



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش تجزیه)

مطالعه اسپکتروفتومتری یونهای مس (II) و روی (II) با مشتقات

۲- گوانیدینو بنز ایمیدازول

نگارش

محمد رضا طالب لو

اساتید راهنما

دکتر علی مرسلی

دکتر محمود پایه قدر

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۱

شهریور ماه ۱۳۸۵

۱ ۵ ۳ ۸ ۱ ۸



تاریخ:.....

شماره:.....

پیوست:.....

دانشگاه پیام نور

باسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی پهانی دانش ریاضت	
شماره ثبت	۹۵
شماره مدرک	۵۷۲
شماره رگورده	۱۴۹۸

پایان نامه تحت عنوان: اسپکتروفتومتری یونهای مس II و روی II با لیگاندهای از نوع ۲- گوانیدینو بنزایمیدازول

که توسط آقای محمدرضا طالبلو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز مشهد تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

نمره: ۱۸،۷۵
همچون تصاویر درجه ارزشیابی:

تاریخ دفاع: ۸۵/۶/۳۰

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبۀ علمی	امضاء
آقای دکتر علی مرسلی	استاد راهنما	استاد	
آقای دکتر محمود پایه قدر	استاد راهنما	رئیس هیئت داوران	
آقای دکتر محمد عطاران	استاد مشاور	استاد	
دکتر محمود زاهدی	نماینده گروه آموزشی	استاد	

تغییرات لازم:

" بسم الله الرحمن الرحيم "

" هر کس که علم او را هدایت نکند جهل گمراهش خواهد کرد "

غرد الحکم ج ۵ ص ۲۴۶

چکیده:

ایمیدازولها به علت کاربردهای فراوانی که در پزشکی و داروسازی دارند اهمیت زیادی داشته و در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته اند. ۲- گوانیدینوبنزا ایمیدازول (2gb) علاوه بر گروه ایمیدازول، گروه گوانیدین هم دارد، لذا در فعالیت چندین آنتی بیوتیک سهم است. این ترکیب به عنوان لیگاند یک یا دو دندانه برای تشکیل ترکیبات کمپلکس عمل می کند. اخیراً کمپلکسهایی از کبالت، نیکل، مس، روی، جیوه، کروم و آهن با لیگاند 2gb تهیه و توسط کریستالوگرافی پرتو ایکس تعیین ساختار شده اند، ولی رفتار این لیگاندها در محلول با این یونهای فلزی مورد مطالعه قرار نگرفته است. یونهای فلزی فوق الاشاره نقش بسیار مهمی در فرایندهای بیولوژیکی با ارزش دارند. برهمکنش این یونها با ترکیبات فعالی مانند 2gb و مشتقات آن که در داروها استفاده می شوند، به ویژه در محلول، حایز اهمیت است. لذا مطالعه واکنشهای کمپلکس شدن، استوکیومتری و تعیین ثابتهای پایداری کمپلکسهای این ترکیبات با برخی از یونهای بیولوژیکی مهم، در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار علاوه بر 2gb از مشتق متیل دار آن یعنی ۲- گوانیدینو-۴-متیل بنزا ایمیدازول (2gbm)، استفاده شده است.

۱	فصل اول: کمپلکسها و ترکیبات کئوردیناسیون
۲	۱-۱-مقدمه
۳	۲-۱-سیر تاریخی
۳	۱-۲-۱-نظریه کئوردیناسیون ورنر
۶	۳-۱-پایداری کمپلکسها
۶	۱-۳-۱-ثابتهای پایداری
۹	۲-۳-۱-عوامل موثر در ثابتهای پایداری
۹	۱-۲-۳-۱-وابستگی ثابتهای تعادل به دما
۱۰	۲-۲-۳-۱-وابستگی ثابت تعادل به فشار
۱۱	۳-۲-۳-۱-وابستگی ثابتهای تعادل به قدرت یونی محیط
۱۲	۳-۳-۱-عوامل تعیین کننده پایداری کمپلکسها
۱۳	فصل دوم: خواص فیزیکی و شیمیایی مس و روی
۱۴	۱-۲-خواص فیزیکی و شیمیایی مس
۱۵	۲-۲-شیمی مس
۱۶	۳-۲-ایمنی و سلامت انسانها
۱۶	۴-۲-اثرات محیطی
۱۷	۵-۲-خواص فیزیکی و شیمیایی روی
۱۷	۶-۲-شیمی روی
۱۸	۷-۲-ایمنی و سلامت انسانها
۱۹	۸-۲-مروری بر روشهای جداسازی و اندازه گیری مس و روی
۱۹	۹-۲-روشهای جداسازی و پیش تغلیظ مس و روی
۱۹	۱-۹-۲-استخراج مایع مایع

