P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2011 ,(5), (3) :49-63

(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

تأثير استخدام MnO2 كمادة مازة على ثابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكاربوكسيلية الأليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع α

خليل إبراهيم ألنعيمي صفوان عبد الستار الدبوني ذكى عبد الغني

جامعة الموصل/ كلية التربية

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/4/12
تاريخ القبول: 2011/12/7
تاريخ النشر: 14/ 6 / 2012
DOI:10.37652/juaps.2011.44278

الكلمات المفتاحية:

MnO2،
امتزاز ،
ثابت التأين ،
التوصيل الكهربائي ،
الحوامض الكاربوكسيلية الأليفاتية ،
الموقع α.

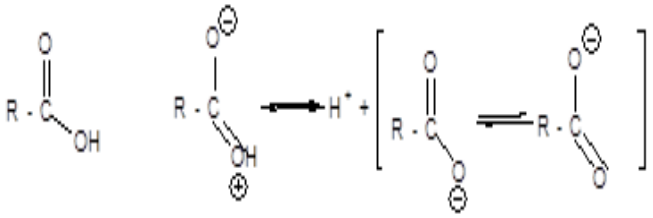
الخلاصة:

درس تأثير ثاني أوكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي .وكذلك درس ثابت التأين ودرجة التفكك للأيونات الموجبة والسالبة الناتجة من تأين الحوامض كلايكوليك ،مندليك والبنزليك .أظهرت النتائج وجود تأثير واضح لمادة ثاني أوكسيد المنغنيز على سلوك الخواص الكهربائية للمحلول الحامضي والتي من المتوقع أن تعطي معلومات لتوضيح ميكانيكيات الامتزاز .

المقدمة

إن المركبات الحامضية الحاوية على مجموعة هيدروكسي لها خواص الحوامض وكذلك الكحولات(1) ومن المتوقع حصول تداخلات بين كلتا المجموعتين الكربوكسيلية والكحولية عندما تكون متقاربة من بعضها في الجزيئة حيث إن حامض الكلايكولك حامضاً قوياً ($ka=14.7\times10^{-5}$) أقوى من حامض الخليك ($ka=1.8\times10^{-5}$) وان مجموعة الهيدروكسيل هي مجموعة ذات سالبية كهربائية قوية والتي تسبب في جذب الالكترونات من هيدروجين مجموعة الكربوكسيل.

وبصورة عامة تتصف الحوامض العضوية بأنها تضم شحنة موجبة جزئية على أوكسجين مجوعة الهيدروكسيل وشحنة سالبة جزئية على أوكسجين مجموعة الكاربونيل وتعتبر جزيئة الحامض الكربوكسيلي



قطبية (2) حيث تكون أواصر هيدروجينية مع جزيئات أخرى وان سهولة إعطاء أيون الهيدروجين يؤدي الوصول إلى حالة الاستقرار للجزيئة الحامضية برنين الأنيون أما الحلقة الأروماتية في الجزيئة فأنها تساعد على استقرار الأنيون السالب للمجموعة الكربوكسيلية وزيادة التأين.

لقد لوحظ في دراسة سابقة(3) على نفس الحوامض أن اضافة الكاربون المنشط المحضر بالمعالجة الكميائية له تأثير واضح على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك وثابت التأين للحوامض قيد الدراسة وان الكاربون المنشط كمادة صلبة مازه تؤدي إلى حصول تعقيدات في المحلول الحامضي مع وجود تأثير واضح للحلقة الأروماتية على التوصيل الكهربائي وكذلك إمكانية حصول تجاذب كهروستاتيكي بين الأنيون والكاتيون مؤقت وان الحالة المستقرة للأنيون هو امتزازه على سطح الكاربون وتأثيره بعد ذلك على حركة الايونات.

وفي هذه الدراسة استبدل استخدام الكاربون المنشط المعالج كيماويا باستخدام ثاني اوكسيد المنغنيز وقد كانت نسبة الامتزاز

* Corresponding author at: Mosul University / College of Education, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address: saaldboone@yahoo.com

باستخدام الكاربون المنشط واطئة، لقد استخدم (MnO2) لإزالة المركبات العضوية(4) بعملية الامتزاز حيث أزيل حامض التانيك Tannic acidوكان له امتزاز جيد للايونات الموجبة. أما في دراسة سعة الامتزاز لهذه المركبات في الماء وجد أن الامتزاز في علاقة خطية مع نموذج لانكمير وفرندلخ وتبين من خلال هذه الدراسة أن الجزيئات المشحونة بشحنة سالبة امتزازها ضعيفاً على MnO2 ومن المحتمل أن يكون السبب هو التداخلات الكهروستاتيكية بينما الجزيئات ذات الشحنة الموجبة تمتز بسهولة أكثر كما أن قياسات الجهد الكهروحركي لدقائق MnO2 المعلقة في علاقة جيدة مع هذه الفرضية.

كما استخدم MnO2 لامتزاز صبغة التولودين (5) ولوحظ وجود تأثيرات سلبية بسبب الأوساط الحامضية والقاعدية على عملية الامتزاز. إن ظاهرة التداخلات(6) بسبب وجود قوى تنشط الاتحاد الجزئي بين جزيئات الحامض بوساطة الأواصر الهيدروجينية لوحظت في حامض الخليك وأن امتزاز الحامض على الكاربون المنشط يزداد في حالة التراكيز المخففة إلى حد معين تبدأ بعدذلك النسبة المئوية للامتزاز بالانخفاض. كما أن عملية التداخل الحاصلة بين المذيب والمذاب عن طريق تكوين الأواصر الهيدروجينية البينية تسبب في انخفاض الحامضية والتوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لها بسبب تقييد هذه الجزيئات وصغر المساحة التي تتحرك بها لوجود مادة مازه(7) واخيراً فقد تبين من معلومات الامتزاز(8) وجود ارتباط بين الامتزاز والقياسات الكهروحركية والتي تساعد في إعطاء ميكانيكية عن كيفية أرتباط الايونات بالسطح الصلب وكذلك في دراسة(9) تم خلالها إجراء قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لبعض المركبات العضوية (اصباغ) ومقارنة توصيلية المحاليل قبل الامتزاز وبعده ولوحظ زيادة في التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية بعد عملية الامتزاز بسبب امتزازه الجزء الأكبر من الجزيئات العضوية على السطح تاركاً ايونات حرة حاملة للتيارالكهربائي لذا كانت قيم التوصيل الكهربائي عالية بعد الامتزاز واستندت دراسة أخرى (10) على قيم التوصيل الكهربائي العالية بعد الامتزاز دليل على أن الجزء الأكبر من المركبات العضوية قد امتزت على السطح وأكدت ذلك ايضاً بعض الأدبيات(11).

