

مطالعه سینتیک تفکیک کمپلکس های دی اکسووانادیم با اتیلن دی آمینو
تترااستیک اسید (EDTA) و اتیلن دی آمینو دی استیک اسید (EDDA).
دکتر کریم زارع ، مجله علمی و پژوهشی علوم پایه دانشگاه الزهراء ،
شماره ۳ و ۴ سال ۱۳۷۱ .

مطالعات سینتیکی تفکیک کمپلکسهای دی اکسووانادیم با اتیلن دی آمینو ترا
استیک اسید (EDTA) و اتیلن دی آمینو دی استیک اسید (EDDA)

کریم زارع
دانشگاه شهید بهشتی

چکیده : در این پژوهش پایداری کمپلکسهای کی لتهای VO_4^{3-} ، VO_3HY^{2-} ، $VO_3H_2Y^{-}$ و VO_4^{3-} با (EDTA) و (H_4Y) توسط طیف نورسنجی در $25^{\circ}C$ و در محیط $NaClO_4$ (۴M) مطالعه شده است .

قانون سرعت تفکیک کمپلکس این کی لتهای توسط OH از یک معادله همانند رابطه زیر تبیین می کند :

$$V = \frac{K_A + K_B [OH^-]}{1 + K_C [OH^-]^2} \quad \text{[کی لیست]}$$

ثابتهای K_A ، K_B و K_C محاسبه شده اند و مکانیسمی برای واکنشهای مربوط پیشنهاد شده است . در مکانیسم پیشنهادی یک مرحله تشکیل کمپلکس کره خارجی $[OH^-]$ و کی لیست وجود دارد که با واکنش جایگزینی مرتبه یک از دست دادن سریع پروتونها دنبال می شود . روش مورد استفاده برای مطالعه سینتیکی سرعت این واکنشها ، طیف نورسنجی با جریان ایستاده (Stopped Flow) بوده است .

مقدمه

- مطالعاتی که تاکنون روی کی لتهای وانادیوم (V) با EDTA و NTA انجام گرفته است به شرح زیر می باشد :
- ۱- مطالعه کمپلکسهای وانادیوم (V) - EDTA توسط پسرک (PECSOK) (۱) و میکا (MICKA) (۲) به وسیله پلاروگرافی
- ۲- مطالعه کمپلکسهای یاد شده رینگبوم (RINGBOM) (۳) شوارزنباخ (SCHWARZENBAH) (۴)

ایتو (ITOH) لگرانژو همکاران (LAGRANGE) (6 , 7 , 8) به وسیله طیف نورسنجی با جریان ایستاده.

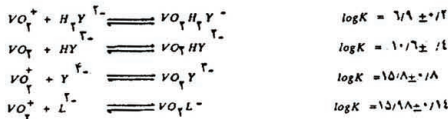
۳- کمپلکس وانادیوم (V) -EDDA توسط تاناکا (TANAKA) (2) آموس و سایر (AMOS and SHYER) (1)

در این مقاله با در نظر گرفتن مطالعات انجام شده و ضمن مطالعات سینتیکی ، ثابتهای سرعت تفکیک کی لیتها؛ مربوط را به دست آورده و با استفاده از معادله های سرعت ، مکانیسمی را پیشنهاد کرده ایم .

شکل ۱ و ۲ یونیده شدن EDTA را بنا بر پیشنهاد مارگروم و شاپسن (MARGERUM و CHAPMAN) نشان می دهد .

کمپلکسهای کی لیتها $VO_2^+ + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons VO_2H_2Y^-$ ، $VO_2^+ + HY^- \rightleftharpoons VO_2HY^-$ و $VO_2^+ + L^- \rightleftharpoons VO_2L^-$ و $VO_2^+ + L^- \rightleftharpoons VO_2L^-$ (V) و $VO_2^+ + L^- \rightleftharpoons VO_2L^-$ با EDTA (H₂Y) و EDDA (H₂L) به روش طیف نورسنجی در ۲۵ C و با قدرت یونی (NaClO₄) I = 3 مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند .

