

دراسة الفعل الحراري الناتج عن تفاعل استبدال شوارد الكلوريد بشوارد البروميد في معقد الذهب [AuCl₄⁻]

الدكتور أحمد كلزية*

(تاريخ الإيداع 13 / 6 / 2006. قُبل للنشر في 13/9/2006)

□ الملخص □

تم في هذا البحث دراسة الفعل الحراري لمزيج كيميائي متفاعل بشكل متتالي وذلك من خلال تفاعل استبدال شوارد الكلوريد بشوارد البروميد في معقد الذهب $AuCl_4^-$. تم استخدام مسعر الناقلية الحراري الذي يحتوي على مزدوجتين حراريتين والموصول مع جهاز غلفانومتر بدوره موصول مع راسم يسجل المنحني البياني الناتج عن الأفعال الحرارية الناجمة عن تفاعل الاستبدال موضوع البحث.

بعد حساب مساحة السطح البياني الذي يمثل التغير في مقدار انحراف الغلفانومتر بتابعة الزمن، تم حساب كمية الحرارة الكلية الناجمة عن التفاعل الكيميائي الحاصل في خلية المسعر الحراري، إذ إنّ جزءاً من كمية الحرارة يتم فقدها على شكل انتشار حراري، والجزء الآخر يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الوعاء الداخلي للمسعر بمقدار $\Delta\theta$ خلال زمن مقداره Δt .

تمت دراسة الفعل الحراري لتفاعل استبدال شوارد الكلوريد بشوارد البروميد من أجل نوعين من المحاليل كوسط للتفاعل، الأول يحتوي على ملح $NaClO_4$ والثاني ملح KNO_3 [1]، بعد حساب كميات الحرارة الناتجة عن تفاعل الاستبدال في الوسطين المختلفين تبين أن الفعل الحراري في وسط من $NaClO_4$ أكبر من الفعل الحراري في وسط من KNO_3 .

الكلمات المفتاحية: المسعر الحراري- القوة المحركة الكهربائية - معقد الذهب - الفعل الحراري -الاستبدال- القوة الشاردية.

ملاحظة: تم إجراء هذا العمل في المملكة العربية السعودية- كلية المعلمين في الرياض (بالتعاون مع جامعة الملك سعود في الرياض) في الفترة 2001 - 2003

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

A Study of Thermal Action Resultant from Reaction of Replacing Chloride by Bromide in AuCl_4^-

Ahmad Kelzie*

(Received 13 / 6 / 2006. Accepted 13/9/2006)

□ ABSTRACT □

This research studies the thermal action for a chemical mixture gradually reacting through the reaction of replacing Chloride Ions by Bromide Ions in AuCl_4^- . A calorimeter for thermal transmission containing two thermal couples has been used; and it was connected to galvanometer, which in turn connected to diagram recorder of the graph resultant from the thermal actions coming from the replacement reaction, which is the subject of the research.

After calculating the area of the resultant graphic surface, the total thermal quantity coming from the chemical reaction within the calorimeter cell has been calculated as well; whereas part of the thermal quantity would be lost in the form of thermal diffusion. The other part would lead to the rise of temperature in the thermal vessel of the calorimeter by θ during a period of Δt .

The study of the thermal action for the reaction from replacing Chloride ions by Bromide ions has been made for two kinds of solutions. The first contains NaClO_4 and the second KNO_3 [1]. After calculating the thermal quantities coming from replacement action in the two different media, it has been found that the thermal action in NaClO_4 medium is higher than the thermal action in KNO_3 medium; that is, there is a role for those added salts affecting the thermal action resulting from the studied reaction.

Key Words: calorimeter, Electrical Action Power, AuCl_4^- , Thermal Action of Replacement, Ionizing Power.

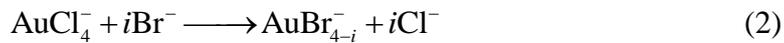
* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syrai.