الجزء العملي

أ.أجريت قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية الحامضية بوجود MnO2 وعدمه باستخدام جهاز من نوع (Wissen (Schaflich- Technisches week statlen D8120 welhim

ب.استخدام جهاز هزاز كهربائي لرج المحاليل المائية الحامضية الحاوية على ثاني اوكسيد المنغنيز وغير الحاوية عليه من نوع(G .F. L , F. G. BODE & CO Hamburg 90)وكان زمن تشغيل الهزاز بأوقات تراوحت بين 30 – 90 دقيقة وبسرعة (100) دورة في الدقيقة.

ج–أنجزت الرسوم البيانية باستخدام الحاسوب كما تم حسب ثابت التأين باستخدام معادلة استولد للحوامض العضوية الضعيفة.

وتم حساب درجة التفكك باستخدام العلاقة الأتية:

α = درجة التفكك . $Kd=\alpha 2c/1-\alpha$

أما التوصيل المكافيء Λeq فقد تم حسابة من العلاقة الأتية:$\Lambda eq=1000k/c$ k=التوصيل النوعي، c=التركيز المكافيء

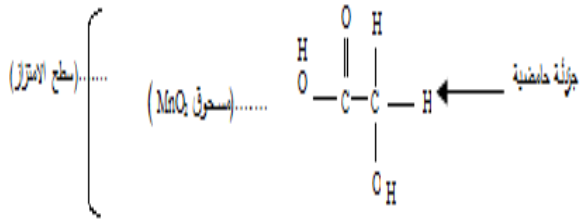
أما التوصيل المكافي عند التخفيف الى المالانهاية فقد تم حسابها من الرسم البياني للعلاقة بين التوصيل المكافيء والتركيز.

مناقشة النتائج

أجريت هذه الدراسة الجديدة لمعرفة تأثير ثاني اوكسيد المنغنيز كعامل مساعد وسطي يوثر على التوصيلية الكهربائية للحوامض الثلاثة من ناحية امتزازه لجزيئات أو ايونات الحامض وهذا يؤدي لربما إلى عدم توفير ايونات إضافية في المحلول أو أن الامتزاز سيقتصر على الأنيون السالب للجزيئة الحامضية وهذا بطبيعة الحال سيزيد من عدد الايونات الموجبة (H+) الحاملة للتيار الكهربائي في المحلول وهو ايون صغير الحجم سريع الحركة وأن استقرارية الأنيون بالرنين أكثر من استقرارية الحامض بالرنين مع وجود (OH) الكحولية التي تقلل من الحامضية والحلقة الأروماتية التي تزيد الحامضية بالسحب الالكتروني وجزيئة الحامض قطبية تؤدي الى تكوين الأواصر الهيدروجينية التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للحامض. لقد أظهرت دراسة (8) في نظام حامض السالسليك هيماتيت للامتزاز على سطح الاكاسيد الفلزية ان ايون السالساليت الأحادي الشحنة يتفاعل مع مجموعة (OH) السطح لافظاً جزيئة ماء وعند ارتباطه بالسطح سيغطي من (4-6) مواقع لمجموعة (OH – السطح) مانعة بذلك من تكوين عمليات امتزاز أخرى أما في نظام امتزاز MnO2 لمركبات عضوية (4) مثل حامض التانيك Tannic acid والهيومك (Humic acids) حيث كان الامتزاز خطيا تبعا لنموذج فرندلخ ولانكمير وأن نموذج الامتزاز يبدو أكثر تعقيداً ووجد أن سعة الامتزاز لمختلف الجزيئات أظهرت أن الجزيئات المشحونة بشحنة سالبة يكون امتزازها ضعيفاً أو قليلاً على السطح ومن المحتمل أن يكون السبب هو التداخلات الكهروستاتيكية (electrostatic interaction) بينما الجزيئات ذات الشحنة الموجبة تمتز بسهولة أما التداخلات من نوع المجاميع النافرة للماء (Hydrophobic interaction) تبدو عاملاً ثانوياً في عمل الامتزاز على سطح MnO2 وأكثر سهولة وأن قياس الجهد الكهروحركي لدقائق MnO2 المعلقة هي في علاقة جيدة مع هذه الفرضية أن الحوامض المذكورة أنفا (حامض تانيك وهيوميك) هي ذات أوزان جزيئية عالية تصل لأكثر من 1000 غم / مول والحوامض قيد الدراسة هي حوامض بسيطة ذات وزن جزيئي قليل وهذا يؤكد إن لكل جزيئة عضوية ذات نظام خاص للارتباط أو للامتزاز على سطح الاوكسيد الفلزي (12) قد يكون بسيطاً أو معقداً وكان لابد من المقدمة السابقة للإيضاح المعلومات العلمية من الأدبيات قبل الدخول في مناقشة النتائج بالتفصيل.

إن وجود MnO2 في المحلول الحامضي الحاوي جزيئات الحامض غير المتاين بسبب التداخلات الجزيئة أو ايونات الحامض الكتيونية والأنيونية أو وجود الجزيئات الحامضية بحالتها الجزئية في التراكيز المخففة غير متاينة كل هذه الصور المذكورة للجزيئة الحامضية ستجعل إمكانية ارتباطها بسطح MnO2 بأنظمة مختلفة أو شكل نموذج معين وارد في هذه الحالة وفيما يأتي بعض الحالات المتوقع حدوثها أو ميكانيكية ارتباط الجزيئة أو الايون بالسطح والأشكال الناتجة منها وتطبيقها على جزئية حامض كلايكولك وهكذا لبقية الحوامض.

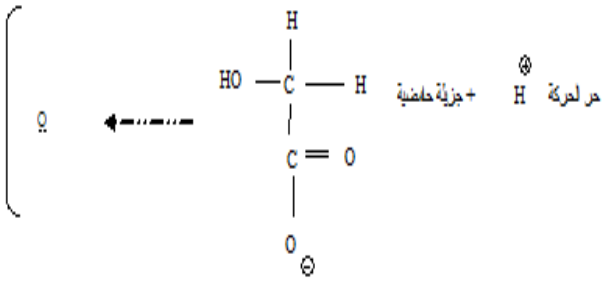
الشكل الأول لنموذج الامتزاز هو الامتزاز للجزيئات الحامضية مع السطح بالتجاذب الكهروستاتيكي أو تكوين أصرة هيدروجينية وبالشكل التالي:



في الشكل السابق قد يحدث ارتباط لجزيئات الحامض على سطح الاوكسيد من MnO2 وفي هذه الحالة إشغال المواقع جيد ولا تسبب الجزيئة الحامضية في عمل التأثيرالفراغي (steric effect)

ولاتحجب مواقع عن الامتزاز وهنا التوصيل الكهربائي وبهذا الشكل سيعتمد على الايونات الموجبة والسالبة الحامضية الناتجة من تأين بعض الجزئيات الغير ممتزة في المحاليل المخففة لان في المحاليل ذات التركيز العالي ستكون الحالة أكثر تعقيداً.