لگاریتم ثابتهای تشکیل این کی لیتها به صورت زیر می باشد :



ثابت سرعت تفکیک این کی لیتها که توسط یونها ی هیدروکسیل انجام می گیرد با استفاده از رابطه های زیر به دست آمده است .

$$V = \frac{K_a + K_b [HO^-]}{1 + K_a [OH^-]} [\text{کی لیت}]$$

برای کمپلکسهای EDTA :

$$K_1 = 0.006 \text{ s}^{-1} \quad K_2 = 5.51 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad K_0 = 1.82 \times 10^{-8} \text{ M}^{-2}$$

و برای کمپلکس EDDA

$$K_1 = 2.80 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad K_2 = 1.60 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad K_0 = 1.50 \times 10^{-8} \text{ M}^{-2}$$

با استفاده از نتایج آزمایشها ، مکانیسمی پیشنهاد شده است . در این مکانیسم ، تشکیل سریع کره خارجی توسط یک جایگزینی مرتبه یک و عمل از دست دادن پروتون تعقیب می شود .

قسمت تجربی

۱- مواد شیمیایی مورد استفاده:

سدیم مونوانادات، پرکلریک اسید، سدیم پرکرات و اتیلن دی آمین تتراسنیک. اسید از شرکت مرک.

(Merck) و اتیلن دی آمینو دی استیک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت پرولابو (Protabo) خریداری شده‌اند. همه این مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی می‌باشند.

۲- محلولها:

محلولهای سود تحت اتمسفر نیتروژن به وسیله رقیق کردن سود با غلظت حدود 20M تهیه شده و سپس به وسیله اسید سنجی غلظت دقیق آنها اندازه گیری شده‌است.

معرفها بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و محلول پرکلریک اسید در برابر $KHCO_3$ خالص، استاندارد شده‌است.

غلظت محلولهای اصلی و انادیم بنا بر روش شارلو (Sharlot) اندازه گیری شده‌است (۱۲) و انادیموم (۱۷) در محیط H_2SO_4 ۶M به طور کمی به وسیله Fe^{+2} به و انادیموم (۱۷) تبدیل می‌شود.

غلظت محلولهای EDTA به وسیله سولفات مس در محیط آمونیاکی و در مجاورت قرص معرف مرک اندازه گیری شده‌است.

۳- دستگاههای مورد استفاده:

مجموعه آزمایشها در ۰/۱ ± ۰/۰۵ صورت گرفته است. اندازه گیریهای پتانسیل سنجی توسط یک PII سنج تیکوسل (Tacussel) ۲۰۰۰۰ با یک میلی ولتسر تیکوسل ۲۰۰۰۰ انجام شده‌است.

شبه الکترودشیبایی به صورت زیر نوشته می‌شود.

الکتروود				$NaClO_4$ ۲/۹M	$AgCl/Ag$
	محلول	$NaClO_4$ ۳M		$NaCl$ ۰/۱M	
شیشدای					

الکتروود شیشه‌ای یک الکتروود بکمن (Beckman) ۳- E ۳۹۰۹۹ برای محیط بازی است و الکتروود مرجع به روش برون (Brown) تهیه شده است (۱۳)

پذیرفته شد که لگاریتم غلظت یونهای H^+ در محلولی که دارای $(2/99 M) NaClO_4$ و $(0.01 M) HClO_4$ باشد برابر با ۲/۰۰۰ است.

پتانسیل سنجی به صورت دستی و خود کار انجام شده‌است.

شکل ۱- طرح کلی دستگاه پتانسیل سنج کاملاً خود کار را نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود، سلول پتانسیل سنج که عمل سنجش را انجام می‌دهد به یک ولتسر و یک بورت خود کار تیکوسل متصل است آن گاه این مجموعه به کامپیوتر P. ۶۵۲ وصل شده‌است.

