تأثیر قدرت یونی بر روی ثابت پروتون دار شدن بنزوهیدروکسامیک اسید

کیمیا حسین زاده

دبیر شیمی، اموزش و پرورش منطقه انگوت، اموزش و پرورش، انگوت
Hosseinzadeh13@gmail.com

چکیده

در این پژوهش مقدار ثابت پروتونه شدن بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت های یونی ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ مولار ودمای ۲۵±۰/۱ درجه سانتی گراد در محدوده pH حوالی ۱ الی ۱۱ به روش پتانسیومتری تعیین شده‌اند. در طول عمل تیتراسیون تغییرات pH مرتباً اندازه‌گیری شد و پتانسیل‌ها به وسیله پتانسیومتر یادداشت شده‌اند. سپس براساس این نتایج تجربی با محاسبات لازم در نرم افزار Excel وارد شده و با مینیمم کردن خطا مناسب‌ترین مدل را انتخاب می‌کنیم. سپس مدل مورد نظر با روش fiting در نرم افزار Excel انجام می‌شود و pK_1 در قدرت‌های یونی متفاوت قید شده، به دست آمده‌اند. و سپس منحنی $logk_{1(cal)}$ و $logk_{1(exp)}$ واکنش‌های تعادلی با هم مقایسه شده‌اند.

کلمات کلیدی

قدرت یونی ، بنزوهیدروکسامیک اسید، ثابت پروتون دار شدن ، پتانسیومتری

۱- مقدمه

در نظریه آرینوس [1]، توزیع یون ها در محلول کاملاً اتفاقی فرض می شود. علاوه برآن از نیروهای حاصل از برهم کنش یون ها نیز صرف نظر می شود. با رعایت این شرایط، ضریب فعالیت همواره برابر با یک می باشد. اما همان طورکه تجربه نشان می دهد، چنین چیزی با واقعیت سازگار نیست و به همین دلیل مدل یاد شده به هیچ وجه برای بیان رفتار محلول های الکترولیت مناسب نیست. مدلی که از طرف قش دانشمند هندی برای توزیع یون ها در محلول پیشنهاد شده بدین ترتیب است که نظم یون های محلول تا حدودی شبیه نظم آن ها در شبکه جامد بلوری است، اما فاصله یون ها در محلول از فاصله آن ها در جامد یونی بیشتر است. در این مدل یونی هایی که جنبه الکتروستاتیکی دارند، به علت دخالت ثابت دی الکتریک حلال و زیادتر بودن فاصله بین یون ها کاهش می یابد. بر پایه مدل قش ممکن است بتوان رفتار برخی از الکترولیت ها را محلول به طور کیفی تجزیه و تحلیل نمود. با وجود این، این مدل هم، در موارد بسیاری از عهده توجیه نتایج مربوط به الکترولیت ها بر نمی آید. امروزه از راه مطالعاتی که به وسیله اشعهX انجام شده آشکار گردیده که آرایش یون ها در محلول الکترولیت شبیه آرایش یون ها در جامد یونی نیست، بلکه در محلول به دلیل جنبش های گرمایی و برخی عوامل دیگر، آرایش یون ها نسبت به حالت جامد رد هم ریخته تر می باشد. نظریه دبای – هوکل می تواند رفتار محلول الکترولیتهای قوی در غلظت های کم را بازگو نماید. در این نظریه با کمیتی به نام قدرت یونی با علامت (I) که اهمیت زیادی در توجیه رفتار یون ها در محلول را دارد آشنا خواهیم شد که بحث اصلی این تحقیق می باشد. همچنین منحنی $logk_{1(cal)}$ و $logk_{1(exp)}$ واکنش‌های تعادلی با هم مقایسه شده‌اند.

I) $H_2L \rightarrow HL^- + H^+$

II) $HL^- \rightarrow L^{2-} + H^+$

همچنین با استفاده از فرمول‌های زیر ثابت‌های دانیل C و D برای بنزوهیدروکسامیک اسید محاسبه گردیده است.