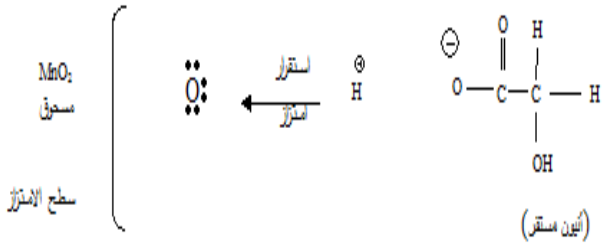
2) الشكل الثاني: الشكل الأيوني للامتزاز وهو الأنيون السالب مع توافر للايون الموجب بشكل حر وهو المسؤول الرئيسي عن التوصيل الكهربائي ويكون بالشكل التالي حيث أن ارتباط الأنيون لا يحصل من خلال الشحنة السالبة لتنافرها مع الكترونات ذرة الأوكسجين(في حالة عدم فقدان جزئية ماء من السطح بوجود الماء كمذيب والحامض في حالة التأين)(8) مع إمكانية ارتباط الأنيون من خلال OH الكحولية القطبية التي لها إمكانية تكوين تجاذب مع الكترونات ذرة الأوكسجين بتكوين أصرة هيدروجينية بينية أو تجاذب كهروستاتيكي وكون الايون السالب بطيء الحركة بالمقارنة مع (H+) وإمكانية حصوله في التراكيز الغير مخففة جداً وهي كالأتي:



وهنا قد يحدث نوع من التزاحم على سطح صلب واحد من MnO2 بسبب حجم الايون الذي يكون بشكل مستعرض ولهذا احتمال حجب موقع أو أكثر متوقع حدوثه بسبب حصول حشد ايوني على السطح وبالتالي سيقل امتزاز الجزيئة الحامضية الانيونية على السطح وقد يشارك بعضها إن لم يكن هناك إعاقة في حركته في التوصيل الكهربائي. وان كانت هذه جزيئة حامضية عائدة لحامض ماندليك أو بنزيليك نعتقد إن هذا الشكل من الارتباط من خلال OH الكحولية هو الأكثر ملائمة مع تشكيل إعاقة فراغية اكبر وحركة ايونات اقل داخل المحلول.

3) الشكل الثالث: وهذا النموذج قد يكون ضعيفاً أو قليلاً أو اقل احتمالاً لأنه وكما هو معروف أن البروتون الحامضي هو صغير الحجم وذات سرعة اكبر بالمقارنة مع الأنيون السالب وان احتمالية حدوثه تعتمد على قوة التجاذب الكهروستاتيكي بين الكتايون والأنيون فإذا كانت كبيرة اكبر من سرعة تحرك البروتون الحر والقائم بالتوصيل الكهربائي فان جزءاً من هذه البروتونات سترتبط حتما وهنا شغل المواقع سوف يكون منتظماً واحتمالية حجب عدد من المواقع لا يذكر في هذه الحالة. وهنا التوصيل الكهربائي يتأثر نوعاً ما لحصول انخفاضاً في عدد الأيونات وبطيء في حركة الايون السالب .

4) الشكل الرابع: في هذا النموذج يكون التجاذب الكهروستاتيكي بين البروتون والسطح الصلب أكثر من ارتباطه بالجزئية فيحدث له امتزاز بعد انتزاعه من الجزئية وفي نفس الوقت تأينه من الجزئية لقلة استقراره واستقراره بالامتزاز عن السطح الصلب وهنا يحدث انخفاض في التوصيل الكهربائي وأن عملية الامتزاز تزيد من تأين الحامض بصورة اكبر من الحالة الاعتيادية لتأينه وقد يحدث انخفاضاً كثيراً ويكون النموذج بالشكل التالي:



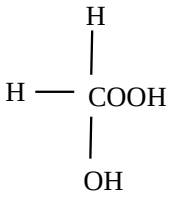
ومن الجدير بالذكر هنا انه ليس جميع الجزيئات سيحصل لها امتزاز وهذا واضح من نسب الامتزاز في جداول النتائج للمركبات وكذلك فان التجاذب الكهربائي بين الكتايون والأنيون قد يكون وقتياً أو

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2011 ,(5), (3) :49-63

طويلاً وهذا يعتمد ايضاً على تركيز المحلول الحامضي وقوة التجاذب بينهما وقوة التجاذب بين الكتايون والسطح الصلب مع تأثير الجهد الكهروستاتيكي للجسيمات الصلبة لـ MnO2 المعلقة في المحلول إن كل الاحتمالات المذكورة سابقاً تؤثر على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك للحامض فعلى سبيل المثال فان درجة التفكك وثابت التأين في حامض كلايكولك تقل بوجود MnO2 ويعطي احتمال كبير إلى حصول امتزاز لجزيئات الحامض نفسها في حين نلحظ في حامض ماندليك وبنزيليك تزداد فيهما درجة التفكك مع تطابق جميع الحالات ما عدا وجود حلقة اروماتية أو حلقتين التي يكون لها تأثيرين أولهما زيادة في حجم الجزيئة الحامضية ويبدأ تأثير الإعاقة الفراغية وزيادة حامضية الجزيئة بسبب زيادة السحب الالكتروني مع الأخذ بنظر الاعتبار تأثير المذيب وهو الماء ذو الخاصية القطبية وثابت العزل العالي له والذي بدوره سيؤثر على حركة الايونات.

ونجد من الضروري دراسة كل حامض لوحده ثم إجراء مقارنة بينهم للوصول إلى العوامل الحقيقية المؤثرة على العملية الكهروحركية للمحلول المائي للحوامض الثلاثة.

1- حامض كلايكولك:



يمثل هذا الحامض ابسط صيغة تركيبية للحوامض العضوية الحاوية على مجموعة كحولية في الموقع (α) وهو أكثر حامضية من حامض الخليك (2) وعند الرجوع إلى جدول النتائج (1) و(2) نلحظ أن هناك زيادة في التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض قبل وبعد إضافة MnO2 بزيادة التركيز مع حصول انخفاض في تركيز الحامض بعد الامتزاز وبالتالي حصول انخفاض في التوصيل الكهربائي.

