الصفحة الرئيسية
عمادة الكلية
وكالات الكلية
إدارة الكلية
الشؤون التعليمية
الأقسام العلمية
المعامل
مجلة كلية العلوم
الخدمات
الأنظمة الإلكترونية(ODUS)
اتصل بالكلية
دليل المنسوبين
الملفات
الأبحاث
المواد
مواقع مفضلة

عدد زيارات هذه الصفحة:41
SHARE

تفاصيل البحث:

عنوان البحث : *تنغيم جهد الأكسدة والاختزال بالتشكل الفراغي للمتصلة دراسة حركية وديناميكا حرارية*
Tunabilty of redox potental by ligand conformation a kinetic thermodynamic study

الوصف : 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: Tris(oxalate)ferrate(III)، Hexacyanoferrate(III)، Tris(2,2'-bipyridyl)iron ، Tris(1,10-phenanthroline)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 0.1 M, KNO3 لمعقدcyano ومحلول 0.1 M, KCl لمعقد oxalato ومحاليل مساندة لامائية(acetonitrile) من 0.1 M, NaClO4 لمعقدات phenanthroline, bipyridyl ومن 0.1 M, (but)4NClO4 لمعقدات acetylacetonato, isothiocyanato . وبقياس الجهد القياسي (E°) للمعقدات وجِد أن قيمته إنخفضت حسب الترتيب التالي: dipyridyl ? 1,10-phenanthroline > acetylacetonato > cyano-2,2 complex (oxalato, isothiocyanato). وأثبتت النتائج أن المعقدين المتبقيين هما غير عكوسيين أو مرتبطين بتفاعلات جانبية. التأثير الحركيّ تُحرّى بدراسة تفاعل [K3[Fe(CN)6 مع Na2S2O5كدالة في pH عند أربع درجات حرارة هي 15, 20, 25, 30oC وقوة أيونية ثابتة مقدارها 1 M, KCl. قيم الأس الهيدروجيني (pH) تراوحت بين 2.6 – 4.7 بإستخدام محلول McIlvaine المنظّم المكوّن من نظام phosphate/citric acid. تأثير درجة الحرارة دُرِس للحصول على معايير التنشيط ?S، ?H‡ و ?G‡. وقد وُجِد أن ثابت معدّل التفاعل ذو الرتبة الثانية الملاحظ kobs? يتناسب تناسب عكسي مع تركيز H+ حسب العلاقة: kobs?= k1 + k2/[H+]. وعند درجة حرارة 298.15K وُجِد 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 ± 0.12)?10-6 s-1، ومعايير تنشيط k1 هي: H‡ = 73.64 KJ? mol-1 ، ?S‡ = -36.63 JK-1 mol-1 و G‡ = 84.56 KJ mol-1? و k2 هي: 41.71 JK-1 mol-1 ، -205.03 KJ mol-1 و 102.84 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 أَنْ تَحْدُثَ عملية الأكسدة والإختزال من قبل ميكانيكية يحصل فيها إتزان عكسي سريع بين أيونات الهيدروجين و hexacyanoferrate(III) متبوعاً بتفاعل بطئ للمعقد الناتج مع أيون السلفايت لتكوين شق السلفايت الحر.

نوع البحث : رسالة ماجستير