

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۲۵۷۸۱



دانشگاه پیام نور

مرکز ساری

گروه شیمی

پایان نامه :

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان پایان نامه :

مطالعه ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس کاتیونهای Co^{2+} و Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} با لیگاند ۴- [۲- پیریدینیل متیلیدین) آمینو]-۱- بنزن کربوکسیلیک اسید در مخلوط حلالهای دوتائی متانو- استونیتریل با استفاده از روش هدایت سنجی

استادان (اهنما):

دکتر نادر بهرامی فر دکتر فریدون اشرفی

مشاور:

دکتر علی مرسلی

پژوهشگر:

زهرا برزگر ترک محله

بهمن ۱۳۸۲

۱۲۵۷۸۱

کتابخانه مرکزی
شهریارک

۱۳۸۸ / ۲ / ۱۴

تقدیم به :

روح پاک شهدا، جان پاکیزه ی، جانبازان (پدر عزیزم)، انگیزه ی الهی بسیجیان
سلحشور و اندیشه ی آزادآزادگان که بادلیری ازملت و سرزمین ایران اسلامی
پایداری کردند. و در نهایت تقدیم به پدر و مادرو همسر عزیزم.

گروه شیمی

پایان نامه :

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان پایان نامه :

مطالعه ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس کاتیونهای Co^{2+} و Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} با لیگاند ۴- [۲- پیریدینیل متیلیدین (آمینو)]-۱- بنزن کربوکسیلیک اسید در مخلوط حلالهای دوتائی متانو- استونیتریل با استفاده از روش هدایت سنجی

استادان راهنما:

دکتر نادر بهرامی فر دکتر فریدون اشرفی

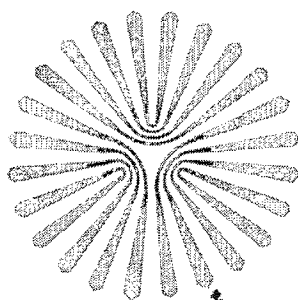
مشاور:

دکتر علی مرسلی

پژوهشگر:

زهرا برزگر ترک محله

بهمن ۱۳۸۲



دانشگاه سیام نور


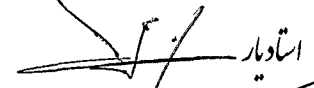



بسمه تعالی

تصویب پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: مطالعه هدایت سنجی تشکیل کمپلکس تعدادی از کاتون های عناصر واسطه با ۴- [۳- پیریدینیل متیلیدین] آمینو]-۱-
بنزن کر بوکسیک اسید و محاسبه ثابت های تشکیل و پارامترهای ترمودینامیکی آن در حلال های دوتایی غیر آبی.
که توسط خانم زهرابزرگ ترکمن حمله تهیه و به هیات داوران ارایه گردیده است مورد تأیید است.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۷/۱۱/۱۷ نمره: ۱۹۱ - درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیات داوران:

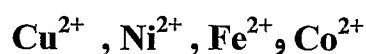
نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی	امضا
۱- فریدون اشرفی	استاد راهنما	استادیار	
۲- نادر بهرامی فر	استاد راهنما	استادیار	
۳- علی مرسلی	استاد مشاور	استادیار	
۴- وحید مصینی	استاد ممتحن	استادیار	
۴- محمد رضا حجابی	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

نام خانوادگی دانشجو: برزگر ترک محله

نام: زهرا

عنوان پایان نامه :

مطالعه ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس کاتیونهای



با لیگاند ۴-[(۲- پیریدینیل متیلیدین) آمینو]-۱-بنزن کربوکسیلیک اسید در مخلوط حلالهای

دوتائی متانول-استونیتریل با استفاده از روش هدایت سنجی

استادان (اهنما):

دکتر نادر بهرامی فر

دکتر فریدون اشرفی

استاد مشاوره: دکتر علی مرسلی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد (شسته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک

دانشگاه: پیام نور ساری- گروه شیمی

تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۷/۱۱/۱۷

تعداد صفحه: ۷۰ صفحه

کلید واژگان: آنتالپی- آنتروپی- ثابت تشکیل- حلال غیر آبی- هدایت سنجی- کمپلکس شدن

تقدیر و تشکر از اساتید :

در نهایت تشکر و قدردانی می کنم از زحمات بی شائبه اساتید محترمم آقایان دکتر اشرفی، دکتر معینی، دکتر بهرامی فر، دکتر مرسلی و دکتر جمالی که در پیمودن این راه پر فراز و نشیب راهنمای بنده بوده اند.

