت الکترولیت‌ها (Conductivity of electrolytes)

مشکل می‌توان هدایت الکترولیت را بدون این که طبیعت و غلظت یونها و بعد سل حاوی الکترودها و بعد الکترودها مشخص شده باشد تعرف کرد. به علاوه این که عملاً نمی‌توان جریانی را بدون این که واکنش الکترودی رخ داده باشد از درون یک سل الکتروشیمیایی عبور داد. بنابراین بررسی خواص هدایتی الکترولیت‌ها به تنهایی بسیار مشکل خواهد بود در عین حالیکه هر یک از این مشکلات به نوعی حل شده است .

۲- تعاریف (definitions)

۲-۱- مقاومت (resistance)

اگر حجم بین دو الکترودی راکه در یک سل الکتروشیمیایی قرارگرفته مورد توجه قرار دهیم مقاومت بستگی به نوع الکترولیت و اندازه حجم آن دارد. همانطورکه می‌دانیم مقاومت یک رسانه فلزی به صورت زیر تعریف می‌شود که در مورد یک الکترولیت نیز صادق است.

$$R = P\frac{L}{A} \qquad (1)$$

که در آن L فاصله بین الکترودها و A مساحت الکترود می‌باشد. Pکه مقاومت مخصوص نام دارد به خواص محلول بستگی دارد و دارای واحد ΩM است.

L/A: ثابت سل نامیده می‌شود و دارای واحد 1/m است. این پارامتر به وسیله اندازه‌گیری مقاومت محلول شناخته شده‌ای که دارای مقاومت تعریف شده‌ای است. تعیین می‌شود.

۲-۲- هدایت و هدایت ویژه (conductance and conductivity)

برای هدایت معمولاً از عکس مقاومت استفاده می‌کنند. برای هدایت نماد (G) و برای هدایت ویژه نماد (K) را بکار می‌برند.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{f\frac{L}{A}} = K\frac{A}{L} \qquad (۲)$$

یادآوری می‌شود که هدایت و هدایت ویژه به یک معنا نیستند. واحد هدایت $1/\Omega$ در دستگاه SI به عنوان زیمنس شناخته شده است.

راه دیگر بررسی هدایت ویژه نوشتن هدایت برحسب I/V طبق قانون اهم می‌باشد که با جایگزاری و نوآرایی معادله (۲) به صورت زیر در می‌آید:

$$K = \frac{GL}{A} = \frac{(I/A)}{(V/L)} = i/E \qquad (۳)$$

که در آن مقاومت ویژه، دانسیته جریان بخش بر میدان الکتریکی می‌باشد.

۲-۳- هدایت مولار و هدایت یونی:
(Molar conductivity and ionic conductivity)

بستگی هدایت به غلظت با توجه به حضور یون‌های بیشتر در الکترولیت توجیه می‌شود. اگر غلظت را با C نشان دهیم. هدایت مولی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\Lambda = K/C$$

واحد هدایت مولار به صورت $SM^2\ MOL_{-1}$ می‌باشد که ناشی از به کاربردن واحدهای SM^{-1} برای (K) و $MOL\ m^{-3}$ برای غلظت است. در بسیاری از موارد غلظت را برحسب $MOL\ dm^{-3}$ و هدایت مولار را برحسب $Scm^{-2}\ MOL^{-1}$ و هدایت را

برحسب Scm^{-1} به صورت زیر به کار می‌برند.

$$\Lambda / Scm^{-2}\ mol^{-1} = 1000\ (K/S\ cm^{-1}) /(C/mol\ dm^{-3}) \qquad (۵)$$

یک بحث جالب به عنوان مهاجرت مستقل یونها توسط کهلروش[۱] مطرح شد. بدین ترتیب که هدایت مولار یک الکترولیت مجموعه‌ای از هدایت هر یک از یونها در محلول می‌باشد. اگر هدایت مولار یونهای منفی را با λ_- و یونهای مثبت را با λ_+ نشان دهیم. برای یک الکترولیت $M^{z+}\ A^{z-}$ خواهیم داشت

$$\Lambda = V_+\lambda_+ + V\lambda_- \qquad (۶)$$

اگر این قانون برای تعیین (Λ) یک نمک مورد استفاده قرار گیرد. در آن صورت (Λ_s) نمک‌های دیگر را نیز می‌توانیم بدست بیاوریم. برای مثال برای کلریدها ونیتراتهای سدیم و پتاسیم می‌توانیم بنویسیم:

$$\Lambda\ (KNo_3) = \Lambda\ (NaNo_3) + \Lambda\ (KCl) - \Lambda\ (NaCl) \qquad (۷)$$

این قانون برای تمام الکترولیت‌ها مخصوصاً محلولهای رقیق بکار می‌رود. وقتی که ارزش‌های Λ و λ به مقدار شناخته شده از هدایت مولار در محلول بی نهایت رقیق و هدایت یونی در محلول بی نهایت رقیق نزدیک شدند. آنها را به Λ° و λ° نشان می‌دهند. البته ممکن است. همین موارد را با Λ^∞ و λ^∞ نیز نمایش بدهند.