فرمان تزریق با دخالت کامپیوتر هنگامی داده می‌شود که پایداری پتانسیل الکتروود اندازه گیری شده بر حسب زمان از شرایطی نسبت کند که آزمایشگر تحمیل کرده‌است. در این هنگام نتایج یعنی حجم اضافه شده و

PH اندازه گیری شده، بر روی نوار سوراخ شده ضبط می گردد.

یادآوری می شود که کاپیوتر طبق برنامه از پیش نوشته شده، در هر مرتبه ده بار مقدار اختلاف پتانسیل را در زمانهای معلوم اندازه گیری کرده و با هم مقایسه می کند. در صورتی که پایداری PH کافی باشد نتایج را ضبط کرده، در غیر این صورت دو باره اعمال قبل را تا رسیدن به یک مجموعه مقادیر اختلاف پتانسیلهای قابل قبول ادامه می دهد.

اندازه گیریهای مربوط به طیف نورسنجی در تعادل، توسط یک طیف نور سنج (ژوبن ایون دو اسپاک) (Robin Yvon Duspac) انجام گرفته است.

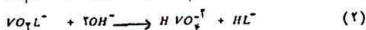
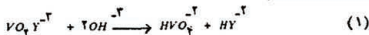
شکل ۲ طرح کلی این دستگاه متصل شده به PH را نشان می دهد. چنانکه ملاحظه می شود عمل تغییر PH با افزایش محلول مناسب توسط یک میکروپوریت به همراه اندازه گیری PH به وسیله سلول پتانسیل سنج انجام می شود. یک پمپ ماستر فلکس (MASTERFLAX) عمل چرخش محلول درون سلول پتانسیل سنج را به داخل سلول اندازه گیری موجود در طیف نورسنج جون ایون انجام می دهد. در این شکل قسمتهای نقطه چین شده، مشخص کننده جریان آب یا دمای ثابت است و همین عمل موجب تنظیم دمای سلول پتانسیل سنج مربوط به اندازه گیری و مرجع می گردد.

با توجه به اینکه واکنشهایی که مورد مطالعه سینتیکی واقع شده اند از نوع واکنشهای سریع می باشند، روشهای طیف نورسنجی مورد استفاده با جریان ایستاده بوده اند.

نتایج و بحث

۱- اصول مطالعه و شرایط آزمایشها

واکنشهای زیر از راه طیف نورسنجی با جریان ایستاده و در ۲۵°C با مخلوط کردن حجم به حجم یک محلول از کی لیت و یک محلول از سود، به طور جداگانه مطالعه شده اند.



برای ساده شدن تفسیر نتایج آزمایشها، محلولها در شرایط زیر تهیه شده اند:

- غلظت لیگندهای EDTA یا EDDA طوری انتخاب شده اند که برای غلظتهای وانادیوم مورد نظر، عمل کمپلکس شدن کامل باشد.

- غلظت یونهای H^{+} محلول کمپلکس در $10^{-4} M$ (برای کمپلکس وانادیوم (۱-) EDTA) یا $10^{-5} M$ (برای کمپلکس وانادیوم (۲-) EDDA) طوری تنظیم شده است که در محلول تنها کمپلکس بدون پروتون VO_4^{3-} یا VO_4^{2-} وجود داشته باشد.

محلولهای سود مورد استفاده برای تفکیک کی لینها طوری بوده است که قسمت اضافی EDTA یا EDDA، در اساس - بصورت H_2Y^{-2} یا HY^{-1} ، موجود در محلول تقریباً به طور لحظه ای به Y^{-2} یا L^{-2} خشی شوند

و بعد از این عمل حشی شدن ، یونهای OH^- همچنان به شکل 10^{-11} پادداشت شده نسبت به غلظت کی لیت به صورت اضافی باقی بمانند .

