

باسمه تعالی

دانشکده شیمی

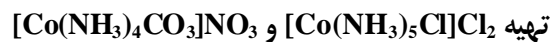
دانشگاه صنعتی شریف

آزمایشگاه معدنی 2

دکتر داور بقاعی

| | |
|--|----|
| 1-تعیین ساختار یون کمپلکس‌ها..... | 3 |
| 2-مطالعات سینتیکی در مورد آبدار کردن کمپلکس..... | 11 |
| 3-تعیین ساختار کمپلکس‌ها به روش جاب..... | 18 |
| 4-ایزومری نوری..... | 26 |
| 5-ایزومری اتصال لیگاند..... | 36 |
| 6-روش جداسازی به روش تبادل یون در کمپلکس‌های یونی..... | 39 |
| 7-مطالعه طیف‌های الکترونی ترکیبات کوئوردیناسیون..... | 47 |
| 8-تعیین ثابت‌های پایداری متوالی $\text{Ni}(\text{glycinate})_n^{(n-2)+}$ | 53 |

آزمایش شماره یک: تعیین ساختار یون کمپلکسها



تهیه کمپلکسهای فلزی نظیر آنچه که در این آزمایش انجام می شود عامل مهمی در پیشرفت شیمی کوئوردیناسیون بوده است. تا سال 1951 پژوهشها در این مورد روی کمپلکسهای یونهای فلزات واسطه با لیگاندهای تک دندانه به عنوان مثال CN^- , NO_2^- , I^- , NH_3 , Br^- و پیریدن یا با لیگاندهای دو دندانه از قبیل دی آمین ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) اکسالات (O-CO-CO-O^{2-}) گلی سینات ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$) و CO_3^{2-} انجام می گرفت

این کمپلکسها هنوز اساس انبوه زیادی از پژوهشهای امروزی را تشکیل می دهند در حالی که کشفیات جدید که بیشتر در مورد خواص لیگاندهای H^+ و CH_3^- و CO و $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ و بنزن است در اقلیت می باشند.

ترکیبات کوئوردیناسیون Co(III) و Cr(III) نمونههای جالب و قابل استفادهای از این کمپلکسها هستند زیرا تعویض لیگاند در آنها در مقایسه با کمپلکسهای سایر فلزات واسطه خیلی آهسته تر انجام می شود.

بعنوان مثال $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$: سریع با H_2O واکنش انجام داده $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ را تولید می کند در حالی که در همین شرایط واکنشهای مشابه H_2O با $\text{Cr(NH}_3)_6^{3+}$ و $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ خیلی آهسته صورت می گیرد.

این اختلاف در کمپلکسهای یونهای فلزات واسطه با استفاده از نظریه های اوربیتال مولکولی و میدان لیگاند به طور کیفی محاسبه شده است. واکنش کند کمپلکسهای Co(III) این کمپلکسها را به صورت ترکیبات مناسب برای پژوهشهای دامنه دار در آورده است ساختار کمپلکسهایی

که در این آزمایش ساخته می شود هشت وجهی و به شکل زیر است:



یک روش مهم تعیین تعداد یون ترکیبات عبارت از اندازه گیری میزان رسانایی جریان الکتریکی در محلول‌های آنها است. ترکیباتی که محلول‌هایشان رسانایی بیشتری دارند دارای تعداد یونهای بیشتری هستند و بنابراین محلول یک مولار $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ رسانایی الکتریکی کمتری از محلول یک مولار $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ خواهد داشت با اندازه گیری رسانایی محلول یک ترکیب محاسبه تعداد یون‌ها در واحد فرمولی آن امکان پذیر است گرچه این اندازه گیری رسانایی در آب انجام می‌گیرد اما زمانی که کمپلکس در آب کاملاً محلول نباشد و یا با آب ترکیب شود می‌توان همان اطلاعات را در محلول‌های این کمپلکس در حلال‌های آلی نظیر نیتروژن یا استونیتریل به دست آورده است.

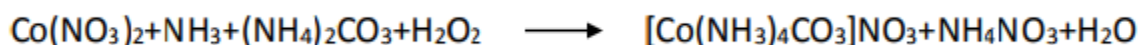
یک روش خیلی بهتر برای تشخیص هویت کمپلکسها طیف سنجی فرورسرخ (IR) است این روش شیوه‌های ارتعاشی مولکول را تعیین می‌کند. در هر دو کمپلکس‌های این آزمایش طیف IR جذب فرکانس‌های مدهای مشخص کششی و خمشی گروه NH_3 را تعیین می‌کند (معمولاً جذب توسط عدد موجی cm^{-1} یعنی عکس طول موج بیان می‌شود)

جذب‌های اصلی کششی پیوند Co-N گاهی در بسامدهای خیلی پایین (کمتر از 650 cm^{-1}) ثبت می‌شود. برای ثبت این مقدار جذب به دستگاه‌های خیلی دقیق و گران قیمت احتیاج است طیف کمپلکس

$[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ جذب‌های مشخص مربوط به گروه CO_3^{2-} را هم نشان می‌دهد که به علت وجود پیوند کوئوردیناسیون یون فلز با گروه CO_3^{2-} جذب طیف با یونهای نظیر $Na_2CO_3^-$ تفاوت دارد همچنین طیف

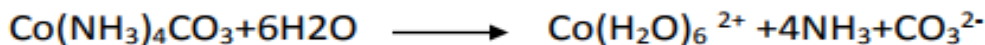
باید شامل جذب نوار منتج از ارتعاشات یون NO_3^- باشد که خیلی شبیه همان جذبها در NaNO_3 است در مقابل طیف $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ بایستی فقط شامل جذبه‌های گروه NH_3 باشد چون عموماً بسامد کششی پیوند ($\text{Cl}-\text{فلز}$) پایین‌تر از مقادیری است که دستگاه‌های معمولی دارند و نیز یون Cl^- هم در حالت جامد پیوند مهمی را که باعث جذب شود با اتمهای دیگر ندارد و لذا در طیف IR جذبی ندارد که حضور آن را در ترکیب تعیین کند

سنتر کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ طبق واکنش موازنه شده زیر انجام می‌گیرد.



$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ تجارتهی دارای فرمول $6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ و به احتمال زیاد به صورت $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ است. از این جهت که کمپلکسهای

$\text{Co}(\text{II})$ مانند کمپلکسهای $\text{Ni}(\text{II})$ خیلی سریع عمل تبادل لیگاند را انجام می‌دهند اولین مرحله واکنش بایستی به صورت زیر باشد:

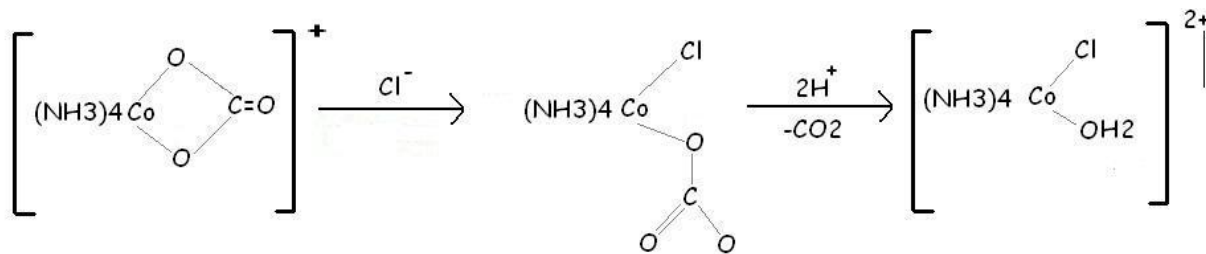


کمپلکس‌های حاصل با انتقال یک الکترون به H_2O_2 به یون $\text{Co}(\text{III})$ اکسید می‌شود و یون کمپلکس مورد نظر $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^{3+}$ را تولید می‌کند.

تهیه $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ نتیجه یک رشته واکنش‌های زیر است:



براساس مطالعات واکنشهای $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^{3+}$ با اسیدها اولین واکنش که مکانیسم عمل را نشان دهد به صورت است



شکستن پیوند C-O در ترکیب میانی در چند واکنش کمپلکس‌های کربناتی توسط مطالعات تبادل ایزوتوپ O^{18} ثابت شده است مراحل در تهیه این کمپلکس عبارت است از جانشینی لیگاند توسط لیگاند دیگر که بایستی انتظار داشت این واکنش‌های جانشینی با یکی از مکانیسم‌های SN1 (مکانیسم D) یا SN2 (مکانیسم A) انجام شود اما هنوز چگونگی انجام این استخلاف معلوم نشده و روی آن بحث‌های زیادی وجود دارد در این آزمایش می‌توانید براساس اعداد حاصل از سرعت آخرین واکنش مکانیسمی برای تبدیل $Co(NH_3)_5(OH_2)^{3+}$ پیشنهاد دهید.

روش انجام آزمایش

عملیاتی را که نیاز به گرم کردن دارند بایستی در زیر هود انجام داد. یون کمپلکس در رطوبت و هوا پایدار است از این رو می‌توان آن را به راحتی در معرض هوا تهیه کرد.

تهیه: کربناتو تترا آمین کبالت (III) نیترات $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$

20g (0.2mol) از $(NH_4)_2CO_3$ را در 40mL آب حل کنید و 50mL محلول NH_3 غلیظ به آن اضافه نمائید در حال به هم زدن محلول را به محلولی شامل $Co(H_2O)_6(NO_3)_2$ 15g (0.052mol) در 20ml آب اضافه کنید سپس به آرامی 8mL H_2O_2 (30%) اضافه کنید (به H_2O_2 دست نزنید پوست را میسوزاند) محلول را در یک ظرف تبخیر روی یک اجاق در زیر هود حجم را به 60 – 70 mL برسانید (نگذارید محلول بجوشد) طی عمل تبخیر حدود 5g $(NH_4)_2CO_3$ (0.05mol) را در چندین مرحله به محلول اضافه کنید محلول گرم را در خلا صاف و محلول صاف شده را در حمام یخ سرد کنید و بلورهای حاصل را در خلا صاف کنید

رسوب $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{NO}_3$ را در محل ابتدا با مقدار کمی آب (5cc) کمی از ترکیب حل می شود (و سپس با همان مقدار اتانول درصد بهره واکنش (% مقدار بدست آمده نسبت به تعداد نظری) را محاسبه کنید مقداری از جسم را جهت اندازه گیری هدایت الکتریکی نگاه دارید.

تهیه $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$: کلرو پنتا آمین کبالت (III) کلرید

5g $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{NO}_3$ را در 50mL آب حل کنید و آنقدر HCl (5-10mL) به آن اضافه کنید تا تمام CO_2 متصاعد شود مخلوط را با محلول NH_3 غلیظ خنثی کرده و به مقدار 5mL اضافی بریزید دوباره به مدت 21 دقیقه حرارت دهید (محلول بجوشد)

محلول $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$ حاصل را به آرامی سرد و به آن 75mL HCl غلیظ اضافه نمائید بمدت 20-30 دقیقه حرارت بدهید و تغییر رنگ را مشاهده نمائید بلورهای قرمز صورتی حاصل را با سرد کردن محلول تا دمای اتاق جدا کنید ترکیب را چندین بار با مقدار کمی آب مقطر سرد بشوئید (سرریز کنید) و سپس در خلا صاف نموده با چند میلی لیتر اتانول بشوئید محلول را در 120°C اتو (oven) بگذارید تا خشک شود و سرانجام درصد بهره را محاسبه کنید مقداری از محصول را به منظور آزمایش سینتیکی (آزمایش 2 و 5) نگاه دارید.

رسانایی الکتریکی محلولهای ترکیبات یونی

اندازه گیری تعداد یون های موجود در یک ترکیب بیشتر از طریق اندازه گیری رسانایی محلول و مقایسه آن با رسانایی ترکیبات معلوم انجام می گیرد برای این کار ابتدا از محلول 0.01M KCl برای کالیبراسیون (ورسنجی) دستگاه رسانایی سنج استفاده می کنیم در طول مدت آزمایش بهتر است برای تهیه محلول های خود از آب یون زدوده استفاده کنیم برای کالیبره کردن دستگاه با 0.01KCl مولار معمولاً از جدول زیر استفاده می کنیم دقت شود که دمای کالیبراسیون (ورسنجی) خیلی مهم است و بایستی به دقت تنظیم شود.

رسانایی محلول KCl 0.01M در آب یون زدوده در دماهای مختلف

| °C | us/cm | uS/m | °C | us/cm | ms/m |
|----|-------|-------|----|-------|-------|
| ۵ | ۸۹۶ | ۸۹,۶ | ۲۵ | ۱۴۱۳ | ۱۴۱,۳ |
| ۱۰ | ۱۰۲۰ | ۱۰۲,۰ | ۲۶ | ۱۴۴۱ | ۱۴۴,۱ |
| ۱۵ | ۱۱۴۷ | ۱۱۴,۷ | ۲۷ | ۱۴۶۸ | ۱۴۶,۸ |
| ۱۶ | ۱۱۷۳ | ۱۱۷,۳ | ۲۸ | ۱۴۹۶ | ۱۴۹,۶ |
| ۱۷ | ۱۱۹۹ | ۱۱۹,۹ | ۲۹ | ۱۵۲۴ | ۱۵۲,۴ |
| ۱۸ | ۱۲۲۵ | ۱۲۲,۵ | ۳۰ | ۱۵۵۲ | ۱۵۵,۲ |
| ۱۹ | ۱۲۵۱ | ۱۲۵,۱ | ۳۱ | ۱۵۸۱ | ۱۵۸,۱ |
| ۲۰ | ۱۲۷۸ | ۱۲۷,۸ | ۳۲ | ۱۶۰۹ | ۱۶۰,۹ |
| ۲۱ | ۱۳۰۵ | ۱۳۰,۵ | ۳۳ | ۱۶۳۸ | ۱۶۳,۸ |
| ۲۲ | ۱۳۳۲ | ۱۳۳,۲ | ۳۴ | ۱۶۶۷ | ۱۶۶,۷ |
| ۲۳ | ۱۳۵۹ | ۱۳۵,۹ | ۳۵ | - | - |

در اندازه‌گیری رسانایی محلول از یک الکترولیت بهتر است که رسانایی‌ها را در شرایط استاندارد مقایسه کرد بنابراین این رسانایی Λ مولاری به

عنوان رسانایی 1cm از محلول که شامل یک مول از ماده حل شونده باشد و طبق رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$\Lambda = 1000L/M$$

رسانایی ویژه: L

مولاریته محلول: M

با مقایسه رسانایی مولاری یک ترکیب مجهول با رسانایی‌های مولاری ترکیبات یونی معلوم می‌توان تعداد یونهای نمک مجهول را بدست آورد

هدایت مولاری به مقدار کلی 2 و 3 و 5 و 4 یون برابر است

| تعداد یونها | رسانایی بر حسب زیمنس |
|-------------|----------------------|
| ۲ | ۱۱۸-۱۳۱ |
| ۳ | ۲۳۵-۲۷۳ |
| ۴ | ۴۰۸-۴۳۵ |
| ۵ | ۵۶۰ |

روش کار

1- یک محلول KCl $0.01M$ را توسط آب یون زدوده تهیه کنید و توسط آن رسانایی سنج را در دمای محیط کالیبره نمائید.

