

بررسی ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس یون پروانادیل با والین.

دکتر فرخ قریب ، سعید عابدینی خرمی ، دکتر کریم زارع و ساسان شریفی . مجله علمی علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی ، شماره ۵-۴ ، (۵۴۱-۵۳۵) ، تابستان و پاییز ۱۳۷۱ .

بررسی ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس یون پروانادیل باوالین

مؤلفان: فرخ قریب، سعید عابدینی خرمی، کریم زارع و ساسان شریفی^۱

چکیده

در این مقاله تشکیل کمپلکس وانادیوم (V) با والین به روش اسپکتروفتومتری در محیط اسیدی بررسی شده است. در این محیط کمپلکس دارای فرمول VO_2V است که نماینده آنیون آمینوکربوکسیلات می باشد. ثابت تشکیل کمپلکس ۱:۱ در 25°C و در 1×10^{-4} M از کلرید سدیم برابر با $\log K_{\text{VO}_2\text{V}} = 9.083$ تعیین گردیده است. همچنین ثابت های پروتونه شدن والین به روش پتانسیومتری در 1×10^{-4} M از کلرید سدیم اندازه گیری شده است که عبارتند از $\text{PK}_1 = 9.34$ و $\text{PK}_2 = 2.56$.
چکیده این مقاله در آخر متن به زبان انگلیسی ارائه شده است.

مقدمه

تشکیل کمپلکس و ثابت پایداری VO_2^+ با لیگاند های: EDTA [۲] و [۴]، EDDA [۱]، NTA [۲، ۱]، MIDA [۱]، IDA [۲] و [۴] و CDTA [۳] تاکنون گزارش شده است. ولی هیچ گزارشی در مورد ثابت پایداری والین با VO_2^+ در دست نیست. در این مقاله واکنش تعادلی فلز لیگاند و تشکیل کمپلکس وانادیوم (V) با والین در $\text{pH} < 4$ در $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ و یک مول بر لیتر کلرید سدیم به عنوان قدرت یونی بررسی شده است. در ارتباط با تشکیل کمپلکس یون پروانادیل، پروتونه شدن والین نیز به روش پتانسیومتری اندازه گیری شده است.

قسمت تجربی

۱- مواد شیمیایی مورد استفاده: وانادات سدیم، والین، کنرید سدیم، اسید پرکلریک، تیئروکسید سدیم و اسید کلریدریک، همه از شرکت Merck و از نوع P.A بوده است.

۲- دستگاههای مورد استفاده: اندازه گیری ثابت های پروتونه شدن والین در قدرت یونی یک مول بر لیتر کلرید سدیم در $10 \pm 0.1^\circ \text{C}$ توسط pH متر EVELA از نوع PHM 2000 و الکترو د شیشه و کالومل از نوع Ingold انجام شده است. اندازه گیری های اسپکتروفتومتری توسط اسپکتروفتومتر UV-VIS از نوع Shimadzu 2100 که به یک کمپیوتر از نوع GDU-20C مجهز می باشد، در دمای $10 \pm 0.2^\circ \text{C}$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر کلرید سدیم انجام گرفته است.

۳- اندازه گیری ثابت پروتونه شدن: ثابت های پروتونه شدن در قدرت یونی یک مول بر لیتر از کلرید سدیم در $10 \pm 0.1^\circ \text{C}$ با تیتراسیون والین با اسید کلریدریک 0.1 M و تیئروکسید سدیم 0.1 M انجام شده است. ثابت های پروتونه شدن اندازه گیری شده عبارتند از: $\text{PK}_b = 2.56$ و $\text{PK}_a = 9.34$

