



دراسة عملية ونظيرية للسلوك الامتازى وللخصائص الكهربائية لبعض مغذيات حامض البنزويك ولنموذج معقد السطح من التوصيل الكهربائي باستخدام فحم منشط محضر بالمعالجة الكيميائية

خليل إبراهيم عبدالله النعيمي فداء حسن مرعي عمار احمد حمدون

قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة الامتزار الايزوثيرمي لبعض مغذيات حامض البنزويك من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر باستخدام اسفلت بيجي كمادة أولية للتحضير بالمعالجة الكيميائية وتبيّن من خلال الدراسة وجود تأثير واضح للمجموعة المعرفة على امتزار هذه الحامض وان كفاءة الامتزار تكون عالية في التراكيز المخففة وحسب العلاقة بين كفاءة الامتزار ومعامل التوزيع وتمت دراسة تغير الخصائص الكهربائية للمحلول الحامضي بعد عملية الامتزار ولحين الوصول لنموذج ارتباط الجزيئية الخامضية بسطح الكاربون المنشط وقد ادّعّمت النتائج التي تم الحصول عليها بدراسة نظرية للعوامل المؤثرة في عملية الامتزار وكانت في تطابق مع النتائج العملية التي تم الحصول عليها.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠١٣/١١/٣
تاريخ القبول: ٢٠١٤/٥/٦
تاريخ النشر: ٢٠١٨ / ١٢ / ٢٠

DOI: 10.37652/juaps.2022.171820

الكلمات المفتاحية:

للسلوك الامتازى،
مغذيات حامض البنزويك،
التوصيل الكهربائي،
فحم منشط.

المقدمة:

وتعد قابلية الكاربون المنشط على امتزار هذا الكم من الجزيئات إلى التنوع الكبير في شكل وحجم المسامات ويؤدي هذا إلى تعدد تطبيقاته واستخداماته مثل امتزار الغازات وقصر الألوان ويكون

بهيئة مسحوق حبيبي بأنواع مختلفة^(١) استخدمت طريقة التنشيط الكيميائي لتحضير الكاربون المستخدم في هذه الدراسة^(٢). تحتوي الادبيات على دراسات لقابلية امتزار الحامض العضوية في محاليلها المائية لعدد كبير من الباحثين^(٣) . ان عملية الامتزار ظاهرة معقدة جداً في حالة كون المادة المازة مستقطبة والمذيب غير مستقطب والاكثر من ذلك ان المادة القليلة الذوبان في المذيب تمتاز على المادة المازة بصورة اكبر مع وجود تداخلات ومؤثرات تؤثر على كل من المادة المازة والممتازة

ان عملية الامتزار هي ظاهرة فيزيوكيميائية تنتج من تجمع مادة بشكل جزيئات او ذرات او ايونات على سطح مادة اخرى، وبصبح الامتزار عادة نقصان في الانترولي والطاقة الحرية للسطح الذي يحدث عليه الامتزار، لأن الجزيئات الممتازة تصبح مقيدة بارتباطها بذرات السطح وبذلك تفقد بعض درجات حريتها مقارنة مع حالتها قبل الامتزار فضلاً عن نقصان في الانثالبي بموجب العلاقة التي تربط الكميات المذكورة افأ عند درجة حرارية معينة^(٤)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

بعد الكاربون المنشط المستخدم في دراسة امتزار الحامض العضوية في هذه الدراسة احد صور الكاربون غير البلوري وهو مادة كاربونية مسامية التركيب لها القابلية على امتزار مختلف انواع الجزيئات القطبية وغير القطبية^(٥).

* Corresponding author at: Department of Chemistry - College of Iraq.· Mosul·Education-University of Mosul

E-mail address:

فضلاً عن تأثير الطبقة البيئية بين المذيب والمادة المازة اضافة
إلى طبيعة المنطقة البيئية^(١)

الجزء العلمي

اولاً: تحضير الكاربون المنشط

١- تم تحضير الكاربون المنشط باستخدام اسفلت بيجي كمادة أولية للتحضير، عوامل الاسفلت بعملية اكسدة هوائية عند درجة حرارة $300 \pm 25^{\circ}\text{C}$. اجريت عملية الاكسدة من اجل الحصول على كثلة كاربونية ومن اجل زيادة الكثالة الكاربونية تم اجراء عملية تقطير اعتيادي وفراغي. عمليات مخلفات التقطير الفراغي مع زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم [٢: (١)] (٥٥٠ ملليلتر تقطير فراغي : KOH) وسخن حارياً الى $50 \pm 25^{\circ}\text{C}$ لمدة ثلاثة ساعات.

٢- برد النموذج الى درجة حرارة الغرفة ثم غسل بالماء المقطر عدة مرات. عمل النموذج مع محلول ٥٪ حامض الهيدروكلوريك وبعملية تصعيد حراري لمدة (٢) ساعة. بعد ذلك برد النموذج ثم رشح وغسل بالماء المقطر عدة مرات لحين التعادل.

٣- جفف نموذج الكاربون المنشط عند درجة حرارة 120°C لمدة ٢٤ ساعة وحفظ بموزع عن الهواء والرطوبة.

٤- تم تحديد الرقم اليودي وامتازار صبغة المثيلين الزرقاء والكتافة ومحتوى الرطوبة للنموذج المحضر وكانت (٩٥٠ ملغم/غم و ٩٠ ملغم/غم، 320°C و ٥٪) على التوالي.

ثانياً: تعين امتازار الحوامض العضوية من محاليلها المائية: تم تعين النسبة المئوية لامتازار الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام الكاربون المنشط كما يلي:

١. تحضير عدة محاليل من تراكيز مختلفة من الحوامض قيد الدراسة.

٢. يؤخذ ٥ مل من كل من التراكيز المختلفة للحوامض ويضاف اليه ١ غم من الكاربون المنشط.

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث دراسة امتازار بعض من الحوامض العضوية الاروماتية المعوضة من محاليلها المائية على سطح الكاربون المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية ومن المتوقع في

$$\text{القانون الآتي } ^{(1)}: \frac{\text{وزن الحامض المتر}}{\text{وزن الحامض قبل الامتازار}} = \frac{\text{النسبة المئوية الوزنية}}{100} \times \frac{w}{100}$$

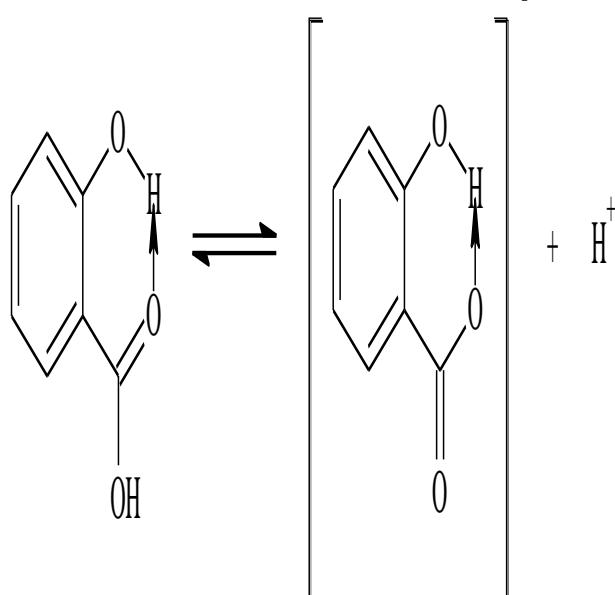
يكون تكوينها مقصوداً لاغراض تتعلق بالامتزاز وان هذه المجاميع تتكون بطريقتين:

١. طريقة تستخدم فيها غازات مؤكسدة مثل الاوكسجين وبخار الماء وثاني اوكسيد الكاربون واكسيد التتروجين.
٢. طريقة تشمل على استخدام محليل مؤكسدة ومنها حامض النتريك وبرمنكنتات البوتاسيوم وهابوكلورات الصوديوم.

ان المجاميع الاوكسجينية الموجودة على سطح الكاربون تؤثر في اختلاف النسبة المئوية لامتزاز الحوامض قيد الدراسة باختلاف المجاميع المغوسدة فيها لذلك تمت دراسة امتزاز كل حامض على حدة ثم نوقشت النتائج وواجه التشابه والاختلاف فيها واسبابها

١. امتزاز حامض (2HBA) :

ان لتركيب الجزيئة الحامضية وطبيعة المغوسدة تأثير على تصرف الجزيئة في المحاليل كونها جزيئة قطبية ويمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية مع بعضها او مع جزيئات اخرى حيث يوهب الحامض الكربوكسيلي (2HBA) ايون الهيدروجين بسهولة مع حصول استقرارية عالية بالریزونانس للانيون (١٣):



ان وجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو تزيد من استقرارية الانيون السالب وتزيد الحامضية وتؤدي الى تكوين

هذا النوع من الدراسات حصول امتزاز فيزيائي بين المادة المازرة والممتازة برابطة فيزيائية كقوى فاندرفال او اواصر هيدروجينية او تجاذب الكتروستاتيكي والامتزاز عملية داينيميكية يتم خلالها الوصول الى حالة الاتزان بين حالي الامتزاز والانفلات او الابتزاز عند درجة حرارية ثابتة والذي من خلاله يمكن تعين المساحة السطحية (١١).

ان امتزاز الحوامض العضوية من محليلها مهم من الناحية الصناعية والتطبيقية لانها تطرح اما بصورة مباشرة او غير مباشرة من خلال تصريف المياه وتؤدي الى حدوث تلوث بيئي وفي هذا البحث تم دراسة امتزاز ثلاثة حوامض مهمة وهي:

١. حامض -٢- هيدروكسي حامض البنزويك (2HBA)

٢. -٤- امينو حامض البنزويك (4ABA)

٣. -٢- هيدروكسي-٥- امينو حامض البنزويك (2H5ABA)

تشترك هذه الحوامض يتضمنها حلقة ارماتية ومجموعة كاربوكسيلية وتختلف في نوع المجموعة المغوسدة وموقعها، تظهر النتائج ان هناك زيادة في النسبة المئوية لامتزاز لهذه الحوامض كلما انخفض تركيزها بسبب حصول تكتلات او تداخلات جزيئية عند زيادة التركيز (١٤) بتكون الاصرة الهيدروجينية الضمنية كما في مركب (2HBA) و تؤدي الى استقرار الجزيئة بتكون الانيون السالب او ااصر هيدروجينية بینية في الحوامض الاخرى بزيادة التركيز حيث تقارب الجزيئات من بعضها وتزداد عند هذه التداخلات اما عند التخفيف ستبتعد عن بعضها البعض وتكسر هذه الاوصار مما يؤدي الى زيادة امتزازها على سطح الكاربون المنشط اي زيادة كفاءة امتزازها الجدول (١) يوضح ذلك.