جدول رقم(1) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الكلايكوليك قبل الأمتزاز

c mol/dm^3	التوصيل الكهربائي $\times 10^{-3}$ ohm^{-1}	التوصيل النوعي $\times 10^{-3}$ ohm^{-1}.cm^{-1}	التوصيل المكافئ Λeq $\times 10^{-1}$ ohm^{-1}.cm^{2}.eq^{-1}	التوصيل عندالتخفيف اللانهاية Λo $\times 10^{-1}$ ohm^{-1}.cm^{2}.eq^{-1}	درجة التفكك α	ثابت التأين K	$\sqrt{C}$
0.05	11	11	22	145.34	0.151	0.00134	0.223
0.03	9.6	9.6	32		0.22	0.00186	0.173
0.01	7.9	7.2	72		0.495	0.00485	0.1
0.005	5.2	5.9	118		0.811	0.01740	0.070
التوصيل النوعي =التوصيل الكهربائي×ثابت الخلية(ثابت الخلية= *)							

جدول رقم(2) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الكلايكوليك بعد الأمتزاز

C mol/dm^3	التوصيل الكهربائي $\times 10^{-2}$ ohm^{-1}	التوصيل النوعي $\times 10^{-2}$ ohm^{-1}.cm^{-1}	التوصيل المكافئ $\Lambda eq \times 10^{-6}$ ohm^{-1}.cm^{2}.eq^{-1}	التوصيل عندالتخفيف اللانهاية Λo $\times 10^{-6}$ ohm^{-1}.cm^{2}.eq^{-1}	درجة التفكك α	ثابت التأين K	$\sqrt{C}$
0.036	9.8	9.8	11	475.31	0.0545	0.00011	0.189
0.02	8.7	8.7	158		0.087	0.000165	0.141
0.005	6.9	6.9	298		0.256	0.0004403	0.070
0.001	5.5	5.5	463		1.103	0.0001181	0.0316

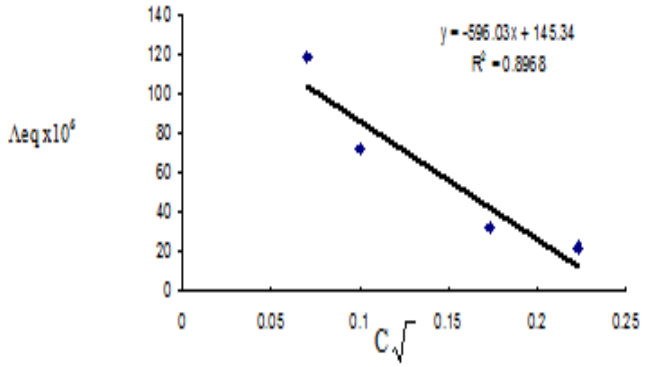
إن الانخفاض في التوصيل الكهربائي يشير إلى انخفاض في عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي وهذا الانخفاض سببه أمرين الأول، قد يكون هناك امتزاز لجزيئات الحامض فقط وبطبيعة

الحال سيؤثر هذا على عدد الايونات الناتجة من عملية التأين، والثاني هو حصول عملية تأين للجزيئات الحامضية وتكوين الايونات وحصول امتزاز لجزء منها المشارك في التوصيل الكهربائي سواء ايونات موجبة (H+) وهذا اقل احتمالاً أو ايونات سالبة (أنيون) وهو الأكثر احتمالاً بسبب حجم الايون وبطيء سرعته وقد أظهرت دراسة سابقة (8) على حامض السالساليك وهو حامض اروماني يحتوي على (OH) فينوليه في الموقع اورثو ليست كحولية حصول امتزاز للايون الموجب أكثر من الايون السالب على سطح MnO2 وحامض كلايكولك يختلف عن الحامض المذكور أنفا في خواصه الفيزيائية ولهذا يكون امتزاز الانيون السالب هو الأكثر احتمالاً وبينت نفس الدراسة أن الايون السالب يمتز على السطح الصلب للاكاسيد الفلزية متفاعلاً مع (surface- OH) مجاميع تلفظ جزئية ماء واحدة و الجزئية الكبيرة لايون السالساليت تغطي مساحة تتراوح بين 4-6 مواقع سطح (surface - OH) مانعة امتزاز جزيئات أخرى.

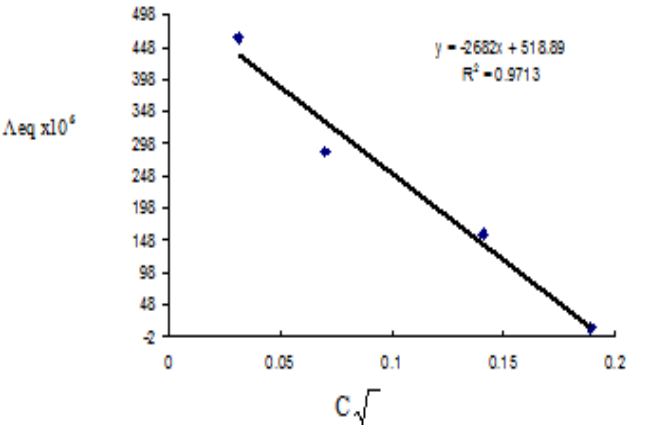
تشير نسب الامتزاز لحامض كلايكولك إلى حصول امتزاز تراوحت نسبته 20% لأقل تركيز و 72 % لأعلى تركيز وعلى الرغم من هذه النسبة العالية ووجود تأثير للامتزاز على التوصيل الكهربائي إلا انه كان جزئياً حيث كان الفرق في التوصيل الكهربائي عند أعلى نسبة امتزاز هو (2×10^{2} ohm-1) وهذا يؤكد على أن الامتزاز قد حصل كثيراً على الايونات البطيئة الحركة قليلة التوصيل وهو الايون السالب وجزئياً أو لربما لا يوجد امتزاز للايون الموجب ولهذا كان الفرق قليلاً واعتماد التوصيل الكهربائي بصورة كبيرة على الايون الموجب ومن الجدير ذكره هو إن عملية التوصيل الكهربائي تعتمد بصورة كبيرة على حركة الايونات الحاملة للتيار الكهربائي وخصوصاً عند زيادة التركيز مثل التداخلات الكهروستاتيكية وتداخلات المذاب – المذيب لتكوين الأواصر الهيدروجينية فضلاً عن تكوين المزدوجات الأيونية ووجود جسيمات MnO2 الصلبة المعلقة داخل المحلول كذلك يؤثر بصورة مباشرة على حركة الايونات وبالتالي على التوصيل الكهربائي.