فهرست

بخش اول) مباحث تئوری

فصل ۱) کمپلکسها و ترکیبات کئوردیناسیون

- ۱-۱) مقدمه ۱
- ۲-۱) سابقه تحقیق ۲
- ۳-۱) اهداف تحقیق ۴
- ۴-۱) پایداری کمپلکسها ۴
- ۱-۴-۱) سیر تاریخی ۴
- ۱-۴-۲) عوامل موثر در ثابتهای پایداری ۵
- ۱-۲-۴-۲) وابستگی ثابتهای تعادل به دما ۵
- ۲-۲-۴-۲) وابستگی ثابتهای تعادل به فشار ۶
- ۳-۲-۴-۲) وابستگی ثابتهای تعادل به قدرت یونی محیط ۷

فصل ۲) خواص فیزیکی و شیمیایی فلزات مورد استفاده

- ۱-۲) کبالت ۸
- ۲-۲) نیکل ۹
- ۳-۲) مس ۱۰
- ۴-۲) آهن ۱۱

فصل ۳) هدایت سنجی

- ۱-۳) هدایت الکترولیتها ۱۲
- ۲-۳) تعاریف ۱۲
- ۱-۲-۳) مقاومت الکتریکی ۱۲
- ۲-۲-۳) هدایت الکتریکی ۱۲
- ۳-۲-۳) مقاومت ویژه ۱۳
- ۴-۲-۳) ثابت سلول ۱۳
- ۵-۲-۳) هدایت هم ارز و هدایت هم ارز حد ۱۳
- ۳-۳) اندازه گیری هدایت ۱۴
- ۴-۳) هدایت الکترولیتهای قوی ۱۴

۱۴-----۵-۳) هدایت الکترولیتهای ضعیف

فصل ۴) اسپکتروفتومتری

۱۶-----۱-۴) اصول طیف سنجی جذبی

۱۷-----۲-۴) دستگاه طیف سنج ماوراءبنفش - مرئی

۱۸-----۳-۴) نمایش طیفها

فصل ۵) روشهای تعیین ثابت تعادل کمپلکسها

۱۹-----۱-۵) روش هدایت سنجی

۱۹-----۱-۱-۵) محاسبات مرتبط به تعیین ثابت تشکیل کمپلکس (K_f)

فصل ۶) مواد شیمیائی و تجهیزات مورد استفاده

۲۳-----۱-۶) مواد شیمیائی

۲۴-----۲-۶) تجهیزات

۲۴-----۳-۶) تیتراسیون هدایت سنجی محلولهای فلزی بالیگاند

۲۵-----۴-۶) تیتراسیون اسپکتروفتومتری محلولهای فلزی بالیگاند

بخش دوم) محاسبات و نتایج تجربی

فصل ۷) بررسی توابع ترمو دینامیکی کاتیونهای فلزی با لیگاند ۴- [۲- پیریدینیل متیلیدین آمینو]-

۱- بنزن کربوکسیلیک اسید

۲۶-----۱-۷) محاسبه توابع ترمودینامیکی کاتیون کبالت با لیگاند PMABCA

۳۲-----۲-۷) محاسبه توابع ترمودینامیکی کاتیون نیکل با لیگاند PMABCA

۳۸-----۳-۷) محاسبه توابع ترمودینامیکی کاتیون هن با لیگاند PMABCA

۴۴-----۴-۷) محاسبه توابع ترمودینامیکی کاتیون مس با لیگاند PMABCA

۵۱-----ضمیمه ۱) نتایج تجربی

۵۹-----ضمیمه ۲) منابع

چکیده:

در سالهای اخیر بررسی ترمودینامیک و سنیتیک کمپلکسهای یونهای فلزی واسطه با لیگاندهای مختلف مورد توجه محققین قرار گرفته است. از آنجایی که ماهیت حلال، استوکیومتری و ترمودینامیک کمپلکسهای فلزات واسطه رابه شدت تحت تاثیر قرار می دهد، در این تحقیق میزان تمایل لیگاند سنتزی ۴- [۲- پیریدینیل متیلیدین) آمینو]-۱- بنزن کربوکسیلیک اسید (PMABCA) با برخی کاتیونهای فلزات واسطه ($Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) در دماهای مختلف ۲۸۸، ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ کلوین در سیستم های دو تایی استونیتریل - متانول در نسبت های مولی ۲۵/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰ با استفاده از روش هدایت سنجی^۱ مورد بررسی قرار گرفت و هدایت اندازه گیری شده به هدایت مولار (Λ_M) تبدیل شده تغییرات هدایت مولی (Λ_M) در مقابل نسبت مولی لیگاند به کاتیون برای تشکیل کمپلکس بین PMABCA و کاتیونهای مورد نظر ($Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) در مخلوط دو تایی (استونیتریل - متانول) در دمای مختلف رسم شد، همچنین ثابت های ترمودینامیکی $\Delta H^0_c, \Delta S^0_c, \Delta G^0_c$ برای تشکیل کمپلکس های فوق در نسبت های مولی مختلف تعیین شدند. نتایج نشان می دهد افزایش لیگاند PMABCA به محلول کاتیونها باعث افزایش هدایت مولی می شود که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین لیگاند مورد نظر و کاتیونهاست.

کلید واژگان: آنتالپی- آنروپی- ثابت تشکیل- حلال غیر آبی- هدایت سنجی- کمپلکس شدن

1) conductometry

فصل (۱)

کمپلکسها و ترکیبات کئوردیناسیون

(۱-۱) مقدمه

ثابتهای پایداری کمپلکسها در زمینه های مختلف علمی و صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. مثلا در داروسازی از داده های ثابت پایداری لیگاند-فلز بعنوان معیاری برای تعیین انتخاب لیگاند مناسب بعنوان دارو جهت درمان مسمومیت فلزات سنگین و بیرون کشیدن فلزات سنگین استفاده می شود و یا در کشاورزی و یا در خوردگی و شستشوی شیمیائی، حذف آلودگی های محیط زیست، کروماتوگرافی و... از این داده ها استفاده فراوان می شود تکنیکهای زیادی برای سنجش ثابتهای لیگاندها و ثابتهای پایداری کمپلکسها وجود دارد که عبارتند از پتانسیومتری، پلاروگرافی، اسپکتروفتومتری، RNM، هدایت سنجی و... اما هدایت سنجی یکی از موفقیت آمیز ترین تکنیک برای بدست آوردن ثابت پایداری کمپلکسهای فلزی می باشند [۱]. بنا-طر اهمیت موضوع در اینکار پژوهشی از تکنیک هدایت سنجی برای تعیین ثابت پایداری کمپلکسهای PMABCA با برخی کاتیونهای فلزات واسطه ($Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) در مخلوط حلالهای استونیتریل - متانول استفاده شده است مخلوط حلالها بدان جهت مورد توجه است چون مخلوط دو حلال ایجاد حلال جدیدی می کنند که خواص فیزیکی (ثابت دی الکتریک، دانسیته، ویسکوزیته) و شیمیائی (خواص اسید-باز، پروتون دهنده یا گیرنده) کاملا متفاوت با حلالهای اولیه ست. انتخاب روش هدایت سنجی به دلیل کوچک بودن برهمکنش بین کاتیونها و آنیونها در غلظت های پایین و همچنین حساس بودن و ارزان بودن روش حائز اهمیت است [۲]. واکنشهای کمپلکس سازی بین کاتیونهای فلزات واسطه با لیگاند PMABCA در سیستم دوتائی استونیتریل-متانول در دماهای مختلف با استفاده از روش هدایت سنجی مطالعه شدند. نتایج بدست آمده نشان می دهد که در همه موارد PMABCA با کاتیونهای فلزی کمپلکس ۱:۱ (ML) تشکیل می دهد و پایداری کمپلکسها تحت تاثیر طبیعت و اجزاء تشکیل دهنده مخلوط حلالها دارد.

نظم پایداری کمپلکسها در سیستم استونیتریل-متانول به صورت $CO^{2+} > Ni^{2+} > CU^{2+} > Fe^{2+}$ است. افزایش لیگاند PMABCA به محلول کاتیونها باعث افزایش هدایت مولاری می گردد که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین لیگاند مزبور و کاتیونهای ذکر شده است. مقدار پارامترهای ترمو دینامیکی ($\Delta H^0_c, \Delta S^0_c, \Delta G^0_c$) واکنشهای کمپلکسهای ازدهماهای وابسته به ثابت تشکیل کمپلکسها با استفاده از معادله وانت-هوف بدست آمده است.