ان عملية الامتزاز تحصل نتيجة لوجود مادة مهيئه لامتزاز الجزيئات الحامضية وهو سطح الامتزاز الصلب (الكاربون المنشط حيث يحتوي على مجاميع فعالة على سطحه (موقع فعال) تدعى مجاميع السطح الاوكسجينية والتي تكون بانواع مختلفة (بشكل لاكتوني، فينولي، كاربوكسيلي ايثرى وغيرها) وهذه المجاميع ممكن ان تكون اثناء عملية تحضير الكاربون المنشط و

الجدول (١) ان النسبة المئوية لامتراز تقل بزيادة تركيز المحلول الحامضي وبنسب مقارنة في الحوامض قيد الدراسة.

الجدول (١): علاقة كفاءة الامتراز بالتركيز بعد الامتراز ونسبة المادة الممتززة الى (١ غم) من الفحم المنشط لحامض (2HBA)

%	25	30	37.5	50	62.5	75
C (N)	39.85×10^{-2}	31.88×10^{-2}	24.63×10^{-2}	17.391×10^{-2}	10.86×10^{-2}	5.072×10^{-2}
x/m	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	0.7×10^{-3}
$\Delta_{\text{wt}} (\text{gm})$	0.207	0.207	0.207	0.207	0.207	0.1035
الوزن الاصلي (gm)	0.828	0.690	0.552	0.414	0.276	0.138
التركيز بعد الامتراز (N)	0.054	0.044	0.034	0.024	0.015	0.007
التركيز الاصلي (قبل الامتراز)	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01

٢. امتراز حامض 4ABA:

يحتوي هذا الحامض على مجموعة الامين في الموقع بارا لحلقة البنزين وهي بعيدة عن مجموعة الكاربوكسيل وهي مجموعة دافعة لالكترونات تقل من الحامضية (التانين) وتقلل من استقرار الانيون السالب^(١٢) بسبب تمركز الشحنة السالبة، ويمكن ان تشارك ذرة التتروجين باكثر من زوج من الالكترونات مع الحلقة ويمكن ان تحمل شحنة موجبة بهيئة (NH_3^+) ويكون مستقر بشكل خاص^(١٢). يتبع مما سبق ان الانيون السالب الناجم من عملية التانين موجود وهو اقل بالمقارنة مع حامض (2HBA)

حلقة سداسية كلية بسبب الاصرة الهيدروجينية الضمنية فضلا عن استقرارية الاصرة المزدوجة في الحلقة الاروماتية المتصلة بالحلقة الكلية ويتبع من الجدول (١) ان النسبة المئوية لامتراز جزيئة الحامض تزداد عند انخفاض تركيز الحامض وهذه النسبة هي اعلى من نسب امتراز الحوامض الاخرى وفي التراكيز كافة عدا التركيز الاخير (0.01M) فهي مساوية لحامض (4HBA) وهي نسبة ٧٥% ونعتقد ان زيادة نسبة الامتراز هو زيادة عملية تابن الحامض أي تواجد جزيئة الحامض بشكل انيوني وربما ترتبط هذه الجزيئات المتابنة على الواقع الفعال للكاربون برابطة فيزيائية قوية تجعل حصول ظاهرة الامتراز اكثر من انفلات الجزيئية ومن خلال الشحنة السالبة للانيون المستقر مع الشحنة الموجبة لسطح الكاربون المنشط بقوى فيزيائية عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي بالاصرة الهيدروجينية الضمنية او قوى فاندر فالز وبشكل عمودي بسبب الاعاقة الفراغية لحلقة البنزين مع الحلقة الكلية الاضافية المتكونة من الاصرة الهيدروجينية الضمنية واحتمالية تراصفيها على فراغات الواقع الفعال يعيقها من الدوران بالاتجاه الاخر خصوصا اذا كانت الجزيئات الممتززة متقاربة من بعضها وهذا الارتباط يشكل طبقة احادية على سطح الكاربون بحيث لا تحدث تخريب او تشويه في تحشدها على السطح كما ان طريقة امترازها لا تسبب حجب لموقع الامتراز ولهذا كانت نسبة امتراز هذا الحامض عالية ونعتقد ان نوع الامتراز فيزيائي بتكون طبقة واحدة على السطح وليس بشكل طبقات لأن تركيب الجزيئية لا يسمح بتكون ترابط بقوى فيزيائية وتجاذب كهروستاتيكي بين الشحنات المختلفة.

وقد اوضحت دراسة^(٩) ان زيادة عدد ذرات الكاربون في السلسلة الجانبية في الحوامض العضوية تقلل من انتقال تاثير الاستقطاب للمجموعة الكربوكسيلية لبعدها مما يجعل التاثير الكلي يؤدي الى ترتيب الجزيئات بصورة قائمة متقوسة مع مجاميع السطح الى تكوين طبقة احادية على السطح، وهذا الاحتمال وارد، ان عملية الرزوونانس تعمل على استقرارية الانيون وتجعل المحلول اكثر حامضية وهذا يساعد على حصول امتراز اكبر وتشير الادبيات^(٩) الى ان حامض ٢ - هيدروكسي حامض البنزويك ذو حامضية عالية بالمقارنة مع موضعاته الاخرى^(٣) او (٤) هيدروكسي حامض البنزويك، ونلاحظ من

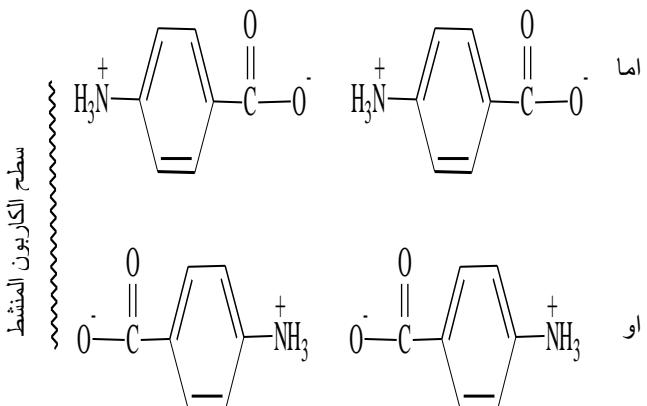
تصل كحد اقصى عند اقل تركيز (0.01M) ٧٥٪ وهي نسبة تشابه نسبة امتزاز الحامض (2HBA) عند نفس التركيز وفي تركيز (0.02M) تكون النسبة اقل بكثير وهي ٦٥٪ بالمقارنة مع حامض (2HBA) والتي تساوي ٦٢.٥٪ يبدو واضحا ان عملية التخفيف لها تأثير ايجابي على امتزاز الحامض لعدم وجود احتمالية حدوث تداخل جزيئي بين الجزيئات الحامضية تعيق الامتزاز هذه الظاهرة قد تحدث بنسبة قليلة في حامض (2HBA) لوجود اصارة هيدروجينية ضمنية^(٤) والتي تؤدي الى استقرارية الجزيئة وهذا واضح من الجدول (١) حيث ان نسبة امتزاز الحامض 2HBA عند التراكيز العالية لا باس بها مقارنة مع الحامض (4HBA).

الجدول (٢): علاقة كفاءة الامتزاز بالتركيز بعد الامتزاز ونسبة المادة

الممترة الى (١غم) من الكربون المنشط لحامض (4HBA)

	التركيز %	C (N)	x/m	Δ_{wt} (gm)	الوزن الاحلي (gm)	التركيز بعد الامتزاز N2	قبل التركيز N1
7500	50.00	33.33	31.25	25	12.50		
0.051094	0.11678	0.18978	0.25547	0.32846	0.41605	0.41605	
	7.5×10^{-3}	1×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.25×10^{-3}	7.5×10^{-3}		
	0.1370	0.13700	0.17125	0.17125	0.10275	0.10275	
	0.137	0.274	0.411	0.548	0.685	0.822	
						0.057	
						0.06	
						0.05	
						0.04	
						0.03	
						0.02	
						0.01	

ذو الحامضية العالية^(١)، ($k_a = 105 \times 10^{-5}$) ان احتمالية امتزاز جزيئة (4HBA) بشكلها الانيوني قليلة كذلك احتمالية امتزازها على السطح الممتر بشكل قائم سينتicipate تكون الانيون السالب وحصول استقرار لجزيئه الحامضية بتكون ايون التتريليوم البعيدة عن مجموعة (COOH) عندئذ ستكون الجزيئه بشكل ثانوي القطب جزء سالب واخر موجب بعد امتزاز الجزيئه بشكلها الانيوني يبقى الجزء الموجب منها بشكل (NH_3^+) قابلا لجذب جزيئات الحامض من الجهة السالبة اذا كان هذا التجاذب اكثر قوة من قوة امتزازها على سطح الكاربون المنشط عندئذ من المتوقع تكوين عدة طبقات من الحامض الممتر ومن المتوقع ان ترتفع كفاءة الامتزاز تبعا لذلك لكنها اقل من كفاءة امتزاز حامض السالساليك عدا التركيز الاخير.