2- $500ml$ محلول $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ $0.001M$ و $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ تهیه کنید و رسانایی آن را اندازه‌گیری کنید (اندازه‌گیری را

بلافاصله پس از ساختن محلول انجام دهید چون پس از یک شب ماندن محلول شروع به تجزیه می‌کند) بین اندازه‌گیری‌ها سل را کامل با آب

مقطر بشویید.

گزارش باید شامل قسمت‌های زیر باشد

1- در صد ترکیبات به دست آمده کمپلکس‌ها $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ و $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$

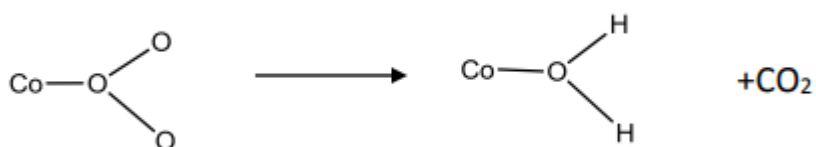
2-مقادیر رسانایی مولاری برای هر دو کمپلکس و تعداد یون‌های محاسبه شده

3-طیف IR کمپلکس‌ها با تعیین کردن جذب‌های مشخص NH_3 و NO_3^- و CO_3^{2-} شباهت‌ها و اختلاف طیف‌ها؟

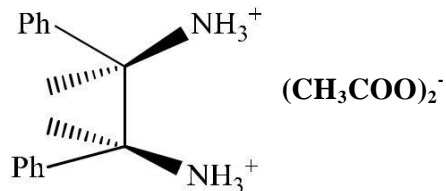
سوالات:

1-روشی برای تجزیه $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ و تعیین درصد Cl بنویسید؟

2-از طریق آزمایش چگونه می‌توان ثابت کرد که شکست پیوند C-O در تبدیل زیر سریعتر از Co-O است؟



3-در اندازه‌گیری رسانایی نمک زیر چه خطاهای مهمی می‌تواند وجود داشته باشد؟



4-اگر رسانایی مولاری $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ را داشته باشیم به چه روش و با استفاده از KNO_3 و KCl می‌توانیم رسانایی مولاری

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ را پیدا کنیم؟

5-چرا در هنگام کالیبره کردن (ورسنجی) رسانایی‌سنج از محلول KCl در آب یون زدوده استفاده می‌شود؟

آزمایش شماره 2 مطالعات سینتیکی در مورد آبدار کردن کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$

وجود تعداد زیادی از کمپلکس‌های حاوی آب دلیل بر آن است که H_2O گاهی می‌تواند جایگزین لیگاندهای ضعیف در ساختمان کوئوردیناسیون شود.

دی‌متیل سولفو کسید DMSO از نوع لیگاندهای تبادل پذیر با آب است در غیاب آب دی‌متیل سولفو کسید با یون‌های فلزات واسطه مثل Ni^{2+} از طرف اتم اکسیژن کمپلکس‌هایی می‌سازد



به روش مشابه لیگاندهای دیگر در سایر کمپلکس‌ها عمل تبادل را انجام می‌دهند.

در این آزمایش درباره سینتیک واکنش جانشینی H_2O با Cl در محیط اسیدی تحقیق میشود.



واکنش‌های جانشینی را میتوان با مکانیسم‌های مختلف توجیه کرد.

در مورد واکنش بالا یکی از امکانات مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1$ است که در آن مرحله کنترل سرعت شکستن اتصال Co-Cl است که در نتیجه خارج شدن

کلر یک محل کوئوردیناسیون خالی می‌شود که مولکول آب به سرعت آن را پر میکند.

در مکانیسم SN2 مولکول آب به Co(III) حمله می‌کند و یک جسم میانی ناپایدار با عدد کوئوردیناسیون 7 می‌سازد که این جسم میانی به سرعت Cl⁻ را از دست می‌دهد و ترکیب نهائی تشکیل می‌شود با وجودی که این دو مکانیسم باهم تفاوت زیادی دارند اما اگر در حلال آبی انجام شود تشخیص بین آن دو ناممکن است.

در مکانیسم SN1 قانون سرعت مرتبه اول صادق است و سرعت واکنش از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\text{سرعت واکنش} = K_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$$

در صورتی که در مکانیسم SN2 قانون سرعت مرتبه دوم صادق می‌کند و سرعت واکنش عبارت است از:

$$\text{سرعت واکنش} = K_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} [\text{H}_2\text{O}]$$

اما در این محلول تعیین اینکه سرعت واکنش به غلظت H₂O بستگی دارد یا نه ناممکن است بعلاوه اینکه غلظت H₂O در مقایسه با غلظت [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ آنقدر زیاد است که مقدار کمی از H₂O که وارد واکنش می‌شود تاثیر چندانی در تغییر مقدار (H₂O بعنوان حلال) اولیه ندارد لذا می‌توان H₂O را طی انجام واکنش ثابت گرفت و معادله سرعت را بصورت زیر نوشت:

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$$

$$k_{\text{obs}} = K_2 [\text{H}_2\text{O}]$$

یعنی واکنش از نظر آزمایش سرعت باید از مرتبه اول باشد در حالیکه در اصل واکنش از طریق مکانیسم SN2 انجام می‌شود.

مسئله تشخیص بین مکانیسم‌های SN1 و SN2 در واکنشهای آبی که در حلال آب انجام بگیرد هنوز به طور دقیق حل نشده است

سومین مکانیسم ممکن واکنش آبدار کردن از طریق اسید کاتالیست است.

یک مثال برای این مکانیسم واکنش زیر است:



که رابطه سرعت در آن بصورت زیر است:

$$\text{سرعت واکنش} = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}] [\text{H}^+]$$

در اولین قسمت H^+ به F^- در کمپلکس اضافه می شود یعنی:



$$K = K_{eq} = \frac{[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{FH}]^{3+}}{[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{F}]^{2+} [\text{H}^+]}$$

انتظار می رود پروتون دار کردن F^- اتصال $\text{Co}-\text{FH}$ را تضعیف کند و بنابراین می توان تصور کرد که یک HF جداگردد و در محل فضای

کوئوردیناسیون مولکول آب سرعت جایگزینی شود یعنی:



اگر این آخرین مرحله واکنش کنترل کننده سرعت باشد باید رابطه سرعت واکنش بصورت زیر نوشته شود

$$\text{Rate} = k_3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{FH}]^{3+}$$

$$\text{Rate} = K k_3 [(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{F}]^{2+} [\text{H}^+]^n$$

$$n=1,2\text{or}3$$

این همان نتیجه‌ای است که از آزمایش گرفته شده است با این تفاوت که k' ثابت سرعت را بایستی به صورت زیر نوشت

$$k' = k_3 K$$

$$k_{\text{obs}} = k' [H^+]^n$$

بنابراین اندازه‌گیری ثابت سرعت k_3 وقتی امکان پذیر است که معیارهای آزمایش دیگری هم برای اندازه‌گیری ثابت تعادل واکنش قبل در دست باشد.

در این آزمایش سرعت آبدار کردن کمپلکس $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ در غلظت‌های مختلف H^+ و جایگزینی آن در رابطه سرعت با استفاده از قانون سرعت است که نتیجه آن پیشنهاد مکانیسمی برای انجام واکنش است به علت اینکه کمپلکس اولیه و کمپلکس حاصل اثرات جذبی مختلفی در طول موج 550nm در طیف نور مرئی دارند با توجه به تغییر شدت جذب در طول موج فوق به عنوان تابعی از زمان معیار ساده‌ای برای تعیین سرعت واکنش می‌توان به دست آورد. یادآوری می‌شود که رنگ و طیف‌های جذبی کمپلکس‌های فلزات واسطه معمولاً نتیجه انتقال الکترونی بین اوربیتال‌های d با انرژی مختلف در فلز است.

روش آزمایش

اگرچه بعضی از این واکنش‌ها بوسیله نور یا اکسیژن کاتالیز می‌شوند ولی این عوامل تأثیری بر روی این واکنش ندارند.

دو بالن 100 میلی‌لیتری حاوی محلول 0.1N , 0.3N نیتریک اسید را دست کم به مدت 15 دقیقه در یک حمام مجهز به دما یا $60^{\circ}C$ حرارت

دهید

به هر یک از محلولها آنقدر $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ که در آزمایش قبل تهیه کرده‌اید اضافه کنید تا غلظت کمپلکس به $1.2 \times 10^{-2}\text{M}$

برسد بالن‌ها را تکان دهید تا تمام کمپلکس حل شود، سپس داخل حمام قرار دهید.

وقتی که دما به 60°C رسید (تقریباً 15 دقیقه) کشیدن نمونه با پیپت را شروع کنید (از صافی استفاده نمائید) حدود هر 15 دقیقه یکبار مقدار

10mL نمونه از هر یک مخلوط‌ها را بردارید و طیف فرابنفش (UV) هر نمونه را فوراً پس از انتقال از محلول اصلی بگیرید و زمان بین دو اندازه

گیری را یادداشت نمائید از هر یک از نمونه‌ها 8 قسمت بردارید و طیف بگیرید (میتوانید تمام طیف‌ها را روی یک کاغذ بگیرید) طیف نورسنجی

های مختلف وجود دارد که می‌توان از یکی از آنها در این آزمایش استفاده کرد اغلب این دستگاهها دو باریکه‌ای (double beam) هستند. بعضی

قابلیت اندازه‌گیری طیف یک نمونه را در سراسر ناحیه مرئی دارند اگر قابلیت اندازه‌گیری دستگاه مناسب است طیف جذبی هر یک از نمونه‌ها را

بین 650nm تا 350 بگیرد (برای هر محلول تمام طیفها باید روی یک صفحه گرفته شوند).

با وجودی که تنها یک تغییر در جذب در طول موج 550nm مورد استفاده قرار خواهد گرفت جالب است که تغییر در سایر نواحی هم در نظر گرفته

شود اگر طیف نورسنج ثابت (برای یک طول موج) در دسترس باشد طول موج را روی 550nm قرار دهید و شدت جذب را برای هر یک از نمونه

ها یادداشت کنید در اندازه‌گیریها از سل 1cm استفاده کنید دست کم 15 دقیقه پس از روشن کردن دستگاه کار را شروع نمائید برای کار با دستگاه

از متصدی دستگاه کمک بگیرید.

سل نمونه را قبل از آزمایش با استون بشویید و هنگام کار سطوح براق آن دست نزنید چراکه اثر انگشتان روی آن مقدار عبور نور را تغییر می‌دهد و

لذا پیش از قرار دادن در دستگاه صفحات براق محل عبور نور را توسط دستمال کاغذی پاک کنید.

در مطالعات سینتیکی واکنشهای جانشینی معمولاً قبول اینکه سرعت واکنش تابعی مرتبه اول از غلظت کمپلکس را دارد معتبر است و به این علت

که در هر دو مکانیسم SN1 و SN2 سرعت از رابطه زیر بدست می آید

$$\text{سرعت واکنش} = k_{\text{obs}}[\text{complex}]$$

اگر واکنش توسط اسید کاتالیز شود معادله سرعت برابر است با:

$$\text{سرعت واکنش} = k_{\text{obs}}[\text{complex}][\text{H}^+]^n$$

$$n=1,2,3,\dots$$

و چون غلظت H^+ در طی آزمایش مقدار ثابتی است لذا H^+ ثابت است و بنابراین در این حالت داریم:

$$\text{سرعت واکنش} = k_{\text{obs}}[\text{complex}]$$

که $k_{\text{obs}} = K[\text{H}^+]_n$ و بنابراین k_{obs} را با استفاده از ارقام حاصل از آزمایش و رسم منحنی مقدار جذب و زمان برای معادله درجه اول می توان پیدا کرد.

برای پیدا کردن ثابت سرعت فوق (k_{obs}) احتیاج به دانستن مقدار جذب در بینهایت A_{∞} دارید این مقدار را می توانید با استفاده از مقدار معمولی ضریب جذب کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$ 550nm برابر 21 است به دست آورید ثابت سرعت مرتبه اول برابر است با شیب منحنی $\ln(A_t - A_{\infty})$ نسبت به زمان t که A عبارت است از شدت جذب محلول در زمان معلوم t

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = Kt + \ln(A_0 - A_{\infty})$$

رابطه زیر بین ضریب خاموشی و مقدار جذب وجود دارد.

$$A = \epsilon bC$$

گزارش باید شامل قسمت‌های زیر باشد

1- مقادیر جذب با طیفی که طی آزمایش سینتیک گرفته شده است.

2- منحنی‌های سینتیک که برای تعیین ثابت سرعت استفاده شده است.

3- دلیل استفاده از منحنی $\ln(A_t - A_\infty)$ نسبت به t برای به دست آوردن ثابت سرعت

4- ثابت‌های سرعت و قانون سرعت

5- مکانیسم پیشنهادی

سوالات:

1- دلیل اینکه سرعت جانشینی یک Cl با H_2O در کمپلکس $\text{trans-Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$ هزار بار سریعتر از سرعت همان جانشینی در کمپلکس $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}_2^{2+}$ است چیست.

2- آبدار کردن کمپلکس $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}_2^{2+}$ توسط یون Ag^+ سریع می‌شود یک مکانیسم جهت این تسریع پیشنهاد کنید.

3- کمپلکس فعال نوری $\text{Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ در محلول سریعتر از سرعت تبادل با یون اکسالات $\text{(C}_2\text{O}_4)^{2-}$ آزاد در محلول راسمیک می‌شود این عمل اخیراً با استفاده از ^{14}C در یون اکسالات ثابت شده است. مکانیسمی برای این عمل راسمیک شدن را پیشنهاد کنید.