مقدمة:

لقد أظهرت العديد من الدراسات أن لشاردة الذهب الثلاثي إمكانية الاتحاد مع شوارد الكلوريد أو البروميد من أجل تشكيل شوارد معقدة منها: $AuCl_4^-$ ، و $AuBr_4^-$ ، وبينت الدراسات أن شوارد الذهب المعقدة مع شوارد البروميد هي الأكثر ثباتا [2، 3]، لذلك فإن إضافة محلول شوارد البروميد إلى محلول شوارد رباعي كلورو ذهب III سيؤدي إلى استبدال شوارد الكلوريد بشوارد البروميد وفقا للتفاعل التالي:



كما بينت الدراسات الطيفية [4، 5] أن هذا التفاعل يتم وفقا لأربع مراحل يتخللها تشكل مركبات مرحلية وفقا لما يلي:



تعرضت بعض الدراسات لحساب تراكيز المعقدات المرحلية الناتجة وحساب ثوابت التوازن للمراحل المختلفة للتفاعل [6].

اعتمدنا في دراستنا هذه ما يلي:

1. حساب كمية الحرارة المتعلقة بتفاعل الاستبدال بمراحله الأربعة، أي حساب كمية الحرارة الكلية الناجمة عن هذا التفاعل وفقا لمراحله الأربعة.
2. دراسة تأثير إضافة ملح إلى الوسط المتفاعل بهدف الحفاظ على حالة الأكسدة الثلاثية للذهب في الشاردة المعقدة $AuCl_4^-$.
3. دراسة تأثير القوة الشاردية للوسط الذي يحصل فيه التفاعل على حرارة التفاعل، التي تعطى بالعلاقة الآتية:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

حيث تشير z_i شحنة الشاردة i ، و c_i تركيز الشاردة i في المحلول.

يعدّ نشوء الطاقة المرافقة لحصول بعض الظواهر والتفاعلات الكيميائية والفيزيائية والحيوية من الخواص الهامة للمادة والتي يمكن أن تعطي فكرة جيدة عن بنية المادة والجزيئات، وأهم أشكال الطاقة شيوعا الأفعال الحرارية المرافقة للتفاعلات الكيميائية، ويعدّ المسعر الحراري من التجهيزات المخبرية الهامة التي يمكن باستخدامها قياس كمية الحرارة (الضئيلة) المرافقة لحدوث تفاعل كيميائي ما [7، 8].

عند حصول التفاعل الكيميائي فإن التدفق الحراري بين الوعائين الداخلي والخارجي للمسعر يتناسب مع $\Delta\theta$

[9، 10] بالشكل:

$$\Delta\theta = \theta_i - \theta_e \quad (3)$$

حيث تمثل θ_i درجة حرارة الوعاء الداخلي للمسعر، و θ_e درجة حرارة الوعاء الخارجي للمسعر.

يمكن توضيح العلاقة المستخدمة كما يلي: تتألف الاستطاعة الحرارية w في خلية المسعر (خلية القياس) من

جزأين:

الجزء الأول: يضيع هذا الجزء على شكل تدفق حراري من الخلية، ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$Q_1 = p(\theta_i - \theta_e) = p\Delta\theta \quad (4)$$

حيث يمثل p معامل التدفق الحراري، ويقدر بـ wat.deg^{-1} . أما الجزء الثاني من الحرارة، فيؤدي إلى رفع درجة حرارة الوعاء الداخلي لخلية القياس بمقدار قدره $\Delta\theta$ خلال الزمن dt ، ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$Q_2 = \frac{\mu d\Delta\theta}{dt} \quad (5)$$

حيث تمثل μ عامل التناسب (أو معامل السعة الحرارية للوعاء الداخلي للخلية).
بجمع العلاقتين السابقتين، تصبح الاستطاعة الحرارة بالشكل الآتي:

$$w = p\Delta\theta + \frac{\mu d\Delta\theta}{dt} \quad (6)$$

وتنشأ قوة محرّكة تؤدي إلى انحراف جهاز الغلفانومتر بشكل يتناسب مع $\Delta\theta$ خلال زمن قدره Δt :

$$h = g\Delta\theta \quad (7)$$

$$\Delta\theta = \frac{h}{g} \quad \text{أو}$$

حيث تمثل h انحراف الغلفانومتر، و g معامل الانحراف في الغلفانومتر (حساسية الجهاز) ويقدر بـ m.deg^{-1} .
1.)