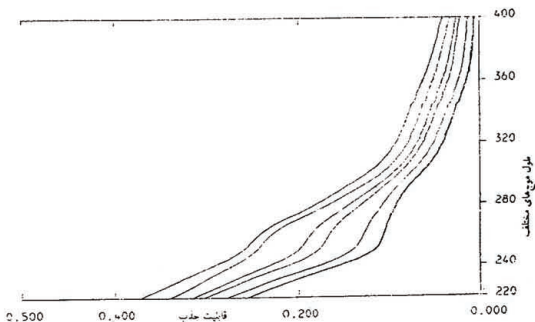
۴- اندازه گیری ثابت پایداری کمپلکس: با توجه به پایداری زیاد کمپلکس و با در نظر گرفتن $A = F(\text{pH})$ [۳] جذب (A) محلولهای با غلظت های مختلف لیگاند و فلز در pH های مختلف در طول موج 265 nm در $10 \pm 0.2^\circ \text{C}$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر کنرید سدیم تعیین گردیده است (جدول ۱).

جدول ۱- $\text{C}_{\text{VO}_2} = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{C}_{\text{Lig}} = 10^{-2} \text{ M}$

شماره نمونه	A	pH	$[\text{H}^+]$
۱	0.087	1.58	2.6×10^{-2}
۲	0.088	1.72	1.9×10^{-2}
۳	0.088	2.01	9.77×10^{-3}
۴	0.088	2.16	6.92×10^{-3}
۵	0.089	2.30	5.01×10^{-3}
۶	0.090	2.50	3.16×10^{-3}
۷	0.091	2.68	2.1×10^{-3}
۸	0.083	2.99	1.01×10^{-3}
۹	0.088	3.27	5.28×10^{-4}
۱۰	0.087	3.58	2.6×10^{-4}
۱۱	0.088	3.77	1.67×10^{-4}
۱۲	0.088	3.82	1.51×10^{-4}

در محیط اسیدی مورد آزمایش $\text{pH} < 4$ وانادیوم (V) به صورت یون VO_2^+ می باشد [۵]. این یون در

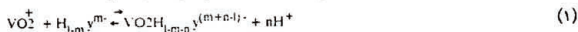
محیط قلیایی به صورت‌های VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , VO_3^{3-} , $\text{V}_3\text{O}_{10}^{3-}$ و $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ هیدرولیز می‌شود [۸ و ۷ و ۶]. شرایط آمایشی انجام شده، هیدرولیز و پولمریزه شدن یون VO_2^+ قابل اغماض است [۵ و ۱].



شکل ۱- مطالعه اسپکتروفتومتری کمپلکس‌های وانادیوم (V) در طول موج‌های مختلف

بحث و نتایج

باتوجه به معادله عمومی تشکیل کمپلکس مورد مطالعه، ثابت پایداری آن به صورت



رابطه (۲) بیان می‌شود.

$$K = \frac{[\text{VO}_2\text{H}_{l-m-n}\text{y}^{(m+n-l)-}][\text{H}^+]^n}{[\text{VO}_2^+][\text{H}_{l-m}\text{y}^{m-}]} \quad (2)$$

با در نظر گرفتن ثابت پروتونه شدن والین در pH های ۶/۲-۱ گونه Hy و در pH های ۴-۳ گونه y برای تشکیل کمپلکس مهمترین گونه‌ها می‌باشند. بنابراین در فاصله pH های ۶/۲-۱ فقط یک گونه کمپلکس ۱:۱ مربوط به Hy تشکیل می‌شود. در این صورت در روابط ۱ و ۲ مقدار m برابر صفر است [۳].

جذب محلول در طول موج مورد مطالعه عبارت خواهد بود از:

$$A = \sum_1 [\text{VO}_2^+] + \sum_2 [\text{VO}_2\text{H}_{l-n}\text{y}^{(n-1)-}] \quad (3)$$

همچنین باتوجه به پایداری جرم،

$$[\text{VO}_2^+] = C_{\text{VO}_2} - [\text{VO}_2\text{H}_{1-n}^{(n-1)-}] \quad (۴)$$

$$[\text{Hy}] = C_{\text{Hy}} - [\text{VO}_2\text{H}_{1-n}^{(n-1)-}] \alpha_{\text{Hy}} \quad (۵)$$

Σ_1 ضریب مولی یون پروانادیل (برابر با ۹/۵۸۰) شکل (۲) و Σ_2 ضریب جذب مولی کمپلکس تشکیل شده، C_{VO_2} و C_{Hy} به ترتیب غلظت کل VO_2^{+} و والین، و α_{Hy} کسر مولی Hy به عنوان لیگاند آزاد در محلول می باشد.