آزمایش شماره 3 - تعیین ساختار کمپلکس‌ها توسط متد Job

تعیین ساختار کمپلکس $Ni(M)_n^{2+}$

تعیین ترکیب ساختار یون کمپلکس به روش Job

در اغلب موارد اثر برهمکنش بین دو مولکول در محلول را بدون اینکه قادر به جدا ساختن ترکیب پایداری شویم می توان روشن ساخت برای مثال :
از ترکیب بنزن و ید در ید در کربن تترا کلرید محصول افزایشی پر رنگی با نسبت یک به یک بدست می آید. که به خاطر ناپایداری زیاد نمی توان
ان را از مخلوط واکنش جدا کرد وجود این محصول افزایشی از طریق رنگ تند این گونه در محصول ثابت می شود در صورتی که ساختار آن تا
زمانیکه تایید شود مشکوک خواهد بود.

شیمی کوئوردیناسیون به مطالعه آن دسته از کمپلکس‌هایی که در واقع بدون اینکه از محلول جدا شده باشد شناسایی شوند کاملاً بستگی دارد به
عنوان مثال از واکنش Ni^{2+} با NH_3 در آب کمپلکس‌هایی با ترکیب ساختار $Ni(NH_3)_x(H_2O)_{6-x}^{2+}$ که در آنها 6 تا $x=1$ است حاصل می‌شوند
از این مجموعه فقط $x=6$ یعنی

$Ni(NH_3)_6^{2+}$ جدا شده است در صورتیکه بررسیهای طیف نوری و پتانسیل سنجی در ارتباط با حضور یا عدم حضور سایر یونها در محلول با
شک و تردید توأم است این واقعیت که کمپلکسها جدا نشده‌اند همیشه دلیل بر این است که واکنش‌ها ضعیف‌اند در حقیقت تشکیل پیوند بین
یونهای فلز واسطه و لیگاندها بسیار گرمازا است اما در اکثر موارد کلیه ترکیبات موجود در محلول را به دلایلی نمی توان در محلول متبلور کرد.

در این آزمایشات برای تعیین ساختار محلول کمپلکس‌های اتیلن دی‌آمین با Ni^{2+} از روش تغییر پیوسته موسوم به روش جاب استفاده می شود. به

طور کلی این روش به محاسبه n برای معادله:



مربوط است در این آزمایش Z یون Ni^{2+} و L لیگاند اتیلن دی‌آمین en است Ni^{2+} و کمپلکسهای $Ni(en)_n^{2+}$

هر دو جذب هایی در ناحیه مرئی طیف نور دارند ولی طیف آنها با یکدیگر تفاوت دارند. مقدار جذب یک دسته از محلولها که هر یک حاوی مقادیر

متفاوتی از Ni^{2+} و en است در طول موج معینی بطور تجربی اندازه گیری خواهد شد این جذب به غلظت $Ni(en)_n^{2+}$ در محلول ارتباط داده خواهد

شد محلولها با این محدودیت که جمع غلظتهای Ni^{2+} و en در تمام آنها باید یکسان باشد تهیه خواهد شد در مواردی که که ثابت تعادل برای

یک واکنش زیاد است بدهی است که وقتی غلظت en در محلول درست n بار بیشتر از غلظت Ni^{2+} باشد شدت جذب $Ni(en)_n^{2+}$ بیشینه خواهد

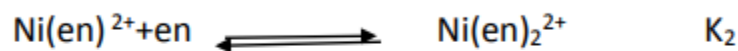
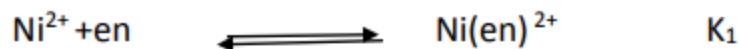
بود به طوری که جلوتر مشاهده خواهید کرد این نتایج همچنین در مواقعی که تعادل کاملا به سمت راست کشیده نمی شود صدق می کند به هر

حال برای اینکه بتوانیم جذب محلول ها را با دقت هر چه زیاد اندازه گیری کنیم باید غلظت ZL_n کافی باشد بنابراین با در دست داشتن نسبت

en به Ni^{2+} در محلولی که $Ni(en)_n^{2+}$ بیشینه جذب را دارد تعیین n و ساختار $Ni(en)_n^{2+}$ میسر خواهد شد.

برای سامانه مورد بحث مجموعه کمپلکسهایی از جمله $Ni(en)^{2+}$ و $Ni(en)_2^{2+}$ و $Ni(en)_3^{2+}$ و غیره می توان نسبت داد هدف از انجام این

آزمایش این است که تعیین کنیم کدام یک از این انواع ممکن است واقعا در محلول وجود داشته باشد تعادل های ممکن عبارتند از:



مقادیر ثابتهای تعادل نشان می‌دهند. از این یونها کدام یک در محلول فراوانی بیشتری دارند اگر K_2 خیلی بیشتر از K_1 باشد این مفهوم را خواهد داشت که محلول فاقد Ni(en)^{2+} است در روش جاب بدون در نظر گرفتن یون Ni(en)^{2+} ، یون Ni(en)_2^{2+} شناسائی خواهد شد همچنین مقدار نسبی K_3 نسبت به K_1 و K_2 نشان می‌دهد از این یونها کدام نقش تعیین کننده در تعادل دارند شرط اینکه فقط یک تعادل از نوع (1) معادله باید در محلول باشد یکی از محدودیتهای روش تغییر پیوسته است به همین لحاظ اگر علاوه بر Z ، L و ZL_n کمپلکس دیگری مانند ZL_{n+1} در محلول حضور داشته باشد برای n مقادیر عددی غیر صحیح به دست خواهد آمد.

مفهوم اینکه: برای واکنش های Ni^{2+} -en در هر محلول معین فقط دو کمپلکس Ni^{2+} و Ni(en)^{2+}

Ni(en)_2^{2+} و غیره می تواند در تعادل باشد اگر K_1 ، K_2 و K_3 تفاوت زیادی از هم داشته باشند این نتیجه گیری واقعی خواهد بود برهم کنش میان Ni^{2+} و en به روش پتانسیل سنجی مطالعه و مقادیر K محاسبه شده اند هر یکی از مقادیر K_1 ، K_2 و K_3 با ضرایب بزرگی از یکدیگر فاصله دارند گرچه تعیین ساختار کمپلکس به روش جاب در این سامانه عملی است ولی برای سامانه ای که مقادیر K برای یک مجموعه تعادل متوالی نامعلوم است ممکن است نتایج گمراه کننده یا نادرستی باشد به همین دلیل این روش به سامانه های ساده محدود خواهد شد.

مبانی نظری ثابت می‌کنیم مقدار عددی n مربوط به ZL_n در معادله 1 را می توان به روش طیف سنجی با اندازه گیری جذب یک مجموعه محلولها

با مقادیر متفاوتی از Z و L که در عین حال که کل غلظت آن دو در تمام محلولها یکسان است تعیین کرد در صورتی که جذب هر یک از محلولها

در طول موج معینی بر حسب مول جزیی محلول X و L رسم شود جذب بیشینه زمانیکه مول جزیی با ساختار ZL_n مطابقت دارد رخ خواهد داد به

این ترتیب با استفاده از این نتایج n تعیین می شود.

فرض می کنیم Z و L طبق معادله (1) با هم ترکیب می شوند محلول‌هایی از Z و L با مولاریته یکسان هر یک به غلظت M مول بر لیتر را در اندازه های متفاوت به طوری که کل غلظت $(Z+L)$ برابر M شود با یکدیگر مخلوط کنید یک مجموعه از این محلولها را می توان با اضافه کردن x لیتر از L لیتر از Z ($x < 1$) تهیه کرد در این محلول ها غلظت Z و L و ZLn را که با یکدیگر در تعادل هستند به ترتیب با C_1 و C_2 و C_3 نشان می دهیم برای هر محلول غلظتها را می توان با عبارات زیر بیان کرد:

$$C_1 = M(1-X) - C_3 \quad 2$$

$$C_2 = MX_n C_3 \quad 3$$

$$C_3 = KC_1 C_2^n \quad 4$$

که در آن K ثابت تعادل برای واکنش (1) است شرط بیشینه در منحنی که در آن C_3 برحسب x رسم شده این است که:

$$dC_3/dx = 0 \quad 5$$

از مشتق گیری معادلات (4) (3) و (2) نسبت به x و ترکیب نتایج حاصل از مشتق گیری این سه معادله معادالت (2) و (3) و (5) رابطه زیر حاصل می شود.

$$n = X/(1-X) \quad 6$$

بنابراین با استفاده از مقدار x برای حالتی که در آن C_3 بیشینه است می توان n را از معادله (2) محاسبه کرد حال فقط کافی است نشان داده شود

در طول موج معینی نور از جذب بیشینه زمانی است که x برای C_3 بیشینه تطبیق داده شده باشد از قانون بیر داریم

$$A = \epsilon l C \quad 7$$

که در آن A جذب ϵ , ضریب جذب C, غلظت مولار و l طول مسیر نور در نمونه است

در طول موج معین ضرایب جذب Z و L و ZL_n را به ترتیب با ϵ_1 و ϵ_2 و ϵ_3 نمایش می دهیم از آنجایی که جذب محلول برابر جمع هایی است که هر یک از محتویات محلول در آن طول موج دارند جذب کل اندازه گیری شده.

$$A_{meas} = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3) l \quad 8$$

و در صورتیکه بین Z و L برهم کنشی نباشد در این صورت $C_3=0$ و جذب A_{Z+L} از رابطه زیر محاسبه خواهد شد.

$$A_{A+Z} = [\epsilon_1 M(1-X) + \epsilon_2 MX] l \quad 9$$

$$\epsilon_1 < \epsilon_2$$

در این رابطه M باز هم غلظت مولی هر یک از محلول های Z و L است تفاوت میان A_{meas} و A_{A+Z} با کمیت y نشان داده می شود:

$$Y = [\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 - \epsilon_1 M(1-X) + \epsilon_2 MX] l \quad 10$$

با مشتق گیری از معادله (10) نسبت به x می توان نشان داد در صورتی که $\epsilon_1 < \epsilon_2$

باشد, y زمانی بیشینه خواهد بود که C_3 بیشینه باشد و یا اگر $\epsilon_1 > \epsilon_2$ بود y در حالتی کمینه خواهد بود که C_3 بیشینه باشد.

$$Y = A_{meas}(1-X)A_z$$

$$A_z = A_{Ni^{2+}}$$

برای محاسبه مقدار عددی n ابتدا باید در طول موج معین منحنی (y محور عرض ها) بر حسب (x محور طول ها) را رسم کرد. در این منحنی (که ناشی از پیوند دادن 7 مقدار y در یک نمودار به صورتی کاملا متقارن است) بیشینه در مول جزیی یعنی x رخ خواهد داد با استفاده از این مقدار x , n را می توان از معادله (2) محاسبه کرد در این آزمایش به دلیل اینکه بیش از کمپلکس از نظر ساختاری بررسی خواهد شد نمودارها با استفاده از نتایجی که از کمپلکس های متفاوت $Ni(en)_n^{2+}$ در طول موج مربوط به هر یک از آنها حاصل می شود (پنج نمودار) رسم خواهد شد.

روش آزمایش

از هریک از محلول های آبی زیر 100mL تهیه کنید (1) نیکل سولفات $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.4M

(2) اتیلن دی آمین 0.4M (توجه در بالن حجم سنجی که در آن قصد به حجم رسانیدن محلول en را دارید ابتدا کمی آب مقطر بریزید سپس حجم مورد نیاز از en را به آن افزوده و به حجم برسانید این کار از متصاعد شدن بخارات en جلوگیری خواهد نمود.

به کمک دو بورت 50 میلی لیتری با روی هم ریختن این محلول ها مخلوط هایی که با حجم کلی 10mL در بالن حجم سنجی 10 میلی لیتری تهیه کنید به طوریکه هر یک از آنها مول جزیی اتیلن دی آمین x برابر با 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 باشد طیف جذبی هر یک از محلول ها و

نیز محلول خالص 0.4M نیکل سولفات را در ناحیه طیفی 500-650nm به دست آورده و مقادیر عددی جذب را در طول موج های 530, 545, 578, 622 و 640 نانومتر از آن استخراج کنید طیف کلیه محلول ها را روی یک کاغذ به دست آورید.

مقادیر y را از معادله 11 در هر طول موج برای کلیه محلول ها محاسبه کرده و منحنیهای y بر حسب x را در هر پنج طول موج رسم کنید با استفاده از مقدار x مربوط به هر یک از بیشینه ها مقدار عددی n مربوط به هر یک از کمپلکس های $Ni(en)_n^{2+}$ را از معادله (6) می توان محاسبه

کرد.

گزارش باید شامل موارد زیر باشد:

1- نتایجی که طیف محلول ها با اندازه گیری های جذبی آنها به دست آمده است

2- منحنی های y بر حسب x برای هر یک از پنج طول موج

3- مقادیر محاسبه شده و فرمول کمپلکس های Ni^{2+} موجود در محلول های آبی

سوالات

1- ساختار کمپلکس های $Ni(en)_n^{2+}$ را در محلول رسم کنید

2- با توجه به تغییرات مشاهده شده در طیف و اطلاعاتی که از کمپلکس های موجود در محلول دارید درباره قدرت نسبی میدان لیگاند en و H_2O

چه اظهار نظرهایی می توان کرد؟

3- معادله (6) استنتاج کنید.

4- با مشتق گیری از معادله 10 نشان دهید y زمانی بیشینه است که C_3 بیشینه باشد

5- به عنوان نمونه واکنش ویژه ای را ارائه دهید که برای آن می توان از روش جاب استفاده کرد.