بنابراین می توان در طول واکنش تفکیک کمپلکس غلظت یون OH^- را ثابت در نظر گرفت وبا شناخت pK های لیگاندها و غلظت یون H^+ محلول کی لیت ، غلظت $[OH^-]$ را با انجام محاسبات مربوط به دست آورد .
پیشرفت واکنشهای ۱ و ۲ توسط طیف نورسنجی در ۳۲۰ نانومتر ، برای وانادیوم (۷) $EDTA$ و ۲۷۰ نانومتر ، برای وانادیوم (۷) $EDDA$ ، دنبال شده است .

در این طول موجها مقدار جذب در اصل به کی لیتها و وانادیوم کمپلکس نشده و به میزان کمی به لیگاند اضافی مربوط می باشد .

۲ - قانون تجربی سرعت

در غلظت اضافی OH^- ، سرعت واکنشهای ۱ و ۲ از یک قانون مرتبه یک پیروی می کند .

$$V = \frac{d [VO_2^{+}]^{-T}}{dt} = K_{obs} [VO_2^{+}]^{-T}$$

$$V = \frac{d [VO_2^{+}]}{dt} = K_{obs}^* [VO_2^{+}]$$

که K_{obs} و K_{obs}^* ثابتهای سرعت ، یافته وابسته به غلظت اولیه کی لیت و غلظت اضافی لیگاندند . ولی این ثابتها تابع غلظت $[OH^-]$ نیز می باشند .

جدول ۱ مقادیر ثابتهای K_{obs}^* واکنش مرتبه یک تفکیک کمپلکس وانادیوم (۷) $EDTA$ و جدول مقادیر ثابتهای K_{obs} واکنش مرتبه یک تفکیک کمپلکس وانادیوم - $EDDA$ را نشان می دهند . با استفاده از داده های آزمایشها معادله تابع اولیه سینتیکی به صورت زیر نوشته می شود .

$$\log(A_j - A_{\infty}) = -K_{obs}t_j + \log(A_0 - A_{\infty})$$

در این معادله A_j قدرت مقدار جذب محلول در زمان t_j مقدار جذب در زمان صفر بعد از خشی شدن مقدار لیگاند اضافی و A_{∞} قدرت مقدار جذب در زمان بی نهایت می باشد . تعیین قدرت مقدار جذب A_0 به طور آزمایشی تجربی مشکل است . ما به طور مستقیم مقادیر K_{obs} همانند پارامترهای خط $\log(A_j - A_{\infty}) = F(t)$ به دست آورده ایم .

در نخستین مجموعه آزمایشها که با محلولی از کی لیت و غلظت (۷) V برابر با 2×10^{-4} $EDDA$ یا $EDTA$ با غلظت 2×10^{-3} است عمل تفکیک توسط محلول سود با غلظت 8×10^{-3} تا 5×10^{-2} انجام شده است مقادیر ثابتهای سرعت با به کار بردن غلظتهای مختلفی از OH^- ثابت باقی می ماند (جدول ۱ و ۲) .

در دامنه غلظتهای OH^- مورد مطالعه ، ملاحظه می شود که K_{obs} یا K_{obs}^* با زیاد شدن $[OH^-]$ افزایش می یابند .

مجله علوم پایه

بنابراین، ابتدا توجه خود را به تفسیر تغییرات K'_{obs} یا K'_{obs} به صورت تابعی از $[OH^-]_0$ جلب می کنیم (جدول ۱ و ۲). با استناد از معادله پیشنهادی سرعت، مقادیر K'_{obs} و K'_{obs} به صورت زیر می باشد.

$$K'_{obs} = \frac{K_1 + K_2 K_0 [OH^-]^2}{1 + K_0 [OH^-]^2} \quad (3)$$

$$K'_{obs} = \frac{K_1 + K_2 K_0 [OH^-]^2}{1 + K_0 [OH^-]^2} \quad (4)$$

این دو تابع به طور صحیحی نتایج تجربی را در بر می گیرد.

