جامعة الموصل

كلية العلوم

دراسة التوصيلية الكهربائية للمحاليل المائية لبعض معقدات عناصر المنغنيز والكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية في درجات حرارية مختلفة

أحمد جسام محمد صبحي عون اللهيبي

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

الأستاذ المساعد

د. محمد يحيى حسين عبدالله التمر

١٤٤٢هـ **٢٠٢٠م**

الخلاصة:

تتضمن الرسالة تحضير معقدات بعض عناصر الفلزات الانتقالية مع مركب (1,2- diamino cyclohexane) ,ودراسة توصيليتها في المحيط المائي بدرجات حرارية مختلفة وتحديد سلوكها الإلكتروليتي وتطبيق معادلة (لي – ويتن) في التوصيلية، وذلك لدراسة حالات التداخل الجزيئي والأيوني وتحديد نوعها وإيجاد ثابت التجمع الأيوني KA والمواصلة المكافئة Λ_O والمواصلة المكافئة الأيونية (λ^O) عند التخفيف أللانهائي لأيونات المحلول ، كذلك وحساب قيم معدل المسافة بين الأيونات (R) عند أقل قيمة لمعدل الانحراف القياسي ($\Lambda\sigma$) فضلاً عن ايجاد القيم الثرموديناميكية لعملية التجمع الأيوني ويشمل كل من (ΔG ,ΔH ,ΔS) وناتج والدن (Walden-produuct) (λ_M+2 η) مقابل مقلوب ثابت العازل للمذيب(1/D) .

تم تحضير معقدات (1,2–diamino cyclohexane) مع كل من الكوبلت(II), النيكل (II), النحاس (II),المنغنيز(II) وتشخيصها بالطريقة الطيفية مثل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والصفات الفيزيائية مثل لون المعقد ودرجة الانصهار وقياسات التوصيلية الكهربائية لمحاليلها.

يتضمن تحضير محاليل مائية مختلفة التراكيز لكل من معقدات (1,2–diamino cyclohexane) مع كل من الكوبلت(II) ,النيكل(II) ,النحاس (II) ,المنغنيز (II) ودراسة التوصيلية الكهربائية لتلك المعقدات وتحليلها باستعمال برامج حاسوبية (AM4) الخاص بمعادلة كولراوش لدراسة السلوك الإلكتروليتي للمعقدات برسم العلاقة بين المواصلة المكافئة ضد جذر التركيز إذ تبين أنها تسلك سلوك الألكتروليتات الضعيفة وبرنامج AM1 المتضمن معادلة لي –ويتن للألكتروليتات غير المتماثلة(2:1) وفي درجات حرارية مختلفة, (283.16, 288.16 , 293.16 , 298.16 , 303.16 , 308.16) مطلقة لحساب قيم كل من ($\boldsymbol{R}$), ($\boldsymbol{KA}$), ($\boldsymbol{\sigma\Lambda}$), ($\boldsymbol{\lambda^0_{MX^+}}$) ($\boldsymbol{\lambda^0_{M^{2+}}}$) الخاصة بكل معقد عند تلك الدرجة الحرارية . إذ وجد من قيمة R لمعقدات النحاس والمنغنيز التي كانت أعلى من ثابت جيرم (3.5 A^o)ان التجمعات الأيونية هي من النوع المفصولة بجزيئات مذيب (solvent separated ion pair) SSIPعند تلك التراكيز اما معقد الكوبلت والنيكل كانت قيمة R مقاربة لثابت جيرم وهي من نوع (Contact ion pair) CIP.

حساب قيم الدوال الثرموديناميكية ΔH, ΔS, ΔG لعملية التجمع الأيوني من النوع (CIP)، إذ تبين من قيمة (ΔH)السالبة أن العملية باعثة للحرارة في معقد الكوبلت ،أما قيمتها

موجبة في معقد النيكل والنحاس والمنغنيز وتكون ماصة للحرارة , ومن قيمة (ΔG) السالبة تبين أن التجمع تلقائي, وقيمة الانتروبي (ΔS) فهي سالبة في معقد الكوبلت مما يشير إلى حدوث الانتظام الذي يحصل في الوسط المائي نتيجة حصول التجمعات الأيونية نتيجة للقوى البينية بين الأيونات في المذيب. على عكس من معقد النيكل والنحاس والمنغنيز التي تكون قيمة (ΔS) موجبة إذ تشير الى اللانتظام الذي يحصل في الوسط المائي . بالإضافة الى رسم العلاقة لناتج والدن($\lambda_M{}^{+2}\ \eta$) Walden–produuct مقابل مقلوب ثابت العازل للمذيب) (1/Dالذي يبين أن القيمة ($\lambda_M{}^{+2}\eta$) تقل بزيادة ثابت العازل للمذيب.