2- توضیح دهید چرا بدیهی است وقتی غلظت en در محلول درست n بار بیشتر از غلظت Ni^{2+} باشد مقدار جذب $Ni(en)_n^{2+}$ بیشینه خواهد بود؟

7- از واکنش $Co(ClO_4)_2$ و $LiNO_3$ در t بوتانول کمپلکسی به صورت $Co(NO_3)_n^{(2-n)+}$ حاصل می شود در طول موج معین نتایج مربوط به

جذب محلول ها که به غلظت های معینی از $Co(ClO_4)_2$ و $LiNO_3$ ساخته شده در زیر گردآوری شده است

| | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Co(ClO ₄) ₂ M | 0.10 | 0.08 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.00 |
| LiNO ₃ M | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.10 |
| Abs | 0.250 | 0.302 | 0.354 | 0.385 | 0.433 | 0.403 | 0.326 | 0.000 |

در این طول موج LiNO₃ هیچگونه جذبی ندارد

الف- ساختار کمپلکس چیست؟

ب- ساختار احتمالی را برای کمپلکس رسم کنید (حلال پوشی را هم در نظر بگیرید)

8- واکنش کلی $Z + L$ را در نظر بگیرید منحنی تغییرات کلی y برحسب x را برای حالتی که در آن تعادل بسیار زیاد و واکنش در جهت تشکیل

بیشتر از ZL گرایش دارد رسم کنید روی همان منحنی تغییرات y برحسب x را برای ثابت تعادل متوسط نیز رسم کنید فرض کنید ضریب جذب

ZL از Z بیشتر است و L جذبی ندارد

توضیح دهید دو منحنی چرا با هم تفاوت دارند؟

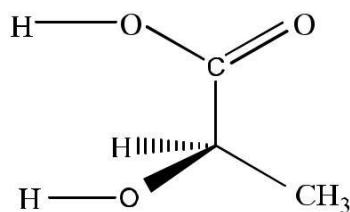
آزمایش شماره 4

ایزومری نوری

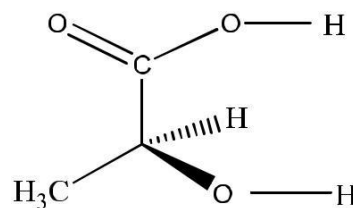
ایزومرهای نوری ترکیباتی هستند که فرمول مولکولی نوع و تعداد پیوند بین اتمها در آنها یکسان اما آرایش فضایی اتمها در آنها متفاوت است و آنها را می توان به دو دسته انانیتومرها و دیاستریومرها تفسیم کرد.

انانیتومر: هر ایزومر فضایی که بر تصویر آئینه ای خود انطباق پذیر نباشد به بیان دیگر کایرالیته (دستوارگی) آن با کایرالیته تصویر آئینه اش تفاوت داشته باشد (مانند دستهای راست و چپ) یک انانیتومر نامیده می شود که ممکن است یک گونه شیمیایی بی تقارن دارای مرکز کایرال (دستوار) باشد این ایزومرها از جهت خواص فیزیکی کاملاً شبیه هم بوده و فقط نور پلاریزه را در جهت عکس می چرخاند.

دیاستریومر: ایزومرهای فضایی که انانیتومر نباشند اصطلاحاً دیاستریومر نامیده می شوند که ممکن است دارای مرکز کایرال باشد و یا نباشد این نوع ایزومرهای نوری از لحاظ خواص فیزیکی مانند حل پذیری متفاوت اند مهمترین ترکیبات معدنی فعال نوری کمپلکسهایی از فلزات واسطه هستند که دارای دو یا سه حلقه کیلیت ساز هستند. فعالیت نوری اغلب در ارتباط با مولکولهای آلی حاوی اتم کربن بی تقارن به عنوان مثال در لاکتیک اسید مطرح می شود

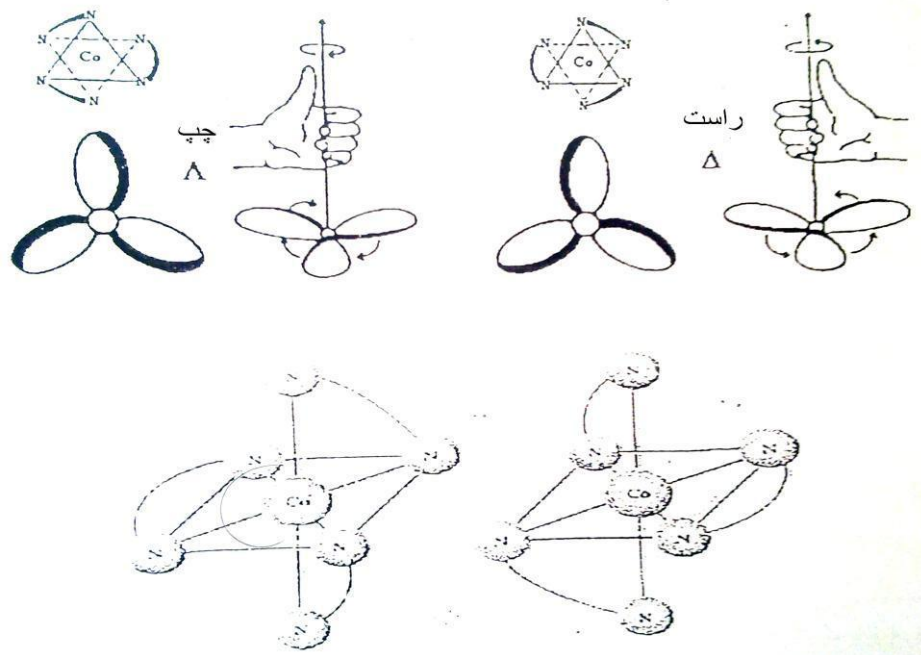


پیکر بندی R



پیکر بندی S

فعالیت نوری به هر حال پدیده عمومی تری است و در مولکولهایی که تصویر آنها بر هم انطباق پذیر نیست مشاهده می شود. در شیمی معدنی تعداد ساختارهایی که به صورت آئینه‌ای انطباق ناپذیر وجود دارند بسیار زیاد است در حالیکه مثالهای متعددی از ترکیبات معدنی چهار وجهی که انانیتومرهای مربوطه آن جدا شده است از دهها سال پیش معلوم شده است که می توان بعضی از کمپلکس‌های هشت وجهی فلزات واسطه را به طور انانیتومر تفکیک کرد در این زمینه کارهای متعددی در سال 1912 توسط آلفرد ورنر بر روی Co(en)_3^{3+} که در آن $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$ -
 انجام شده. انانیتومرهای Co(en)_3^{3+} که او جدا کرد فرض شده بود که ساختمان مطابق شکل دارند یکی از ایزمرهای نور قطبیده مسطح را به سمت راست (راست گردان این جهت ها به ترتیب با (+) (-) و یا در مواقعی d با L نشان داده می شوند.



به علت دسترسی به سدیم بعنوان منبع نور اغلب از نور با طول موج 589.3nm (خط D سدیم) برای تعیین جهت و مقدار گردش استفاده می نماید
 با گذراندن این نور از درون منشور نور قطبیده و مسطح بدست می آید که تغییر میدان الکتریکی آن در شکل 2 نشان داده است مواد فعال نوری که می توانند سطح نور را بنا به

ماهیت آنها به مقدار کم و زیاد به راست یا چپ بچرخانند برای اینکه نور قطبیده دوران یافته یا منشور آنالیز عبور کند لازم است که این منشور را نسبت به منشور قطبیده کننده به راست یا چپ برابر با زاویه چرخشی که نمونه موجب آن شد بگردانیم بنابراین جهت و مقدار زاویه چرخش را می توان بطور تجربی اندازه گیری کرد.

مانند تمام طیف سنجها در اینجا نیز مقدار زاویه چرخش نه تنها ماهیت جسم تعادل نوری بلکه به طول مسیر نور L در داخل و غلظت C نمونه در حال نیز بستگی دارد به منظور استاندارد کردن واحدهایی که برای چرخاندن نور به کار می بردند چرخش ویژه $[\alpha]$ I به صورت مقدار چرخشی که توسط محلول حاوی $1g$ جسم حل شده در هر میلی لیتر ایجاد می شود در طول مسیر نور برحسب دسیمتر تعریف شده است.

$$[\alpha]I = \frac{\alpha}{LC}$$

ضمناً طول موج نور نیز باید مشخصی شده باشد در صورت استفاده از خط D سدیم چرخش نوری ویژه به صورت $[\alpha]_D$ یا 589.5 $[\alpha]$ نشان داده می شود در معادله 1 , α بر حسب درجه L , را بر حسب دسیمتر و C برحسب گرم واحد در هر میلی لیتر محلول داده شده است

واحد یک اغلب برای مقایسه بین ترکیبات مختلف ترجیح داده می شود چرخش مولکولی $[\alpha]_\lambda$ است

$$[\alpha]_\lambda = \frac{M[\alpha]\lambda}{100}$$

از آنجاکه M وزن مولکولی است $[\alpha]_\lambda$ اندازه نسبی قدرت جسم بر پایه مولکولی خواهد بود قدرت چرخش جسم با طول موج نور به کار رفته تغییر می کند به این دلیل معمولاً دیده شده در حالیکه مولکولی ممکن است نسبت به نور با طول موج $589.2nm$ راست گرد باشد نسبت به طول موجهای دیگر چپ گرد باشد مقادیر $[\alpha]_\lambda$ بصورت تابعی از طول موج برای $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ در شکل پایین ارائه شده است این نمودار منحنی

پراکندگی چرخش نوری (ORD) نامیده می شود از آنجایی که مقادیر λ [M] در یک طول موج معینی برای آنانیتومرها مساوی ولی با علامت

مختلف است می توان منحنی (ORD) مربوط به $(-)\text{Co(en)}_3^{3+}$ را با چرخش مربوط به $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ را به اندازه 180 درجه طول خط 0° به

دست آورد اگر چه فعالیت نوری نشان داده شده است که این ترکیب باید یکی از ساختارهای نشان داده شده در شکل 1 را داشته باشد با وجود این ،

ساختار صحیح آن تا سال 1954 تعیین نشده بود تا اینکه گروهی از متخصصان ژاپنی با استفاده از پرتو ایکس و فنون خاصی توانستند پیکربندی

مطلق $(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ را به صورتی که در شکل سمت راست نشان داده شده تعیین کنند برای اینکه نشان دهیم پیکربندی مطلق این ترکیب تعیین

شده است به طور کلی طبق قرارداد از حرف D برای نشان داده چنین پیکربندی استفاده خواهیم کرد.

بنابراین تصویر آینه ای $(-)\text{Co(en)}_3^{3+}$ باید پیکربندی مطلق را که در سمت چپ در شکل نشان داده شده است را دارا باشد ضمن اینکه باید بین

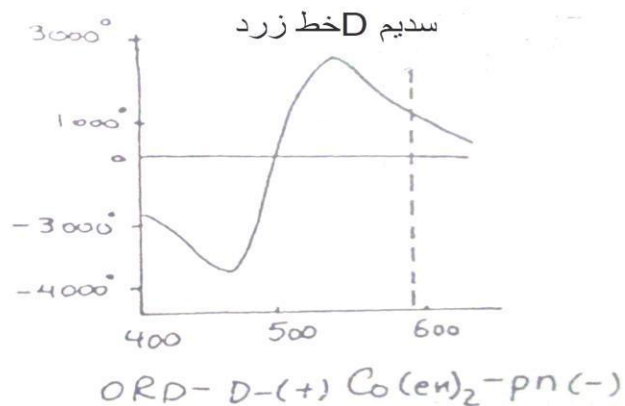
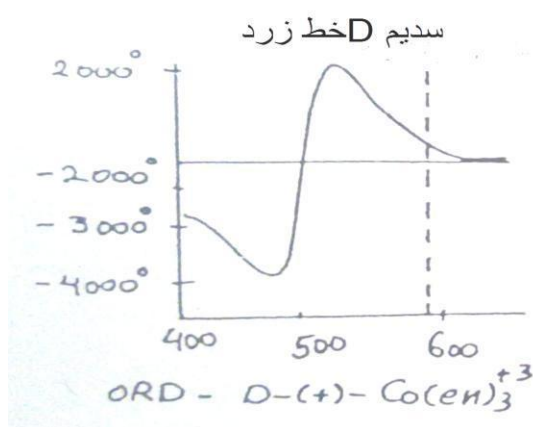
فعالیت نوری یک آنانیتومر و پیکر بندی آن رابطه ای وجود داشته باشد مبانی نظری مربوط به فعالیت نوری خود بی اندازه پیچیده است و محاسبات

آرایشی پیکربندی با استفاده از داده های ORD بسیار نامطمئن است.

به هر حال با توجه به ارتباط تجربی منحنی های ORD مولکول های بسیار مشابه تعیین آرایش فضائی مطلق سایر کمپلکس های فلزات واسطه

امکان پذیر است چنین کوششی در مورد $(+)\text{Co(en)}_2(\text{Ph})^{3+}$ که در آن (Ph) (-) و 1,2 دی آمینو چپ گرد است به عمل آمده است چون منحنی

ORD و $(+)\text{Co(en)}_2(\text{Ph})^{3+}$ عملا

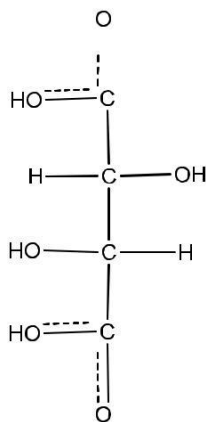


همان منحنی $D(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ است نتیجه می گیریم که آرایش لیگاندها در $(+)\text{Co(en)}_2(\text{Ph})^{3+}$ و $D(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ یکسان است با توجه به این نتیجه گیری می توان فرض کرد که پیکر بندی مطلق آن مطابق آنچه در سمت راست شکل نشان داده شده می باشد اعتبار استفاده از ORD برای تعیین پیکر بندی مطلق با افزودن تر شدن اختلاف بین حالت الکتریکی استاندارد $D(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ و مجهول کمتر می شود بنابراین اگر چه شکل اساسی منحنی ORD مطلق مربوط به $(+)\text{cis-Co(en)}_2(\text{NH}_3)_2^{3+}$ شباهت زیادی با منحنی $D(+)\text{Co(en)}_3^{3+}$ دارد مقادیر λ [M] به طور کلی خیلی کوچکترند اختلاف بین منحنی ها برای $(+)\text{cis-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$ به مراتب بیشتر است پرسشی که مطرح می شود برای اینکه شخص امکان پاسخ به این سوال را داشته باشد پیکر بندی مطلق ترکیبات زیادی به روش پرتو ایکس باید مشخص شده باشد از میان تعداد زیادی کمپلکس های فلزات واسطه که انانتیومر های آن جدا شده اند به طور نسبی پیکر بندی تعداد کمی از انانتیومرها تعیین شده است ولی بی تردید این امر زمینه پژوهش فعالی در آینده خواهد بود.