وهكذا يمكن التعبير عن الاستطاعة الحرارية في خلية القياس الشكل الآتي:

$$w = \frac{p}{g} h + \frac{\mu}{g} \frac{dh}{dt} \quad (8)$$

حيث يمثل p/g التدفق الحراري الحاصل داخل خلية المسعر عندما يحدث جهاز الغلفانومتر انحرافا بمقدار 1 متر، و μ/g مقدار يعتمد على السعة الحرارية لخلية التفاعل.

ويمكن حساب كمية الحرارة الناتجة Q في الخلية بين لحظتين زمنيتين t و t' بالعلاقة الآتية::

$$\begin{aligned} Q_t^{t'} &= \int_t^{t'} w dt \\ &= \frac{P}{g} \int_t^{t'} h dt + \frac{\mu}{g} \int_t^{t'} dh \end{aligned} \quad (9)$$

حيث يمثل الحد الأول في العلاقة (9)، $\int_t^{t'} h dt$ ، سطح المنحني المسجل، ويرمز له بالرمز A ، والذي يكتب بشكل الآتي:

$$\frac{P}{g} \int_t^{t'} h dt = \frac{P}{g} A \quad (10)$$

أما الحد الثاني في العلاقة (9)، $\int_t^{t'} dh$ ، فيمثل الفرق بين انحراف الغلفانومتر عند اللحظتين t و t' . وهكذا، تصبح كمية الحرارة بتابعة سطح المنحني المسجل، والفرق $dh = h' - h$ ، بالشكل الآتي:

$$[Q]_t^{t'} = \frac{P}{g} A + \frac{\mu}{g} (h' - h) \quad (11)$$

وفي نظام عمل مستمر تكون الاستطاعة ثابتة، وبالتالي فإن:

$$Q = wt = \frac{P}{g} A \quad (12)$$

حيث تمثل A المقدار S/V ، و S مساحة سطح المنحني البياني المسجل، و V سرعة جهاز الراسم. إذاً، تعد الاستطاعة تابعة لـ A ، أي $Q = f(A)$. وقد تم حساب كمية الحرارة اعتماداً على العلاقة الأخيرة.

هدف البحث:

يهدف البحث إلى دراسة الفعل الحراري الناتج عن تفاعل استبدال شوارد الكلوريد بشوارد البروميد في معقد الذهب $AuCl_4^-$ ، وذلك بهدف حساب كمية الحرارة المرافقة لتفاعلات الاستبدال، ومدى تأثير كل من الوسط والقوة الشاردية للمحاليل المستخدمة على الفعل الحراري. وتعد نتائج هذه الحسابات مهمة من الناحية النظرية والتطبيقية، وخاصة تحديد الخواص الترموديناميكية للتفاعل المدروس، التي تتطلب بحد ذاتها معرفة الفعل الحراري أو كمية الحرارة، وتأثير القوة الشاردية على هذا الأثر، وذلك للتعقب ولتحسين سير التفاعلات الكيميائية، ودراسة حركية هذه التفاعلات [11,12]. فضلاً عن ذلك، إن مثل هذه التفاعلات تنشر كمية ضئيلة من الحرارة، ويتطلب من أجل تحديدها تقنية دقيقة وحساسة جداً، وبالتالي استناداً إلى التقنية المستخدمة في هذا البحث، بالإضافة إلى النتائج التي توصلنا إليها، يمكن استخدامها من أجل دراسة وتفسير تفاعلات كيميائية مشابهة غير مدروسة.

الأجهزة والمواد المستخدمة:

الأجهزة:

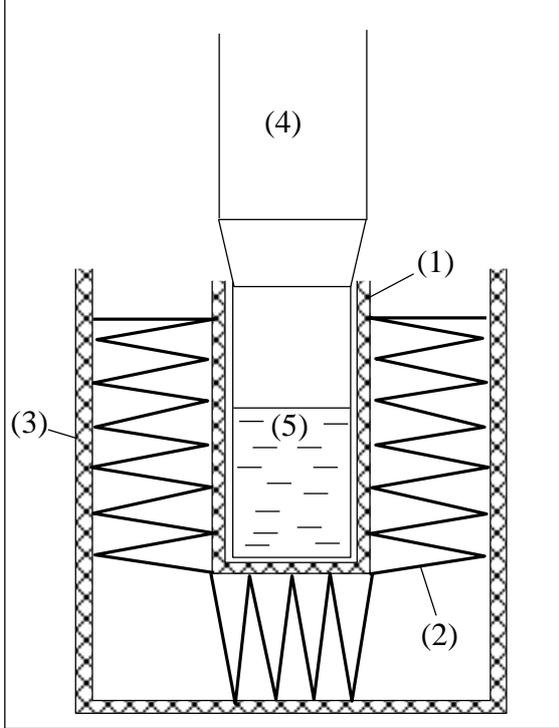
- مسعر الناقلية الحرارية الذي يتألف من: (1) وعاء داخلي، (2) مزدوجة حرارية، (3) وعاء خارجي، (4) عمود زجاجي، (5) خلية القياس.
- جهاز غلفانومتر لقياس القوة المحركة الكهربائية.
- جهاز راسم.