او قد يكون الامتزاز لجزيئه الحامضية بشكل افقي وفي هذه الحالة ستأخذ الجزيئه مساحة اكبر من السطح وتكون حركتها مقيدة على السطح وستتجه اكثراً من موقع فعال ممكناً ان ترتبط به جزيئات اخرى وهذا يؤدي بطبيعة الحال الى انخفاض عدد الجزيئات الممترة على السطح وتصبح التغطية من نوع الامتزاز احادي الطبقة (mono molecular adsorption) وعلى اية حال فان كل الاحتمالات واردة ومن الجدول (٢) يلاحظ ان النسب المئوية لامتزاز الحامض 4ABA هي اقل من حامض 2H5ABA، 2HABA، 4ABA وهذا يعزز الاستنتاجات السابقة حول طريقة امتزاز حامض (4ABA) ولكننا لا نعرف على وجه التحديد أي شكل من اشكال امتزاز الجزيئه هو السائد في عملية الامتزاز واخيراً فان امكانية امتزاز جزيئات الحامض بشكلها غير المتناسق وارداً لانه حامض ضعيف وتاليه قليل ونسبة امتزازه

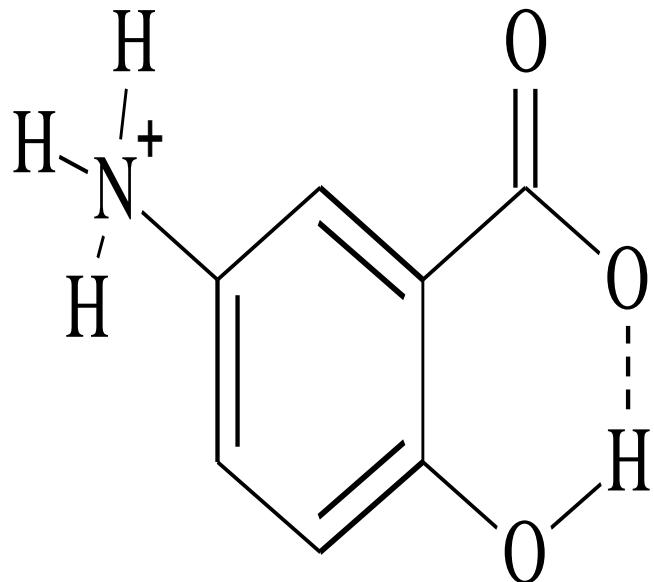
الجدول (٣) : علاقة كفاءة الامتزاز بالتركيز بعد الامتزاز ونسبة المادة

الممتنعة الى غم من الكربون المنشط لحامض (2H5ABA)

التركيز %	16.66	25	31	50	62.5	9.8x10 ⁻²	15.68x10 ⁻²	22.87x10 ⁻²	29.41x10 ⁻²	36.60x10 ⁻²	C (N)	x/m	Δ_{wt} (gm)	الوزن الاصلي (gm)	التركيز بعد الامتزاز	N2	قبل الامتزاز N1
100	100	3.92x10 ⁻²	9.8x10 ⁻²	15.68x10 ⁻²	22.87x10 ⁻²	29.41x10 ⁻²	36.60x10 ⁻²	1.25x10 ⁻³	1.25x10 ⁻³	1.25x10 ⁻³	1.25x10 ⁻³	1.25x10 ⁻³					
		1x10 ⁻³	1.49x10 ⁻³	2.21x10 ⁻³	3.36x10 ⁻³	5.04x10 ⁻³	7.56x10 ⁻³										
		0.153	0.229	0.306	0.459	0.683	1.058	1.637	2.455	3.432	4.621	6.028	8.040	10.453	13.382	16.700	20.450
		0.153	0.19125	0.229	0.306	0.459	0.612	0.765	0.918	1.053	1.196	1.339	1.581	1.824	2.067	2.310	2.553
		0.006	0.015	0.024	0.035	0.045	0.056	0.067	0.078	0.089	0.099	0.110	0.121	0.132	0.143	0.154	0.165
		0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16

٣. امتزار حامض 2H5ABA :

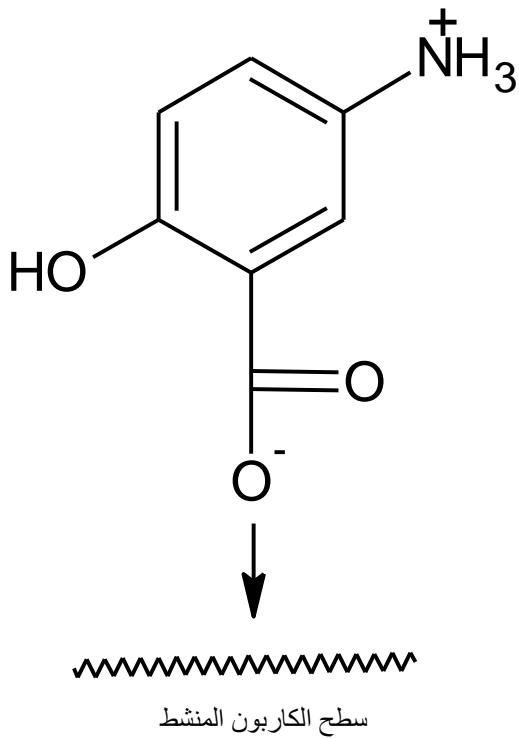
يحتوي هذا الحامض على مجموعتين معوضتين تزيد الحامضية وتؤدي الى استقرارية الجزيئة (تكوين الانيون) مجموعة ثلاثة دافعة للاكترونات بعيدة عن مجموعة (COOH)، ان وجود مجموعة (NH₂) له تأثير سلبي في تكوين الانيون السالب ويقلل الحامضية ولكن تكوين الانيون السالب عن طريق تكوين الاصرة الهيدروجينية الضمنية واستقرارية الجزيئة وتكون الانيون السالب اكثر قوة من عملية الدفع الالكتروني لمجموعة (NH₂) و يظهر من النتائج انها تساهم بایجابية في زيادة امتزار جزيئات الحامض بالمقارنة مع نسب امتزار جزيئه الاولى وتصل الى نسبة ١٠٠٪ عند التركيز (0.01N) وهي اعلى من نسبة امتزار حامض (2HBA) ذو الحامضية العالية كما يتضح من الجدول (٣) و (٤).



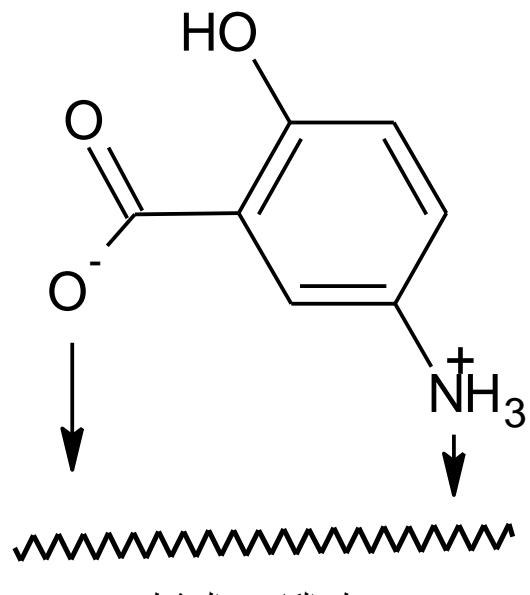
ان لجزئية الحامض القابلية على تكوين اواصر هيدروجينية بينية في التراكيز العالية من خلل مجموعة (NH₂) في يؤدي الى تداخل بين الجزيئات مما يقلل من امتزار عدد منها وهذا ينطبق ايضا على المركب (4ABA) الذي نلحظ من خلله ان النسب المئوية لامتزاز الحامضين تقريباً متساوية في التراكيز من (0.04N-0.06N) اما في التراكيز الاخرى يكون حامض (2H5ABA) بنسب امتزار اعلى.

الجدول (٤): يوضح العلاقة بين تراكيز الحوامض الثلاثة والنسب

المئوية للامتراز



وهنالك احتمالات اخرى واردة عن هيئة ارتباط الجزيئه مع السطح والاحتمال الاول هو امتزار الجزيئه بشكل افقي على السطح من الطرفين السالب والموجب:



وهنا يفترض ان يحصل حجب لموقع امتزار كثيرة على السطح وتتخفض كفاءة الامتراز ولكن هذا لم يحصل لان نسب امتزار الحامض كبيرة وخصوصاً عند التراكيز الواطنة حيث وصلت الى ١٠٠ % وعليه فان هذا الاحتمال قد يكون غير وارد وشكل طبقة الامتراز المحتمل حصوله بالرجوع الى النسب العالية للامتراز وبشكل الجزيئه المذكور سابقاً هو الامتراز بشكل طبقات (امتزار

الهيئه التركيبية						
0.01N	0.02N	0.03N	0.04N	0.05N	0.06N	
75%	62.5%	50%	37.5%	30%	25%	
75%	50%	33.33%	31.25%	25%	12.5%	
100%	62.5%	50%	31%	25%	16.5%	

وقد يكون السبب ان حامض (2H5ASA) تكون فيه الاصرة الهيدروجينية البينية قليلة وضعيفة وخاصة في التراكيز المخففة مما يؤكّد استنتاجاتنا من عدم وجود تاصر هيدروجيني بيني في حامض (2HBA) بل ضمني فقط بالرغم من ان حامضية الحامض اعلى من فلة التداخلات الجزيئية ويتبّع ذلك من نسب الامتراز العالية جدول (٤) في التراكيز كافة وعلى اية حال فان عملية الامتراز معقدة وترتّب عليها عوامل كثيرة من ضمنها تأثير المذيب وتتمّز الجزيئه على السطح بشكليين اما من الطرف الانيوني فقط لبعد مجموعة (NH_2) من المجموعة الكاربوكسيلية حينها تتمّز الجزيئه بشكل قائم على السطح وتبقى مجموعة (NH_3^+) غير مرتبطة بالسطح حيث تكون الجزيئات الممتّزة طبقة على السطح وهذا يعني ان امتزار الجزيئه بالشكل المذكور انفاً يعمل على كسر الاصرة الهيدروجينية الضمنية أي ان قوة امتزار الجزيئه عن طريق الشحنة السالبة اكبر من قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية وبالشكل الاتي:

عندئذ ست تكون طبقة امتراز واحدة بقوى فيزيائية واحتمالية تكوين طبقي امتراز بارتباط جزئية ثانية من الطرف السالب لجزئية الامتراز على السطح اذا كانت قوة ارتباط الجزيئه اكبر من قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية.

من النتائج في الجدول (٤) توضح ان اعلى نسب امتراز كانت لحامض (2H4ABA) تقريباً وخصوصاً عند تركيز (0.01M) والمناقشة السابقة حول احتمالات امتراز جزئية الحامض وبمعنى اخر شكل الجزيئه ادت الحصول على اعلى نسب امتراز، كما ان امتراز الجزيئه على موقع واحد وليس من موقعين متقاربين لا يؤدي الى حجب موقع فعاله ولهذا من المتوقع ان تكون عدد الجزيئات الممتزة على السطح كثيرة بالمقارنة مع حامض (4ABA) الذي من المحتمل ان يرتبط من موقعين.