يتبين من الجدول (1) و (2) أن قيم التوصيل المكافي تزداد بانخفاض التركيز وهذا متوقع ولكن قيمته بعد الامتزاز أعلى بكثير من قيمة قبل الامتزاز ونعتقد إن سبب ذلك هو عملية الامتزاز التي أدت إلى انخفاض تركيز الحامض كما أن زيادة درجة التفكك للحامض تؤدي إلى زيادة التوصيل المكافي وكذلك فأن التوصيل المكافي عند التخفيف إلى المالانهاية قد ازداد بمقدار ثلاثة أضعاف.

$$\Lambda\circ = (475.31 - 145.34) \times 10^{6} = 329.97$$



الشكل(1): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض الكلايكوليك قبل الامتزاز



الشكل(2): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض الكلايكوليك بعد الامتزاز

إن درجة التفكك (α) قبل الامتزاز تزداد (9) بإنخفاض التركيز أي زيادة الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي بسبب

التخفيف حيث تتباعد الايونات عن بعضها ويقل تأثير العوامل التي تعيق حركة الايونات أما درجة التفكك بعد الامتزاز فان قيمها اقل ماعدا القيمة الأخيرة فقد كانت أكثر و يعزى ذلك إلى زيادة عدد الايونات الحرة في المحلول ونلحظ من النتائج ايضاً إن النسبة المئوية للامتزاز تنخفض مع انخفاض التركيز.

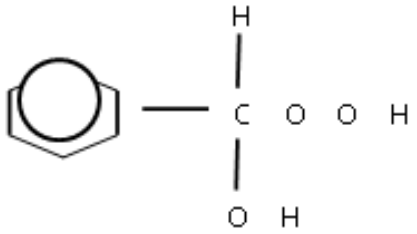
إن مقدار درجة التفكك (α) ينخفض بدرجة واضحة ومحسوسة بالرغم من وجود انخفاض في التركيز بسبب امتزاز جزيئات الحامض ونعتقد إن سبب الانخفاض في مقدار (α) هو حصول تقييد لبعض الايونات الحرة بسبب وجود الجسيمات الصلبة لـ MnO2 والعالقة في المحلول والتي لربما تكون عامل مساعد في امتزاز بعض ايونات (H+) على السطح بالتجاذب الكهروستاتيكي لصغر حجمه، أو إعاقة حركتها داخل المحلول وتقييدها بعملية التجاذب الكهروستاتيكي بين الأزواج الأيونية واستقطاب هذه الايونات من قبل المذيب ومنعها من حرية الحركة أو تكوين الايون المركزي وغلاف الا ماهه وكما بينت بعض النظريات (11) الخاصة بالتوصيل الكهربائي كل الذي ذكر أنفا يؤدي إلى إعاقة حركة الايونات بمعنى أخر نقصان في عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي.

أما القيمة العالية الأخيرة لدرجة التفكك بعد عملية الامتزاز فتشير إلى زيادة عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي وبالرجوع إلى الجدول (1) و(2) نلحظ إن مقدار التوصيل الكهربائي لم يحصل له تغيراً كبيراً بالمقارنة مع التوصيل الكهربائي قبل الامتزاز بالرغم من زيادة عدد الايونات الحرة والتخفيف الحاصل للمحلول من (0.05M) إلى (0.001/M) المفترض إعطاء حرية أكثر للايونات في الحركة حيث انخفض التوصيل الكهربائي من(5.9×10 2ohm-1) إلى (5.5×10 2ohm-1) هذا يعني إن عملية الامتزاز لم تؤثر كثيراً على عدد الايونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي على الرغم من انخفاض التركيز والذي كانت نسبة الامتزاز فيه 20% وان الامتزاز قد حصل على الأنيون السالب ، وأن الانخفاض قد حصل على جزيئات الحامض في المحلول بعد تحولها إلى كاتيون وانيون وبنسبة كبيرة ولهذا قل تركيز الحامض بحالته الجزيئية والكتايون قام بعملية التوصيل الكهربائي و لم ينخفض التوصيل الكهربائي بصورة ملحوظة والذي يؤيد ذلك هو الزيادة الواضحة في درجة التفكك للحامض مع حصول امتزاز لجزئية الحامض بشكلها الأنيوني وقد يكون هذا التفسير مناسباً لهذا الحالة.

أما ثابت التأين قبل الامتزاز والذي يمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول فانه يزداد مع انخفاض التركيز وهذه الحالة معروفة في الأدبيات حيث إن عملية التخفيف تؤدي إلى تباعد الايونات عن بعضها وهذا يقلل من قوة التجاذب الكهروستاتيكي بين الايونات عندئذ سيؤدي إلى زيادة عدد الايونات الحرة التي تقوم بالتوصيل الكهربائي.

أما بعد إضافة MnO2 فقد حصل انخفاضاً واضحاً وكبيراً في ثابت التأين بالمقارنة مع قيمه قبل الامتزاز وفي التراكيز كافة، كما انه يزداد بانخفاض التراكيز ويمكن تفسير الحالة الأولى بالشكل التالي حيث إن النقصان الكبير الحاصل في ثابت التأين كان سببه حصول امتزاز للأنيون السالب للحامض والذي كان قبل الامتزاز ايون بطيء الحركة بسبب كبر حجمه ويعتبر ايون مقيد نوعاً ما بسبب التجاذب ألايوني والتاصر الهيدروجيني وتوصيليته قليلة وبعد الامتزاز يتحول الأنيون السالب من ايون مقيد بطيء الحركة إلى ايون ممتز على السطح الصلب لـ MnO2 وانسحابه من محيط المحلول أدى إلى انخفاض في قيمة التأين وأن قيمة ثابت التأين المنخفضة تمثل الايونات الحرة في المحلول (ايون +H) ولربما جزء جداً قليل من الأنيون السالب والذي يؤكد ذلك هو نسبة الامتزاز العالية (70%) في التركيز الأول وكلما انخفضت نسبة الامتزاز ازداد ثابت التأين .

2-حامض ماندیلیك الصیغة التركیبیة لهذا الحامض مشابه لحامض كلایكولك ما عدا احتوائه على حلقة اروماتیة بدل (H) وهذا بطبیعة الحالة سیؤثر على سلوك الحامض في المحلول المائي من تأین وامتزاز وبالرجوع إلى جدول النتائج (3) و(4).