در حالت و انادایوم (VII)، هنگامی که $[OH^-]_0 = [OH^-]$ زیاد می شود: K'_{obs} به طرف K_2 میل می کند. بنابراین، به جای K_2 مقدار متوسط K_{obs} در جدول ۱ آورده شده است.

برای و انادایوم (VII) EDDA، معادله های ۳ و ۴ را می توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$K'_{obs} - K_1 = \frac{K_2 + K_2 K_0 [OH^-]^2}{1 + K_0 [OH^-]^2} - K_1$$

و یا:

$$\frac{1}{K'_{obs} - K_1} = \frac{1}{K_2 + K_2 K_0} \times \frac{1}{1 + K_0 [OH^-]^2}$$

$$Y = \frac{1}{K'_{obs} - K_1} = \frac{1}{K_2 + K_2 K_0}$$

$$X = \frac{1}{[OH^-]^2}$$

$$a = \frac{1}{K_2 K_0 - K_2 K_0}$$

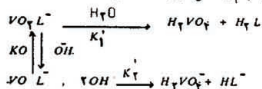
اگر مقادیر اختیاری به K_1 که قدم به قدم تغییر می کند داده شود، با بهره گرفتن از نتایج تجربی ۱ و ۲ به دست می آید، آن گاه با استفاده از محاسبات کمترین مربعات خطی و قرار دادن بر روی سیستم معادله ۵ و ۶، برای هر مقدار K_1 یک مقدار K_{obs} به دست می آید. برای مجموعه این سه مقدار K_1 ، K_2 و K_0 با داشتن مقادیر $[OH^-]$ تجربی، مقادیر دوباره محاسبه می شود. سرانجام مقدار K_1 را که برای تکنیک کمپنس یک کی لیت (مجموعه مجذور) (مربعات) نسبی بین مقادیر تجربی و محاسبه شده K_{obs} را به کمترین مقدار می رساند، انتخاب می کنیم. مقادیر ثابتهای سرعت مربوط که به بهترین مطابقت در نمودار ۱ و ۲ آورده شده است، یادآوری می شود که در حالت و انادایوم EDDA، حد K'_{obs} با افزایش $[OH^-]$ می توان به طور مستقیم محاسبه

کرد. بنابراین مانند پارامتر اضافی K' را در محاسبه‌ای که توضیح آن آمد، به کار می‌بریم. بنابراین، چون ضروری است که از یک طرف قدم به قدم مقدار K' تغییر کند و از طرف دیگر K_1 در محاسبه کمترین محذور مورد توجه قرار گیرد، محاسبه طولانی می‌شود. مقادیر K'_{OH} به دست آمده در نمودار ۲ آورده شده است.

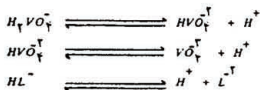
مکانیسم پیشنهادی برای واکنشها

نتایج حاصل از آزمایشها نشان می‌دهد که در محیط تجزیه مورد مطالعه دو یون OH^- می‌تواند خیلی سریع جایگزین دو مولکول آب در حوزه آبپوشی کیلیت شود و یک کمپلکس با کره خارجی، که در اینجا با $[VO_2L^-, 2OH^-]$ یا $[VO_2L^-, 2OH^-]$ نشان می‌دهیم تشکیل دهد.

به عنوان مثال، در حالت وانادیم (۵) $EDDA$ مراحل انجام واکنش عبارت است از:



که توسط واکنشهای سریع زیر دنبال می‌شود.