تطبيق ايزوثيرمات الامتراز

ان ايزوثيرم الامتراز يمثل العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح الصلب وتركيزها عند درجة حرارية ثابتة (¹⁴B) ويعتبر ايزوثيرم فرندلخ من النماذج المشهورة وتستخدم لمعرفة العلاقة بين المادة الممتزة وسطح الامتراز والشكل البسيط لهذه العلاقة هي:

$$\underline{X} = K C^{1/n}$$

حيث ان n و K تمثل ثابت فرندلخ التي تعكس سعة الامتراز وشدة الامتراز وفضليته على الترتيب

$$\log \underline{X} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

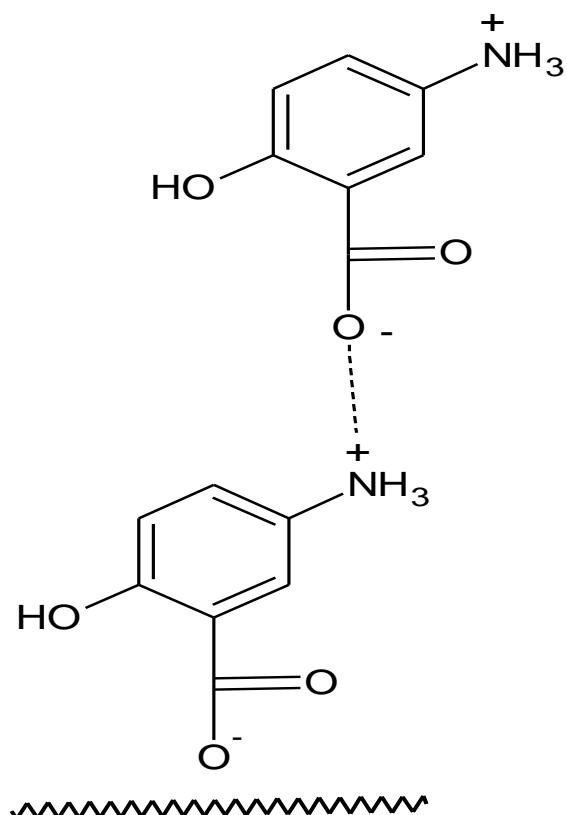
m

n

وقد لوحظ عدم وجود تطابق لايزوثيرم فرندلخ مع النتائج العملية لامتراز حامض (4ABA) وتطابق جزئي بنسبة تطابق R^2 بقيمة .٧٩ مع حامض 2H5ASA و .٦٧ مع حامض (2HBA).

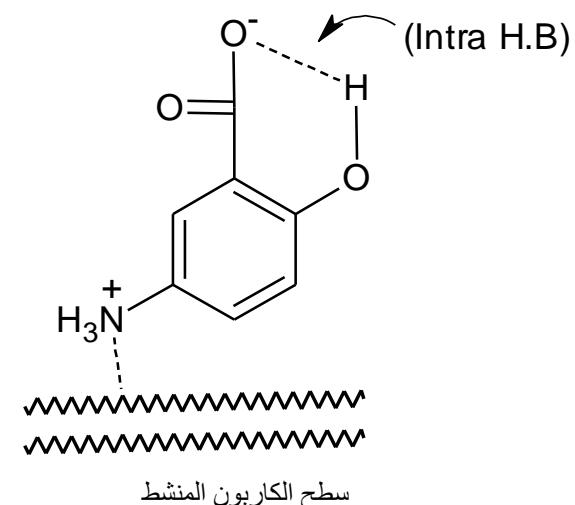
وهذا يشير الى ان احتمالية تكون طبقات على سطح الكربون المنشط موجودة ولكن قليلة لعدم حصول تطابق تام بين النتائج العملية لامتراز مع ايزوثيرم فرندلخ وتم الحصول على اشكال ايزوثيرم الامتراز لفرندلخ برسم العلاقة بين x/m ضد التركيز والشكل (١)

فيزيائي)، وامتراز الجزيئه يكون بشكل ثنائي القطب و الاحتمال الثاني الامتراز من الطرف السالب لجزئية وهذا يجعل الجزيئه محنتوية على طرف موجب غير مرتبط والذي من الممكن ان يرتبط مع جزئه غير ممتزة لتكوين طبقي امتراز وبالشكل الآتي:



سطح الكاربون المنشط

اما في حالة كون قوة الاصرة الهيدروجينية الضمنية اقوى من قوى الامتراز الفيزيائية عندئذ سيكون ارتباط جزئية الحامض من طرفيها الموجب مع شحنات سطح الكاربون المنشط المخالفة لها بالشكل الآتي:



سطح الكاربون المنشط

الجدول (٥): قيم ثوابت فرندلخ لحوامض, (2H5ABA), (2HBA), (4ABA)

اسم الحامض	n	Log 1/k
4ABA	-0.2532	- 2.8618
2HBA	+ 0.3560	- 2.6239
5A2HBA	+ 0.0909	- 2.8462

ان قيم (n) للحوامض الثلاثة اقل من الواحد ومتباينة فيما بينها حيث كانت على قيمة اقل من الواحد لحامض (2HBA) واقل قيمة لحامض (4ABA) (١٨) وبعد نظام الامتزار مفضل (١٩) عندما تكون قيم n من (١٠-١) وفي حالة نظام الامتزار قيد الدرس فان نظام الامتزار فيه غير مفضل لأن قيمته اقل من الواحد كما ان الامتزار غير خطى (٢٠) حيث ان قيمة n اقل من الواحد فان الامتزار قد يكون كميائيا كما تشير الاذبيات () لانه اذا كان فيزيائيا ومفضلا فان n اكبر من الواحد وان اقتراب القيمة من الصفر تشير الى ان قيمة (x/m) تساوي (k) ، اما قيمة K_f تمثل نسبة توزيع المادة الممتزرة بين السطح والمحلول عند الامتزار.

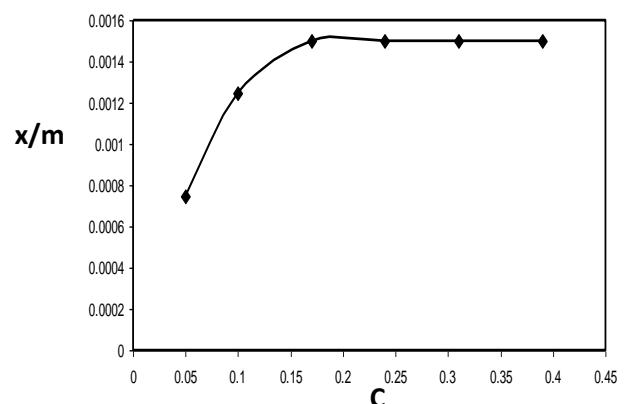
وفي معادلة فرندلخ تمثل كمية تكوين الطبقة الاحادية الممتزرة بدون امتزار اضافي اخر (٢٠).

اما قيمة (log K_f) السالبة فهي متقاربة والاقل سالبية هي القيمة لحامض (2HBA) وهذه القيم مشابهة لنقيم الحوامض العضوية الاليفاتية غير حاوية على سلسلة جانبية (٣) ويبدو من القيم ان تأثير نوع المجموعة المعرفة او موقعها على قيمة (log1/k) غير موجود.

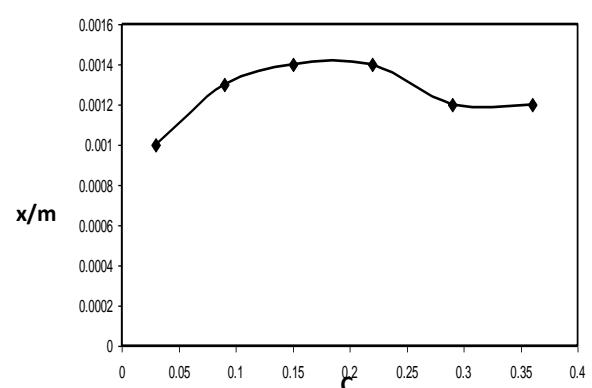
تأثير المذيب على امتزارية الحوامض:

لقد استخدم مذيب الايثانول لاذابة الحوامض المستخدمة في عملية الامتزار وهو المذيب قطبي و لا بد ان يكون له تأثير على الامتزار من ناحية تداخلاته مع جزيئات الحامض (١٤) (١٥) بالاستقطاب حيث يعمل على تذويب جزيئات الحامض الاصلي بدرجة اكبر من تذويب الايون السالب للحامض وكذلك يعمل على خفض ثابت العزل الكهربائي (١٦) وهذا فيزيائيا ويفسر على فصل الايون السالب للحامض.

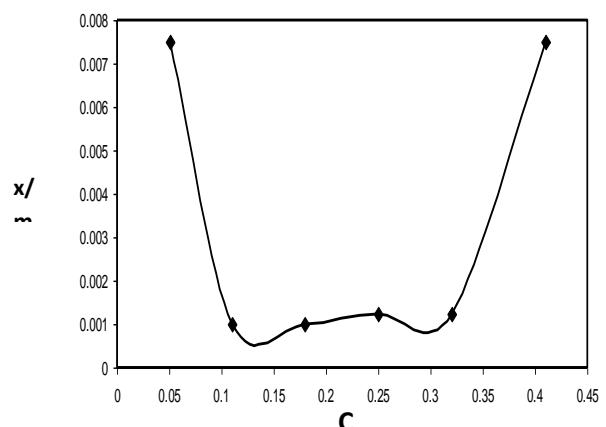
(٢) (٣) يوضح شكل الايزوثيرم لحامض 4HBA, 2HBA على الترتيب . 2H5ABA,



الشكل (١): الايزوثيرم لحامض (2HBA) من معادلة فرندلخ



الشكل (٢): الايزوثيرم لحامض (4HBA) من معادلة فرندلخ



الشكل (٣): الايزوثيرم لحامض (2H5ABA)

**الجدول (٦): كفاءة الامتراز ومعامل التوزيع للحامض
2H5ABA, 2HBA, 4ABA بتركيز مختلف**

Conc. (M)	0.016	0.07	K _d (4ABA)
0.0526	0.1111	0.1428	0.1538
12.5	25	31.5	33.3
0.054	0.044	0.034	0.024
0.0526	0.1111	0.1428	0.1538
25	30	37.5	50
0.056	0.045	0.035	0.024
0.07142	0.1111	0.1428	0.2500
16.60	25	31	50

**الجدول (٧): سعة الامتراز للحامض الكربوكسيلية بتركيز مختلف
 عند ٢٥° م**

Conc. (M)	سعة الامتراز Q _c (ملغم / غم)		
	4ABA حامض	2HBA حامض	2H5ABA حامض
0.01	0.1500	0.1500	0.2000
0.02	0.2000	0.2000	0.2500
0.03	0.2000	0.2000	0.3000
0.04	0.2500	0.2500	0.2500
0.05	0.2500	0.2500	0.2500
0.06	0.1500	0.1500	0.2000

من الاصل يكون مصحوباً بطاقة عالية وهذا يعني تقليل الحامضية بسبب نقصان ثابت العزل الكهربائي للوسط وبطبيعة الحال سيؤثر ذلك على كفاءة الامتراز ومن الجدير بالذكر ان امتراز جزيئات الحامض بحالته الغير متانية قد يكون واردا ولكن بنسب قد تكون قليلة بسبب حصول التداخلات الجزيئية البينية فضلا عن تداخلات المذيب وهذا يؤثر سلبا على عملية الامتراز.