المواد: محاليل الأملاح التالية: $KAuCl_4$ - $NaClO_4$ - KNO_3 - $NaBr$ - KBr ، وحمض HCl .

الجزء العملي:

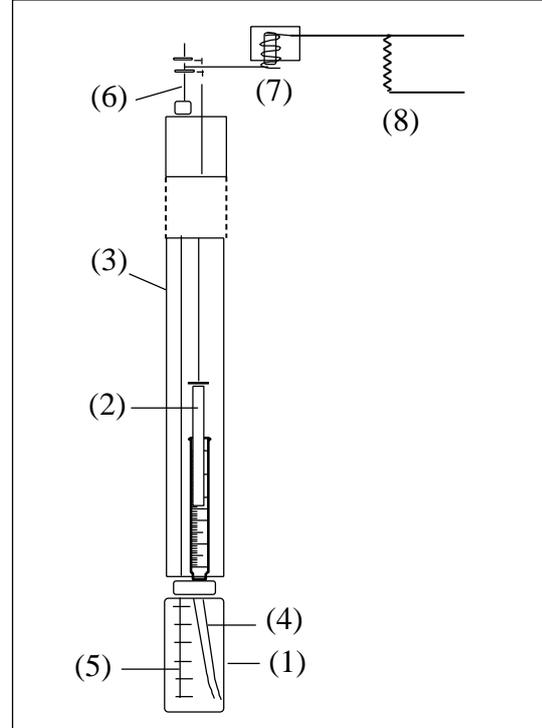
من أجل القيام بهذه الدراسة اعتمدنا خلية القياس الموضحة بالشكل (1) الموجودة في المسعر وهي عبارة عن خلية زجاجية تحتوي على جهاز لحقن المحاليل المتفاعلة، وجهاز تحريك يؤمن المزج المتجانس للمواد المتفاعلة داخل الخلية الشكل (2).

يعتمد مبدأ العمل على أخذ حجم محدد من محلول (A) حاوٍ على ملح الذهب (رباعي ذهبات البوتاسيوم) بقوة شاردية (I) وإضافة حجم متزايد من محلول (B) حاوٍ على بروميد البوتاسيوم بالقوة الشاردية نفسها. تم تحضير المحاليل بتركيز مقدرة (بالمولالية m) حيث تم تحضير عينات قسمت إلى مجموعتين من أجل قوة شاردية $I = 1$ ، وتركيز مختلفة من المحاليل المستخدمة (A) و (B):



الشكل (1)
خلية القياس في المسعر

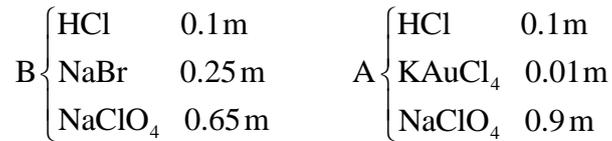
(1) الوعاء الداخلي للمسعر (2) المزبوجات الحرارية، (3) الوعاء الخارجي للمسعر، (4) أسطوانة خارجية، (5) خلية قياس.



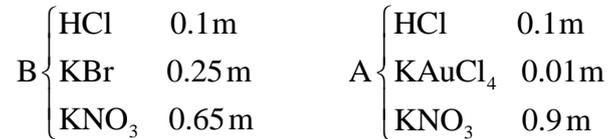
الشكل (2)
خلية القياس مع جهاز الحقن والخلط

(1) خلية قياس، (2) إبرة حقن، (3) اسطوانة زجاجية، (4) أنبوب رفيع، (5) خلط، (6) ساق لتحريك الخلط، (7) مغناطيس كهربائي، (8) جهاز جهد فولط.