صفحه	عنوان
۱۹	۲-۹-۲-روشهای رسوبی
۱۹	۲-۹-۳-روشهای الکتروشیمیایی
۱۹	۲-۹-۴-روشهای تعویض یون
۲۰	۲-۱۰-۱-روشهای اندازه گیری مس
۲۰	۲-۱۰-۱-روشهای اسپکتروفتومتری
۲۰	۲-۱۰-۲-روشهای جذب اتمی
۲۱	فصل سوم: مباحث مربوط به کریستالوگرافی و لیگاند ۲-گوانیدینو بنز ایمیدازول
۲۲	۳-۱-بلور
۲۲	۳-۲-خواص بلورها
۲۲	۳-۲-۱-تغییر حالت
۲۲	۳-۲-۲-همگنی
۲۳	۳-۲-۳-خواص انیزوتروپی
۲۳	۳-۲-۴-پراش پرتو X
۲۳	۳-۳-مکانیسم رشد بلور
۲۴	۳-۴-روشهای اصلی جهت رشد بلور
۲۴	۳-۴-۱-روش تبخیر حلال
۲۴	۳-۴-۲-سرد کردن
۲۵	۳-۴-۳-نفوذ حلال
۲۵	۳-۴-۴-روش لوله با شاخه جانبی
۲۵	۳-۴-۵-الکترو کریستالیزاسیون
۲۶	۳-۵-لیگاند ۲-گوانیدینو ۴-متیل بنز ایمیدازول

صفحه	عنوان
۳۳	فصل چهارم: روشهای تجربی مربوط به سنتز لیگاند ۲- گوانیدینو بنز ایمیدازول و مشتق متیل دار شده و کمپلکسهای آنها
۳۴	۱-۴- مواد مصرفی
۳۴	۲-۴- دستگاههای مورد استفاده
۳۵	۱-۲-۴- روش تهیه لیگاند ۲- گوانیدینو ۴- متیل بنز ایمیدازول
۳۵	۲-۲-۴- روش سنتز کمپلکس
۳۶	۳-۴- نتایج مربوط به سنتز لیگاند و کمپلکس
۳۶	۱-۴-۴- بررسی طیف لیگاند ۲- گوانیدینو ۴- متیل بنز ایمیدازول
۳۶	۲-۴-۴- شناسایی کمپلکس
۴۲	فصل پنجم: روش مطالعه در محلول
۴۳	۱-۵- مقدمه
۴۳	۲-۵- روشهای اندازه گیری
۴۴	۱-۲-۵- روشهای نورسنجی
۴۴	۲-۲-۵- اسپکتروفتومتری
۴۵	۳-۵- مطالعه نورسنجی سیستمهای دو جزئی
۴۸	۴-۵- روش تغییرات پیوسته
۵۱	۵-۵- روش نسبت مولی
۵۲	۱-۵-۵- تعیین ثابتهای پایداری به طریق اسپکتروفتومتری
۵۴	۶-۵- قسمت تجربی مربوط به مطالعات اسپکتروفتومتری
۵۴	۱-۶-۵- مواد مصرفی
۵۴	۲-۶-۵- دستگاههای مورد استفاده
۵۴	۷-۵- روش کار