جدول رقم(3) التوصیل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الماندلیك قبل الأمتزاز

C mol/dm^3	0.004	0.008	0.016	0.02
التوصیل الكهربائي $\times 10^2$ ohm^{-1}	2.5	4.9	9.5	11.0
التوصیل النوعي $\times 10^2$ ohm^{-1}.cm^{-1}	2.5	4.9	9.5	11.0
التوصیل المكافيء $\Lambda eq \times 10^6$ ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}	61.1	52.0	33.3	17.2
التوصیل عندالتخفیف الملانهایة $\Lambda o \times 10^6$ ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}	74.924			
درجة التفكك α	0.913	0.894	0.866	0.804
ثابت التأین K	0.0383	0.06031	0.08954	0.06628
$\sqrt{C}$	0.063	0.089	0.126	0.141

نلحظ أن التوصیل الكهربائي لهذا الحامض یزداد بزیادة التركیز قبل وبعد الامتزاز ولكن قیمته قبل الامتزاز اكبر من قیمته بعد الامتزاز وسبب ذلك هو انخفاض تركیز الحامض بعد الامتزاز وبالمقارنة مع حامض كلایكولك فان قیم التوصیل الكهربائي له اقل من قیم التوصیل الكهربائي لحامض ماندیلیك عند التركیز الأول والثاني قبل وبعد الامتزاز وهذا یشیر إلى وجود عدد اكبر من الایونات الحرة الحاملة للتیار الكهربائي مع زیادة تأین الحامض بالرغم من انخفاض التركیز بعد الامتزاز بشكل واضح وهذا یعني زیادة في امتزاز الایون الحامضي أي زیادة في عملیة التأین وزیادة عدد الایونات الحرة وأن زیادة عملیة التأین لربما تشیر إلى أن الایون الحامضي قد امتز ولیس الجزئیة الحامضیة لان عملیة الامتزاز تعمل على سحب الایونات من

جدول رقم(4) التوصیل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الماندلیك بعد الأمتزاز

C mol/dm^3	0.005	0.01	0.03	0.05
التوصیل الكهربائي $\times 10^2$ ohm^{-1}	3.2	5.2	10	12.0
التوصیل النوعي $\times 10^2$ ohm^{-1}.cm^{-1}	3.2	5.2	10	12.0
التوصیل المكافيء $\Lambda eq \times 10^6$ ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}	64.0	52.0	33.3	24.0
التوصیل عندالتخفیف الملانهایة $\Lambda o \times 10^6$ ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}	79.7			
درجة التفكك α	0.803	0.652	0.417	0.301
ثابت التأین K	0.016365	0.012216	0.00894	0.00648
$\sqrt{C}$	0.070	0.1	0.173	0.223

المحلول بحيث تجعل عملية التأين بالاتجاه الطردي وبالتالي الحصول على ايونات إضافية حاملة للتيار الكهربائي:

$$R - COOH \rightleftharpoons RCOO^{\ominus} + H^{+}$$

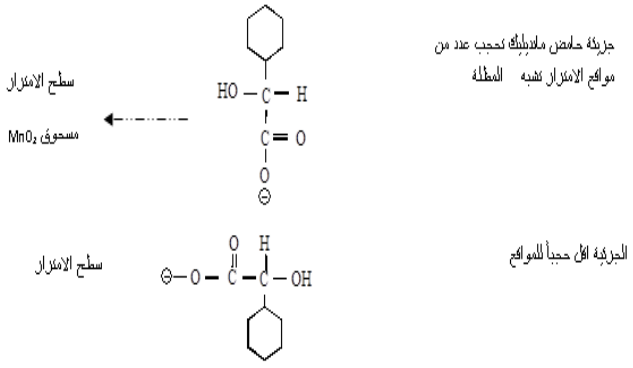
إلا أن التوصيل الكهربائي للتركيز الثالث والرابع اقل مما هو موجود في حامض كلايكولك قبل وبعد الامتزاز وهذا الاختلاف سببه الامتزاز حيث تظهر النسب المئوية للامتزاز في التركيز الأول 40 % وهي نسبة إذا قورنت مع حامض كلايكولك 72% فإنها قليلة وهذا الانخفاض في الامتزاز يقابله زيادة في التوصيل الكهربائي وهذا يشير إلى أن امتزاز الأنيون السالب قليل وأن زيادة في التوصيل الكهربائي هو ربما بسبب مشاركة بعض الأنيونات الغير ممتزة مع الكتايون مع احتمالية لوجود تدخلات جزئية بعد التأين تقلل من الامتزاز ولا تؤثر على التوصيل الكهربائي كما إن انخفاض نسبة الامتزاز هو بسبب الإعاقة الفراغية حيث أن حجم الايون السالب لحامض مانديليك اكبر من حامض كلايكولك الذي لربما يشغل حيز من المواقع الفعالة أكثر مما تشغله جزيئات أو ايونات حامض كلايكولك بسبب وجود الحلقة الاروماتية(8) التي تعمل كعامل إعاقة على سطح المادة المازه.

عندئذ ستكون عدد الجزئيات على السطح اقل كما أن قيم التوصيل الكهربائي لحامض مانديليك في التركيزين الأخيرين هما اقل من حامض كلايكولك قبل الامتزاز وبعده وهذا يشير إلى أن الايونات التي تقوم بعملية التوصيل الكهربائي أقل وهذه الحالة معاكسة للحالة الأولى والملاحظ إن الفرق في تركيز الحامض بعد الامتزاز في التركيزين الأخيرين بالمقارنة مع

تركيزه قبل الامتزاز قليلاً وهذا يمكن ملاحظته في جدول النتائج ولهذا كان الفرق في التوصيل الكهربائي قليلاً ايضاً ومن الجدير بالملاحظة هو أن نسب الامتزاز لحامض كلايكولك تنخفض بانخفاض تركيز الحامض وبصورة منتظمة في حين في حامض مانديليك على العكس من ذلك فهي تزداد ما عدا التركيز الأخير فقد كانت مشابهة للتركيز الأول إن الانخفاض القليل بالتوصيل الكهربائي بعد الامتزاز وانخفاض النسبة المئوية لامتزاز الأنيون السالب يشير إلى حدوث تقييد لبعض الايونات الحاملة للتيار الكهربائي ومن المتوقع أن تكون هذه الايونات هي (H+) عن طريق تكوين الأزواج الأيونية بالتجاذب الكهروستاتيكي المؤقت بين الكتايون والأنيون السالب الغير ممتز مما يؤدي إلى انخفاض في التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض وعند مقارنة الانخفاض في تركيز المحلول المائي للحامض بعد الامتزاز كحامض مانديليك نلاحظ إن الانخفاض حصل في التركيزين الأول والثاني بعد الامتزاز بصورة واضحة وعند مقارنة هذه التراكيز مع التركيز الأول والثاني لحامض كلايكولك بعد الامتزاز نلحظ هناك اختلاف واضح ومن المفترض إن هذا الانخفاض من المتوقع إن يعطي امتزاز كبير لجزيئات الحامض ولكن هذا لم يحصل لان نسب الامتزاز للتركيزين الأول والثاني كانت اقل بكثير بالمقارنة مع حامض كلايكولك حيث كانت 72 % و 66% بينما لحامض مانديليك 40 % و 53 %.