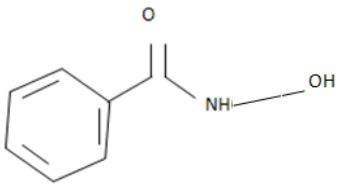
$$\log K(I) = \log K(I_1) - Z^* \left[\frac{0.51I^{1/2}}{1+1.5I^{1/2}} - \frac{0.51I^{1/2}}{1+1.5I^{1/2}}\right] + D(I^{1.5} - I_1^{1.5}) + C(I - I_1)$$

Archive of SID

www.SID.ir

۲- ویژگی های بنزوهیدروکسامیک اسید

بنزوهیدروکسامیک اسید مخلوط نمک پتاسیم در استیک اسید است که این مخلوط به هم زده شده وگرم شده آید و این محلول در دمای اتاق در یک حمام یخ سرد شده است. ماده ناخالص ممکن است به وسیله حل کردن صاف شود یعنی اتیل استات صاف می شود که با مقدار کمی بنزن شسته می شود و می گذارند تا درهوا خشک شود، تبلور مجدد در ۱۲۵ تا ۱۲۸ درجه انجام می گیرد. همه ترکیبات گروه هیدروکسامیک درآمید مسطح هستند. بنزوهیدروکسامیک اسید یک اسید آروماتیک است و هدف ما پیدا کردن ثابت پروتون دار شدن بنزوهیدروکسامیک اسید است. فرمول شیمیایی بنزوهیدروکسامیک اسید C_6H_5COHOH و فرمول بسته آن $C_7H_7NO_2$ است. جرم مولکولی آن 137/13g/mol و حلالیت آن 22g در یک لیتر در دمای ۶۰° است . نقطه ی ذوب آن 125-128°C و pK_a بنزوهیدروکسامیک اسید ۸/۶۳ است. (Log k=8/60±%1) ساختار مولکولی بنزوهیدروکسامیک اسید بدین ترتیب است :



بنزوهیدروکسامیک اسید یک اسید یک پروتونی است . چگالی آن $1/237g/cm^3$ و نقطه ی احتراق آن 201°C و آنتالپی تبخیر آن 60/11Kj/mol و نقطه ی جوش آن 327/1°C در 760mmHg است. در اتر و الکل محلول و در بنزین نامحلول است . حالت کریستالی دارد و به دور از نور جامد است . اسم آیوپاک بنزوهیدروکسامیک اسید بنزن کربوهیدروکسامیک اسید است. بنزو هیدروکسامیک اسید می تواند بعنوان یک لیگند خوب برای اکسیدهای آهن III باشد.

بنزوهیدروکسامیک اسید و مشتقاتش در تشکیل نو ظهور اجزای اسپین هم، ارگانوزل ها، اثر α نوکلئوفیلها و در شیمی آلی ارگانومتالیک ها، کاربرد دارند.

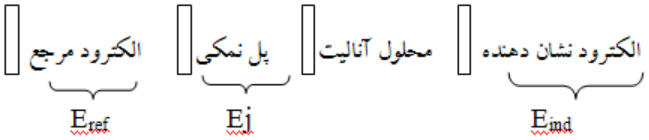
BHA و فنیل هیدرازین به عنوان اجزا بازدارنده های مناسب متفاوت پراکسیدهای گیاهی و حیوانی مشهور هستند.

۲-۱- کاربرد بنزوهیدروکسامیک اسید

بنزوهیدروکسامیک اسید خاصیت دارویی دارد. کاربرد این ماده افزایش آهن در غلات است و در روش پاتولوژی تومورها هم استفاده می شود و در تعیین میزان آهن در بدن از بنزوهیدروکسامیک استفاده می شود و در مؤسسات روغن نباتی برای بهبود کیفیت آن از بنزوهیدروکسامیک اسید استفاده می شود. بنزوهیدروکسامیک اسید مانند عاملهای مشخص آهن و وانادیم و اورانیوم استفاده می شود و در تعیین واکنشگرهای آهن و وانادیم و اورانیوم استفاده شده است[2].