نزدیک به تعادل ثابت K'_0 خیلی سریع است و برای K'_0 داریم:

$$K'_0 = \frac{[VO_2L^-][2OH^-]}{[OH^-]^2[VO_2L^-]}$$

مراحل کند واکنش از مرتبه یک می‌باشد.

$$V' = K'_1 [VO_2L^-] + K'_2 [VO_2L^-][2OH^-]$$

محاسبه نتیجه زیر را به دست می‌دهد.

$$V' = \frac{K'_1 + K'_0 K'_1 [OH^-]}{1 + K'_0 [OH^-]^2} [VO_2L^-]_0$$

$$[V^{4+}] = [VO_2L^-] + [VO_2L^- \cdot 2OH^-]$$

مقادیر ثابتهای به دست آمده عبارت است از

$$K_1 = 2/80 \text{ } s^{-1} \quad K_2 = 160 \text{ } s^{-1} \quad K_0 = 1/50 \times 10^4 \text{ } M^{-1}$$

در حالت کمپلکس وانادیوم (V) EDTA، می توانیم یک مکانیسم مشابه با مقادیر ثابتهای زیر بنویسیم :

$$K_1 = 0/406 \text{ } s^{-1} \quad K_2 = 0/0303 \text{ } s^{-1} \quad K_0 = 1/82 \times 10^4 \text{ } M^{-1}$$

به هنگام تفکیک کی لیت وانادیوم (V-EDTA)، امکان اندازه گیری مقدار جذب در دامنه بین ۳۰۰ تا ۳۴۰ نانومتر را بررسی کردیم. در این کمپلکس کره خارجی $[VO_2V^{3+}, OH^-]$ مقایسه مقدار جذب مخلوط در زمان صفر و VO_2V^{3+} مورد توجه بوده است. با اطلاع از اینکه حالت های مختلف EDTA در این طول موج جذبی ندارد، اختلاف کوچکی که احتمالاً مربوط به گونه ای غیر از VO_2V^{3+} است ملاحظه می شود. ولی به علت کم اهمیت بودن آن هیچ محاسبه ای در این مورد امکان پذیر نبوده.

به علاوه برای محلول کی لیت های وانادیوم $EDTA(V)$ که اسیدی تر از آن می باشند که توسط یونهای هیدروکسید تفکیک شدند، نتایج مشابه با مقادیری به دست آورده ایم که در جدول ۱ و ۲ داده شده است. بنابر نتایج به دست آمده که واکنش های از دست دادن پروتون کی لیت های $VO_2H_2V^{3+}$ و VO_2HY^{2-} و تبدیل به VO_2V^{3+} خیلی سریع باشد.

مکانیسمی که در این مورد پیشنهاد می کنیم با مکانیسم ارائه شده توسط کولن ولگرانژ (Lagrange Collin) در باره تفکیک کی لیت های مولیدن $NTA(V)$ و تنگستن $NTA(V)$ با OH^- (۴) مطابقت دارد.

نتیجه گیری

مطالعه پایداری و سینتیک تفکیک کمپلکس های وانادیوم (V) با EDTA و EDDA توسط OH^- امکان پیشنهاد مکانیسمی را می دهد که این تفکیک را شامل می شود. مرحله تشکیل کمپلکس واسطه با کره خارجی همراه با از دست دادن سریع پروتون توسط یک جایگزینی مرتبه یک دنبال می شود.