– المجموعة الأولى:



– المجموعة الثانية:



كذلك فقد حضرت محاليل مماثلة من أجل القوة الشاردية 0.75، و 0.5، وأضيف المحلول HCl لمنع حلمهة ملح الذهب المستخدم في أثناء تفاعل الاستبدال.

انطلاقاً من المحاليل السابقة درست الأمور التالية:

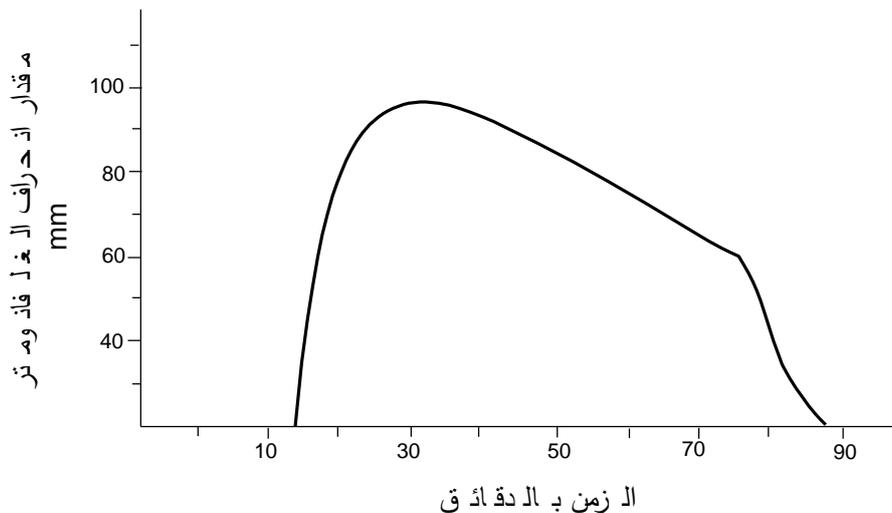
أ. دراسة تأثير الملح المضاف لوسط التفاعل على حرارة الاستبدال:

تم إجراء العمل بوضع حجم مقداره 10 cm^3 من المحلول A في خلية القياس ووضع 1.5 cm^3 من المحلول B في إبرة الحقن، بعد ذلك حقن حجم متزايد من المحلول B فوق المحلول A بتدفق 1 cm^3 في الساعة، تم إضافة 0.1 cm^3 من المحلول B كل ست دقائق، وأوقفت عملية الإضافة بعد ساعة ونصف تقريباً. في نهاية التجربة سجل الراسم المنحني البياني العام الموضح بالشكل (3).

إن مقدار السطح الناتج عن المنحني البياني يتناسب طردياً مع كمية الحرارة الكلية الناتجة أثناء تفاعل الاستبدال الحاصل في الخلية. وتم حساب كمية الحرارة من العلاقة (7):

$$Q = A \times \frac{P}{g}$$

حيث تمثل $A = S / V$ ، و S مساحة السطح الذي يغطي المنحني البياني مقدراً بـ mm^2 ، و V سرعة



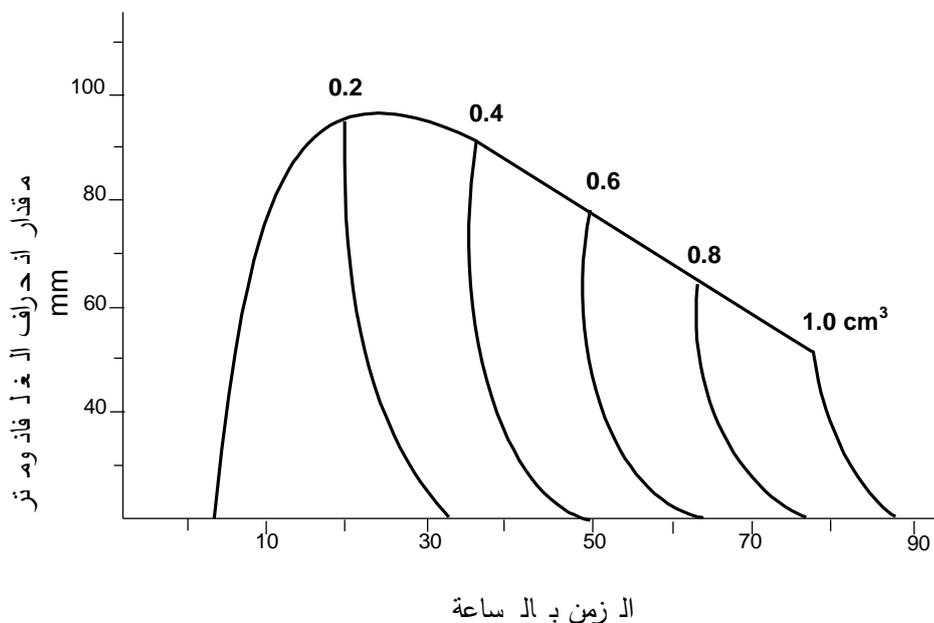
الشكل (3) المنحني البياني الناتج عن الفعل الحراري لتفاعل الاستبدال المدروس