لقد استخراج على قيم ثوابت فرنلخ (n), (K) وهي موضحة في الجدول (٥).

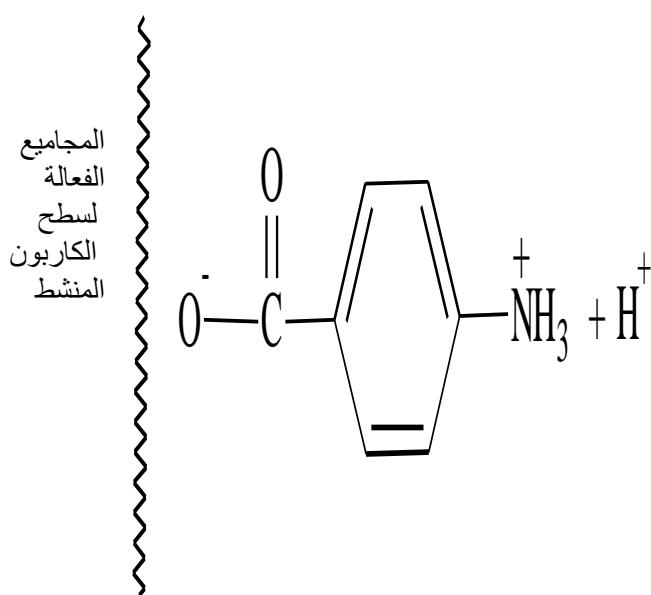
**دراسة معامل التوزيع لامتراز الحامض, 2H5ABA, 2HBA, 4ABA
(كفاءة الامتراز)**

تظهر النتائج العملية في الجدول (٦) ان قيم معامل التوزيع تنخفض بزيادة التركيز وهذا يشير الى زيادة التداخلات الجزيئية بين جزيئات الحامض الكربوكسيلي في محاليله المائية نتيجة تكوين اواصر هيدروجينية بينية تمنع تأين الحامض وتؤدي الى عدم تكوين الايونون السالب للمجموعة الكاربوكسيلية وهذا الانخفاض في عدد الجزيئات المتانية يؤدي بطبيعة الحال الى انخفاض كفاءة الامتراز، ان النقصان في تركيز الحامض يعني عملية تخفيف في محلول المائي يحصل فيها تباعد لجزيئات عن بعضها البعض وتقلل التداخلات الجزيئية او حدوث حالات التكتل بين الجزيئات مما يزيد من عدد الجزيئات الحامضية المتانية وبذلك يزداد معامل توزيعها على سطح الكربون المنشط فضلا عن زيادة كفاءة الامتراز، اما سعة امتراز هذه الحامض فانها تزداد بزيادة تركيز الحامض وكما مبين في الجدول (٧) ولحد تركيز (٠٠٦) مولاري حيث تنخفض والسبب هو ان زيادة التركيز الى هذا الحد سيؤدي الى انخفاض سعة امترازها اما في التركيز (٠٠٤, ٠٠٥) مولاري فيتم الحصول على افضل سعة امتراز لحامضي (2H5ABA, 4ABA, 2HBA) وعند (٠٠٣) مولاري لحامض (2H5ABA) ومتقاربة عند تركيز (٠٠٣, ٠٠٢) مولاري ماعدا حامض (2H5ABA) فتكون عالية عند (٠٠٣) مولاري وبصورة عامة فان سعة الامتراز لحامض (2H5ABA) هي اعلى من سعة امتراز الحامض الاخرى عند التركيز كافة.

دراسة الخصائص الكهربائية للمحلول الحامضي قبل وبعد الامتاز

4-Amino Benzoic acid

لدراسة الخصائص الكهربائية^(١) للمحلول قبل وبعد الامتاز اهمية في فهم امتاز المركبات على سطح الكاربون المنشط من الجدول (٩،٨) نلاحظ زيادة في التوصيل الكهربائي لمحلول الحامض بزيادة التركيز نتيجة لزيادة عدد الايونات الحاملة للتيار الكهربائي (ايونات H^+) قبل الامتاز، اما بعد الامتاز فان قيم التوصيل الكهربائي تزداد في التراكيز كافة وتنخفض ايضاً بانخفاض التركيز، ان الزيادة في التوصيل الكهربائي بعد الامتاز تشير الى زيادة عدد الايونات الحرة في محلول والتي تقوم بعملية التوصيل الكهربائي مع انساب جزيئات الحامض بشكلها الايوني وامتازها على السطح وهذا بدوره يؤدي الى زيادة في تأين الجزيئات واعطاء زيادة من ايونات (H^+) لوحظ ايضاً ان قيم التوصيل المكافئ تزداد بانخفاض التركيز واعلى قيمة لها عند التخفيف الى المalanهاية (Λ_0) قبل الامتاز وتزداد بعد الامتاز أي ان وجود الفحم المنشط كسطح ماز يوثر على الخصائص الكهربائية للمحلول الحامضي وتزداد درجة التفكك (α) بانخفاض التركيز والتي تمثل عدد الايونات الحرة في محلول وكانت قيمتها بعد الامتاز اقل في التراكيز كافة عدا التركيز الاخير وهذا يعني انخفاض في عدد الايونات الحرة في محلول بتحويلها الى ايونات مقيدة بعد عملية الامتاز بسبب مشاركتها في تكوين الزويتر ايون او الدايبيول في الجزيئة وامتازه على السطح أي انسابه من محلول الى سطح الكاربون المنشط ويحصل تخفيف في محلول الحامضي وزيادة في تأين الحامض عند التراكيز المخففة ولكن الجدير بالاهتمام هو ملاحظة حصول زيادة واضحة في التوصيل الكهربائي للمحلول بعد الامتاز ولكن تؤثر هذه الزيادة على قيمة (α) بل انخفضت قيمتها قليل منها بعد الامتاز عند التركيزين الاخرين وهذا يشير التساؤل عن فيما اذا كان ايون (H^+) هو المسؤول الوحيد عن التوصيل الكهربائي ام توجد ايونات اخرى تساهمن في ذلك بسبب حصول انخفاض في درجة التفكك وليس زيادة عليه قد توجد صعوبة بالغة بمشاركة الايون السالب وذلك بسبب التاثير



وقد يكون هذا هو التفسير المناسب لزيادة التوصيل الكهربائي من دون زيادة في درجة التفكك وان الانخفاض البسيط في درجة التفكك بعد الامتاز اثر على قيم ثابت التأين بعد الامتاز الذي انخفضت قيمه ايضاً بعد الامتاز والذي يمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في محلول وخلاصة القول ان عملية الامتاز قد ساهمت في زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول بتوفير ايونات (H^+) اضافية في محلول مقيدة تحولت الى حرة وان انخفاض درجة وثابت التفكك بعد الامتاز تم التأكيد منه من خلال الدراسة النظرية الاحقة في هذا البحث.

سطح الكاربون المنشط وتأكد هذه النتائج استنتاجاتنا السابقة حول طبيعة شكل جزئية الحامض الممتزة وبطبيعة الحال فان زيادة التوصيل الكهربائي بعد الامتراز ادى الى زيادة قيم Λ_{eq} وهذا الفيما هي ايضا اعلى من الفيما التي تم الحصول عليها لحامض (4ABA) وحصلت زيادة طفيفة على درجة التفكك بعد عملية الامتراز وهذا واضح من زيادة عدد الايونات الحرة في المحلول التي ادت الى زيادة التوصيل الكهربائي وهذه الزيادة هي بسبب حصول امتراز للايونات او انسابها من المحلول الى سطح الكاربون المنشط ادى الى تابن اضافي بعد عملية الامتراز للجزئيات الحامضية ولكن الملاحظ ان ثابت التابن يمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول اي يشمل جميع الايونات الموجودة في هذا النظام وان النقصان حصل في التركيز الاول والخامس والسادس اي في التراكيز الواطئة والعالية وحصل زيادة في التراكيز المحصورة بينهما ونعتقد ان في اقل تركيز ويوجد الفحم المنشط في المحلول حصل زيادة في تفكك الحامض وان ايون (H^+) في المحاليل المخففة له حرية حركة اكثر ساهم في التفاعل مع مجامي السطح وقسم قليل جدا ساهم في عملية التوصيل الكهربائي ولهذا كان الفرق في التوصيل قليل جدا وانسحاب هذه الايونات وهي ليست مقيدة داخل المحلول لذلك ادى الى نقصان في عدد الايونات الحرة وهذا النقصان ظهر على ثابت التابن بعد الامتراز وعند زيادة التركيز يحدث زيادة في درجة التفكك وبدوره زيادة في ثابت التابن اي ان الايونات الناتجة هنا حسبت على ثابت التابن وهي ايونات حرة ولهذا حصل لها زيادة واضحة في التوصيل الكهربائي.