صفحه	عنوان
۵۵	۸-۵-۸- بحث و نتیجه گیری
۵۵	۸-۵-۱- مقایسه طیف U.V لیگاند و مشتق متیل دار شده ان
۵۶	۸-۵-۲- تیتراسیون محلول لیگاند با محلول یونهای فلزی
۵۹	۸-۵-۳- طیف جذبی لیگاند و کمپلکس ان با محلول یونهای فلزی
۵۹	۸-۵-۴- نسبت مولی
۶۱	۸-۵-۵- نمودارهای فیت
۶۳	۸-۵-۶- تغییرات پیوسته
۶۵	مراجع و منابع
۶۹	ضمائم

فصل اول

کمپلکسها و ترکیبات

کوئوردیناسیون

در مراحل مقدماتی آموزش شیمی، با ترکیباتی آشنا می شویم که به ترکیبات کوئوردیناسیون، کمپلکسهای فلز یا فقط کمپلکس ها معروفند. این ترکیبات حاوی یک اتم یا یون مرکزی هستند که معمولاً یک فلز است، که خوشه ای از یونها یا ملکولها به آن متصل شده است. کمپلکس حتی در حالت محلول تمایل به حفظ هویت خود دارد. کمپلکس بسته به مجموع بارهای اتم مرکزی و یونها و مولکولهایی که به آن متصل شده اند، ممکن است کاتیونی، آنیونی یا غیر یونی باشد [۱]. تشکیل کمپلکسهای فلز اغلب با تغییرات قابل توجهی در رنگ همراه است. مثال کاملاً آشنا، در این زمینه استفاده از محلول های CoCl_2 به عنوان جوهر نامرئی است. آنچه با این محلول روی کاغذ نوشته می شود تا وقتی که کاغذ حرارت داده نشده است، نامرئی است.



(آبی رنگ) (صورتی رنگ)

در اثر حرارت، ملکول های آب از کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ خارج شده، کمپلکس $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ آبی رنگ تشکیل می شود تا آغاز قرن اخیر، ماهیت این موادناشناخته بود و این مواد به عنوان ترکیبات کمپلکس (پیچیده) خوانده میشدند. این اصطلاح هنوز هم برای آنها بکار می رود، اما خوشبختانه دیگر دلیل آن ناشناخته بودن آنها نیست. در نتیجه تحقیقات گسترده ای که روی این دسته از مواد به عمل آمده، و اطلاعات ما افزایش یافته و دیگر این سیستمها پیچیده به حساب نمی آیند. درک شیمی فلزات در واقع مستلزم آگاهی از خواص کمپلکس هاست.

زمان کشف کمپلکسهای فلزی دقیقا مشخص نیست. شاید اولین کمپلکس ثبت شده، آبی پروس^۱، باشد که در ابتدای قرن هجدهم توسط دیسباخ^۲ که برای کارهای هنری در برلین رنگ می ساخت، بدست آمد. به هر حال تاریخی که معمولا برای کشف کمپلکس ها ذکر می شود، تاریخ کشف هگزا امین کبالت (III) کلراید^۳ در سال ۱۷۹۸ توسط تاسرت^۴ است. این کشف آغاز واقعی شیمی کوئوردیناسیون را نشان می دهد، زیرا وجود چنین ترکیبی با خواص منحصر به فرد، علاقه و توجه زیادی را برای تحقیق روی این سیستم ها برانگیخت [۱]. تشریح و تبیین واقعیتهای تجربی مشاهده شده در مورد این ترکیبات مستلزم نظریه مناسبی بود. فرضیه های متعددی پیشنهاد شد. یکی از این نظریات، نظریه کوئوردیناسیون ورنر^۵ بود که اساس شیمی کوئوردیناسیون است.