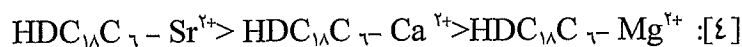
نتایج نشان میدهد که در همه موارد واکنشهای کمپلکس سازی آنتروپی پایدار است و آنتالپی ناپایدار است، اما مقدار پارامترهای ترمودینامیکی تحت تاثیر طبیعت واجزاء تشکیل دهنده مخلوط حلالها قرار می گیرد.

۱-۲) سابقه تحقیق

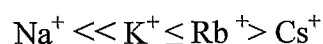
ضرورت اصلی انجام پروژه این است که نحوه انجام واکنش لیگاند مورد نظر با کاتیونهارا تشخیص داده و در راستای آن پارامترهای ترمودینامیکی ($\Delta H^0_c, \Delta S^0_c, \Delta G^0_c$) تعیین گردد.

در تحقیقی که توسط آقایان رونقی و همکاران در سال ۲۰۰۳ انجام شد، واکنش کمپلکس لیگاند $C_{18}H_{18}N_2$ با کاتیونهای Ti^{2+} ، Hg^{2+} و Ag^+ در حلالهای استونیتریل-متانول-بنزونیتریل بررسی کردند و نتایج بدست آمده نشان داده که استوکیومتری کمپلکسها در اکثر موارد ۱:۱ است اما کاتیون Ti^{2+} علاوه بر کمپلکس ۱:۱ کمپلکس ۱:۲ نیز در محلول تشکیل داده است و آنتالپی این کمپلکسها برخلاف آنتروپی آنها ناپایدارند [۳].

در تحقیقی دیگری که توسط آقایان رونقی و همکاران در سال ۲۰۰۴ انجام شد، واکنش کمپلکس لیگاند $HDC_{18}C_6$ با کاتیونهای Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} را در مخلوط دو جزئی $MeOH-H_2O$ در دماهای مختلف با استفاده از روش هدایت سنجی مطالعه شد و نتایج نشان داد که در همه وارد کمپلکس تشکیل شده ۱:۱ است و ترتیب گزینش پذیری لیگاند $HDC_{18}C_6$ برای کاتیونهای فلزی به صورت روبروست



در تحقیقی که توسط Shoichi Katsuta و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام شد، واکنش کمپلکس لیگاند $DB_{21}C_7$ با کاتیونهای Na^+ , K^+ , CS_3^+ و Rb^+ در حلالهای قطبی مانند نیترو متان و استونیتریل کربنات و متانول و آب بررسی کردند و نتایج بدست آمده نشان داد که استوکیومتری کمپلکسها در اکثر موارد ۱:۱ است و کمپلکس تشکیل شده از نوع ML است. و گزینش پذیری در حلالهای استونیتریل و پروپیلن کربنات و آب به صورت روبروست [۵].



در تحقیقی دیگری که توسط آقایان رونقی و همکاران در سال ۲۰۰۵ انجام شد، واکنش کمپلکس شدن لیگاند $DB_{18}C_6$ را با کاتیونهای فلزقلیایی و قلیایی خاکی در حلالهای غیرآبی ($THF-CHCl_3$ و $AN-MeOH$) مورد بررسی قرار دادند نتایج بدست آمده نشان داد که در اکثر موارد کاتیونهای فلزی با لیگاند $DB_{18}C_6$ کمپلکس ۱:۱ تشکیل داده است و پایداری کمپلکسها تحت تاثیر اجزای تشکیل دهنده و طبیعت حلالها قرار دارد و نتایج به صورت روبروست [۶]:

۱- نظم گزینش پذیری کمپلکسها در $AN-MeOH$ به صورت روبروست: $Na^+ > Li^+$ و در سیستم دو تا بی $THF-CHCl_3$ به صورت روبروست: $Na^+ > Ba^{2+} > Li^+$

۲- ارزش پارامترهای ترمودینامیکی برای واکنشهای کمپلکس سازی از دماهای وابسته به ثابتهای پایداری بدست می آید و نتایج نشان می دهد که کمپلکسها هم آنتالپی و هم آنتروپی پایدار دارند .