1- Kohlrausch

۲-۴- تحرک یونی (Ionic Mobility)($U/M^2V^{-1}S^{-1}$)

هدایت تمام اطلاعاتی راکه در مورد یک یون لازم داریم، در اختیار ما قرار می‌دهد. اما وقتی در مورد فرایندهای مولکولی بحث می‌کنیم، این سرعت حرکت یون است که بایستی مورد بررسی قرار بگیرد. تحرک یونی، سرعتی است که یک یون در میدان به قدرت $1\ vm^{-1}$ به خود می‌گیرد. که به صورت رابطه زیر بیان می‌شود.

$$v = UE \qquad (۸)$$

۲-۵- عدد انتقالی (TRANSPORT NUMBER)

عدد انتقالی اگرچه به عنوان (TRANS FERENCE NUMBER شناخته شده است) جزء ای از جریان حمل شده به وسیله یک یون شناخته شده است بنابراین دارای مقدار بین صفر و یک بوده و واحدی ندارد. در ترمی از جریان برای یون J داریم.

$$tj = Ij / \Sigma I_k \qquad (۹)$$

که در آنجا Σ مجموع همه یونها می‌باشد.

بعضی از کمیت‌ها به همراه تعریف نشان در جدول (۱) آمده است.

Quantity	Definition	Symbol (Units)
Resistance		R (Ω)
Conductance	$1 / R$	G (S)
Resistivity	$R A / L$	ρ (Ω m)
Conductivity	$1 / \rho = G L / A$	κ (S m^{-1})
Molar conductivity	κ / c	Λ (S m^{-2} mol^{-1})
Ionic conductivity	$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$	λ_i (S m^{-2} mol^{-1})
Ionic mobility	velocity / field	u_i (m^2 s^{-1} V^{-1})
Transport number	$u_i / \sum u_j = I_i / \sum I_j$	t_i

جدول(۱-۱) کمیت‌های مربوط به هدایت سنجی همراه با تعاریف و نمادهایشان

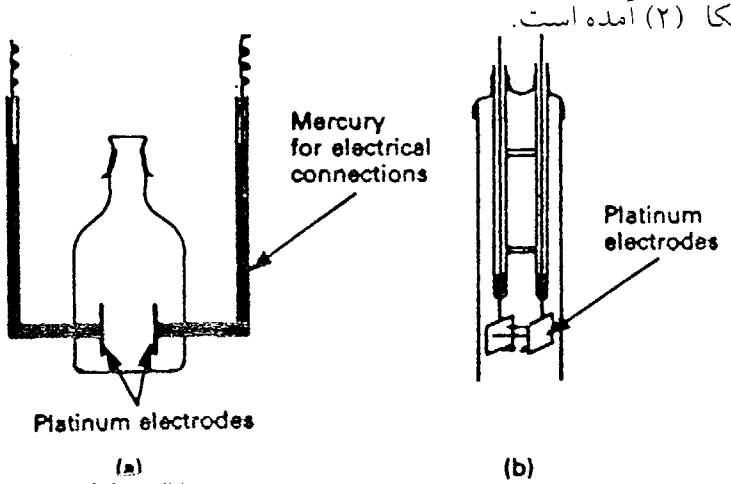
۲-٦- اندازه گیری هدایت (Measurement of conductivity)

اگر شما سعی کنید. جریانی را از یک سل الکتروشیمیایی بگذرانید، و سپس گرافی از این جریان را بروی ولتاژ رسم نمایید. طبق قانون اهم می توان اندازهٔ مقاومت را بدست آورد. اما در بعضی مواقع منحنی که بدست می آید، ممکن است نمایی و حتی بدون قاعده باشد.

این موارد وقتی پیش می آید که فرایندهای نظیر فرایندهای الکترودی و نفوذ در مقدار جریان دخالت داشته باشند.

مقاومت یک الکترولیت به وسیله مدار پل وتستون که در آن از مقاومتهای شناخته شده‌ای استفاده می‌شود، تعیین می‌شود. برای تنظیم ظرفیت سل از جریان متناوب آلتایی استفاده می‌شود.

امروزه دستگاههای مدرن آزمایشگاهی دارای تکنیکی هستند که مستقیماً هدایت را در اختیار اپراتور قرار می‌دهند. دو نمونه از سل هایی که برای اندازه گیریهای مربوطه بکار می‌رود در شکا (۲) آمده است.



شکل (۱-۲) دو نمونه از سل‌های هدایت سنجی: (a)نوع بطری، (b)نوع لوله‌ای یا حفره‌ای

ثابت سل به وسیله اندازه‌گیری هدایت آب خالص و هدایت محلول مولار پتاسیم کلرید در آب بدست می‌آید.

$$J = K_{Kcl}/(G_{KCl} - G_{water}) \qquad (۱۰)$$

K_{Kcl} به وسیله معادله زیر برای هدایت مولار محلول به غلظت C^{mol}/M^3 تعیین می‌شود.

$$\Lambda_{Kcl} = 149.93\times10^{-4}\text{-}2.999\times10^{-4}C^{1/2} + 58.74\times10^{-7}\ C.LogC+22.18\times10^{-7}C$$

برای نتایج بسیار دقیق، بایستی پتاسیم کلرید را به روش کریستالیزاسیون از آب نارسانا، در یک بوته پلاتینی ذوب و خالص سازی گردد.

آب نارسانا[1] را می‌توان با تقطیر دادن آب مقطر و سپس با عبور دادن از میان ستون‌های یون گزین بدست آورد سپس کربن دی اکسید بایستی خارج گردد ودر نهایت این آب بایستی در ظرف شیشه‌ای سربسته نگهداری گردد. یونهای سدیم می‌توانند Leach out شده و باعث افزایش هدایت شوند.

۲-۷- هدایت الکترولیت‌های قوی (Conductivity of strong electrolytes)

چرا الکترولیت‌های قوی دارای هدایت مولار ثابتی نیستند؟ اندازه گیریهای کهلروش نشان داد که هدایت مولار این الکترولیت‌ها با ریشهٔ دوم غلظت تناسب دارد.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - SC^{1/2} \qquad (۱۲)$$

1- Deionized