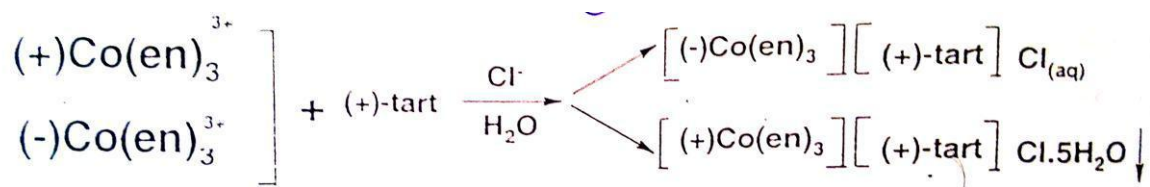
منظور از این آزمایش تهیه تفکیک و شناسایی ایزومرهای Co(en)_3^{3+} است روش تهیه این کمپلکس شباهت زیادی به روش شبیه $\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ دارد.

محلولی از Co(II) در حضور اتیلن دی آمین و ذغال فعال توسط هوا اکسید می شود ذغال فعال طی ساز و کار نامعلومی اکسایش Co(en)_3^{2+} را که به سرعت تبدیل به Co(en)_3^{3+} می شود را کاتالیز می نماید. کمپلکس حاصل را از محلول جدا نمی کنند آن را بلافاصله با تشکیل دادن

دیاستریومر توسط تارتارات که از نظر نوری فعال است تفکیک می نماید.



این دیاستریومرها خواص حل پذیری مختلفی دارند و انتخاب مناسب معرف تفکیک کننده امکان تبلور جزء به جزء یکی از دیاستریومرها و به جا گذاشتن دیگری در محلول وجود دارد در اینجا $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{-tart}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ که کم محلولترین دیاسترومر است بصورت پنج آبه متبلور می شود.



$[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{-tart}]\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ با I^- واکنش طی واکنش با I^- به $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ تبدیل می شود $[\alpha]_D$ ماده حاصل +89 است ایزومر نوری دیگر $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ با اضافه کردن I^- به محلولی که پیشتر از آن $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{-tart}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ رسوب داده شده به دست می آید. ماده جامدی که از ترسیب با I^- حاصل میشود و مخلوطی از بلورهای راسمات $(-)\text{Co}(\text{en})_3$, $(+)\text{Co}(\text{en})_3$ و بلورهای خالص $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ انانیتومر دوم خیلی بیشتر از راسمات در آب گرم حل و با سرد کردن دوباره رسوب می شود. درجه خلوص نوری انانیتومرهای $(+)$, $(-)$ جدا شده با اندازه گیری چرخش نوری ویژه آنها بر آورد خواهد شد بالاخره اینکه ترکیب جدا شده ممکن است با جوشاندن محلول آبی از انانیتومرها در حضور ذغال راسمیک شود

روش آزمایش

تهیه معرف حل کننده باریم d-تارتارات

محلولی از BaCl_2 و α - تارتریک اسید با انحلال 12/2 گرم از BaCl_2 کمترین مقدار آب و 7/5 گرم d - تارتریک اسید در آب گرم حل کنید بعد از گرم این محلول ها تا 90°C با هم مخلوط کرده و به آن باز اتیلن دی آمین اضافه کنید به طوری که کاملا خنثی شود محلول را تا دمای اتاق سرد کنید رسوب حاصل را صاف کرده و آن را با آب گرم بشویید رسوب باریم d - تارتارات خواهد بود

تهیه و جدا سازی Co(en)_3^{3+}

در یک ارلن خلا شامل 10.3 گرم en (11.5ml) در 25mL آب تهیه کنید پس از اینکه محلول را در حمام یخ سرد کردید 5mL HCl غلیظ و 14 گرم سولفات کبالت هفت آبه حل شده در 25mL آب سرد را به آن بیفزایید 2g ذغال فعال به مجموعه افزوده و جریان سریعی از هوا به مدت دست کم 4 ساعت از آن عبور دهید سپس در صورت لزوم به محلول HCl رقیق یا اتیلن دی آمین رقیق شده با آب اضافه کنید تا اینکه pH آن به 7-7/5 برسد مخلوط را در یک حمام بخار برای 15 دقیقه گرم کنید سپس سرد نموده و ذغال آن را صاف کنید

ماده روی صافی را با 10ml آب بشویید و زیر صافی را به محلول زیر صافی قبلی اضافه کنید به این محلول تمامی باریم d- تارتارات را که پیشتر آماده کرده اید اضافه کنید و در حالیکه به شدت به هم می زنید روی حمام بخار با هیتر قابل تنظیم برای 30 دقیقه گرما دهید رسوب BaSO_4 را صاف کرده و بشویید. زیر صافی را با استفاده از حرارت مناسب تبخیر کنید (تا 50mL) بلورهای $[(+)\text{-tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را در طول شب و یا به کمک سرد کردن در مخلوط آب و یخ به دست آورده و صاف کنید محلول زیر صافی را نیز به منظور جدا سازی Co(en)_3^{3+} نگهداری کنید بلورهای بدست آمده را در 15mL آب داغ حل نموده و سپس در یخ سرد کنید و بلورهای بدست آمده را صاف کرده و با مخلوط 50 درصد و حجمی اناتول آب و سپس با اناتول مطلق بشویید بهره را محاسبه کنید

تهیه $[(+)\text{Co(en)}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

مقادیری از $[(+)\text{-tart}]\text{Cl.5 H}_2\text{O}$ $[(+)\text{Co(en)}_3]$ را در 15mL آب داغ حل کرده و به آن 0.25mL آمونیاک غلیظ (15) اضافه کنید در حال همزدن محلولی از NaI 17g در 7mL آب داغ را به آن اضافه کنید در حمام یخ سرد کرده و صاف کنید بلورهای روی صافی را به منظور عاری ساختن از تارتات با محلول NaI 3g در 10mL آب سرد شستشو دهید با اتانول و استون شستشو دهید و در معرض هوا خشک کنید (مقدار حالل برای شستشو با توجه به مقدار رسوب استفاده شود)

تفکیک $[(+)\text{Co(en)}_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

به باقی مانده محلولی که از آن $[(+)\text{Co(en)}_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ رسوب کرده 0.25mL آمونیاک غلیظ اضافه کرده و محلول را تا 81°C گرم کنید و در حین هم زدن به آن NaI 17g اضافه کنید پس از سرد کردن در یخ $[(-)\text{Co(en)}_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ناخالص رسوب خواهد کرد آن را صاف کرده و با محلولی از NaI 3g حل شده در 10ml آب بشوید برای خالص سازی آن رسوب را در 35mL آب 50 درجه حل کنید ممکن است مقدار کمی آب نیاز باشد راسمات نا محلول را صاف نموده و به محلولیت و به محلولت زیر صافی NaI 5g اضافه کنید بعد از سرد کردن بلور های مورد نظر حاصل می آیند صاف نموده و با اتانول و استون بشوید بهره را تعیین کنید

تهیه راسمات

تقریباً 2 تا 3g $[\text{Co(en)}_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+) یا (-) را در کمترین حجم آب گرم حل کنید مقدار کمی یک سر اسپاتول ذغال فعال افزوده و به مدت 3 دقیقه بجوشانید سپس محلول را در حالیکه داغ است صاف کنید و برای

کمک به رسوب محصول راسمات چند گرمی NaI به آن بیفزایید. محصول با الکل و استون شسته و در هوا خشک کنید

تعیین چرخش نوری

پس از تهیه هر 4 کمپلکس محلولهایی با غلظت مشخص از هر یک (0.5-1g/50mL) تهیه کنید به کمک دستگاه قطبش سنج چرخشی نوری

ویژه و از روی آن $[M]_D$ را محاسبه کنید.

گزارشکار باید شامل موارد زیر

بهره و محاسبات مربوط به $[\alpha]_D$ و $[M]_D$

پرسشها

1- در صورتی که $[\alpha]_D$ مربوط به $[(+)\text{Co}(\text{en})_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ خالص برابر +89 باشد چند درصد نمونه شما از این انانیومر تشکیل شده است ؟

فرض : ناخالصی فقط انانیومر یعنی فرم می باشد.

همچنین محاسبات را برای $[(-)\text{Co}(\text{en})_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ خود نیز انجام دهید.

2- منحنی ORD را برای Co(en)_3^{3+} (-) مشابه شکل 3 برای ایزومر (+) رسم کنید.

3- در صورتیکه کمپلکس مجهولی نظیر Ni(en)_3^{3+} را تفکیک کردید چگونه خواهید دانست ماده تفکیک شده شما از نظر نوری خالصی است؟

هیچ گونه مرجعی برای این ترکیب در دست نیست.

4- ساختارهای هندسی Co(gly)_3 را رسم کنید $\text{gly}=\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

5- چرا تفکیک Co(en)_3^{2+} امکان پذیر است؟

2- ساختار ایزومرهای نوری Co(EDTA)^- را رسم کنید؟

7- در تهیه باریم d- تارترات منظور اضافه کردن en چه بوده است؟

8- در هنگام شستن ایزومرهای $\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+), (-) از NaI استفاده شد چرا؟

3- روش هایی به منظور تجزیه $\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [(+)Co(en)₃] برای تعیین درصد Co, I موجود در آن خلاصه کنید.

ایزومری اتصال لیگاند

تهیه کمپلکسهای نیترو-نیتريتو پنتامین کبالت (III) کلرید و مقایسه طیف IR حالت جامد

دو کمپلکس نیترو کبالت (III) کلرید دارای فرمول ساختاری $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ است در حالیکه کمپلکس نیتريتو پنتامین کبالت (III) ساختار $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ را دارد.

تفاوت این دو ساختار در کوئوردیناسیون کبالت از طریق اکسیژن NO_2 یا نیتروژن NO_2 است این اختلاف توسط دستگاه طیف سنج فرورسرخ IR که نشان دهنده بسامد جذبی عوامل مختلف است بررسی می شود

اگر در لیگاند امکان اتصال از دو اتم الکترون دهنده لیگاند به کاتیون مرکزی وجود نداشته باشد منجر به ایجاد دو نوع کمپلکس می شود که بنام ایزومر ساختاری یا پیوندی معروف است بهترین مثال در این زمینه کمپلکس فوق است که دو ایزومر قرمز رنگ و قهوه ای از آن شناخته شد که در ابتدا فکر می کردند دو ایزومر یونش یکدیگر هستند در حالیکه در هر دو یون کلر یا نقره نیترات رسوب می کند که این امر دلیلی است بر عدم وجود ایزومری یونش همچنین نحوه اتصال NO_2 متفاوت است به طوری که در یکی از طریق اتم اکسیژن NO_2 - یعنی ONO است و دیگری اتصال از طریق اتم نیتروژن یعنی NO_2 پس فرمول دو ایزومر چنین است



این ایزومری در مورد کمپلکس هایی که در آنها لیگاندهای SCN^- و CN^- شرکت دارد امکان پذیر است.

روش آزمایش

تهیه نیتروپنتامین کبالت (III) کلرید

وسایل مورد نیاز:

ترازو، استوانه های مدرج 20 و 50 میلی لیتری، بشر، ارلن قیف معلومی و کاغذ صافی چین دار، حمام گرم، قیف بوختر، ارلن بوختر

مواد لازم:

کلرو پنتامین کبالت (III) کلرید - آمونیاک 10 درصد-هیدروکلریک اسید غلیظ و رقیق -سدیم نیتريت -الکل -آب- یخ

تهیه نیتروپنتامین کبالت (III) کلرید $[Co(NH_3)_5NO_2] Cl_2$

ایزومراول

2g گرم از کلرو پنتامین کبالت (III) کلرید را در 15mL آب که پیشتر به آن 6mL آمونیاک غلیظ اضافه کرده اید حل کنید محلول را گرم کنید تا

این نمک به خوبی حل شود سپس محلول را از صافی گذرانده و آن را سرد کرده و با محلول رقیق کلریک اسید 2M اسیدی کنید (pH=4) 2g

سدیم نیتريت به محلول اضافه کرده

و به آرامی حرارت دهید تا رسوب های قرمز رنگی تشکیل شده حل شود محلول را دوباره را در حمام یخ سرد کنید و بلورهای نارنجی- قهوه ای

را صاف کنید محصول را با الکل و کمی اتر شستشوی نهائی را انجام دهید و رسوب را در خشکانه نگهداری نمایید

ایزومر دوم

2g گرم از کلرو پنتامین کبالت (III) کلرید را در 20mL آب که پیشتر به آن 5mL آمونیاک غلیظ اضافه کرده اید حل کنید محلول را گرم کنید تا

این نمک به خوبی حل شود سپس محلول را از صافی گذرانده و محلول زیر صافی با هیدرو کلریک اسید اسیدی کنید (pH=4-5) . به آن 2g

سدیم نیتريت اضافه کنید سپس به مدت

1 تا 2 ساعت محلول را در حمام یخ قرار داده و به محض تشکیل رسوب های صورتی رنگ محلول را صاف کنید رسوب های بدست آمده را با آب

سرد و سپس با الکل شستوی نهایی دهید و در خشکانه نگهداری نمایید

پس از خشک کردن دو رسوب بدست آمده بلافاصله از این دو ایزومر و نمک اولیه IR بگیرید

گزارش کار باید شامل موارد زیر باشد:

الف) طیف IR ایزومرها

ب) بازده واکنش

پرسشها

مکانیسم پیشنهادی برای این فرایند ایزومری شدن ارائه دهید.

2) دو ایزومر را براساس داده های IR شناسائی کنید

3) کدام ایزومر پایداری ترمودینامیکی دارد و کدام ترکیب پایداری سینتیکی دارد و چرا؟

روش جدا سازی به روش تبادل یون در کمپلکس های یونی

جدا کردن یونهای مختلف از طریق تبادل یونی در کرماتوگرافی (سوانگاری) موارد استفاده زیادی در شیمی دارد رد شیمی معدنی یونهای دو

ظرفیتی فلزات واسطه را با استفاده از این روش از هم جدا کرد جدا کردن خاکهای نادر (لانتانیدها) فقط با این روش قابل اجرا است یکی از

مهمترین موفقیت این روش جدا کردن آمینو اسیدهای مختلف یک پروتئین پس از شکسته شدن پروتئین مربوطه است.