در تحقیقی که توسط PRIYA V. JAISWAL و همکاران در سال ۲۰۰۳ انجام شد واکنش کمپلکس لیگاند های ماکرو سیکلیک $B_{10}C_5$, $C_{10}B_5$ و C_{18} با کاتیون Ag^+ در سطح کانی (مواد معدنی) با استفاده از پتانسیومتری و هدایت سنجی که نتایج نشان داد که استوکیومتری کمپلکسها در اکثر موارد ۱:۱ است و کمپلکس تشکیل شده از نوع ML است [۷].

۳-۱) اهداف تحقیق

در این تحقیق اثر طبیعت حلال بر روی پایداری، انتخاب گزینی و پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس مورد نظر با برخی از کاتیونهای فلزات واسطه در حلالهای غیرآبی با روش هدایت سنجی تعیین شده است. همچنین در این تحقیق تعیین نسبت استوکیومتری تشکیل کمپلکس تعیین شد.

۴-۱) پایداری کمپلکسها

برای درک شیمی فلزات در محلول، باید ماهیت و پایداری کمپلکسهای فلزی با حلال ولیگاندهای 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. باین وجود، به طور کلی عواملی که تعیین می کنند کدام لیگاند به بهترین وجه با یون فلزی معینی کئوردیناسیون می شوند متعدد است. خواص یون فلزی در محلول به ماهیت لیگاندهایی بستگی دارد که به آن متصل اند. تعداد و نوع چنین گروههایی بر اساس آمار پیش بینی نمی شوند. در نتیجه جهت تعیین محدوده کئوردیناسیون یونهای فلزی استوکیومتری واکنش آنها در محلول مطالعات زیادی در حضور انواع لیگاندها انجام شده و یاد در حال انجام است. بدیهی است که پایداری کمپلکس به ماهیت فلز و لیگاند بستگی دارد. برای مثال هر قدر نسبت بار به شعاع یون فلزی بزرگ باشد، موجب تشکیل کمپلکس پایدارتری می شود، یا هر چه قدرت بازی لیگانندی بیشتر باشد، کمپلکس آن با فلزات الکتروپوزیتیوتر پایدارتر است، یا به علت فشار فضائی، لیگاندهای حجیم تر به لیگاندهای کوچکتر مشابه، کمپلکس هایی با پایداری کمتر تشکیل میدهند.

۱-۴-۱) سیر تاریخی

نخستین ترکیب کمپلکسی که در تاریخ ثبت شده است، آبی رنگی از آهن و یون سیانید به نام، هگزاسیانوفرات (II) پتاسیم، یعنی: $K_3Fe[Fe(CN)_6]$ می باشد که به نام "آبی پروس" مشهور است.

این ترکیب توسط یک رنگرز آلمانی بنام "دیزباخ" در برلین، در آغاز سده نوزدهم تهیه شد. اما تاریخ آغاز و پیدایی ترکیبهای کئوردیناسیون و بررسی های اولیه درباره آنها به پایان سده به سال هجدهم، یعنی به سال ۱۷۹۸ بازمی گردد. در آن سال، تاساثرت، کلرید هگزآمین کبالت $(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)(\text{III})$ را کشف کرده بود. کشف این ترکیب که خواص ویژه و کاملاً متمایز از خواص کلرید کبالت (III) و خواص آمونیاک را داشت، توجه پژوهشگران را به تحقیق درباره آن و بررسی امکان تهیه ترکیب های مشابه آن برانگیخت. اگر چه این کشف وی تا اندازه ای اتفاقی بود، اما نتیجه هایی که از آن بدست آمد، بسیار ارزنده و نشانه نبوغ وی بود، هر چند که این دست آوردها بر مبنای نظریه های موجود در آن زمان، قابل توجیه نبود. بتدریج ترکیبهای مشابه دیگری شناخته و جدا شدند و خواص آنها مورد بررسی قرار گرفت [۱].

۲-۴-۱) عوامل موثر در ثابتهای پایداری:

۱- عوامل محیطی ۲- دما ۳- فشار ۴- قدرت یونی

۳-۴-۱-۱) وابستگی ثابتهای تعادل به دما:

رابطه بین ثابت تعادل (K) تغییرات انرژی آزادگیس (ΔG^0) به صورت زیر است.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1-1)$$

اگر نسبت به دما مشتق گرفته شود به صورت زیر نوشته می - شود.