۱-۲-۱- نظریه کوئوردیناسیون ورنر

فهم فعلی ما از ماهیت کمپلکس های فلزی مدیون بصیرت استادانه آلفرد ورنر استاد شیمی دانشگاه زوریخ و برنده جایزه نوبل سال ۱۹۱۳ است. او در سال ۱۸۹۳ که فقط ۲۶ سال داشت نظریه ای را ارائه کرد که امروزه بیشتر به نظریه کوئوردیناسیون ورنر معروف است. سه فرضیه مهم او عبارتند از:

۱- بیشتر عناصر دئونوع والانس از خود نشان می دهند: الف، والانس اولی (که با ----- نشان داده می شود) و ب، والانس ثانوی (که با ——— نشان داده می شود). در اصطلاح امروزی، (الف) با حالت اکسایش و (ب) با عدد کوئوردیناسیون مطابقت دارد.

۲- هر عنصر تمایل دارد هم والانس اولی وهم والانس ثانوی خود را کامل کند.

۳- والانس ثانوی به سوی موقعیتهای ثابتی در فضا جهت دارد. (توجه: این موضوع اساس شیمی فضایی کمپلکس های فلزی را تشکیل می دهد).

1. KCN, Fe(CN)₂.Fe(CN)₃

2. Dies bach

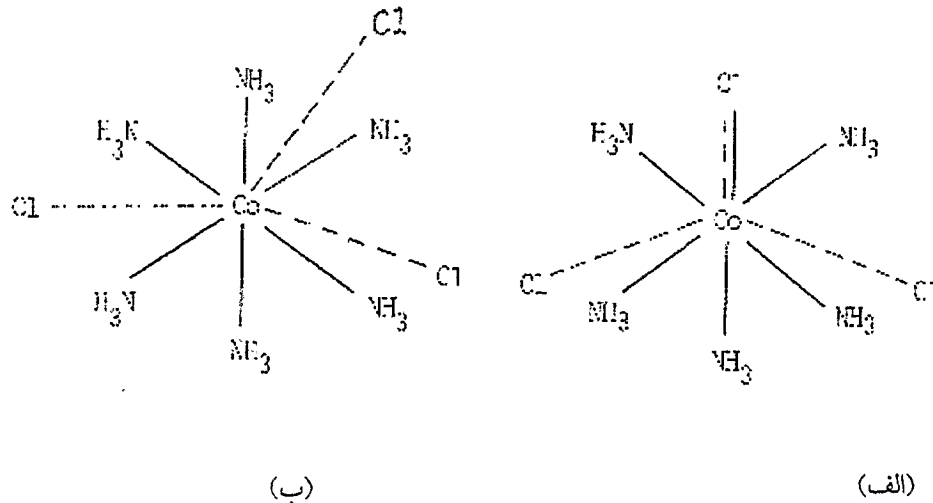
3. CoCl₃ .6NH₃

4. Tassaert

5. Werner

براساس نظریه ورنر کمپلکس های NH_3 , CoCl_3 و $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ به ترتیب با شکل های ۱-۱-الف و ۱-

۱-ب نمایش داده می شوند و فرمول بندی امروزی آنها به ترتیب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ است [۱].



شکل ۱-۱: فرمول بندی ورنر برای نمایش کمپلکس ها، الف) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ و ب) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

شروع شیمی تعادل کمپلکس ها به انتشار رساله بژرم^۴ در سال ۱۹۴۱ برمی گردد. او یک روش عمومی جهت اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس های فلز- آمین معرفی کرد. در حال حاضر سه نظریه مختلف برای تشریح ماهیت پیوند در کمپلکس های فلز بکار می رود. این نظریه ها عبارتند از:

۱- نظریه پیوند والانس^۱ ، ۲- نظریه میدان بلور الکترواستاتیکی^۲ ، ۳- نظریه اوربیتالهای مولکولی^۳ [۲].

نظریه پیوند والانس توسط لینوس پائولینگ استاد انستیتو تکنولوژی کالیفرنیا تکامل یافت. این نظریه تا اندازه ای ساختمان و خواص مغناطیسی کمپلکس های فلزی را تفسیر می کند. سایر خواص مانند طیف های جذبی نیز با بسط این نظریه توضیح داده می شود.