اما في التراكيز العالية (التركيزين الاخرين) هنا تلعب عملية التكتل بين الجزيئات دورها في انخفاض عملية التفكك وهي قليلاً اكثر من قيمها قبل الامتراز الا انها بعد التفكك

ساهم الجزء القليل في التفاعل مع مجامي السطح وادى الى انخفاض في قيم ثابت التابن فضلاً عن ذلك فان ايون (H^+) الحر يساهم في عملية التوصيل الكهربائي او التفاعل مع مجامي السطح بينما في حامض (4ABA) فإنه يساهم في تكوين الديابول في الجزيئية لوجود مجموعة (NH_2) فيه ونلاحظ من الجدول (1) ان كفاءة امتراز حامض (2HBA) اكبر من (4ABA) وكما هو

الجدول (٨): قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (4ABA) بتركيز مختلف وبدرجة حرارة $25^\circ C$ قبل الامتراز

Conc. (M)	التوصيل (ohm^{-1}) الكهربائي	Λ_{Equiv}° , $ohm^{-1} cm^2$	Λ_{Equiv}° , $ohm^{-1} cm^2$	درجة التفكك α	$K \times 10^{-3}$	$K \times 10^{-3}$
0.01	4.5	0.45	0.649	0.6933	15.6794	8.69
0.02	6.9	0.340		0.5315	12.0653	
0.03	8.1	0.270		0.4160	8.8911	
0.04	8.3	0.207		0.3197	6.0105	
0.05	8.8	0.176		0.2711	5.0450	
0.06	9.3	0.150		0.2388	4.4949	

8.69×10^{-3} ثابت التابن المحسوب نظريا قبل الامتراز

الجدول (٩): يوضح قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (4ABA) بتركيز مختلف وبدرجة حرارة $25^\circ C$ بعد الامتراز

Conc. (M)	التوصيل الكهربائي (ohm^{-1})	Λ_{Equiv}° , $ohm^{-1} cm^2$	Λ_{Equiv}° , $ohm^{-1} cm^2$	درجة التفكك α	$K \times 10^{-3}$
0.007	14	2.0	2.756	0.7256	13.4386
0.016	23	1.43		0.5214	9.0886
0.026	24	1.03		0.3737	5.7978
0.035	26	0.8		0.2902	4.1551
0.045	26	0.57		0.2093	2.4947
0.057	23	0.40		0.1451	1.4044

6.056×10^{-3} ثابت التابن المحسوب نظريا بعد الامتراز

حامض 2-Hydroxy benzoic acid

اعطى المحلول الحامضي لهذا الحامض اعلى قيم للتوصيل الكهربائي بالمقارنة مع الحومامض قيد الدراسة بسبب الاصرة الهيدروجينية الضمنية التي تؤدي الى استقرارية الجزيئية بشكلها الانيوني وتؤدي الى زيادة تابن الحامض ويزداد عدد ايونات (H^+) في المحلول مما يعمل على زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول وهذا يزيد من عملية الامتراز فتزداد عملية تابن الجزيئية الحامضية عن طريق امتراز الايونات الناتجة على

الجدول (١١): قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (2HBA) بتركيز مختلفة وبدرجة حرارة ٢٥ ° م بعد الامتزاز

Conc. (M)	التوصيل الكهربائي (ohm⁻¹)	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$, ohm⁻¹ cm²	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$, ohm⁻¹ cm²	α	$K \times 10^{-3}$
0.007	21	3.000	4.2153	0.7117	12.3010
0.015	38	2.4000		0.5693	11.2936
0.024	43	1.8300		0.4341	7.9951
0.034	49	1.4400		0.3418	6.037
0.044	50	1.1360		0.2695	4.3751
0.054	52	0.74		0.1755	2.0187

7.33x10⁻³ ثابت التأين النظري بعد الامتزاز

:2-hydroxy -5-Amino Benzoic acid

ان الخصائص الكهربائية للمحلول الحامضي تشير الى الحصول على توصيل كهربائي بقيم اعلى من حامض (4ABA) واقل من حامض (2H5ABA) والنتائج مدونة في الجدول (١٢) تشير ان انخفاض هذه القيم بسبب وجود مجموعة (NH_2) في الجزيئة وعدم وجودها في حامض (2HBA) حيث وجود ايونات كثيرة من (H^+) يساهم جزءاً منها في تكوين المزدوج الايوني مما يؤدي الى انخفاض في عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي وتسبب في انخفاض التوصيل الكهربائي ونعتقد عدم وجود مساهمة لمجموعة (NH_3) في المزدوج الايوني في زيادة كفاءة الامتزاز حيث ان وجود اكبر من شحنة واحدة في جزيئة الحامض (المزدوج الايوني) يؤدي الى حصول تكتل بين المزدوجات الايونية مما يقلل من عدد الايونات الممتزة على السطح وانخفاض كفاءة الامتزاز وهذا الاستنتاج يمكن استنباطه من النتائج العلمية في الجدول (٤) في التركيز العالية (٠٠٦) مولاري حيث وجود (NH_2) في جزيئة حامض البنزويك سيكون تاثير اكبر في انخفاض كفاءة الامتزاز وعند وجودها في جزيئة حامض السالساليك لها نفس التاثير ولكن بدرجة اقل لان تكوين الايونات السالبة اكبر في جزيئة الحامض (اصرة هيدروجينية ضمنية) بمعنى اخر ان وجود شحنة كهربائية موجبة في الجزيئة كان تاثيره سلبي على كفاءة الامتزاز وعند وجود الايونات السالبة لوحده تكون الكفاءة اعلى وان الزيادة في كفاءة الامتزاز

المعروف ان وجود الشحنات الكهربائية على الجزيئة يؤثر في عملية الامتزاز (١٢) (١٣) وعند توفر نظام الشحنات الثنائية الموجبة والسلبية في الجزيئة كما في حامض (4ABA) حيث نظام ايون زويتر اي تكوين الدايبلول طرف موجب واخر سالب من المفروض ان يساهم بدرجة كبيرة في زيادة كفاءة الامتزاز لوجود شحنات كهربائية مختلفة في نفس الجزيئة ولكن في الحقيقة ان النتائج العلمية تظهر كفاءة اعلى لامتزاز (2HBA) في التركيز (2H5ABA) كافية وهذا يؤكد استنتاجاتنا السابقة حول امتزاز جزيئة الحامض بشكلها الانيوني على سطح الكarbon المنشط ويدعم ذلك كفاءة امتزاز حامض (2HABA) في التركيز كافية عدا تركيز (0.01M) حيث وصلت الى ١٠٠ % ونعتقد ان تكوين الايونات السالبة بدرجة اكبر كما في حامض (2HBA) يساعد في مساعدة مجموعة (NH_2) في الجزيئة اكبر بتكوين المزدوج الايوني لوجود ايونات (H^+) كثيرة في المحلول وان تكوين الايون المزدوج بكمية كبيرة سيساعد في رفع كفاءة الامتزاز بتكوين طبقات من الجزيئات الممتزة وليس طبقة واحدة وان التأين الضعيف لحامض (4ABA) لا يجعل فرص كبيرة لتكوين المزدوج الايوني وبالتالي عدم تكون اكبر من طبقة امتزاز واحدة ولهذا تكون كفاءته اقل.

الجدول (١٠): قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (2HBA) بتركيز مختلفة وبدرجة حرارة ٢٥ ° م قبل الامتزاز

Conc. (M)	التوصيل الكهربائي (ohm⁻¹)	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$, ohm⁻¹ cm²	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$, ohm⁻¹ cm²	α	$K \times 10^{-3}$
0.001	20	2.0	2.9327	0.6821	14.637
0.02	30	1.5		0.5115	10.717
0.03	33	1.1		0.3751	6.75
0.04	33	0.87		0.2984	5.0770
0.05	35	0.78		0.2660	4.8211
0.06	39	0.55		0.1705	2.1027

7.34x10⁻³ ثابت التأين النظري قبل الامتزاز

وبذلك تنخفض قيم ثابت التاين بعد الامتراز والثاني هو تفاعلها مع مجاميع السطح. وكما ذكرنا سابقاً ان عملية الامتراز تعني سحب الايونات الكبيرة الحجم (الايونون السالب) من المحلول مما يؤدي الى تسهيل حركة الايونات في المحلول (H^+) الصغير الحجم مما يؤدي الى زيادة التوصيل الكهربائي بصورة اكبر بعد الامتراز والعائق المهم في المحلول هو الكاربون المنشط والمذيب.

الجدول (١٢): قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (2H5ABA) بتراكيز مختلفة وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$ م قبل الامتراز

Conc. (M)	التوصيل الكهربائي (ohm) $^{-1}$	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$ $^{\text{cm}^2}$	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$ $^{\text{cm}^2}$	α	$K \times 10^{-3}$
0.001	0.7	0.70	0.996	0.7028	16.6200
0.02		0.57		0.5773	15.7680
0.03	14	0.46		0.4618	11.8903
0.04	14	0.35		0.3514	7.6152
0.05	16	0.320		0.3212	7.6037
0.06	17	0.283		0.2841	6.7663

11.04×10^{-3} ثابت التاين النظري قبل الامتراز

الجدول (١٣): قيم التوصيل الكهربائي وبعض الخصائص الكهربائية لمحلول حامض (2H5ABA) بتراكيز مختلفة وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$ م بعد الامتراز

Conc. (M)	التوصيل الكهربائي (ohm) $^{-1}$	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$ $^{\text{cm}^2}$	$\Lambda_{\text{Equiv}}^{\circ}$ $^{\text{cm}^2}$	α	$K \times 10^{-3}$
0.006	16	2.66	3.49	0.7638	14.828
0.015	31	2.06		0.5919	12.882
0.025	36	1.5		0.4297	7.775
0.035	37	1.05		0.3028	4.6050
0.045	38	0.844		0.4194	3.474
0.056	40	0.714		0.2046	2.947

7.74×10^{-3} ثابت التاين النظري بعد الامتراز

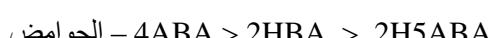
لحامض(2H5ABA) عند التراكيز المنخفضة ليس سببه تكوين طبقات من جزيئات الحامض بل سببه الزيادة في تكوين الايونات السالبة وان استنتاجاتنا السابقة حول تكوين عدة طبقات من المادة الممتزة على السطح قد تكون غير صحيحة بالاستناد الى دراسة الخصائص الكهربائية لكل حامض وان عملية الامتراز في كل الاحوال تعتمد بصورة رئيسية على تكوين الايونون السالب وكميته في المحلول عدا العوامل المؤثرة الاخرى مثل التراكيز ودرجة الحرارة وان تكوين المزدوج الايوني له تأثير سلبي من ناحيتين الاولى انخفاض التوصيل الكهربائي لمحلول الامتراز والثانية انخفاض كفاءة الامتراز وعند مقارنة هذه الدراسة مع دراسة سابقة^(٢٢) لامتراز الحوامض يتوضح لدينا ان طبيعة السطح الماز من حيث طبيعة الشحنات المستقطبة عليه ونوع معقدات السطح المكونة والشحنات التي تحملها المادة الممتزة تأثير كبير على كفاءة الامتراز حيث ان الدراسة السابقة^(٢٣) استخدم فيها MnO_2 كسطح ماز بينما في هذه الدراسة الفحم المنشط. ومن المحتمل ان يكون المزدوج الايوني دوره ايجابيا في المحاليل المخففة جدا في زيادة كفاءة الامتراز وتكون طبقات من المادة الممتزة على السطح وعلى اية حال فان كل التوقعات واردة في هذا النظام من المادة المازة والممتزة ان ترتيب التوصيل المكافئ للحوامض قيد الدراسة بالشكل الآتي:

$$\Lambda_{\text{eq}} \text{ 2HBA} > \Lambda_{\text{eq}} \text{ 2H5ABA} > \Lambda_{\text{eq}} \text{ 4ABA}$$