عوامل مختلفی در تبادل با یون رزین موثر است و مهمترین آنها تعداد بار یون مورد نظر است یعنی انتظار می رود که هر چه تعداد بار کاتیون زیادتر

باشد تمایل تشکیل اتصال آن با قسمت آنیونی رزین بیشتر باشد در کمپلکس های زیر قدرت از چپ به راست زیاد می شود.

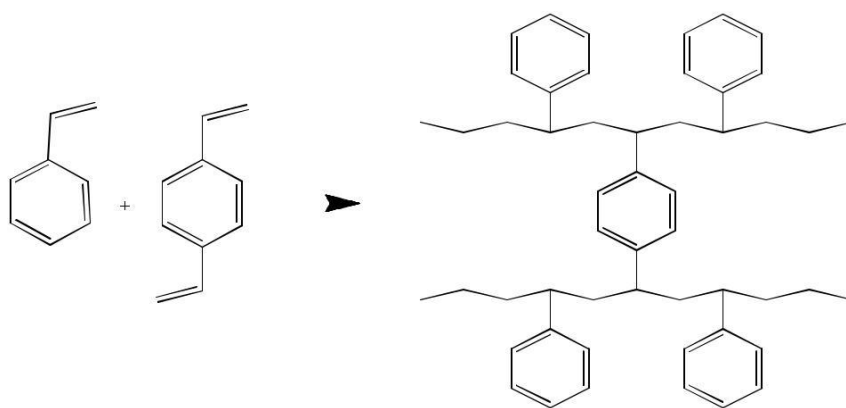


این خاصیت اساسی جدا کردن کمپلکس های فوق در این آزمایش است بیشتر زینهای تبادل یون پلی استایرن است که در زنجیره های آن توسط

دی وینیل بنزن به یکدیگر متصل شده است و در آب نامحلول می باشد.

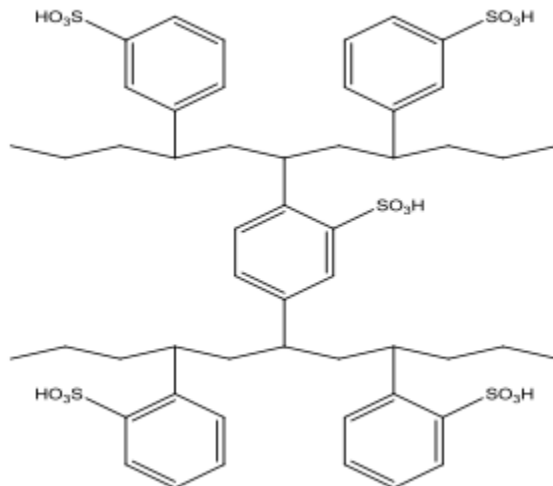
این خاصیت اساسی جدا کردن کمپلکس های فوق در این آزمایش است بیشتر زینهای تبادل یون پلی استایرن است که در زنجیره های آن توسط

دی وینیل بنزن به یکدیگر متصل شده است و در آب نامحلول می باشد



مقدار دی وینیل بنزن موجود در نمونه معرف خواص فیزیکی حل پذیری و خاصیت تبادل یون رزین مربوطه است. به طور کلی هر چه این نوع اتصال ما بین زنجیری بیشتر باشد خاصیت تبادل یون کمتر می شود زیرا باعث کاهش منافذ یا محل های یونی می شوند رزینهایی که دارای مقدار زیادی دی وینیل است برای یونهای کوچک انتخاب می شوند متورم شدن رزین ها در آب به تعداد دی وینیل بستگی دارد هر چه مقدار دی وینیل کمتر باشد رزین کمتر متورم می شود رزینی که در این آزمایش به کار برده می شود (Dowex 50w×8) است که دارای 8% دی وینیل می باشد اگر چه رنگ اصلی این رزین قهوه ایی سیر است ولی رزین های جدید دارای همین خواص با رنگ زرد یا سفید موجوداند. رنگ روشن این رزین ها اجازه میدهد , در ستون کروماتوگرافی جدا شدن یونهای رنگی مشاهده شود.

اگر هیدروژن حلقه پلی استایرن با یک آنیون استخلاف شود رزین تبادل کاتیون به وجود می آید در این آزمایش رزینی که به کار می رود دارای گروه های SO_3H است که از اثر سولفوریک اسید بر پلی استایرن به دست می آید



رزین های تبادل کاتیون دیگری با آنیون های COOH و PO_3H_2 نیز موجود است رزین های تبادل آنیون دارای گروه $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ است

رزینی که در این آزمایش به کار می رود دارای H^+ است که شکل

$\text{RSO}_3^- \text{H}^+$ در رزین است کاتیون های دیگر که به رزین اضافه می شود بر حسب خاصیت کشش آنها به قسمت آنیونی رزین جای خود را با عوض می کنند به طور کلی حالت تعادل زیر را به دست می آورند.



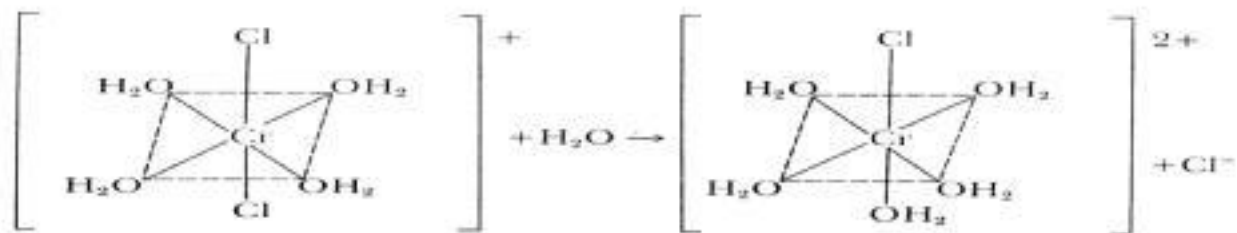
مقدار ثابت تعادل برای واکنش بالا به نوع و جهت تعادل واکنش به غلظت و H^+ محلول بستگی دارد اگر غلظت H^+ کم باشد مقدار بیشتری به SO_3^- متصل می شود با افزایش H^+ امکان جدا شدن رزین بیشتر می شود برای کاتیون های مختلف میزان غلظت اسید لازم برای جدا کردن کاتیون از رزین به قدرت این کاتیون ها با رزین بستگی دارد.

در این آزمایش سه کاتیون مختلف براساس قدرت اتصال آنها از هم جدا می شوند بدین منظور که با اسید رقیق کاتیون که اتصال ضعیف تری با رزین دارد آزاد می شود و به ترتیب اسید را غلیظ تر کرده کاتیون های بعدی جدا می شوند به طوریکه با اسید رقیق به غلظت $2 \times 10^{-3} \text{M HClO}_4$ هیچ کدام از کاتیونها از رزین جدانمی شوند. همین که غلظت به 0.1M تغییر داده می شود کاتیون $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ از ستون خارج می شود و برای کاتیون های $\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^{++}$ و $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^3$ به ترتیب غلظت اسید باید 1.0M و 3.0M باشد.

یونهای کروم (III) که در این آزمایش از هم جدا می شوند از ترکیب $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بدست می آیند. شناسایی طیف پرتوایکس این ترکیب نشان می دهد که دارای ساختار یونی $\text{Trans-CrCl}_2(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در حالت جامد است یعنی شامل یونها و مولکولهای مجزا

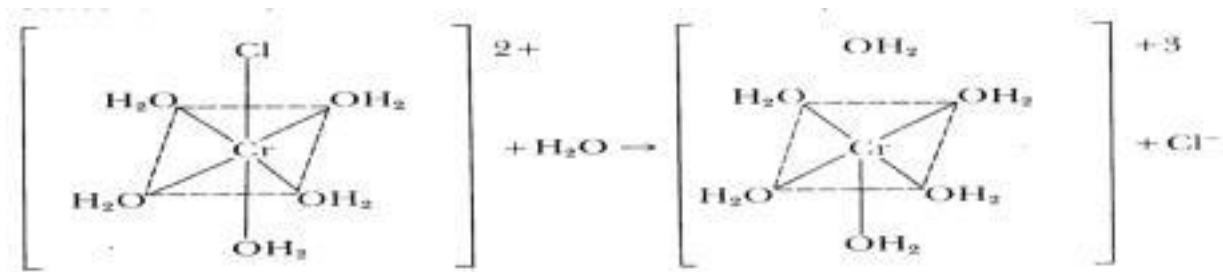
$\text{Trans-CrCl}_2(\text{OH}_2)_4$ و Cl^- و $2\text{H}_2\text{O}$ است به طوریکه مولکول H_2O کوردینانس شده به وسیله اتصال هیدروژنی به مولکول های H_2O

کوردینانس نشده متصل هستند در محلول آبی یون کمپلکس $\text{Trans-CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ مطابق واکنش زیر آبدار می شود:



در محلول های اسیدی 1.0M HCl در 250C واکنش بال دارای نیم عمر 2 1/2 ساعت است.

کمپلکس حاصل با گرفتن یک مولکول آب دیگر در همان شرایط دارای نیمه عمر 700 ساعت تولید هگزا اکوا کروم(III) می کند.



در غلظت اسیدی کمتر واکنش بالا سریع تر انجام می گردد برای تهیه محلول خالص این کمپلکسها از قدرت کششی مختلف آنها نیست به رزین های تبادل کاتیون استفاده می کنند.

در این آزمایش محلول $\text{Trans-CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ را تبدیل $\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ و سپس $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ کرد و سپس به روش کروماتوگرافی تبادل یون در ستون محلول خالص کمپلکس هر کدام و توسط طیف مرئی شناسائی می شود.

روش آزمایش

روش تهیه ستون تبادل یونی

Preparation of Ion Exchange Column

اندازه ستون مورد استفاده در این آزمایش ستون را از آب مقطر تا 3/4 پر کنید با استفاده از میله شیشه ای یک تکه کوچک پشم شیشه به ته آن ببرید

سپس محلول آبی رزین Dowex40w-X8(50 -100mesh,H+form) را به ارتفاع در ستون بریزید با باز کردن شیر ستون سطح آب را بر روی

سطح رزین برسانید (نگذارید سطح آب از رزین پایین تر رود زیرا در ستون مجرا ایجاد می کند و از کیفیت ستون می

کاهد). برای شستشوی ستون احتیاج به 200mL از محلول های پرکلریک اسید به غلظت های 0.1M و 1.0M و 3.0M است.

برای تهیه 100mL محلول $0.07M CrCl_2(OH_2)_2^+$ مقدار لازم $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ را در 100mL محلول

آبی $0.002M HClO_4$ حل کنید.

حجمهایی از این محلول در آزمایش به کار خواهد رفت این محلول را باید فوراً برای جدا کردن $CrCl_2(OH_2)_4^+$ به کار برد.

5mL محلول $0.07M CrCl_2(OH_2)_4^{2+}$ را در ستون آماده شده بریزید با باز کردن شیر بگذارید سطح محلول به سطح رزین برسد با افزایش

پرکلریک اسید 0.1M به ستون و باز کردن شیر با جریانی حدود یک قطره در ثانیه کمپلکس $CrCl_2(OH_2)_4^+$ همراه با اسید شسته خواهد

شد 5mL از محلول شامل $CrCl_2(OH_2)_4^+$ برای طیف مرئی کافی است (برای اینکه طیف بهتری نشان دهد قسمتی از محلول که دارای غلظت

بیشتر کمپلکس است پررنگ تر است جمع آوری شود) طیف را در حد قبل 350-650nm و سل یک سانتی متری بگیری ستون را خالی کرده و آن

را بشویید.

یون کلرو پنتا اکسو کروم(III) $CrCl(OH_2)_5^{2+}$

محلول یون $CrCl_2(OH_2)_4^+$ را با گرم کردن می توان به مقدار زیاد به یون کمپلکس $CrCl(OH_2)_5^{2+}$ تبدیل کرد در

یک ارلن مایر 10mL محلول $0.07M CrCl_2(OH_2)_4^+$ ریخته به مدت 1/2 دقیقه در دمای 50^0-55^0 سانتی گراد قرار دهید. سپس فوراً

10mL آب مقطر اضافه کرده تمام محلول را در یک ستون تازه بریزید. پس از اینکه سطح محلول به سطح رزین رسید ابتدا ستون را با محلول

$0.1M HClO_4$ بشویید تا یون کمپلکس $CrCl_2(OH_2)_4^+$ که تبدیل شده خارج شود. سپس محلول $1.0M HClO_4$ را به ستون اضافه کنید تا

یون

کمپلکس $\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ پایین بیاید سپس 5mL محلول پررنگ ساده را جمع کرده طیف مرئی آن را مطابق آزمایش قبل بگیرید. ستون را خالی و تمیز کنید.

یون هگزا اکسو کروم (III) $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$

به 10ml محلول $0.07\text{M CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ 10mL آب مقطر افزوده به مدت 5 دقیقه بجوشانید. به نتیجه 10mL دیگر آب مقطر افزوده محلول حاصل را به ستون تازه اضافه کنید پس از اینکه سطح محلول به سطح رزین رسید. ابتدا ستون را با محلول 1.0M HClO_4 بشویید تا یونهای کمپلکس $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_5^{2+}$ و $\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ که تبدیل نشده پایین بیاید. سپس ستون را با محلول 3.0M HClO_4 شسته تا کمپلکس مورد نظر جدا شود. قسمت پررنگ را گرفته طیف مرئی آن را مطابق آزمایش قبل بگیرید. ستون را خالی و تمیز کنید.

جدا کردن یونهای کمپلکس $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ و $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_5^{2+}$ و $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ از یکدیگر:

در طول آزمایش تهیه شده $0.07\text{M CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ بتدریج آبدار شده است.

تعداد یونهای کمپلکس $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ و $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_5^{2+}$ و $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ بستگی به مدتی دارد که محلول اولیه تهیه شده است برای اینکه هر سه یون موجود باشد محلول اولیه چند ساعت مانده باشد (اگر بگذارید تمام شب بماند کاملاً تبدیل به $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ خواهد شد) منظور از این قسمت آزمایش مشخص کردن کمپلکس های موجود در محلول است.

در ستون تازه تهیه شده 10mL محلول $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ ریخته پس از اینکه سطح محلول را به سطح رزین رساندید ابتدا ستون را با پرکلریک

اسید 0.1M شسته کمپلکس $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4^+$ را اگر موجود باشد جدا

کنید طیف بگیرید سپس محلول $1.0M HClO_4$ در ستون ریخته برای جدا کردن کمپلکس $CrCl(OH_2)_5^{2+}$ و بالخره $3.0M HClO_4$ اضافه کرد $Cr(OH_2)_6^{3+}$ را جدا کنید طیف بگیرید.