1. V.B.T: Valance Bond Theory
2. C.F.T: Crystal Field Theory
3. M.O.T: Molecular orbital Theory
4. Bjerum

نظریه پیوند والانس ضعیف‌هایی دارد، و چون نظریه‌های دیگر بشکل ساده تری از عهده این کار برمی آیند، از این رو در سال‌های اخیر، کسانی که در زمینه کوئوردیناسیون کار می‌کنند نظریه‌های میدان بلور، میدان لیگاند اوربیتال مولکولی را براین نظریه ترجیح می‌دهند. برخلاف نظریه پیوند والانسی که برای پیوند کوئوردیناسی حاصلت کوئوالانسی در نظر می‌گیرد، در نظریه الکتروستاتیکی پیوند بین فلز و لیگاند کاملاً یونی در نظر گرفته می‌شود. در این نظریه یونهای فلزی و لیگاندها به شکل بارهای نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شوند که اثرات الکتروستاتیکی بر آنها حکم فرماست.

از رابطه کلاسیک انرژی پتانسیل برای محاسبه انرژی پیوندهای فلز - لیگاند استفاده می‌شود.

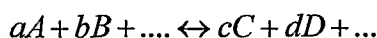
$$\text{انرژی پیوند} = \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \quad (1-2)$$

در این رابطه r فاصله بین مراکز بارها و q_1 و q_2 بار یونهای مورد نظر است. نتایج این شیوه‌ها با انرژی‌های پیوند تجربی کمپلکس‌های فلزات غیر واسطه به نحو شایسته‌ای مطابقت دارند، برای فلزات واسطه مقادیر محاسبه شده غالباً کوچک‌اند، اشکال این نظریه، در نظر گرفتن تأثیرات متقابل کووالانسی است. تئوری میدان بلور اصلاح شده که امکان تشکیل پیوند کووالانسی را نیز در بردارد، تئوری میدان لیگاند نامیده می‌شود [۲]. نظریه اوربیتال مولکولی روز به روز در نزد شیمیدانها اعتبار بیشتری کسب می‌کند. این نظریه اگرچه در ظاهر از هیچ یک از خصوصیات یونی و کوئوالانسی پیوندهای شیمیایی صریحاً صحبت نمی‌کند، اما هر دو را در برمی‌گیرد. اوربیتالهای مولکولی، مشابه با اوربیتال‌های اتمی، ناحیه‌ای از فضا را مشخص می‌کنند که احتمال حضور الکترون در آنجا بیشترین مقدار است. اوربیتالهای مولکولی روی تمام یا قسمتی از مولکول گسترش می‌یابند. محاسبات اوربیتال مولکولی فقط برای ساده‌ترین مولکولها به سادگی قابل درک است. چون محاسبات اوربیتال‌های مولکولی از اصول اولیه مشکل است، روشی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش ترتیب خطی اوربیتال‌های اتمی¹ است [۳].

برای درک شیمی فلزات در حالت محلول، باید ماهیت و پایداری کمپلکس های فلزی با حلال و لیگاندهای بالقوه در محلول تعیین شود. تحقیقات در این زمینه اطلاعات لازم در مورد عواملی که در پایداری کمپلکسهای فلز سهیم اند را به دست می آورد. در بعضی از موارد اولیتهی که فلزات برای لیگاندهای معینی قائلند به آسانی قابل درک است و یونهای فلزی مثبت لیگاندهای آنیونی را بر لیگاندهای خنثی یا کاتیونی ترجیح می دهند. باین وجود، به طور کلی عواملی که تعیین می کنند کدام لیگاند به بهترین وجه با یون فلزی معینی کوئوردینانس می شود، متعدد و پیچیده اند. خواص یون فلزی در محلول به ماهیت لیگاندهایی بستگی دارد که به آن متصل است. تعداد و نوع چنین گروههایی بر اساس آمار پیش بینی نمی شود در نتیجه جهت تعیین محدوده کوئوردیناسیون یونهای فلزی استوکیومتری واکنش آنها در محلول مطالعات زیادی در حضور انواع مختلف لیگاندها انجام شده و یا در حال انجام است.