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{R} \frac{\partial (\Delta G^0)}{\partial T} \quad (2-1)$$

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

$$\frac{\partial \text{Ln}K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (۳-۱)$$

معادله (۳-۱) را میتوان به شکل مناسب تر برای کاربردهای ترسیمی مرتب کرد:

$$d\text{Ln}K = -\frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{dT}{T^2} \right]$$

$$d\text{Ln}K / d = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (۴-۱)$$

معادله اخیر نشان میدهد که نمایش تغییرات $\text{Ln}K$ بر حسب $1/T$ خطی باشیب $-\frac{\Delta H^0}{R}$ 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 $\text{Ln}K$ بر حسب t ، R را بدست آورد.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (۵-۱)$$

همانطوری که معادله فوق نشان میدهد، بهترین حالت برای تشکیل کمپلکس، $(\Delta H^0 < 0)$ آن است که تغییرات آنتالپی منفی ولی تغییرات آنتروپی در طول واکنش مثبت باشد.

۲-۴-۱-۲) وابستگی ثابت تعادل به فشار:

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

$$\left(\frac{\partial \text{Ln}K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (۶-۱)$$

که در آن ΔV اختلاف حجمهای جزئی مواد واکنش دهنده در دو طرف واکنش تعادلی است.

۲-۴-۱-۳) وابستگی ثابتهای تعادل به قدرت یونی محیط:

تاثیر قدرت یونی نمکهای مختلف بر ثابتهای پایداری، بیشتر به ماهیت و غلظت این نمکها و تاثیر آنها بر ضرایب فعالیت مربوط می شود. نحوه تاثیر نمکها بر ثابت تعادل را بنا به نوع تاثیرات آنها به دو گروه تقسیم می کنند. ۱) اثر در تغییر ضریب فعالیت ۲) اثرات متقابل ویژه بر اساس نظریه دبای- هوکل درباره ساختار محلولهای یونی رقیق، برای توصیف رفتار یک محلول الکترولیت رقیق، پتانسیل شیمیایی به صورت زیر نوشته می شود [۸].

$$\mu = \mu^{\circ} + vRT \ln m + vRT \ln \gamma_{\pm} \quad (7-1)$$

μ مولالیتته حل شونده، v مجموع تعداد بارهای مثبت و منفی و γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط یونی میباشند و جمله $RT \ln \gamma_{\pm}$ که در محلولهای غیرالکترولیت وجود ندارد اساساً نشان دهنده سهم اثرات متقابل بارهای الکتریکی روی یونها، در مقدار انرژی آزاد الکترولیت است. همچنین بر اساس قانون دبای - هوکل داریم [۸]:

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = AZ + Z - I^{1/2}$$

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 [۸].

فصل ۲

خواص فیزیکی و شیمیایی فلزات مورد استفاده

۲-۱) کبالت

۲-۱-۱) شیمی کبالت :

کبالت عنصری با عدد اتمی ۲۷، جرم اتمی ۵۸/۹۳، دمای ذوب 1495°C ، دمای جوش 2870°C ، و چگالی ۸/۹۲ از عناصر واسطه گروه هشتم و دوره چهارم است، این عنصر توسط براندت در سال کشف شد. پیکربندی الکترونی $4s^2 3d^7$ دارد. فلز کبالت به رنگ سفید و به سهولت صیقل پذیر است و قابلیت مفتول شدن و چکش خواری دارد. براحتی در اسیدهای رقیق کلریدریک و نیتریک و حل می شود و به کندی در هوا اکسید می شود به شدت هیدروژن را در سطح جذب می کند. ترازهای اکسایش معمولی آن در مایع آبی عبارتند از $+2$ (که به صورت یون آبپوشیده وجود دارد) و $+3$ (که به صورت آبپوشیده بسیار ناپایدار است، اما به صورت آمین و سایر کمپلکسهای کم اسپین پایدار است). کبالت (II) در واکنش با لیگاند یدو کینول در سیستم دو جزئی حلال آب N,N -دی متیل فرما مید و اتانول N,N -دی متیل فرما مید کمپلکس ۱:۱ تشکیل داده است. با افزایش آب ثابت تشکیل کمپلکس کاهش و با افزایش درصد اتانول ثابت تشکیل کمپلکس افزایش می یابد که این امر به عدد دهندگی حلال مربوط است آب دارای بیشترین عدد دهندگی حلال (۳۳) و اتانول دارای عدد دهندگی کمتری نسبت به آب (۱۸) می باشد. هر چه عدد دهندگی حلال بیشتر باشد، کاتیون شدیدتر حلال پوشی شده و کمتر در دسترس لیگاند قرار می گیرد و تشکیل کمپلکس کاهش می یابد. کبالت (II) در واکنش با لیگاند کمپلکسهای متفاوتی تشکیل می دهد مانند: کبالت (II) در واکنش با لیگاند ۲۷، ۲۵- (دی آمید و منوآزا-کراون-۵) - کالیکس آرن در حلال استونیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است [۹].