۲-۳- روش های پتانسیل سنجی

پتانسیل سنجی شامل اندازه گیری پتانسیل سلولی است که این پتانسیل برای پتانسیل های مرجع و اتصال تصحیح می شود و غلظت آنالیت از پتانسیل الکترود نشان دهنده محاسبه می گردد . الکترود مرجع ایده آل پتانسیلی دارد که دقیقاً معلوم و ثابت است و نسبت به ترکیب محلول آنالیت غیر حساس است. شکلی که در پایین ملاحظه می کنید یک سلول نوعی را برای تجزیه پتانسیل سنجی نشان می دهد که آنرا بصورت زیر نمایش می دهید.



۳- مواد و دستگاه های مورد استفاده آزمایش

۳-۱- الف- مواد شیمیایی مورد استفاده

۱- بنزوهیدروکسامیک اسید با درجه خلوص ۹۹٪ و جرم مولکولی g/mol ۱۳۷/۱۴ ، تولید شرکت E.Merck

۲- NaOH (سود تیترازول) (1M) تولید شرکت E.Merck

۳- آب مقطر دو بار تقطیر شده

۴- NaCl (1M) ، و (3M) و (5M) و (7M) کلرید سدیم با درجه خلوص ۹۹٪ تولید شرکت E.Merck

۵- HCl (0.1M) ، اسیدکلریدریک با درجه خلوص ۷۱٪ تولید شرکت E.Merck

۶- بافرهای ۴ و ۷ ، جهت کالیبراسیون دستگاه pH متر

۳-۲- ب- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده در آزمایشگاه :

۱.پتانسیل سنجی در دمای ۰/۱ ±۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد برای پتانسیل سنجی از دستگاه pH Metere 960 Connected to 101 Magnetic Stirer ساخت کشور سوئیس استفاده شد و این pH متر توسط محلول های بافر ۴ و ۷ کالیبره شد و متصل به حمام آب گرم است.

۲.برای اینکه همزمان دمای محلول و هم زدن مغناطیسی آن با Stirrer دستگاه PH متر وجود داشته باشد از یک بشر دو جداره ای که توسط متخصصین شیشه گری ساخته می شود ، استفاده گردید. بشر دو جداره به منظور ثابت نگهداشتن دمای محلول توسط ترموستات و هم زدن مغناطیسی آن به جهت ایجاد تعادل گرمایی در هنگام اندازه گیری پتانسیل محلول ، استفاده شد.

۳. جهت تیتراسیون از سمپلر مدل BOECO 100-1000µ استفاده گردید.

۴. وزن کردن به وسیله ترازوی Sartorius مدلS CP124 با دقت g ۰/۰۰۰۱ انجام شد.

۵.بالن 50ml ، پی پت حبابدار ۱۰ و ۲ و ۳ ml و بشر 100 ml , 250 ml

۶.پوآر

۷.سشوار برای خشک کردن ملایم پی پت ، بشر

Archive of SID

www.SID.ir

۳-۳-ج تهیه محلول HCl با غلظت 0/1 M

بعد از انجام محاسبات لازم 2/0833 ml از محلول هیدروکلریک اسید Merck را با استفاده از پیپت حبابدار بر می داریم و در داخل بالن ژوژه ای به حجم 250cc ریخته و سپس آنرا با استفاده از آب مقطر به حجم می رسانیم.

۳-٤- روش کار

بنزوهیدروکسامیک اسید چون دارای جذب نبوده لذا از روش اسپکتروفتومتری در اندازه گیری آن نمی توانیم استفاده کنیم . بنابرین از روش پتانسیل سنجی استفاده خواهیم کرد.

۳-٤-۱- تهیه محلول ها در قدرت یونی 0/1M

محلول شماره ۱ 2ml HCl (0.1M)+2ml NaCl (1M)+16 H_2O

محلول شماره۲ 2ml NaOH (1M) +2ml NaCl (1M) +16H_2O

در طول فرایند ، دما ۰/۱±۲۵ درجه سانتی گراد ثابت نگه داشته می شد.