۳-۱-۱: ثابت های پایداری

در محلول، در یک واکنش در حال تعادل در دمای معین، حاصل ضرب فعالیتهای مواد حاصل، تقسیم بر حاصل ضرب فعالیتهای مواد اولیه عدد ثابتی است.



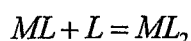
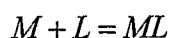
$$K = \frac{a^c C \cdot a^d D \cdot \dots}{a^a A \cdot a^b B \cdot \dots} \quad ۳-۱$$

فعالیت گونه A به صورت حاصل ضرب غلظت آن در ضریب فعالیت آن تعریف می شود.

$$a_A = [A] \cdot \gamma_A \quad ۴-۱$$

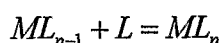
ضریب فعالیت در محلول های خیلی رقیق برابر یک است، یعنی در این شرایط، غلظت ها و فعالیتها از نظر عددی برابرند. در محلول های ۰/۰۱ تا ۰/۵ مولار که در آزمایشگاه مورد استفاده قرار می گیرد، ضرایب فعالیت کمتر از یک و در نتیجه فعالیتها کوچکتر از غلظت می شود. علت کمتر بودن فعالیت یک گونه نسبت به غلظت آن در محلول، به برهم

کنش های آن گونه با سایرگونه های حل شده وحلال بستگی دارد، یعنی نمی تواند به طور مستقل عمل کرده ودر نتیجه غلظت موثر آن کاهش می یابد. در بحث های مربوط به ثابت تعادل اغلب غلظت به جای فعالیت به کاربرده می شود، باید به خاطر داشت که این مستلزم واحدبودن ضرایب فعالیت است که فقط در محلول های خیلی رقیق به طور کمی صحت دارد. کمپلکسهای فلزی در واکنش های مرحله ای در محلول تشکیل می شوند و برای هرمرحله یک ثابت تعادل نوشته میشود. به عنوان مثال، در تشکیل کمپلکس ML_n (M و L به ترتیب فلز و لیگاند است). می توان نوشت:



.

.



۵-۱

ثابت های تشکیل مرحله ای به ترتیب عبارتند از :

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

.

.

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M_{n-1}][L]}$$

این ثابت ها تعیین کننده پایداری گونه های مختلف در واکنش اند ومعمولا ثابت های مرحله ای خوانده می شوند،

زیرا هرچه مقدار ثابت بزرگتر باشد، غلظت گونه های کمپلکس در حال تعادل بیشتر است.

نوع دوم ثابت تعادل (β) که ثابت پایداری جمعی نامیده می شود نیز مورد استفاده قرار می گیرد، از آنجا که β و K

سیستمهای شیمیایی کمیت دقیقا یکسانی را توصیف می کنند باید با یکدیگر مربوط باشند.

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1$$

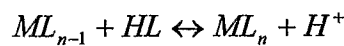
۶-۱

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \quad 7-1$$

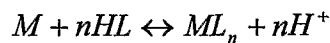
$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N} \quad 8-1$$

از روابط فوق نتیجه می شود که $\beta_1 = K_1$ و $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ و بطور کلی $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ برای واکنش

های یونهای فلزی با لیگاندهای پروتون دار می توان نوشت:



$$K' = \frac{[ML_n][H^+]}{[ML_{n-1}][HL]} \quad 9-1$$



$$\beta_n = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M][HL]^n} \quad 10-1$$

اگر این ثابتها باهم ترکیب شده و به صورت K'_n تعریف شود، می توان نوشت:

$$K'_n = K_n \cdot K_a \quad 11-1$$

$$\beta'_n = \beta_n \cdot K_a^n \quad 12-1$$

که حاصل ضرب ثابت پایداری کمپلکس در ثابت اسیدی لیگاند پروتون دار است. ثابت تعادل واکنش استخلافی