وتأخذ نفس الترتيب بعد الامتراز ولكن نلحظ ان قيمة درجة التفكك بعد الامتراز في التراكيز المخففة للحامض اكبر من قيمها قبل الامتراز اما قيمها في التراكيز العالية (تراكيز ٦٠٠ مولاري) بعد الامتراز فان قيمة(α) اقل، اما ثابت التاين للحامض قبل الامتراز اعلى من قيمه بعد الامتراز ونعتقد ان سبب ذلك ليس تحول الايونات الحرة الى مقيدة ولو كان هذا صحيحا لبقيت قيمة ثابت التاين نفسها ولكنها انخفضت ونعتقد ان سبب ذلك هو انسحاب عدد من الايونات من المحلول أي حصول خلل في عدد الايونات الحاملة للتيار الكهربائي خلال عملية الامتراز وعدم مشاركة عدد منها في التوصيل الكهربائي ولكن على اية حال لا زال عددها كبيرا لان توصيلها الكهربائي بعد الامتراز اكبر من توصيله الكهربائي قبل الامتراز وان انسحاب الايونات من المحلول له سببين الاول هو الاكثر احتمالا هو ارتباطها مع جزيئة الحامض لتكوين (NH_3^+) وتحول الجزيئة الى ايون مزدوج وفي هذه الحالة لا تحسب على قيم ثابت التاين

وعادة تحسب قيم التشوہات الطاقية هذه باستخدام طريقة الميكانيك الجزيئي [Mme] (Molecular Mechanic) وهي طريقة سهلة وسريعة وتحسب قيمها من خلال عملية تخفيض الطاقة والحصول على الهيئة المثلث.

لقد حسبت التشوہات الطاقية لهذه المركبات لغرض تبيان أي نوع من هذه التشوہات الطاقية أكثر علاقة بقيم ثابت التفكك (k) وذلك من خلال تقدير تأثيرها على فعالية الجزيئية. وعند مراجعة الجدول (١٤) نلاحظ ان قيم الطاقة الكلية لالجزيئات تكون كالتالي:



$$8.1987 > 1.1392 > 1.7989 - \text{الطاقة}$$

اقل طاقة (اقل ثابن)
اكثر طاقة (اكثر ثابن)

وبما ان الجزيئة (2H5ABA) تمتلك اقل طاقة لذلك تكون لها اكبر قابلية للتلين او التفكك واسرع من باقي الجزيئات لذلك تكون الاكثر امتيازاً وعند ملاحظة الجدول (٤) يتبيّن لنا ان الترتيب اعلاه يتناسب مع النتائج العملية التي تم الحصول عليها من ناحية كفاءة الامتياز وثابت الثابن.

الجدول (١٥): علاقة ثابت الثابن قبل وبعد الامتياز مع قوى فاندرفالز (VDW) للحامض قيد الدراسة

الحامض	ثابت الثابن قبل الامتياز	ثابت الثابن بعد K الامتياز	$E_{1.4} \text{ VDW}$	$E_{\text{Non } 1.4 \text{ VDW}}$
2HBA	7.34	7.33	1.7529	-7.4560
2H5ABA	11.04	7.74	0.9049	-7.7920

يتبيّن من الجدول (١٥) الآتي:

١. ان العلاقة بين K قبل وبعد الامتياز مع قوى فاندرفالز علاقة عكسية وبما ان نقصان (٤) هنا تعامل على زيادة قيمة K قبل وبعد الامتياز هذا يعني ان تداخلات فاندرفالز هي من النوع التناهري والتي تقلل من استقرارية الجزيئية ولذلك كلما قلت قيمتها تقلل من استقرارية الجزيئية (أي زيادة فعاليتها) وجعلتها أكثر عرضة للتأين او التفكك وبذلك تزداد قيمة (K) وهذه

دراسة نظرية للمعامل المؤثرة في عملية امتياز بعض معلومات حامض البنزويك:

ان قيمة الطاقة الكلية للجزيئة تمثل المجموع الحجري لبعض انواع الطاقة والناتجة من بعض التشوہات التركيبية والتي ينتج عنها ارتفاع او انخفاض في قيمة طاقة الجزيئية والتي بالنتيجة تزيد او تقلل من الطاقة الكلية وتكون عامل استقرار لها او عكس ذلك كما هو معروف:

$$T_E = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{stretch-bend}} + E_{\text{torsion}} + E_{1.4 \text{ VDW}} + E_{\text{non } 1.4 \text{ VDW}} + E_{\text{dipol. dipol}}$$

ويوضح الجدول (١٤) قيم الطاقات الناتجة والطاقة الكلية لجزيئة الحامضية .

الجدول (١٤): قيم الطاقات الناتجة عن التداخلات الفراغية والتي تمثل الطاقة الكلية لجزيئة الحامضية

	Acid	Stretch	Bend	Stretch-bend	Torsion	Non 1.4 VDW	1.4 VDW	Dipole	Total Energy
4ABA	2H5ABA	2HBA							
0.1896	0.2856	0.3030	1.9355	-0.0585	-1.1972	-7.4560	1.7529	5.8594	8.1392
1.0672	1.9054	-0.0594	-3.1230	2.5618	-7.7928	0.9049	6.0806	-1.7989	
				-2.1502	1.5041	5.0506			

طاقة = EBend امتطاط stretching = Stretch الانحناء

طاقة = ETorrsion احناء bending = Bend الشد او الانثناء

طاقة = E 1,4 VDW = Torsion التجاذب او التناهف من نوع قوى فاندرفالز

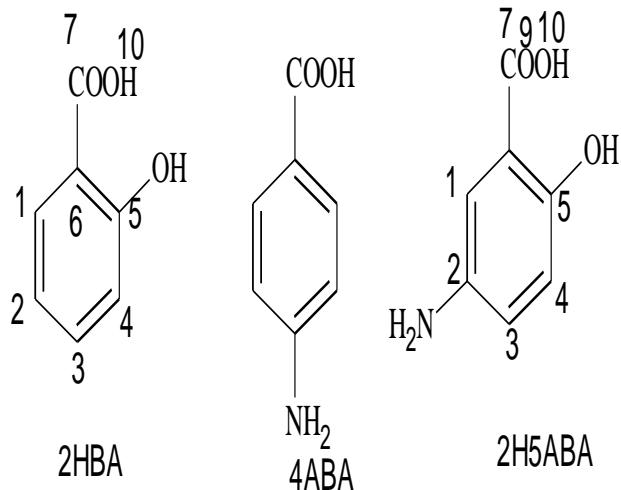
=E non 1,4 VDW = قوى فاندرفالز طاقة التجاذب او التناهف من نوع فاندرفالز في

موقع اخر غير 1,4 = دليل الاكترووفيلية الكروي W

الجدول (١٧): قيم المتغيرات الطافية والاكترونية المحسوبة بطريقة

(AM₁)

الحمض	ثابت التأين k قبل الامتراز	ثابت التأين k بعد الامتراز	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta (L-H)$	Y	μ	W	Charge O ₁₀ كاربوكسيل
2HBA	7.34	7.33	-	-3.544	8.937	4.468	-8.012	7.182	-0.302
4ABA	8.69	6.056	-11.341	-12.481	-2.423	6.865	4.459	-6.882	5.310
2H5ABA	11.04	7.74	-10.336	-3.471	3.432	-6.903	6.942	-0.299	-0.293



لقد تم استخدام هاتين الطريقتين لحساب الصفات المذكورة للمركبات المعتمدة في هذا البحث وباعتماد عناصر قاعدة (base) HF 6-311 G(d,p) عند تطبيق (HF) (هارتي- فوك) مقداره (17). وقد تم الحصول عليها من تطبيق AM₁ و HF مدرجة في الجداول (17) و (18).

الحالة تنطبق تماماً على التداخلات لفاندرفالز (Non

1.4VDW) والتي تكون من النوع التنافري أيضاً.

٢. ان نقصان طاقة الانحناء (E.bend) يرافقه زيادة في قيمة K

قبل وبعد الامتراز أي العلاقة عكسية بينهما.

الجدول (١٦): علاقة طاقة الانحناء (E bend) مع ثابت التأين

للحوامض قيد الدراسة

الحمض	ثابت التأين k قبل الامتراز	ثابت التأين k بعد الامتراز	E bending
2HBA	7.34	7.33	1.9355
2H5ABA	11.04	7.74	1.9054

عند ملاحظة الجدول (١٦) نرى ان قيمة طاقة الانحناء E bending تقل من الطاقة الكلية فتجعل جزيئه الحامض اقل استقراراً واكثر فعالية لذلك فهي اكثر قابلية للتآين او التفكك فتزداد قيمة k.

٣. اما بالنسبة للتداخلات من نوع ثانوي القطب فنلاحظ ان زيادة قيمة الطاقة dipole-dipole (قيمة موجبة) تؤدي الى نقصان الطاقة الكلية للحامض و يجعلها اكثر قابلية للتآين مما يرافقه زيادة في قيمة ثابت التأين (التفكك) وبما ان هناك زيادة في قيمة طاقة التداخل ثانوي القطب يعني انعدام التداخل بين الحامض والمذيب و يكون للمذيب دور في هذه الحالة.

لقد تم اختبار صلاحية نوعين من طرق ميكانيك الكم في حساب مجموعة من المتغيرات الناتجة عن التغييرات التركيبية ثم طاقة الاوربيتالات , Homo , Lumo ، y, w, μ , dipole و الشحنة على الاوكسجين الحامضية (الكاربوكسيلية) وهاتان الطريقتان احداهما تمثل احدى طرق الحسابات شبه التجريبية (AM₁) والثانية هي احدى طرق الحسابات الاساسية (HF) وقد تم اختبار هاتين الطريقتين كمثال للمقارنة بين طرق ميكانيك الكم المذكورة ولأنها أكثر الطرق شيوعاً واستخداماً لهذا النوع من التغييرات الكيميائية كما تشير الى ذلك بعض الادبيات (٢٥)(٢٤)(٢٦).