الراسم وهي 5 mm/min ، أما الحد P/g فقد حسب من أجل الأجهزة المستخدمة فكانت قيمته watt m^{-1} 9.84×10^{-3} ، ويمكن الحصول على كميات الحرارة المرحلية من المنحني البياني الناتج وذلك من أجل الحجم المتزايدة المضافة من المحلول B وهي (0.2 , 0.4 , 0.6 ,) ml ، وذلك بتجزئة المنحني إلى قطاعات متجانسة عند كل حجم موافق، الشكل (4).

حسبت كميات الحرارة في أثناء تفاعل الاستبدال من أجل نوعين مختلفين من الأملاح، يوضح الجدول (1) النتائج التي تم الحصول عليها.

الجدول (1): يوضح تأثير الوسط في كمية الحرارة المقاسة عند إضافة حجم متغيرة من KBr

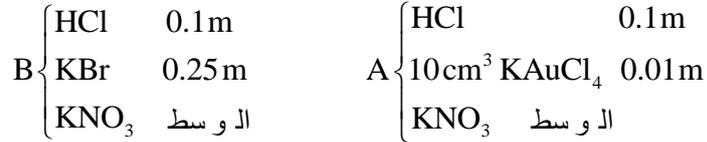
V, cm^3 KBr, 0.25 M	Q_i (الوسط KNO_3)	Q_i (الوسط NaClO_4)
0.1	0.35 ± 0.01	0.35 ± 0.01
0.2	0.70 ± 0.01	0.70 ± 0.01
0.3	1.05 ± 0.01	1.05 ± 0.01
0.4	1.4 ± 0.01	1.4 ± 0.01
0.5	1.74 ± 0.01	1.75 ± 0.02
0.6	2.06 ± 0.01	2.08 ± 0.02
0.7	2.40 ± 0.02	2.43 ± 0.02
0.8	2.72 ± 0.02	2.75 ± 0.01
0.9	3.04 ± 0.01	3.08 ± 0.02
1.0	3.33 ± 0.02	3.37 ± 0.01
1.2	3.90 ± 0.02	3.96 ± 0.02
1.4	4.39 ± 0.02	4.48 ± 0.01



الشكل (4) المنحني البياني الذي يعبر عن كميات الحرارة المرحلية الناتجة عن تفاعل الاستبدال

ب. دراسة تأثير القوة الشاردية على حرارة الاستبدال:

من أجل دراسة تأثير القوة الشاردية تم تحضير ثلاثة مجموعات من المحاليل بقوة شاردية مختلفة 1 , 0.75 , 0.5 I، كل مجموعة من المحاليل تحتوي النوعين A، و B:



حسبت كمية الحرارة لتفاعل الاستبدال المدروس من أجل ثلاث قيم للقوة الشاردية للمحاليل المدروسة.

يوضح الجدول (2) النتائج التي حصلنا عليها.

الجدول (2): كمية الحرارة الناتجة عن تفاعل الاستبدال من أجل ثلاثة قيم للقوة الشاردية للمحاليل المدروسة في وسط من KNO_3 .