با در نظر گرفتن روابط بالا، اگر $C_{\text{VO}_2} \gg C_{\text{Hy}}$ باشد،

$$\frac{C_{\text{VO}_2}}{A} = \frac{1}{\Sigma_2} + \frac{1}{\Sigma_2 K_{\text{VO}_2\text{Hy}}} \cdot \frac{(A \cdot \Sigma_1 C_{\text{VO}_2}) [\text{H}^+]^n}{A \alpha_{\text{Hy}}} \quad (۶)$$

باتوجه به رابطه (۶)، نمایش تغییرات $\frac{C_{\text{VO}_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A \cdot \Sigma_1 C_{\text{VO}_2}) [\text{H}^+]^n}{A \alpha_{\text{Hy}}}$ با تعداد پروتون های $n=0$ خط مستقیم خواهد شد شکل (۳). به این ترتیب Σ_2 برابر خواهد شد با ۹۰۳/۹ و همچنین ثابت پایداری گونه VO_2Hy^+ برابر خواهد شد با ۹۰۷۲/۱. $K_{\text{VO}_2\text{Hy}} = 9.072 \times 10^{-4}$. در pH های ۴-۳، افزایش مقدار جذب مشاهده شده به علت تفکیک یون کمپلکس VO_2Hy^+ با واکنش زیر برابر است:

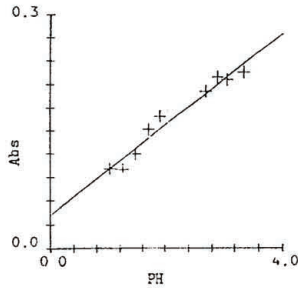


باتوجه به روابط ۳ و ۷،

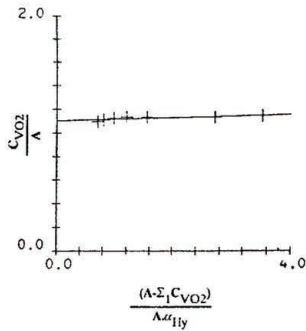
$$\frac{C_{\text{VO}_2}}{A} = \frac{1}{\Sigma_3} + \frac{1}{K \Sigma_3} \cdot \frac{(A \cdot \Sigma_2 C_{\text{VO}_2}) [\text{H}^+]}{A} \quad (۸)$$

مقدار Σ_3 ضریب مولی VO_2^+ در طول موج ۲۶۵ n.m. باتوجه به نمایش تغییرات $\frac{C_{\text{VO}_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A \cdot \Sigma_2 C_{\text{VO}_2}) [\text{H}^+]}{A}$ تعیین می گردد (شکل ۴). ($\Sigma_3 = 3168/3$) همچنین $K_{\text{VO}_2\text{Hy}} = 3.384 \times 10^{-4}$ ثابت پایداری کمپلکس والین و VO_2^{+} برابر خواهد شد با:

$$K_{\text{VO}_2\text{Hy}} = \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{Hy}][\text{VO}_2^+]} = \frac{K_{\text{VO}_2\text{Hy}} \cdot K_{\text{VO}_2\text{Hy}}^{\text{II}}}{K_d} = 6.76 \times 10^{-4} \quad (۹)$$



شکل ۲- نمایش تغییرات جذب VO_2^+ بر حسب pH



شکل ۳- نمایش تغییرات جذب $\frac{C_{\text{VO}_2}}{\Lambda}$ بر حسب $\frac{(\Lambda \cdot \Sigma_1 C_{\text{VO}_2})}{\Lambda_{\text{Hy}}}$