با مقایسه طیف قسمت های بالا و طیف قسمت های مشخص آزمایش قبل تشخیص دهید چه کمپلکسهایی اکنون در محلول موجود است و یا از بقیه بیشتر است.

گزارش کار باید شامل زیر باشد:

1- طیف کمپلکس های $[CrCl_2(OH_2)_4]^+$ و $[CrCl(OH_2)_5]^+$ و $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$

2- با مقایسه طیف ها و انتقال محل جذب قدرت اتصال Cl^- و H_2O را به طور نسبی برای این سه کمپلکس شرح دهید.

3- یونهای مشخص شده در محلول $0.07M CrCl_2(OH_2)_4$ و غلظت نسبی آنها

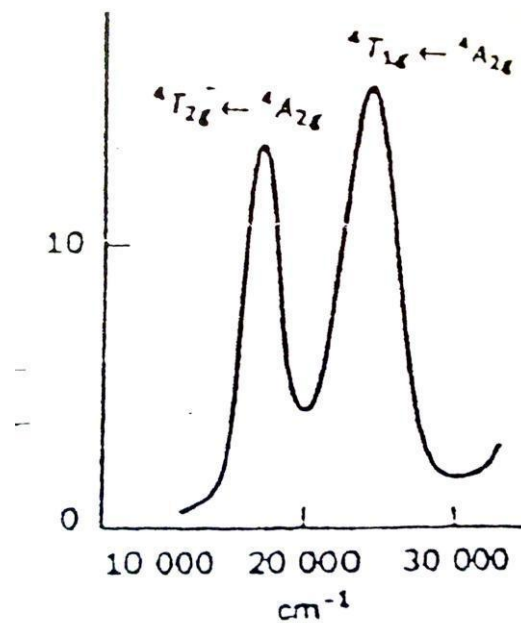
پرسشها:

1- آبدار شدن یونها $[CrCl_2(OH_2)_4]^+$ توسط Cr^{2+} کاتالیز می شود مکانیسمی که وجود کاتالیزگر را لازم بداند بنویسید.

2- تبدیل $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ به $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ در آب توسط Hg^{2+} کاتالیزگر می شود, مکانیسمی که در این کاتالیزگر لازم بداند بنویسید.

3- در شرایط یکسان از نظر کمی ثابت کنید که تبدیل $[CrCl_2(OH_2)_4]^+$ به $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ بسیار سریع تر از تبدیل $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ به $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ است.

4- $0.5M CrCl(OH_2)_5^{2+}$ را گذاشته تا آبدار شود برای پیدا کردن سرعت واکنش مقداری از محلول را پس از زمان مشخص در ستون تبادل یون ریخته و H^+ آزاد شده در رزین با باز تیترا شده اگر $80mL$ از باز $0.15M NaOH$ را برای خنثی کردن H^+ لازم باشد غلظت اولیه $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ و $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ در محلول چقدر بوده است؟



مطالعه طیفهای الکترونی ترکیبات کوئوردیناسیون

مقدمه

رنگ ترکیبهای کوئوردیناسیون عناصر واسطه یکی از خواص مشخصه آنها است که این رنگها به واسطه جذب و بعد نشر مورد در قسمت مرئی طیف هستند در این ناحیه سبب انتقال الکترونیهای d از تراز انرژی پایین به تراز انرژی بالاتر می شوند معمولا به طیفهای الکترونی معروفند توجه کنید که انتقالات الکترونی با نور فرابنفش نیز می توانند انجام گیرد انتقالات الکترونی در مولکولها همیشه با تغییرات ارتعاشی و چرخشی همراهند به این علت است که طیفهای جذبی به صورت باندهای جذبی مشاهده می شوند نوارها عموما عریض تر از نوارهای فروسرخ هستند و کمتر به منظور تشخیص به کار می روند.

بطور کلی احتمال انتقال الکترونی بین دو تراز انرژی از طریق قاعده گزینش کنترل می شود. شدت نسبی پیکهای مربوط به انتقالات الکترونی به احتمال نسبی انتقال الکترون بستگی دارد شدت نسبی پیکهای مربوط به انتقالات غیر مجاز به علت احتمال انتقال کمتر بسیار جزئی است طیف جذبی کمپلکسهای فلزات واسطه شامل یک یا چند بین حالت پایه الکترونی Ψ_e و چند حالت برانگیخته Ψ_e' است این جهش در صورتی به صورت یک نوار در طیف جذبی قابل مشاهده است که گشتاور جهش (Me) به شکل زیر صفر نباشد.

$$\int \Psi_e \mu \Psi_e' e d\tau_{Me} = \quad \quad \quad \mathbf{1}$$

در این رابطه μ عملگر گشتاور دو قطبی الکترونیکی است که اجزای آن به صورت $\mu = \mu_x + \mu_y + \mu_z$ تقطیک می شود Me در صورتی صفر نیست که تقارن جهش به نمایش متقارن تام که در هشت وجهی نمایش A_{1g} است تعلق داشته باشد حاصل ضرب $\Psi_e \mu \Psi_e'$ وقتی متقارن تام است که گونه های تفاوتی حاصل ضرب دو جمله

از سه جمله همانند گوشه تفاوتی جمله سوم باشد حال در O_h تبدیل x, y, z به صورت T_{1u} است که در این صورت تقارن عملگر گشتاور

دو قطبی الکتریکی است. از طرفی می دانیم که تمام ψ_g ها برای O_h از نوع زوج (g) است پس حاصل ضرب باید فرد ($gxuxg=u$) باشد که

متقارن تام نیست پس Me برای یک کمپلکس هشت وجهی همواره صفر است.

در نتیجه انتقال $d \leftrightarrow d$ در کمپلکسهای فلزی با مرکز تقارن (i) غیر مجاز هستند از طرفی حالتیهای با چندگانگی اسپین مختلف نیز غیر مجاز است به عنوان مثال انتقال از چندگانگی یکتایی به سه تایی غیر مجاز است شدت انتقال در کمپلکسهای فلزی مختلف در جدول زیر نشاده داده شده است.

| نوع انتقال | شدت تقریبی جذب |
|--|----------------|
| اسپین ممنوع-تقارن ممنوع | ۰,۱-۱۰ |
| اسپین مجاز-تقارن ممنوع | ۱۰-۱۰۰ |
| اسپین مجاز-تقارن ممنوع اما همراه با مخلوط شدن $(T_d)d-p$ | ۱۰۰-۵۰۰ |
| اسپین مجاز- تقارن مجاز(انتقال بار) | ۱۰۰۰۰ |

یکی از پارامتر های مهم در طیف الکترونی $\Delta_0=10Dq$ است به طور کلی Δ_0 را میزان شکافتگی اوربیتالهای d تعریف می کنند که این شکافتگی در اثر هم کنش ابر الکترونی فلز و لیگاندها رخ می دهد در مجموع Δ_0 را می توان به صورت زیر تعریف کرد:

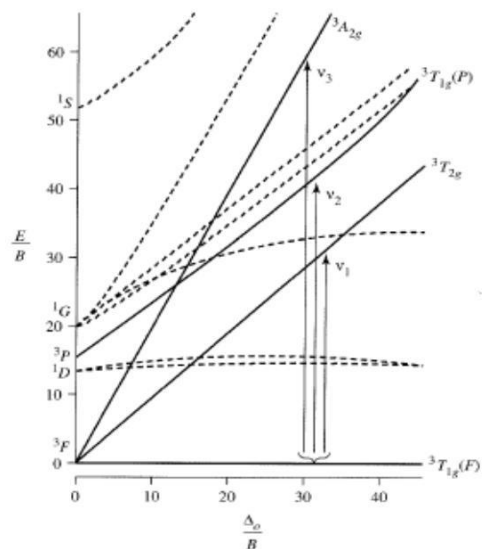
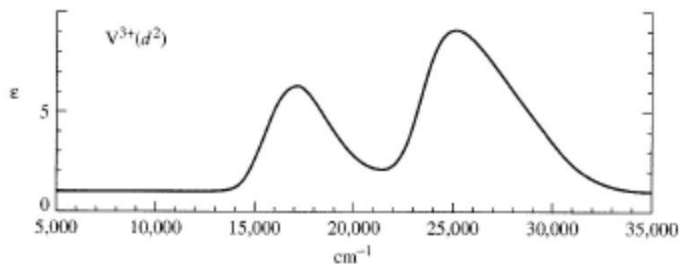
$$10Dq = \Delta_0 = 0.167 Z^* (e^2/a^5) \langle r^4 \rangle$$

که در آن r تابع شعاعی در اوربیتال d بوده و به ماهیت فلز وابسته است a فاصله لیگاند- فلز و Z بار موثر روی فلز است.

نظریه میدان بلور در تفسیر استدلالی به بسیاری از خواص فیزیکی چنین کمپلکس‌هایی کمک کرده است و لازم است اطلاعات مختصری در این زمینه داده شود بیشتر داده‌هایی که برای محاسبات نظریه میدان بلور لازم است از مطالعه طیفهای جذبی کمپلکسهای عناصر واسطه به دست می‌آیند بنابراین لازم است بررسی کنیم که چه داده‌هایی از اندازه‌گیریهای چنین طیفهای می‌توان به دست آورد.

ساده‌ترین حالت یعنی کمپلکسی که در آن یک الکترون در تراز d وجود دارد همانطور که در یون $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ وجود دارد طیف جذبی این کمپلکس به صورت یک نوار جذبی در 20000cm^{-1} ملاحظه می‌شود در این کمپلکس لیگاند های آب تراز های هم‌تراز از d یون گازی آزاد را به دو تراز t_2g و e_g جدا می‌کند و تک الکترون d تراز t_2g را در حالت پایه اشغال می‌کند و تابش نوری با بسامد مناسب سبب برانگیخته شدن الکترون به تراز بالاتر یعنی e_g می‌شود. بنابراین با علم به اینکه با بسامد 20000cm^{-1} برای برانگیخته الکترون d^1 در میدان هشت وجهی لیگاندهای آب لازم است می‌توان جداسازی اوربیتالهای d را در یک میدان بلور به دست آورد.

مقدار این جداسازی Δ_0 با ماهیت لیگاندها تغییر می‌یابد تفسیر طیفهای کمپلکسهایی که در آنها یون فلز مرکزی بیشتر از یک الکترون دارد پیچیده تر است لازم است از جداسازی حالت های راسل ساندرز یک یون آزاد در یک میدان بلوری استفاده کنیم در اینجا جداسازی حالت راسل ساندرز مربوط به یک یون d^2 را به صورت شماتیک نشان داده ایم.

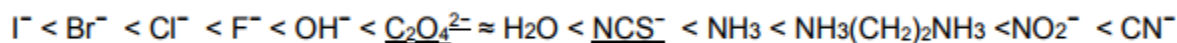


یک یون d^2 نظیر $[V(H_2O)_6]^{3+}$ که طیف آن در شکل 2 نشان شده است دارای سه باند جذبی در 17200 و 25200 و 3800 cm^{-1} می باشد. می توان موقعیتی در روی محور X مربوط به تراز انرژی انتخاب کرد که در آن موقعیت انتقالات با بسامدهای نوار جذبی بالا مطابقت دارد که مربوط به یک مقدار $\Delta_0 = 21500\text{ cm}^{-1}$ است.

همچنین با استفاده از روش فوق می توان به کمک نمودار تراز انرژی ساده شده برای یک یون d^3 , Δ_0 مربوط به آن را محاسبه کرد شکل 3

مجموعه طیف شیمیایی

اندازه شکافتگیهای اوربیتال d برای یون فلزی خاص با ماهیت لیگاندهای کوردینانس شده در اطراف آن فلز تغییر می کند مطالعه جامع طیفهای تعداد زیادی از کمپلکس ها نشان داده است که لیگاندها ممکن است به ترتیب قابلیت آنها در شکافتگی اوربیتالهای d مرتب کرد برای معمولترین لیگاندها ترتیب به صورت زیر است:



بررسی این مجموعه ها ما را قادر می سازد بسامد های نسبی نوارهای جذبی کمپلکسهای یک یون فلز معین را با لیگاندهای مختلف پیش بینی کنیم.

روش کار

محلول هایی به غلظت های معلوم (طبق جدول زیر) تهیه کنید و طیفهای آنها را در ناحیه طول موج 750 تا 350 نانو متر اندازه بگیرید در مورد هگزا اکوا کمپلکس بهتر است که طیف در طول موج 750 تا 200 نانو متر اندازه گرفته می شود تا تمام نوارهای جذبی را در برداشته باشد.

1- تریس (اتیلن دی آمین) کروم(III) سولفات 0.125 گرم در 100ml

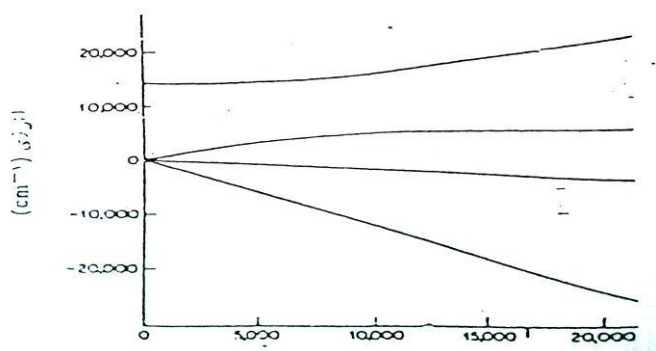
2- پتاسیم تری اکسالتو کرومات (III) - 0.15 گرم در 100ml

3- پتاسیم کروم (III) سولفات (زاج کروم) 0.1 گرم در 100ml

4- دی کلرو تترا اکوئو کروم (III) کلرید-0,11 گرم در 100ml

گزارش کار باید شامل قسمت های زیر باشد:

الف) Δ_0 را برای تمامی کمپلکس ها به دست آورید.



ب) به کمک مقادیر بدست آمده برای Δ_0 لیگاندهای مختلف یک مجموعه طیف شیمیایی تشکیل دهید.

ج) انرژی انتقالات مربوط به هر یک از نوارهای جذبی را به مقدار Δ_0 به دست آمده برای هر یک از کمپلکس ها مقایسه نموده و نتیجه را گزارش

کنید.