لیگاند، برابر نسبت ثابت های پایداری مربوط به آنها است.



$$K = \frac{[MX][L]}{[ML][X]} = \frac{[MX][L][M]}{[M][X][ML]} = \frac{K_{MX}}{K_{ML}} \quad 14-1$$

مقدار عددی ثابت تعادل، غلظت‌های نسبی گونه‌های در حال تعادل را نشان می‌دهد، ثابت‌های تعادل بزرگ نشان می‌دهد که غلظت کمپلکس خیلی بیشتر از غلظت‌های اجزاء سازنده است. در کمپلکس پایدار ثابت تعادل توصیف‌کننده آن بزرگ‌تر است. البته این موضوع لزوماً ایجاب نمی‌کند که ترکیب به آهستگی در واکنش شرکت کند یا لیگاندها در مقابل جابجایی با لیگاندهای غیر از آب^۱ مقاوم باشند.

۱-۳-۲- عوامل موثر در ثابت‌های پایداری

عوامل متعددی در تشکیل و پایداری کمپلکس‌ها دخالت دارند. بررسی دقیق این عوامل کار ساده‌ای نیست، و در برخی موارد، به علت عدم وجود نظام در این تغییرات، تفسیر آن دشوار و گاهی ناممکن است. در اینجا تأثیر عوامل محیطی، دما، فشار، و قدرت یونی بر ثابت‌های پایداری مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۳-۲-۱- وابستگی ثابت‌های تعادل به دما

معادله ۱-۱۵ چگونگی ارتباط ما با ثابت تعادل (K)، و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) واکنش را نشان می‌دهد.

$$\ln K = -\Delta G^0 / RT \quad 15-1$$

اگر نسبت به دما مشتق گرفته شود، معادله ۱-۱۵ به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial (\Delta G^0)}{\partial T} \quad 16-1$$

با استفاده از معادله گیبس - هلمهولتز نتیجه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad 17-1$$

معادله ۱-۱۷ را می‌توان به شکل مناسب‌تری برای کاربردهای ترسیمی مرتب کرد.

۱. معمولاً فرض می‌شود که حلال آب است.

$$d\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{dT}{T^2} \right] \quad 18-1$$

$$d\ln K / d = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

معادله اخیر نشان می دهد که نمایش تغییرات $\ln K$ بر حسب L/T خطی با شیب $-\frac{\Delta H^0}{R}$ است. از آنجا که ΔH^0 ،

حداقل در محدوده دماهای متوسط، تقریباً ثابت است. در صورت تعیین K در چند دما می توان از رسم تغییرات $\ln K$

بر حسب $\frac{\Delta H^0 L}{R}$ را بدست آورد.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 19-1$$

همانطوری که معادله فوق نشان می دهد، بهترین حالت برای تشکیل کمپلکس، ($\Delta H^0 < 0$) آن است که تغییرات

انتالپی منفی ولی تغییرات آنتروپی در طول واکنش مثبت باشد. تعیین این تغییرات با توجه به اندازه گیری ثابت های تعادل

در دماهای متفاوت توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است. در این روش به علت انبساط گرمایی حلال غلظت

گونه ها بر حسب مولالیت بیان می شود و ثابت های تعادل در دماهای نزدیک به هم تعیین می شوند.

۱-۳-۲-۲- وابستگی ثابت تعادل به فشار

اثر فشار بر ثابت های تعادل با رابطه ترمودینامیکی شناخته شده زیر توصیف می شود:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad 20-1$$

که در آن ΔV اختلاف حجم های مولی جزئی مواد وکنش در طرف راست وچپ واکنش تعادلی است.