(کی لیت)	(سود)		(تجریه)	10 ²	(محاسبه شده)
	$[OH^-]_{10^{-2}} (M)$	$[OH^-]_{10^{-1}} (M)$	$K_{OH} (S)$		$K_{OH} (S)$
$[V(V)] = 10^{-5} M$ $[EDTA] = 2.5 \cdot 10^{-4} M$ $[VO_2 L^{3-}]_0 = 0.5 \cdot 10^{-5} M$ $\log [H^+] = 7.00$	4.614	0.6036	0.016	9	0.0157
	4.614	0.6038	0.016	9	0.0157
	4.614	0.6038	0.015	9	0.0157
	5.537	1.017	0.022	8	0.0213
$[V(V)] = 2 \cdot 10^{-5} M$ $[EDTA] = 5 \cdot 10^{-4} M$ $[VO_2 L^{3-}]_0 = 10^{-5} M$ $\log [H^+] = 7.00$	9.229	1.107	0.024	5	0.0230
	9.229	1.107	0.023	6	0.0230
	9.229	1.107	0.024	5	0.0230
	11.99	2.412	0.026	5	0.0279
	13.84	3.319	0.027	6	0.0289
	13.84	3.319	0.026	5	0.0289
	15.69	4.233	0.028	5	0.0294
	15.69	4.233	0.029	5	0.0294
	18.46	5.609	0.029	6	0.0297
	18.46	5.609	0.029	6	0.0297
	46.14	19.43	0.030	5	0.0302
	46.14	19.43	0.030	4	0.0302
	92.29	42.50	0.029	6	0.0303
	92.29	42.50	0.029	6	0.0303
$[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} M$ $[EDTA] = 2 \cdot 10^{-3} M$ $[VO_2 L^{3-}]_0 = 10^{-4} M$ $\log [H^+] = 7.00$	47.80	9.781	0.031	2.0	0.0301
	47.80	9.781	0.030	1.5	0.0301
	57.36	14.54	0.029	2.1	0.0302
	57.36	14.54	0.030	3.5	0.0302
	76.48	24.08	0.030	1.8	0.0303
	76.48	24.08	0.031	2.0	0.0303
	76.48	24.08	0.032	1.7	0.0303
	76.48	368.2	0.030	1.5	0.0303
	76.48	368.2	0.030	1.7	0.0303
	76.48	368.2	0.030	1.7	0.0303

- جدول شماره ۱: مقادیر ثابت سرعت در جداول K_{OH} مربوط به واکنش تشکیل کمپلکس وانادیوم (EDDA-IV) الف - $[OH^-]_{10^{-2}}$ و $[OH^-]_{10^{-1}}$ به ترتیب غلظتهای سود را قبل از مخلوط شدن وبعد از خنثی شدن لیگاند اضافی لیگاند نشان می دهد .

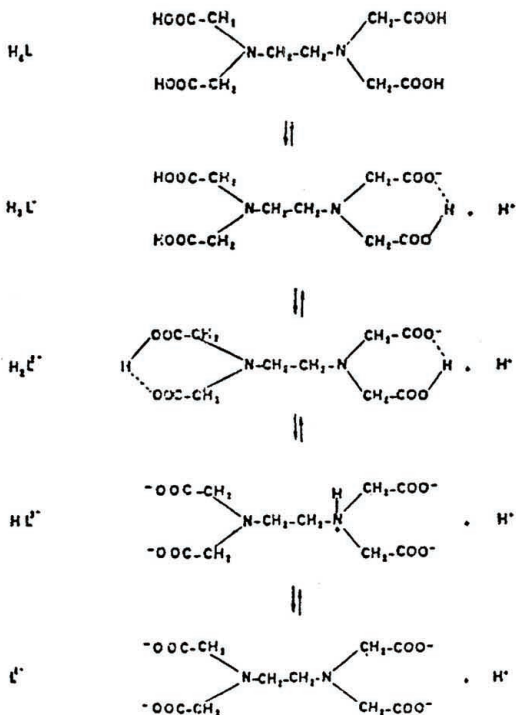
ب - $[V(V)]$ و $[EDTA]$ به ترتیب غلظتهای فلز و لیگاند را قبل از مخلوط شدن نشان می دهند .