محلول شماره ۱ را به صورت زیر تهیه می کنیم :

2ml از محلول HCl را که در مرحله ی (۲-۳) تهیه کرده بودیم را با استفاده از پیپت حبابدار 2ml برداشته و به بشر دو جداره ای منتقل می کنیم . بعد 2ml از محلول NaCl با غلظت 1M را با استفاده از پیپت حبابدار 2ml برداشته و به داخل همان بشر می ریزیم و در مرحله ی بعدی 16ml آب مقطر را با استفاده از پیپت حبابدار (3,10ml) به داخل بشر دو جداره ای وارد می کنیم . بنابرین ما در داخل بشر دوجداره ای محلول با حجم 20ml خواهیم داشت . در این بشر غلظت NaCl با توجه به افزایش حجم محلول 0/1M خواهد شد.

٤- بحث و نتیجه گیری

اثر قدرت یونی بر روی ثابت پروتون دار شدن بنزوهیدروکسامیک اسید مورد بررسی قرار گرفت ، مقادیر K_1 برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی (۰/۱ ، ۰/۳ ، ۰/۵ و ۰/۷) مورد بررسی قرار گرفت که مشاهده شد K_1 با افزایش قدرت یونی ثابت کاهش پیدا کرده و بعد از یک قدرت یونی مشخص شروع به افزایش می نماید این امر ناشی از بر هم کنش های موجود در سیستم بوده که می توان نتیجه گرفت :

در جایی که نیروی جاذبه بر دافعه غلبه کند کاهش را مشاهده خواهیم کرد و در غیر این صورت افزایش خواهد یافت.

همچنین مقادیر پارامترهای معادله دانیل به روش پردازش رایانه ای محاسبه شده است که با استفاده از این پارامترها pK را در قدرت های یونی مختلف محاسبه نمودیم از طرف دیگر با استفاده از این پارامترها می توان اثر بر هم کنش های ویژه را بررسی نمود.

(معادله دانیل)

$$Log\ K(1) = Log(K)(I_1) - Z^* \left[\frac{0.511^{1/2}}{1+1.15^{1/2}} - \frac{0.511^{1/2}}{1+1.15^{1/2}}\right] + D(I^{1.5} - I_1^{1.5}) + C(I - I_1)$$

D و C ثابت های تجربی هستند محدوده قدرت یونی وابسته به این ثابت ها می باشد و هر چه قدر قدرت یونی افزایش پیدا کند تعداد این ثابت ها افزایش می یابد . تجربه نشان می دهد که قدرت ۰/۱ مولار برحسب سدیم کلرید مرجع مناسبی برای بیان تغییرات ثابت های تعادل بر حسب قدرت یونی می باشد

معیارهایی که برای پذیرش مدل صحیح نرم افزار انتخابی رعایت شدند بصورت زیر می باشد:

الف) معیار اول انطباق کامل log k های نظری و تجربی بر روی همدیگر می باشد.

ب) معیار دوم استباط این موضوع است که در نمودار تغییرات log k بر حسب I ، با نظم خاصی کاهش می یابد.

ج) معیار سوم برای پذیرفتن مدل صحیح مثبت بودن مقادیر ثابت های پروتون دار شدن و نزدیک بودن منطقی مقادیر ثابت پروتون دار شدن در قدرت های مختلف یونی می باشد.

جدول (۱): مقادیر pK_1 به ترتیب در قدرت های یونی (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷)

قدرت یونی	pK_1
۰/۱	۸/۶۴
۰/۳	۸/۵۸
۰/۵	۸/۵۰
۰/۷	۸/۵۵

جدول (۲): نتایج مربوط به ضرایب دانیل برای ثابت پروتون دار شدن بنزوهیدروکسامیک اسید برای pK_1

z* =	۲
C =	-۰/۳۹
D =	۰/۵۲

Archive of SID

www.SID.ir

جدول (۳): نتایج پتانسیومتری مربوط به تیتراسیون بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۱

Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv
0	299.5	1.1	296.3	3.5	41.6	5.9	-154.3
0.05	298.8	1.2	295.5	3.6	-7.9	6	-162.1
0.1	298.1	1.3	294.6	3.7	-27.1		
0.15	297.4	1.4	293.5	3.8	-41		
0.2	296.6	1.5	292.6	3.9	-49.8		
0.25	295.9	1.6	291.5	4	-57.6		
0.3	295.1	1.7	290.3	4.1	-64		
0.35	294.1	1.8	289.4	4.2	-69.7		
0.4	293.2	1.9	287.9	4.3	-75.1		
0.45	292.3	2	286.1	4.4	-80		
0.5	291.4	2.1	284.4	4.5	-84.3		
	پس از افزودن ۰,۰۳ گرم ماده با Hcl0.1M	2.2	282.5	4.6	-88.5		
	ده و ۲سي سي HcL0.1M	2.3	280.6	4.7	-92.8		
0	305.5	2.4	278.4	4.8	-93		
0.1	304.8	2.5	277.5	4.9	-97.2		
0.2	304	2.6	274.9	5	-101.4		
0.3	303.3	2.7	272.6	5.1	-105.7		
0.4	302.7	2.8	270.2	5.2	-110		
0.5	301	2.9	265.8	5.3	-114.5		
0.6	300.2	3	260.6	5.4	-124.1		
0.7	298.3	3.1	253.9	5.5	-129.1		
0.8	299.3	3.2	244.6	5.6	-139.9		
0.9	298.3	3.3	230	5.7	-140.7		
1	297.4	3.4	195.3	5.8	-147.2		

جدول (٤): نتایج پتانسیومتری مربوط به تیتراسیون بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۳

Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv
0	310.4	1.1	301.5	3.5	37.7	5.9	-151.9
0.05	309	1.2	300.2	3.6	-6.8	6	-159.6
0.1	307.5	1.3	298.9	3.7	-26.1		
0.15	306.4	1.4	297.6	3.8	-38.8		
0.2	305.1	1.5	296.2	3.9	-47.8		
0.25	303.9	1.6	294.9	4	-55.6		
0.3	302.4	1.7	293.4	4.1	-61.8		
0.35	301.3	1.8	291.7	4.2	-67.4		
0.4	300.3	1.9	289.9	4.3	-72.6		
0.45	299.2	2	288.1	4.4	-77.6		
0.5	298	2.1	286	4.5	-82.3		
	پس از افزودن ۰,۳ گرم ماده و۲	2.2	283.9	4.6	-86.9		
	ده و ۲ccHcL.1M	2.3	281.6	4.7	-91		
0	312.9	2.4	279	4.8	-95.1		
0.1	311.9	2.5	276.3	4.9	-99.3		
0.2	310.9	2.6	273.2	5	-103.6		
0.3	310	2.7	269.8	5.1	-107.9		
0.4	309	2.8	265.9	5.2	-112.2		
0.5	308.2	2.9	261.3	5.3	-116		
0.6	307.2	3	255.7	5.4	-121.7		
0.7	306.1	3.1	248.6	5.5	-126.7		
0.8	305.1	3.2	239	5.6	-132.3		
0.9	303.9	3.3	223.9	5.7	-138.3		
1	302.8	3.4	184.8	5.8	-144.8		

Archive of SID

www.SID.ir

جدول (٥): نتایج پتانسیومتری مربوط به تیتراسیون بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۵

Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv
0	300.2	1.1	297.4	3.7	-5.5
0.05	299.3	1.2	296.1	3.8	-27.9
0.1	298.4	1.3	294.8	3.9	-40.8
0.15	297.6	1.4	293.5	4	-50.4
0.2	296.7	1.5	292.2	4.1	-58.1
0.25	295.8	1.6	290.7	4.2	-64.7
0.3	294.8	1.7	289.3	4.3	-70.7
0.35	293.8	1.8	287.7	4.4	-75.7
0.4	292.8	1.9	286	4.5	-80.7
0.45	291.8	2	284.1	4.6	-85.5
0.5	290.7	2.1	282.1	4.7	-90.2
	پس از افزایش ۲ میلي ليتر MHcL0.1	2.2	279.9	4.8	-94.7
.1M	HCL	2.3	277.6	4.9	-99.2
	و ۰۳۰۰.گرم بنزوهيدروكساميك اسيد	2.4	275	5	-103.7
	ساميك اسيد	2.5	272.3	5.1	-107.9
0	308.7	2.6	269.2	5.2	-112.3
0.1	307.9	2.7	265.7	5.3	-116.8
0.2	307	2.8	261.7	5.4	-121.7
0.3	306.1	2.9	257	5.5	-126.8
0.4	305.1	3	251.3	5.6	-132.4
0.5	304.1	3.1	244.1	5.7	-138.3
0.6	303	3.2	234.2	5.8	-144.9
0.7	302	3.3	218.2	5.9	-152.4
0.8	300.9	3.4	171.6	6	-160.4
0.9	299.7	3.5	171.2	6.1	-169.4
1	298.6	3.6	36.4		

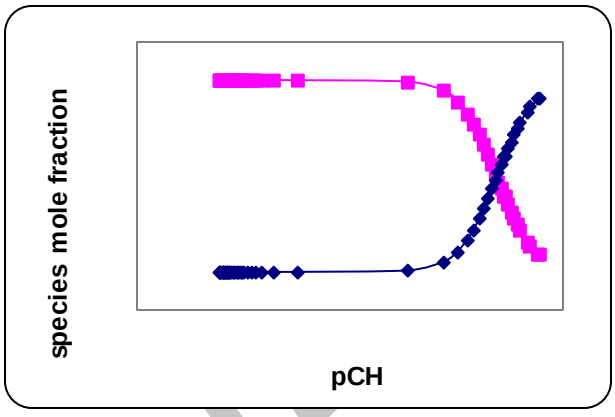
جدول (٦): نتایج پتانسیومتری مربوط به تیتراسیون بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۷

vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv	Vml	Emv
0	300.6	1.1	297.5	3.5	14.3	5.9	-168.6
0.05	299.5	1.2	296.2	3.6	-18.1	6	-179.8
0.1	298.6	1.3	294.9	3.7	-33.7		
0.15	297.5	1.4	293.5	3.8	-45.4		
0.2	296.7	1.5	292.1	3.9	-55		
0.25	295.8	1.6	290.6	4	-61.7		
0.3	294.8	1.7	289	4.1	-67.7		
0.35	293.7	1.8	287.3	4.2	-73		
0.4	292.7	1.9	285.5	4.3	-78		
0.45	291.6	2	283.6	4.4	-82.8		
0.5	290.4	2.1	281.6	4.5	-87.3		
	پس از افزایش ۰۳. گرم بنزوهيدروكساميك اسيد و HcL.1M	2.2	279.4	4.6	-91.7		
	وهيدروكساميك اسيد وHcL	2.3	277.1	4.7	-96.1		
0	308.8	2.4	274.5	4.8	-100.5		
0.1	308	2.5	271.7	4.9	-104.9		
0.2	307.2	2.6	268.6	5	-109.5		
0.3	306.2	2.7	265.1	5.1	-114.1		
0.4	305.2	2.8	260.9	5.2	-118.9		
0.5	304.2	2.9	256	5.3	-124		
0.6	303.1	3	250.1	5.4	-129.3		
0.7	302.1	3.1	242.4	5.5	-135.4		
0.8	301	3.2	231.5	5.6	-142.1		
0.9	299.8	3.3	212.6	5.7	-149.9		