تأثیر قدرت یونی نمکهای مختلف بر ثابت های پایداری، بیشتر به ماهیت و غلظت این نمک ها و تأثیر آنها بر ضرایب فعالیت مربوط می شود. نحوه تأثیر نمکها بر ثابت تعادل را بنا به نوع تأثیرات آنها به دو گروه تقسیم می کنند:

(۱) اثر در تغییر ضریب فعالیت (۲) اثرات متقابل ویژه

بر اساس نظریه دبای - هوکل درباره ساختار محلول های یونی رقیق، برای توصیف رفتار یک محلول الکترولیت رقیق، پتانسیل شیمیایی باید به شکل معادله (۱-۲۱) نوشته شود [۲].

$$\mu = \mu^0 + \nu RTLnm + \nu RTLn\gamma_{\pm} \quad 21-1$$

که در آن m مولالیتة حل شونده، ν ، مجموع تعداد بارهای مثبت و منفی و γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط یونی می باشند. و جمله $\nu RTLn\gamma_{\pm}$ ، که در محلول های غیرالکترولیت وجود ندارد اساساً نشان دهنده سهم اثرات متقابل بارهای الکتریکی روی یونها، در مقدار انرژی آزاد الکترولیت است [۲].

همچنین بر اساس قانون حدی دبای - هوکل داریم:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = AZ + Z - I^{1/2} \quad 22-1$$

که چگونگی ارتباط قدرت یونی محیط، $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ ، را با سهم اثرات متقابل بارهای الکتریکی در انرژی آزاد نشان می دهد [۲].

گاهی علیرغم قدرت یونی یکسان الکترولیت های مختلف اثرات متفاوتی بر ثابت تعادل دارند که به اثرات متقابل ویژه از آن یاد می شود. با وجود تحقیقات زیادی که در مورد اثر قدرت یونی بر ثابت های تعادل انجام می شود، هنوز قوانین حاکم بر آن به درستی شناخته نشده اند، ولی مشاهده شده است که در قدرت یونی یک مول بر لیتر وابستگی به قدرت یونی حداقل است، شاید همین امر دلیل انتخاب قدرت یونی واحد در اغلب تحقیقات باشد.

۱-۳-۳- عوامل تعیین کننده پایداری کمپلکس ها

امروزه اطلاعات زیادی در مورد پایداری کمپلکس های فلزی موجود است. این اطلاعات، ارزیابی عوامل گوناگونی

راکه بر پایداری کمپلکس های فلزی، موثرند، امکان پذیر می سازد. خلاصه ای از عوامل موثر در زیر بحث می شود،

بدیهی است که پایداری کمپلکس به ماهیت فلز و لیگاند بستگی دارد. در رابطه با یون فلزی عوامل زیر حائز اهمیت است:

۱- هر قدر نسبت بار به شعاع یون فلزی بزرگ تر باشد، موجب تشکیل کمپلکس پایدارتری می شود.

۲- انرژی پایداری میدان بلور CFSE نقش مهمی در پایداری کمپلکس های فلزات واسطه ایفا می کند.

۳- پایدارترین کمپلکسها از ترکیب اسید سخت با باز سخت و اسید نرم با باز نرم نتیجه می شود، به فلزات الکتروپوزیوتر

اسیدهای سخت و فلزات کمتر الکتروپوزیو اسیدهای نرم گفته می شود، همچنین لیگاندهایی که با اتمهای دهنده

الکترونگاتیوتر N, O, F بازهای سخت گفته می شود.

عوامل زیر در ارتباط با نقش لیگاندها مهم اند:

۱- هرچه قدرت بازی لیگاندی بیشتر باشد، کمپلکس آن با فلزات الکتروپوزیوتر پایدارتر است.

۲- پایداری کمپلکس های فلزی کی لیت بیشتر از کمپلکس های غیر کی لیت مشابه است.

۳- پایدارترین کمپلکس های کی لیت، آنهایی هستند که حلقه های ۵ عضوی بالیگاندهای اشباع یا ۶ عضوی با لیگاندهای

غیر اشباع تشکیل می دهند.

۴- به علت فشار فضایی، لیگاندهای حجیم تر به لیگاندهای کوچکتر مشابه، کمپلکس هایی با پایداری کمتر تشکیل می

دهند.