پرسشها

1- دلایل بهتر شدن خطوط در طیفهای الکترونی چیست؟

2- چرا انتقالات بار شدت بیشتری نسبت به انتقال $d-d$ دارند؟

3- استفاده از رابطه 1 تحقیق کنید که چرا انتقال یکتایی به سه تایی غیر مجاز است؟

4- چرا شدت پیک های الکترونی کمپلکسهای چهار وجهی نسبت به هشت وجهی بیشتر است؟

5- معمولا ترکیبات عناصر واسطه به دلیل انتقالات $d-d$ رنگی دیده می شوند چرا پتاسیم پرمنگنات که در اوربیتال d خود هیچ الکترونی ندارد به

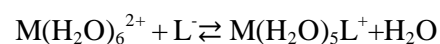
رنگ ارغوانی پررنگ دیده می شود؟

تعیین ثابتهای پایداری متوالی $\text{Ni}(\text{glycinate})_n^{(2-n)+}$

یون های فلزات واسطه دو ظرفیتی ردیف اول برای تشکیل کمپلکس های اُبدار هشت وجهی به فرمول

$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ با آب ترکیب می شوند افزایش دیگر L^- به چنین محلولهای رقابتی برای کوئوردیناسیون L^- به محلهای کوئوردینانس شده

توسط H_2O ایجاد می کند اگر M^{2+} یون فلزی تغییر پذیر مانند Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Ni^{2+} باشد تعادل زیر خیلی سریع برقرار می شود.



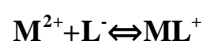
غلظت هر یک از گونه ها به غلظت و خواص لیگاندهای L^- و H_2O بستگی دارد چون غلظت H_2O در محلول های رقیق یکسان است $[\text{H}_2\text{O}]$

در عبارت ثابت تعادل مقدار ثابتی است و به صورت زیر نوشته می شود

$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}^+]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{L}^-]}$$

با توجه به اینکه آب همواره محلهای کوئوردیناسیونی را که توسط L^- بر نمی شوند اشغال می کند معمولا H_2O را از عبارت ثابت تعادل و فرمولهای

متناظر جذب می کنیم.



$$K_1 = \frac{[\text{ML}^+]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]}$$

مقدار ثابت K_1 ثابت پایداری یا گاهی ثابت تشکیل نامیده می شود اگر چه ثابتهای تعادل واقعی تابع فعالیت مواد اولیه و محصولات است.

$$K_{\gamma} = \frac{a_{ML^+}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^-}} = \frac{[ML^+]}{[M^+][L^-]} = \frac{\gamma_{ML^+}}{\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{L^-}}$$

معمولا به دست آوردن ضرایب فعالیت γ مشکل است و به ندرت انجام می شود ضرایب فعالیت معمولا به قدرت یونی محلول بستگی دارند اما در

محلول های بی نهایت رقیق $\gamma=1$ و غلظت و فعالیت با هم برابر می شوند در عمل یا ثابت نگهداشتن قدرت یونی می توان ثابت های تعادل

مناسب را به دست آورد برای تثبیت قدرت یونی مقدار زیادی از یک یونی غیر فعال به محلول اضافه می کنند به این ترتیب هر نوع تغییر قدرت

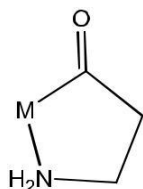
یونی به مقدار زیادی از یک نمک یونی غیر فعال به محلول اضافه می کنند به این ترتیب هر نوع تغییر قدرت یونی به واسطه تغییر در وضعیت

تعادل 1 در مقایسه با غلظت بالای نمک اضافه شده قابل نظر کردن است نمکهایی نظیر KNO_3 و $NaClO_4$ به علت تمایل پایین یونهای

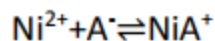
نیترات و پرکلرات لیگاند شدن بیشترین مورد استفاده را دارند.

لیگاند کی لیت شونده ای در این آزمایش استفاده می شود یک آمینو اسید دو دندانه ای موسوم به گلیسین ای است و از طریق O و N به یون فلزی

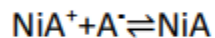
کوردینانس می شود.



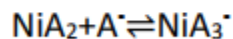
ثابتهای پایداری که تعیین خواهد شد در زیر نشان داده شده است:



$$K_1 = \frac{[NiA^+]}{[Ni^{2+}][A^-]}$$

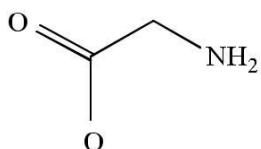


$$K_2 = \frac{[NiA_2]}{[Ni^{2+}][A^-]}$$



$$K_3 = \frac{[NiA_3^-]}{[Ni^{2+}][A^-]^3}$$

آنیون گلیسینات به صورت A^- نشان داده شده است

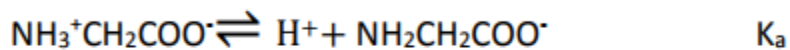


براساس قوانین الکتروستاتیک انتظار داریم تمایل A^- برای تشکیل کمپلکس با افزایش بار منفی کمپلکس کاهش یابد بنابراین انتظار داریم

$$K1 > K2 > K3$$

مقادیر تجربی K را می توان با استفاده از روشهای مختلفی تعیین کرد ولی یکی از معمولترین روشها اندازه گیری غلظت $[H^+]$ حاصل از یونش

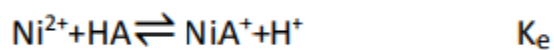
گلیسین در محلول حاوی مقادیر متغیری از HA , Ni^{2+} توسط pH متر می باشد



HA

A^-

این تعادل به سمت چپ کشیده می شود ولی با افزودن Ni^{2+} به علت تمایل Ni^{2+} به کی لیت دهی با گلیسین آزاد می شود.



با دانستن غلظت HA و Ni^{2+} که در آغاز اضافه شده است و همچنین غلظت H^+ در تعادل از اندازه گیریهای

pH متری محاسبه ثابت تعادل Ke برای این واکنش مقدور می شود از آنجا که $K_1 = Ke / Ka$ است می توان مقدار K_1 را محاسبه کرد چرا که

این اصل عمومی برای تعیین K می باشد برای تشکیل سه کمپلکس Ni-gly ایجاب می کند که K_1 , K_2 , K_3 همزمان در نظر گرفته شوند که

بر آورد آنها پیچیده تر بوده و در قسمت محاسبات ارائه خواهد شد.

اندازه گیری pka گلیسین

برای تعیین pka گلیسین محلولی از گلیسین در KNO_3 (1,1 مولار) را با NaOH تیترو می کنیم و پس از هر بار افزودن NaOH, pH محلول

را یادداشت می کنیم روابط زیر برای محاسبه pka گلیسین به کار می روند

$$pK_a = -\log K_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

N_1 = غلظت اولیه گلیسین

V_1 = حجم اولیه گلیسین

N_2 = غلظت سود

V_2 = حجم سود اضافه شده

$$[HA] = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[A^-] = \frac{N_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{N_2 V_2}$$

با جا گذاری نسبت مقدار $\frac{[HA]}{[A^-]}$ پس از اضافه کردن pH میلی لیتر شود در معادله 7 pka هر نقطه به دست می آورد سپس میانگین آنها را محاسبه کرده و گزارش کنید.

2- محاسبه ثابتهای پایداری مرحله ای K_1, K_2, K_3

برای محاسبه ثابت های پایداری مرحله ای واکنش بین Ni^{2+} و گلیسینات محلولی حاوی 1 میلی مول Ni^{2+} به صورت $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ و 1 میلی مول H^+ به صورت HNO_3 را توسط محلولی از سدیم گلیسینات که از خنثی کردن گلیسین با سود به دست تیترا می کنیم در این عمل محلولی حاوی مخلوط تعادلی از NiA_2 ,

NiA^+ , A^- , Ni^{2+} , HA , Na^+ , OH^- , H^+ , NiA_3 به دست می آید برای سهولت تعیین K کمیت n که نسبت تعداد متوسط لیگاندهای

کوئوردینانس شده به فلز یون فلزی تعریف می شود

$$n = \frac{A_{bond}}{Ni^{2+}} = \frac{[NiA^+] + 2[NiA_2] + 3[NiA_3^-]}{[Ni^{2+}] + [NiA^+] + [NiA_2] + [NiA_3^-]} \quad 8$$

معادلت 2 و 5 و 4 در رابطه فوق داریم

$$n = \frac{K_1[A^-] + 2K_1K_2[A^-]^2 + 3K_1K_2K_3[A^-]^3}{1 + K_1[A^-] + K_1K_2[A^-]^2 + K_1K_2K_3[A^-]^3} \quad 9$$

از نقطه نظر تجربی n را می توان به صورت زیر تعریف کرد.

$$n = \frac{A_{bond}}{Ni^{2+}} = \frac{A_{tot} - [HA] - [A^-]}{M_{tot}}$$

که در رابطه 11 A_{tot} غلظت کل گلیسین M_{tot} غلظت کل نیکل است برای تعیین A_{tot} , $[HA]$, $[A^-]$, M_{tot} در معادله (10) از روابط زیر استفاده می کنیم.

$$M_{tot} = \frac{M_i}{V_{tot}}$$

$$[HA] = C_{HNO_3} + [OH^-] - [H^+]$$

$$[A^-] = \frac{K_a}{[H^+]} \cdot ([HA] = C_{HNO_3} + [OH^-] - [H^+])$$

V_{tot} = حجم کل محلول در هر لحظه

C_{HNO_3} غلظت HNO_3 و $[OH^-]$ از رابطه $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$ محاسبه می شود و $[H^+]$ مقداری است که از

روی pH متر خوانده می شود

با جایگزینی معادلات (۱۳) و (۱۴) در معادله (۱۰) رابطه اصلی معادله (۱۵) حاصل می شود

$$n = \frac{A_{tot} - \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) \cdot (C_{HNO_3} + [OH^-] - [H^+])}{M_{tot}} \quad 15$$

سپس منحنی n را بر حسب $\log [A^-]$ رسم کنید (منحنی ۱)

۱- رسم منحنی تیتراسیون گلیسین توسط سود (منحنی pH بر حسب میلی لیتر سود اضافه شده)

۲- محاسبه مقدار pK_a متوسط گلیسین

۳- رسم منحنی n بر حسب $\log [A^-]$ (منحنی ۱) و محاسبه مقادیر K_1, K_2, K_3

۴- رسم منحنیهای ۲ و ۳ و تعیین $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ و محاسبه K_1, K_2, K_3

نمونه محاسبات (در همه موارد محاسبات به طور کامل نوشته می شود)

نمونه محاسبات برای نقطه ای که 1mL گلیسینات مصرف شده و pH=2.23 است.

$$C_H = \frac{V_1 * N_1}{V_{tot}} = \frac{10 * 0.1}{200 + 1} = 4.98 * 10^{-3}$$

VI حجم اولیه اسید

$$[A^-] = \frac{C_{gly} * V_{add}}{V_{tot}} = \frac{0.4 * 1}{200 + 1} = 1.99 * 10^{-3}$$

NI حجم کل محلول بشر

Vtot حجم افزوده شده از بورت

$$A_{tot} = C_H + [A^-] = 6.97 * 10^{-3}$$

Cgly غلظت گلیسینات

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Vadd حجم افزوده شده از بورت

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$Ni^{2+} = \frac{mmol(Ni^{2+})}{V_{tot}} = \frac{1}{1 + 200}$$

با جاگذاری مقادیر فوق و بر طبق معادله 15 مقدار n به دست می آید.

حال منحنی n بر حسب $\log[A^-]$ را رسم کرده و درمقدارهای 2.5, 1.5, 0.5 $\log[A^-]$ را به دست می آوریم از روی آنها K_1, K_2, K_3 محاسبه

می شوند.

$$n = 0.5 \quad K_1 = \frac{1}{[A^-]}$$

$$n = 1.5 \quad K_1 = \frac{1}{[A^-]}$$

$$n = 2.5 \quad K_1 = \frac{1}{[A^-]}$$

پرسشها

1- ایزومرهای هندسی و فضایی سه کمپلکس NiA_3, NiA_2, NiA^+ را رسم کنید

2- محلولی از 100ml گلیسین 1,2 مولار را بر 100ml 1,2 مولار اضافه کرده و آن را توسط سود به pH برابر 7 می رسانیم به طور تقریبی مقدار

درصدی از Cu^{2+} اولیه را که به صورت Cu^{2+}, CuA^+, CuA_2 در محلول وجود دارد حساب کنید pka. تعیین شده برای گلیسین در این

آزمایش و ثابتهای پایدرای زیر را کار ببرید



3- اگر بخواهیم ثابتهای تشکیل K_1, K_2, K_3 را برای تشکیل کمپلکسهای اتیلن دی آمین با Ni^{2+} یعنی کمپلکسهای $Ni(en)^{2+}$ و $Ni(en)_2^{2+}$ و

$Ni(en)_3^{2+}$ را تعیین کنید

(a) چگونه اولین و دومین K_1, K_2, K_3 اتیلن دی آمین را تعیین می کنید؟

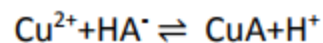
(b) این دو pka را تعریف کنید کدامیک از آنها بزرگتر است؟ چرا؟

(c) منحصر توضیح دهید چه تیتراسیونی را برای تعیین K_1, K_2, K_3 به کار می برید آیا روش کار با این آزمایش متفاوت است

(d) کدامیک از K_1, K_2 بزرگتر می باشند؟ چرا؟

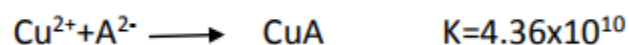
4- کوئوردیناسیون Cu^{2+} را با لگیانده سه دندانه ایمینواستات $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ را در نظر بگیرید اگر به صورت یک پروتونی بوده و به محلول

آبی Cu^{2+} اضافه شود تعادل زیر قرار می گیرد



اگر محلولی از Cu^{2+} 100ml 0,02 مولار و HA 100ml 0,02 مولار را توسط سود به $\text{pH}=1.6$, برای

برسانیم غلظت Cu^{2+} و HA^- و CuA در محلول چقدر است



ساختار احتمالی کمپلکس CuA را رسم کنید.

5- روش pH سنجی برای اندازه گیری ثابت تعادل روشی است که تفاوت میان ایزومرهای فضائی در آن مشخص نمی شود روشی را پیشنهاد کنید

که بتوان برای تعیین ثابت تعادل ایزومرهای فضائی به کار برد؟