Summary

The thesis includes preparation of the complexes of some transition metal elements with the (1,2-diamino cyclohexane) compound and a study its electrical conductivity behavior in water as a solvent at different temperatures , the determination of its electrolytic behavior and using of Lee-Wheaton equation in conductivity to study molecular and ionic interference, determining its type and to calculate the conductivity parameters include the ion association constant (KA) , the equivalent conductivity (Λ_O) and the equivalent ionic conductivity (λ_O) at the infinite dilution of solution ions . As well as to calculate the values of the distance parameter between the ions(R)at the lowest value of the standard deviation ($\sigma\Lambda$) and finding the thermodynamic parameters of the ion association process include change in enthalpy ΔH , change in free energy ΔG and change in entropy ΔS.and (Walden-product) (λ_M+2 η) opposite the dielectric constant of the solvent is inverted.

The complexes for (1,2-diamino cyclohexane) with Co(II), Ni(II) , Cu(II) and Mn(II) were prepared and their identification by electrical conductivity and spectral methods such as U.V.-Vis. spectrum and physical properties such as complex color and melting point.

Then preparation of aqueous solutions with different concentrations of each of the 1,2-diamino cyclohexane complexes with the metal ions Co(II), Ni(II) , Cu(II) and Mn(II) and the study of the electrical conductivity of these complexes and their analysis using the AM4 computer program of the Kohlrausch equation to study the electrolytic behavior of the complexes by drawing the relationship between the equivalent conductivity and the root of the concentration , It has been

shown that the complexes to behave as weak electrolytes . and the AM1 program using the Lee-Wheaton equation for asymmetric electrolytes (2: 1) In different temperature degrees (283.16, 288.16, 293.16, 298.16, 303.16, 308.16)K to calculate the values of conductivity parameters ($\boldsymbol{\lambda^0}_{M^{2+}}$) ,($\boldsymbol{\lambda^0}_{MX+}$) ,($\boldsymbol{\sigma\Lambda}$) ,($\boldsymbol{KA}$) ,($\boldsymbol{R}$) of each complex than that of the thermal degree . From the value of R, For complexes Cu(II) and Mn(II) that were higher than the constant Jerrum (3.5 A^o) it was found that the ion association was obtained at dilute concentrations , Is a type SSIP (solvent separated ion pair) ,but Co(ll) and Ni(II) the value of R approach to jerrum constant ,Is a type CIP (Contact ion pair).

The Calculation of the values thermodynamic function (ΔH) , (ΔG) and (ΔS) for the ion association process type (CIP) , has been shown value of negative (ΔH) that the process is exothermic at Co(II) complexe but the shown value of positive at Ni(II) , Cu(II) and Mn(II) complexes and the process is endothermic . the value of negative (ΔG) that the process is spontanious , the value of negative entropy (ΔS) at Co(II) complex indicates regularity Which occurs as a result of the ion association due to Inter-forces between the ions in the solvent .unlike Ni(II) , Cu(II) and Mn(II) complexes which the value of positive entropy (ΔS) indicates irregularity which occurs at aqueous medium . in addition, draw the relationship of Walden-product (λ_{M+2}) with Inverted dielectric constant (1/D) Which showed that the value ($\lambda_{M+2}\,\eta$) decreased by decrease in dielectric constant of solvent.

University of Mosul

College of Science

Electrical Conductivity Study of Aqueous Solutions for Some Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Cupper Divalent Elements in Different Temperatures

A thesis submitted by

Ahmed Jassam Mohammed Subhi Aoun Al-Lahibi

To

The Council of Science College of Science University of Mosul in partial fulfillment of the Requirements for the Degree of Master's

Chemistry Science/Physical Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr.Mohammad Yahia Hussein Abdullah Al-Tamer

1442 A.H **2020 A.D**