نوع الوثيقة : رسالة جامعية

عنوان الوثيقة : *تنغيم جهد الأكسدة والاختزال بالتشكل الفراغي للمتصلة دراسة حركية وديناميكا حرارية*

Tunabilty of redox potental by ligand conformation a kinetic thermodynamic study

لغة الوثيقة : العربية

المستخلص : الهدف من هذه الدراسة هو إيجاد تأثير شكل المتصلة على تفاعلات الأكسدة والإختزال من الناحيتين الديناميكا الحرارية والحركية ولهذا الغرض حُضرت ستة معقدات لعنصر الحديد الثلاثي وهي: Hexacyanoferrate (III)، Tris(oxalate)ferrate(III)، Tris(1,10-phenanthroline)iron(III)، Tris(2,2'-bipyridyl)iron(III)، Tris(acetylacetonato)iron(III) و (Hexaisothiocyanatoferrate(III. يوفر التغيّر في الطاقة الحرّة ؟G دلالة مفيدة يمكن من خلالها مقارنة الجهد النسبي للتفاعلات المختلفة عند ظروف معينة وبالتالي يعتبر مقياس لديناميكية حرارية النظام، بينما توفر طاقة التنشيط الحرة ؟G‡ قيمة حاجز الطاقة للتفاعلات والذي يمكن إيجاده من تغيّر ثابت معدل التفاعل مع درجة الحرارة وبالتالي يعتبر مقياس للتأثيرات الحركية للنظام. وبما أن ؟G = -n؟؟؟ حيث ؟ هي جهد القطب، فقد تم الحصول على قيم الطاقة الحرة ؟G من التجارب الفولتمترية الدورية وذلك بدراسة جهد القطب لمحاليل المعقدات المحضّرة بإستخدام معدلي تسجيل (scan rate) 20, 40 mVs-1 وبإستخدام محلول مساند مائي بتركيز ٠,١ M, KNO3 لمعقدcyano ومحلول ٠,١ M, KCl لمعقد oxalato ومحاليل مساندة لامائية(acetonitrile) من ٠,١ M, NaClO4 لمعقدات phenanthroline, bipyridyl ومن ٠,١ M, (but)4NClO4 لمعقدات acetylacetonato, isothiocyanato. وبقياس الجهد القياسي (°E) للمعقدات وجِد أن قيمته إنخفضت حسب الترتيب التالي: ٢،٢-cyano > acetylacetonato > 1,10-phenanthroline ? dipyridyl complex. وأثبتت النتائج أن المعقدين المتبقيين (oxalato, isothiocyanato) هما غير عكوسيين أو مرتبطين بتفاعلات جانبية. التأثير الحركيّ تُحرّى بدراسةِ تفاعل [K3[Fe(CN)6 مع Na2S2O5كدالة في pH عند أربع درجات حرارة هي ١٥، ٢٠، ٢٥، ٣٠oC وقوة أيونية ثابتة مقدارها ١ M, KCl. قيم الأس الهيدروجيني (pH) تراوحت بين ٢,٦ – ٤,٧ بإستخدام محلول McIlvaine المنظّم المكوّن من نظام phosphate/citric acid. تأثير درجة الحرارة دُرِس للحصول على معايير التنشيط ؟S، ؟H‡ و ؟G‡. وقد وُجد أن ثابت معدّل التفاعل ذو الرتبة الثانية الملاحظ kobs؟ يتناسب تناسباً عكسي مع تركيزH+ حسب العلاقة: [+kobs?= k1 + k2/[H. وعند درجة حرارة ٢٩٨,١٥K وُجد أن قيمة ثابت المعدل ذو الرتبة الثانية k1= (1.02 ± 0.20)?10-2 s-1mol-1L بينما قيمة ثابت المعدل ذو الرتبة الأولى k2= (6.33 ± ٠,١٢)؟١٠-٦ s-1، ومعايير تنشيط k1 هي: ؟S‡ = -36.63 JK-1 mol-1 ، H‡ = 73.64 KJ mol-1 و ؟G‡ = 84.56 KJ mol-1 وk2 هي: ٤١,٧١ JK-1 mol-1 ، -205.03 KJ mol-1 و ١٠٢,٨٤ KJ mol-1 على التوالي. وتم تفسير البيانات الحركيّة بالإستناد الى ميكانيكية الشقوق حيث ينتج من تفاعل HSO3- و SO32- مع معقد الحديد الثلاثي تكوين شقوق حرة هي HSO3* و SO3-* وذلك بإنتقال الكترون منهما الى الحديد الثلاثي، ويُمْكِنُ أنْ تَحْدُثَ عملية الأكسدة والإختزال مِن قِبل ميكانيكية يحصل فيها إتزان عكسي سريع بين أيونات الهيدروجين و hexacyanoferrate(III) متبوعاً بتفاعل بطئ للمعقد الناتج مع أيون السلفايت لتكوين شق السلفايت الحر.

المشرف : أ. د. عباس عباس العوضي

سنة النشر : ٢٠٠٧