الجدول (١٨): قيم المتغيرات الطافية والالكترونية المحسوبة بطريقة

(HF)

الحومض	ثابت الثابن K قبل الامتراز	ثابت الثابن K بعد الامتراز	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta (L-H)$	η	μ	W	Charge O ₂ carboxylic
2HABA	7.34	7.33	-12.332	-3.475	4.428	4.487	-6.720	7.052	-0.349
4ABA	8.69	6.056	-11.207	8.857	4.428	-7.903	5.032	6.762	-0.3515
H5ABA	11.04	7.74	-2.233	6.685	3.342	-6.723			

١. عند اجراء مقارنة بسيطة باستخدام طريقة (AM₁) بين المركبات الثلاثة وعند التدقيق في الارقام المذكورة نجد ان قيم ثابت الثابن تتناسب عكسيا مع استقرارية الجزيئه والتي يعبر عنها بقيم الفرق بين طاقة الاوربيتالين Homo, Lumo بقيمه الصلابة (η) وهذا يتافق مع مبدأ كون الجزيئه الاقل استقرارا اكثر فعالية وبذلك تكون اكثر قابلية على الثابن وهذه الحالة تدعها قيم الشحنات على الاوكسجين الكاربوكسيلي

حيث نلاحظ قيمة الشحنة على الحامض 4ABA هي اعلى من الحامضين (2H5ABA, 2HBA) لذلك يكون اقل تابن لذلك يكون اقل امتزازا بالمقارنة مع الحامضين المذكورين افأ. وعند النظر الى قيم (W) نجد ان القيمة العالية لها هي في (2HBA) ويمكنها ان تسارك كالكتروفييل بصورة اكبر من الجزيئتين (4ABA) و(2H5ABA) وبذلك تزيد من التفكك بصورة اكبر وهذا هو عكس ما هو موجود وتشير اليه قيم (K) العملية وهذا يفسر ان العامل الالكتروني هو المهيمن او المسيطر في هذه الحالة.

٢. ولغرض المقارنة يمكن اعادة المناقشة التي اجريت في النقطة الاولى ولكن باستخدام القيم المحصلة بطريقة HF لبيان افضلية اي من الطريقتين في انجاز هذا النوع من الدراسة. من خلال ما تقدم وعند التدقيق في طريقة تغير القيم المحسوبة بطريقة HF مع قيم ثوابت الثابن للحامض المدروسة وعند واجراء مناقشة بصورة متشابهة لتلك المذكورة في النقطة اولاً (طريقة AM₁) يمكن استنتاج ما يلي:

أ. ان استخدام طريقة هارنري فوك (HF) تشير الى الدلائل نفسها التي تم الحصول عليها من تطبيق (AM₁) وتفق في اغلب الاحيان في نمط التغير وتسلسله من حيث الزيادة والنقصان في تغير قيمها مع (K).

ب. ان القيم العددية للمتغيرات المحسوبة بطريقة HF كانت قريبة او متطابقة مع القيم المحسوبة بطريقة (AM₁) مع اختلاف طفيف في تغير الشحنات الالكترونية والتي تكون في حالات عديدة متقاربة مع بعضها ولا تعبر بشكل واضح وجلی على التأثيرات قيد الدراسة.

(μ) الجهد الالكتروني الكيميائي (٢٧)

(η) الصلابة او الصلادة (٢٨)

(W) دليل الالكتروفيليه الكروي (٢٩)

Dipol-Dipol تمثل الطاقة الناتجة من الشوهات التركيبية نتيجة التداخلات الجزيئية من نوع ثنائى القطب .

المصادر

9. Afzal, M. and Naseer , A., (1972)."Adsorption of organic Acids from aqueous solution on charcoals Pakistan. J. Sci. Ind. Res., Vol. 15, No 3, PP. 137-139.
١٠. جيمس، أ.م، وبريجارد، ف. أي، ترجمة سعيد. م.ش وجماعته، (١٩٨٥) الكيمياء الفيزيائية العملي" جامعة الموصل ص ٩١٨.
١١. داؤد، ب، ع، (٢٠٠٧). "تأثير بوروكسيد الهيدروجين على خواص الكاربون المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
١٢. ابراهيم، م، داؤد، خ.ج.م (١٩٨٨) " الكيمياء العضوية" الطبعة الاولى جامعة الموصل.
13. Bray. L.G, Dippy, F.J, Hughes, S.R.C, Laxton L.W, (1957) "Chemical Constitution and the Dissociation Constant of Mono-Carboxylic acids, Part XVII, ortho effects in substituted salicylic acids" J.C.S 2404-8.
- 14.A-Richard. T, Arnold, Joseph .S (1939)."Relation between Resonance Stabilized Chelate Rings and Acidity" J.AC.S, 61, 2475.
- 14-B Freundlich, H. M. F. (1906)."Uber die adsorption in losungen"; Zeit. Phys. Chem. (Leipzig);57A, 385-470.
15. Cookson. R.F., (1974)"The Determination of Acidity Constants" Chemical Reviews, 74, 1.
16. Cookson. R.F, Cheeseman. G.W.H (1972)."The Basicities of Some Pyridazine derivatives J. Chem. Soc, Perkin Trans., 2, 392.
١. صالح، ج.م، (١٩٨٠) " كيمياء السطح والعوامل المساعدة" الطبعة الاولى، جامعة بغداد، ص ١٤ .
2. Othmer, K, 2004 "Encyclopedia of Chemical Technology" John Wiley and Sons, Inc, New York, Vol. 4. pp.149-156.
٣. فتحي، ف.ع.(٢٠٠٦) " دراسة تحويل الفحم المنشط لغرض امتزاز بعض المعادن الثقيلة" رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
٤. حمدون ع.أ، (٢٠٠٢) "تحضير كarbon منشط من مخلفات القطير الفراغي لنفط القيارة الخام بالمعالجة الكيميائية" اطروحة دكتوراه، جامعة الموصل.
5. Hsich, C.T. and Teng, H.S.,(2000) "Influence of mespore, volume and absorbate size on adsorption capacities of Activated carbon in Aqueous Solutions", Carbon, Vol. 38, No.6, pp. 863-869.,
٦. الغمام خ.أ، والنعيمي، خ.أ وحمدون، ع.أ.(٢٠٠٤)." دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية من محليلها المائي باستخدام كarbon منشط محضر بالمعالجة الكيميائية، مجلة التربية والعلم، المجلد (١٦)، العدد (٣) من ٢٧-١٥ .
٧. النعيمي، خ.أ وحمدون، ع.أ. وسعدون، أ.م " ((دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية الحاوية على مجموعة (OH) في الموقع α باستخدام الكربون المنشط)." مجلة تكريت للعلوم الصرفة المجلد (١٥) العدد (٣) (٢٠١٠) .
٨. يوسف، ر.ن،(١٩٨٨) "تحضير فحم منشط من المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنفيذ كبريت المشراق" رسالة ماجستير جامعة الموصل.

٢٣-٢٢ تشرين الثاني ٢٠١١م- جامعة الموصل- كلية العلوم-
قسم الكيمياء.

24. Abdalrazaq, Ibrahim A.A, , (2009)."Physical propertic of phenol Compound: Semi-empirical calaculation of substition effect [part one]". Am. J. Appl. Sci., 6.(7): 1385-1389 .
25. Ramachandran. K.I, Deepa. G and Namboor. K, "Computational Chemistry and Molecular Modeling Springer-rerlag, Berlin, Heidelerg, P.6, 53, 93.
26. Dewar, M.J.S, Micher E.G. Zoebisch. F.F. and J.J.P. Stewart, " Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM₁: (1958). a new general purpose quantum mechanical molecular model. J.Am.Chem Soc., 107, 3902.
27. F.Brouwer, (2003)," Molecular Modeling: Introduction University of Amstrdam.[Website of (Dr.F.Brouwer)]
28. A.Vektariene,G.Vektaris and J.Svoboda, (2009), "A theoretical approach to the nucleophilic behavior of benzofused thieno [3,2-b] furans using DFT and HF based reactivity descriptors",Arkivoc, 311-329.
29. A. Szabo and N. S. Nostlund,(1998),"Modern Quantum Chemistry)",1st Edn.,Dover Publication, New York.

17. Timmermans. J. (1960)."The Physico Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solution", Vol, 4, P. 202, Interscience Publisher, Inc., New York.
18. Ho. Y.S, Mckay. G., (1999). "Pseudo-second order Model for Sorption process" biochemist, 34 , 451-455.
19. Ji. B, Shao. F, Hu. G, Zheng. Sh, Zhang. Q, Zhang, Z. Xu. (2009)" Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbents" J. Hazard Mater, 161, 81-87, (2009).
20. Afzal. M. AMTUL, N, "Adsorption of organic acids from aqueous solution on charcoal" Pakistan J. Sci, Ind. Res., Vol. 15, No. 3, (1972).
٢١. النعيمي، خليل ابراهيم، الدبوني، صفوان عبدالستار ، ذكي عبدالغذير (٢٠١١) ز "تأثير استخدام MNO_2 كمادة مازة على ثابت التابن والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الاليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع (α) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، المجلد (٥)، العدد (٣)، (٢٠١١).
٢٢. النعيمي، خليل ابراهيم، النعيمي محمد محمود. (٢٠١٢) " دراسة تاثير ثنائي اوكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك لبعض الحوامض الامينية البسيطة" مقبول للنشر في مجلة تكريت للعلوم الصرفة (٢٠١٢).
٢٣. النعيمي، خليل ابراهيم، الحسني، اسماء موفق (٢٠١١) " دراسة الامتزاز الايزوثيرمي لبعض الحوامض الامينية باستخدام ثنائي اوكسيد المنغنيز" المؤتمر العلمي الثاني للكيمياء

Experimental and Theoretical Study of The Adsorption Behavior and Electrical properties For Some Substituted Benzoic Acid And The Complexation Surface Model From Electrical Conductivity

Khaleel, I. A. Al-Niemi Feda, H. Merai Ammar, A. Hamdoon

Department of Chemistry - College of Education-University of Mosul, Mosul, Iraq.

Abstract :

The study including the isotherm adsorption of some substituted of benzoic acid from solutions by using activated charcoal prepared by chemical treatment. This study gives a clear effect of the substituted group on the adsorption as well as obtained a higher adsorption at diluated concentration. The relation between the efficiency of adsorption and distribution coefficient was calculated and study the changing in electrical properties after adsorption to arrive to the models of how the acid molecules binding with surface of charcoal. This results refretement with theoretical study for the factors affecting adsorption process which enforcement with experimental results.