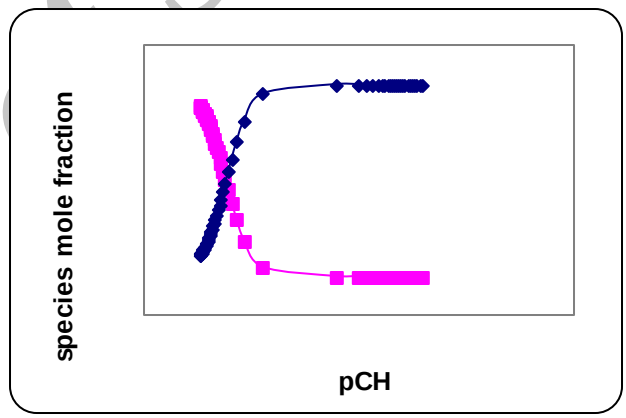
Archive of SID

www.SID.ir

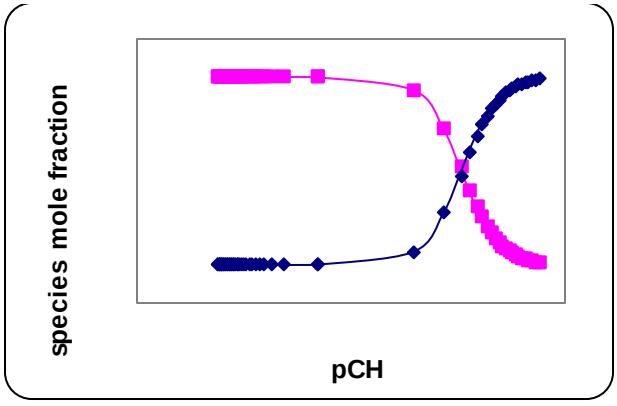
مقادیر K_1 برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی (۰/۱ ، ۰/۳ ، ۰/۵ و ۰/۷) مورد بررسی قرار گرفت که مشاهده شد K_1 با افزایش قدرت یونی ثابت کاهش پیدا کرده و بعد از log7 به بعد شروع به افزایش می نماید .



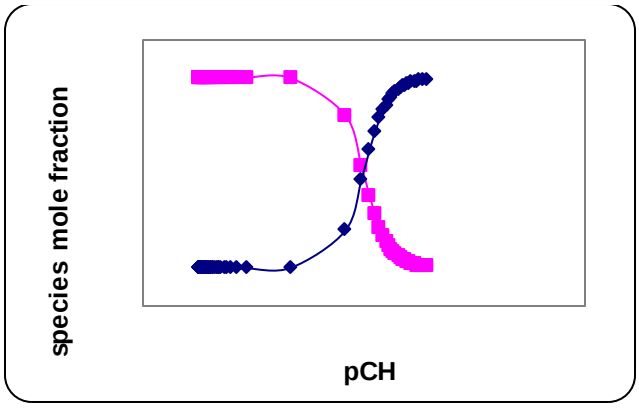
نمودار ۱ : منحنی کسر مولی برحسب pH برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۱ مولار



نمودار ۲: منحنی کسر مولی برحسب pH برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۳ مولار



نمودار ۳: منحنی کسر مولی برحسب pH برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۵ مولار



نمودار ٤: منحنی کسر مولی برحسب pH برای بنزوهیدروکسامیک اسید در قدرت یونی ۰/۷ مولار

مراجع

[1] Foti. C., Sammartano .S., Signoring. G., *"The dependene on ionir strenghth of protonation constants of carboxylie acids in agueous tetraethylammonium iodide solution., at different temperatures."* Flaid Phase Equilib., 149. 91-101. 1998.

[2] Grenthe. I., Puigdomenech. I., Eds. *"Modeling in Aquatic Chemistry."*. OECD. 1997

[3] Foti. C., Gianguzza. A., Sammartano. S., *"A comparison of equations for fitting protonation constants of carboxylis acids in aqueous tetramethylammonimm chloride at various ionie strengths."* J. Solution Chem. 26. 631-648. 1997.

[4] Persat. A., Suss. M. E., Santiago. J. G., *" Nonlinear Least – square curve fiting with Microsoft."* Lab Chip, 9. 2454-2469. 2009.

[5] Wu.X.Q, ,Zhu.J.G., *"Minerals Engineering."* , 1410-1417. 2006.

[6] Danieleo.P.G., Foti C., Giangu zza. A., Prenesti.E, *"Silvio Sammartano."* Coordination chemistry Reviews 2521093-1107. 2008.

Archive of SID

www.SID.ir