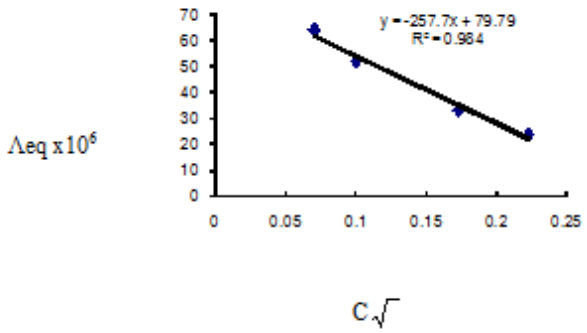
ونعتقد أن جزئية الحامض عند امتزازها ستشغل أكثر من موقع وتحجب مواقع أخرى لا يحصل

فيها امتزاز بحيث قد يشكل تركيباً بشكل مظلة(8)بالشكل التالي وحتى عند الامتزاز عن طريق الانيون ايضا، سيحجب مواقع امتزاز كما في ايون الساليليت.

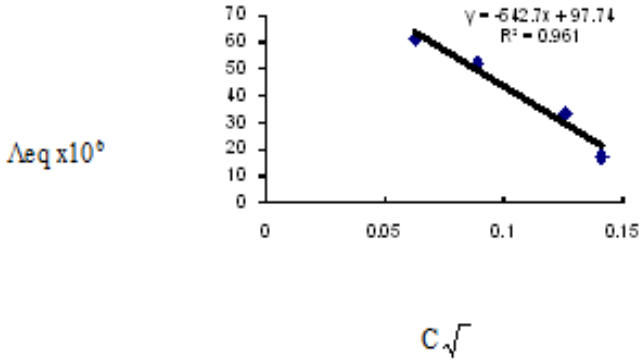


وهذا يدعم استنتاجات السابقة حول تكوين الأزواج الأيونية للايون الموجب والسالب المذكورة أنفا للايونات في المحلول إن تكوين الزوج ألايوني يقلل من المشاركة الفعلية في التوصيلية ويتشتت الزوج ألايوني عند التخفيف والملاحظة الجديرة بالذكر أن النسبة المئوية للامتزاز لحامض كلايكولك تنخفض بانخفاض تركيز المحلول المائي للحامض تدريجيا بينما في حامض ماندليك تكون البداية قليلة و تزداد تدريجيا ثم تنخفض في التركيز الأخير إلى نسبة مئوية مشابهة للنسبة المئوية للتركيز الأول وحتى التوصيل الكهربائي يكون قليلاوعلى الرغم أن الانخفاض في التركيز يكونءايجابي على التوصيل و بسبب التخفيف تكون الايونات حرة الحركة الايونات إن هذا التناقض قد يكون بسبب وجود الحلقة الاروماتية في حامض ماندليك وانها تؤثر على حامضية المحلول حيث تصبح حالة المحلول معقدة بوجود ايونات جزيئة حامضية غير متاينة ،مذيب قطبي (الماء)، مادة MnO2 الصلبة العالقة في المحلول فمذيب الماء مثلاً له تأثير الاستقطاب وتكوين غلاف التميؤ حول الايونات وكل العوامل المذكورة أنفا تؤثر على شيئين أولهما الامتزاز وكذلك التوصيل الكهربائي لان حجم الأنيون السالب سيكون كبيراً بوجود الحلقة الاروماتية وكذلك صعوبة حركته داخل المحلول وتشكل الحلقة الاروماتية عاملاً سلبياً بالإعاقة الفراغية على نسبة الامتزاز والتوصيل الكهربائي وحتى في المحاليل المخففة والتي من المفترض إن يكون هناك تباعد في الايونات وزاول بعض التأثيرات الكهروستاتيكية في المحلول الحامضي.

إن التوصيلات المكافئة لحامض كلايكولك هي اكبر من التوصيل المكافئ لحامض ماندليك قبل وبعد الامتزاز وبقيم كبيرة وهذا سببه كما ذكر أنفا. وكما مبين في الشكل (3)و(4).



الشكل(3): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض الماندليك قبل الامتزاز



الشكل(4): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض الماندليك بعد الامتزاز

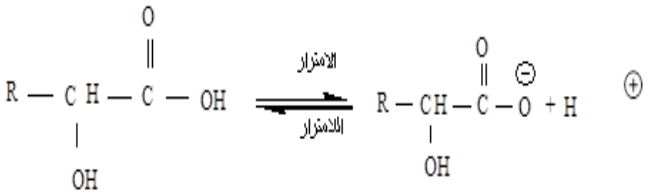
أما قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف لحامض ماندليك قبل الامتزاز هي اكبر من قيمته بعد الامتزاز ، وهذا يشير إلى أن عدد الايونات في حامض كلايكولك أكثر من حامض ماندليك لأنها تمثل المواصلة الأيونية المكافئة عند التخفيف اللانهائي للايون الموجب والسالب (λ^+, λ^-) إن قيمة درجة التفكك (α) للحامض بعد الامتزاز اكبر من قيمها قبل الامتزاز وبفرق كبير وعند التراكيز كافة، هذا يعني إن الايونات الحرة في المحلول الحامضي والتي تقوم بحمل التيار الكهربائي عددها كثير وهنا من المفروض إن تكون المواصلة الكهربائية أكثر بعد الامتزاز إلا أن النتائج تشير إلى انخفاض قليل ومحسوس وهذا يتناقض مع وجود الزيادة القليلة في الايونات الحرة ويمكن تفسير هذه الحالة بالشكل التالي وهو إن عدد من الايونات الحرة في المحلول قد تعاق حركتها وتصبح بطيئة جداً أو غير متحركة بسبب الحالة المعقدة للمحلول التي اصبحت أكثر تعقيداً بوجود MnO2 كمادة صلبة فضلاً عن حصول التجمعات الأيونية أو الأواصر الهيدروجينية بوجود الاستقطاب في المحلول أو إعاقة المذيب كل ذلك يتسبب في انخفاض التوصيل الكهربائي ولابد أن نأخذ في نظر الاعتبار احتمالية امتزاز ايون (H+) ايضاً لصغر حجمه وإشغاله مواقع اقل وكما ذكرنا سابقاً أن وجود الحلقة الاروماتية بسحابتين من الالكترونات تسبب إعاقة للايون الحر بالتجاذب الكهروستاتيكي ايضاً.