کبالت (II) در واکنش با لیگاند PyTANO_2 در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است. که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس ML_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است.

کبالت (II) در واکنش با لیگاند PyTABr در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس ML_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است.

۲-۲ نیکل

۱-۲-۲ شیمی نیکل :

نیکل عنصری با عدد اتمی ۲۸، وزن اتمی ۵۸/۶۹، دمای ذوبی 1453°C ، دمای جوش 273°C و چگالی $8/90$ یکی از عناصر واسطه گروه VIII است. نیکل عنصری الکتروپوزیتیو می باشد که پیکربندی الکترونی $4s^2 3d^8$ دارد.

پایدارترین حالت اکسایش آن $+2$ است که به سهولت کمپلکس تشکیل میدهد (هشت وجهی (سبز یا زرد)، مسطح (قرمز) و چهار وجهی (آبی)). نیکلی که در طبیعت وجود دارد از ایزوتوپ پایدار تشکیل شده است که عبارتند: Ni-59, Ni-60, Ni-61, Ni-62. $\text{Ni} - \text{Ni}$ از بقیه فراوانتر می باشند و 59٪ از بقیه پایدارتر می باشد و نیمه عمر تجزیه آن حدود 76000 سال می باشد. نیکل در واکنش با لیگاند کمپلکسهای متفاوتی تشکیل می دهد مانند:

نیکل (II) در واکنش با لیگاند PyTABr در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۱ و کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است، که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس ML_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است [۳۲]. نیکل (II) در واکنش لیگاند ۲،۲۵- (دی آمیدو منوآزا-کراون-۵) - کالیکس آرِن در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است [۹].

نیکل (II) در واکنش با لیگاند PyTANO_2 در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۱ و کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است. که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس ML_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است.

۳-۲) مس

۱-۳-۲) شیمی مس :

مس از فلزات واسطه و دارای نقطه ذوب 1083°C ، نقطه جوش 2595°C ، عدد اتمی ۲۹، وزن اتمی ۶۳/۵۴۶، چگالی $8/93$ و پیکربندی $4s^1 3d^{10}$ است.

نمکهای مس (II) نمونه نمکهای M(II) هستند. فلز مس به طور طبیعی به رنگ قهوه ای مایل به سرخ، قابل انعطاف، غیر قابل حل در آب است. وقتی که در مجاورت هوا قرار می گیرد به تدریج شفافیت خود را از دست میدهد و سطح آن به مرور زمان با رطوبت هوا ترکیب و تشکیل کربنات مس (II) میدهد. اگر چه این فلز غیر قابل حل در آب است، اما همه آنها خورنده آن هستند. که این خوردگی، تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار دارد. این فاکتورها شامل زمان تماس بین آب و پارامترهای کیفی آب مانند اسیدیته، بازیسیته، مواد معدنی حل شده مانند کربنات و کلسیم، دمای آب و مقدار اکسیژن حل شده می باشند. ترازهای اکسایشی بسیار پایین آن پایدار نیست. مس واکنش با لیگاند کمپلکسهای متفاوتی تشکیل می دهد مانند: مس (II) در واکنش با لیگاند ۲۵، ۲۷- (دی آمیدو منو آزا-کراون ۵-۵-) - کالیکس آرن در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۱، تشکیل داده است [۹].

مس (II) در واکنش با لیگاند PyTABr در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۱ و کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است. که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس ML_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است. مس (II) در واکنش با لیگاند PyTANO_2 در حلال استون نیتریل به روش هدایت سنجی کمپلکس ۱:۱ و کمپلکس ۱:۲ تشکیل داده است. که به ترتیب ΔS° ، ΔH° آنها برای کمپلکس ML مثبت و برای کمپلکس LM_2 ، $\Delta H^\circ < 0$ و $\Delta S^\circ > 0$ است.