V, cm ³ KBr, 0.25 M	Q _i		
	I = 1	I = 0.75	I = 0.5
0.1	0.35 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01
0.2	0.70 ± 0.01	0.71 ± 0.01	0.71 ± 0.01
0.3	1.05 ± 0.01	1.09 ± 0.01	1.05 ± 0.01
0.4	1.40 ± 0.01	1.43 ± 0.01	1.42 ± 0.02
0.5	1.74 ± 0.01	1.74 ± 0.01	1.74 ± 0.02
0.6	2.06 ± 0.01	2.12 ± 0.03	2.10 ± 0.01
0.7	2.40 ± 0.01	2.42 ± 0.01	2.40 ± 0.02
0.8	2.72 ± 0.01	2.78 ± 0.01	2.76 ± 0.02
0.9	3.03 ± 0.02	3.04 ± 0.02	3.04 ± 0.01
1.0	3.33 ± 0.02	3.34 ± 0.01	3.33 ± 0.01
1.2	3.90 ± 0.03	3.95 ± 0.03	3.90 ± 0.01
1.4	4.39 ± 0.02	4.43 ± 0.02	4.42 ± 0.02

الاستنتاجات والمناقشة:

يمكن أن نستنتج من الجداول السابقة ما يلي:

1. نلاحظ من الجدول (1) أن الأثر الحراري للملح NaClO_4 و KNO_3 يكون ضئيلاً عند الحجم الأولى المضافة لـ KBr ، و يبدأ تزايد هذا الأثر الحراري عند إضافة 0.5 cm^3 من KBr ، وما بعد ذلك. ويكون التزايد في حالة المحلول الحاوي على NaClO_4 أوضح عما هو في حالة المحلول الحاوي على KNO_3 ، ويمكن تفسير ذلك بأن وجود NaClO_4 يجعل التفاعل كاملاً، مما يحافظ على ثبات معقدات البروم المتشكلة أثناء تفاعل الاستبدال، ويمنع حدوث تفاعلات جانبية.
2. نلاحظ من الجدول (2)، أن التغير في كمية الحرارة متقلبة عند قوى شاردية مختلفة، وبالتالي لا نستطيع الحكم على هذا الأثر بشكل نهائي، أو يمكن الافتراض أن للقوة الشاردية أثراً ضئيلاً، لا يمكن اكتشافه من خلال تحديد كميات الحرارة بهذه التقانة، التي بحد ذاتها أيضاً ضئيلة جداً. ويفضل دراسة هذا الأثر بدراسة حركية التفاعلات الحاصلة بطريقة فيزيائية أخرى، مثل مطيافية فوق البنفسجية، إلا أن هذا من خارج موضوع الهدف.

المراجع:

1. عبد المعطي، محمد. الكيمياء اللاعضوية. جامعة حلب 1982.
2. حجازي، رياض. الكيمياء اللاعضوية (3). جامعة حلب 1982.
3. كلزية، أحمد. موسى، سماح. الكيمياء اللاعضوية (2) جامعة تشرين 1995.
4. ELDING, L.I. and GRONING, . *Acta Chemica Scandinavica A* 32, 867 – 877, Division of physical Chemistry 1, Chemical Center, University of Lund. 1978.
5. ALMGREN, L.- *Acta Chemica Scandinavica* 29, 3713 – 3720, Department of organic chemistry Charlmers, University of Technology and the University of Goteborg. 1971.
6. CUDEY, G.; SCHUFFENECKER, L.; BOURDET, J. B. et LOZAR, J. *Thermochemica Acta*, 67. 1 – 19, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam – Printed in the Netherlands. Laboratoire de thermodynamique des solutions, Institut de Chimie, Universite des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene BP 9 Dar Eb Beida (Algerie). 1983.
7. البزرة، نبيل. عملي الكيمياء الفيزيائية (2) جامعة تشرين 1987.
8. فلازي، بهجت. عملي الكيمياء الفيزيائية (2) جامعة حلب. 1992.
9. CALVET et PRAT, *Microcalorimetre*. Application physicochimique et biologique. 1980.
10. EDOUARD, J. C.- *Etalonnage et determination des caracteristiques d' un microcalorimetre* (Microcalorimetre et thermogenese). 1981.
11. STEINFELD, I. J., FRANCISCO, S. J., HASE, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*, 1999.
12. BAIRAMOR, V.M., *Basis of chemical kinetics & catalysis*, pub. Center academy, 2003.