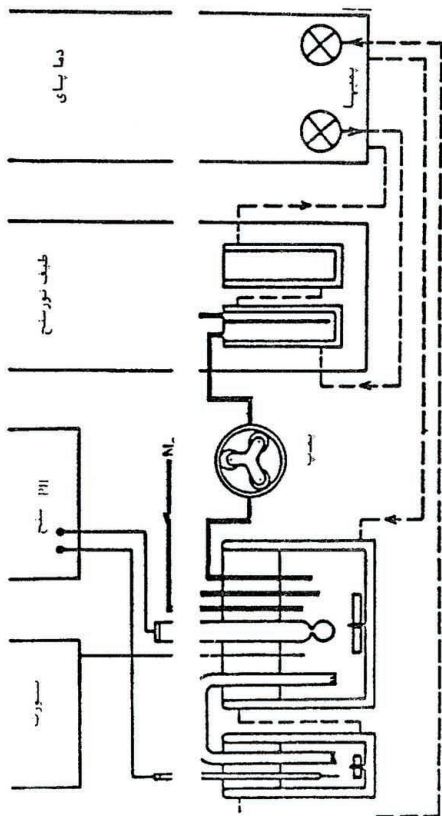
طول موج مورد مطالعه $\lambda = 340 nm$ می باشد .

(کی لیت)	(سود)		(تجربی)	$\alpha(\%)$	(محاسبه شده)
	$[OH^-] (M)$	$[OH^-]_{\text{th}} (M)$			
$[V(V)] = 2 \cdot 10^{-4} M$ $[EDDA] = 2 \cdot 10^{-3} M$ $[VO_2 L^-] = 10^{-4} M$ $\log [H^+] = 6,50$	0,00931	0,00294	2,54	1,5	2,81
	0,00931	0,00294	2,54	1,1	2,81
	0,01862	0,00758	2,97	1,3	2,91
	0,01862	0,00758	3,01	1,1	2,91
	0,03724	0,01689	3,70	1,2	3,34
	0,03724	0,01689	3,73	1,2	3,34
	0,05586	0,02620	4,41	1,0	4,03
	0,05586	0,02620	4,46	1,0	4,03
	0,07448	0,03551	5,20	1,0	4,90
	0,07448	0,03551	5,30	1,1	4,90
	0,07448	0,03551	5,23	1,2	4,90
	0,09310	0,04482	5,72	1,0	5,86
	0,09310	0,04482	5,76	1,5	5,86
	0,09310	0,04482	5,78	1,4	5,86
	0,1396	0,06809	8,11	1,3	8,21
	0,1396	0,06809	8,14	1,3	8,21
	0,1862	0,09136	10,64	1,7	10,14
	0,1862	0,09136	10,34	1,6	10,14

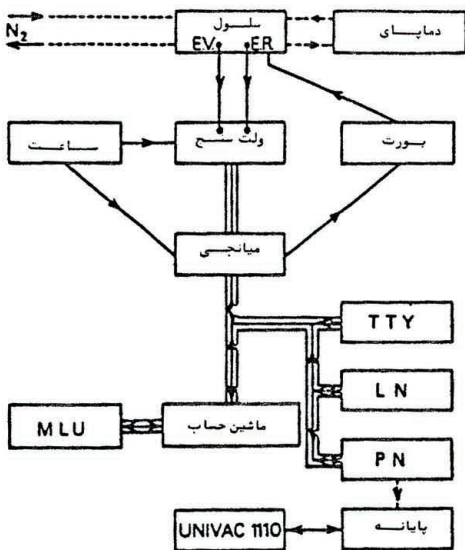
جدول شماره ۲ - مقادیر ثابت سرعت مرتبه یک K_{obs} مربوط به واکنش تفکیک کمپلکس وانادیم (EDDA- V) (الف) $[OH^-]$ و $[OH^-]_0$ به ترتیب غلظتهای سود را قبل از مخلوط شدن و بعد از خنثی شدن را اضافی لیگاند نشان می دهند .

ب) $[V(V)]$ و $[EDDA]$ به ترتیب غلظتهای فلز و لیگاند را قبل از مخلوط شدن نشان می دهند . طول موج مورد مطالعه $\lambda = 270 \text{ nm}$ می باشد .





شکل ۴- سیستم مونتاژی اندازه گیری همزمان با مقدار جذب



شکل ۳. سیستم پاناسل سح متصل به کامپیوتر رانشان می دهد .