وعند مقارنة درجة التفكك بين الحامضين الأول والثاني قبل وبعد الامتزاز نلحظ أن القيمة لحامض ماندليك اكبر من حامض كلايكولك وفي معظم التراكيز وهذا يسبب الزيادة في تفكك الحامض بوجود الحلقة الاروماتية التي تساعد في استقرار الأنيون السالب وزيادة

عدده ايونات (+H) وتظهر النتائج في الجدول (3) ثابت التأين قبل الامتزاز أعلى من قيم التأين لحامض كلايكولك عدا التركيز الأخير والزيادة في القيم متوقعة لان درجة التفكك لحامض ماندياليك اكبر ومن المعروف أن ثابت التأين يضم كلاً من الايونات الحرة والمقيدة في المحلول ولهذا تزداد القيمة أما بعد الامتزاز فان ثابت التأين يزداد ثم ينخفض مع زيادة التركيز وهذا واضح بسبب زيادة درجة التفكك بعد الامتزاز وان هذه الزيادة استمرت مع زيادة التركيز.

ولكن انخفاض ثابت التأين مع زيادة درجة التفكك يثير الاهتمام وان هناك شيء معين يحصل داخل المحلول يؤدي إلى انخفاض ثابت التأين أي انخفاض في عدد الايونات الحرة أو المقيدة ولأجل معرفة مصير هذه الايونات وما حصل لها فقد ذكرنا أنفا وجود انخفاض محسوس بالتوصيل الكهربائي بعد الامتزاز بالرغم من زيادة درجة التفكك وقد بينا حينها سبب ذلك وهو تقيد لبعض الايونات الحرة بعد تفككها بالتجاذب الكهروستاتيكي وهذا الأمر يسبب انخفاض في ثابت التأين ولكن كما وضحنا توآ أن إنخفاض ثابت التأين يعني سحب للأيونات من المحلول والمتوقع إن تكون الايونات المقيدة عن طريق امتزازها على MnO2 وتحويلها من ايونات مقيدة إلى ممتزة وتم تعويضها من المحلول بزيادة درجة تفكك الحامض وهذا السبب أكثر منطقياً.

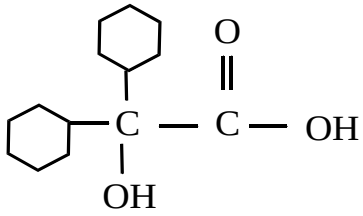
إن الذي يؤكد استنتاجنا السابق حول زيادة تفكك كل من حامضي كلايكولك وماندياليك بعد الامتزاز بسبب سحب عدد من الايونات بوساطة MnO2 الذي ساهم في تحويل الجزئيات الحامضية إلى ايونات بعملية الامتزاز وزيادة التفكك بالاتجاه الطردي.



إن للامتزاز تأثير على وجود الايونات أو الجزئيات في المحلول ففي معادلة فرندلخ ولانكماير تظهر أن الامتزاز يزداد بزيادة التركيز في حين معادلة لانكماير تقترح انه عند التراكيز العالية للمادة الممتزة يصل الامتزاز إلى قيمة محددة أي يحصل تشبع لسطح المادة المازة(6)

والتفسير المحتمل لهذه الظاهرة هو سيطرة قوى داخلية كما هو الحال في حامض الخليك حيث تنشط التداخلات الجزيئية لجزيئات الحامض بوساطة الآصرة الهيدروجينية وهذا يؤدي إلى تواجد كمية محددة من الجزيئات الحامض حرة تمتمز على السطح لذلك يزداد امتزاز حامض الخليك في حالة التراكيز المخففة وكذلك فان حجم دقائق MnO2 ومساميته13) فضلاً عن انه صلب في الوسط الحامضي . والحوامض قيد الدراسة هي مشتقات لحامض الخليك وهي حوامض أقوى من حامض الخليك لذلك فان حالة التداخلات الجزيئية محتملة في حالة المحلول المائي للحامض وان ذوبان هذه الحوامض في الماء هو ناتج من تكوين الأواصر الهيدروجينية بين الحامض الكربوكسلي والماء إن وجود OH الكحولية الواهبة للالكترونات وقربها بين المجموعة الكربوكسيلية تقلل من الحامضية و إن هذه المجموعة موجودة في كل الحوامض وكل المذكور أنفا يؤدي إلى وجود حالة معقدة داخل المحلول تؤثر مباشرة على الايونات الموجبة والسالبة والجزئيات الحامضية.

3-حامض بنزيليك:



إن الصيغة التركيبية للحامض تشير إلى وجود حلقتين اروماتية بدل (H) وبالتاكيد فان وجود الحلقة الاروماتية الإضافية ستعمل باتجاهين الأول ايجابي وهو من المفروض زيادة الحامضية بسبب السحب الالكتروني للحلقة الجديدة والثاني هو سلبي من ناحية الإعاقة الحجمية من قبل المركب في التأثير على الامتزاز بإشغال الحجم لمساحه سطحية اكبر وحجب بعض المواقع الفعالة من الامتزاز وهذا ملاحظ في دراسة سابقة لحامض السالساليك (8) ومن ناحية أخرى فان حركة الأنيون السالب ستكون بطيئة جداً ايضاً. وعند الرجوع إلى جدول النتائج (5).

جدول رقم(5) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض البنزليك قبل الأمتزاز

$\sqrt{C}$	ثابت التأين K	درجة التفكك α	التوصيل عندالتخفيف اللانهاية Λ_0 $ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1} \times 10^6$	التوصيل المكافئ Λeq $ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1} \times 10^6$	التوصيل النوعي $ohm^{-1}.cm^{-1} \times 10^2$	التوصيل الكهربائي $ohm^{-1} \times 10^2$	C mol/dm^3

0.05	8.2	8.2	16.4	93.161	0.155	0.0014	0.223
0.03	6.7		22.3		0.211	0.00169	0.173
0.01	5.8	5.8	58.0		0.549	0.00668	0.1
0.005	4.1	4.1	82.9		0.776	0.01344	0.0515

جدول رقم(6) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض البنزليك بعد الأمتزاز

mol/dm^3 c	التوصيل الكهربائي $ohm^{-1} \times 10^2$	التوصيل النوعي $ohm^{-1}.cm^{-1} \times 10^2$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq \times 10^6$ $ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}$	التوصيل عند التخفيف اللانهائية $ohm^{-1}.cm^2.eq^{-1}$ $\alpha\Lambda_o \times 10^6$	درجة التفكك α	ثابت التأين K	$\sqrt{C}$
0.014	7.4	7.4	24.0	78.114	0.388	0.002137	0.223
0.008	5.9	5.9	33.3		0.542	0.005131	0.173
0.005	4.3	4.3	46.0		0.632	0.00542	0.109
0.004	3.6	3.6	64.0		0.662	0.00518	0.063

إن هذه القيم نفسها تنخفض أكثر بعد الامتزاز بوجود MnO2 أي نقصان أكثر في عدد الايونات الحرة وكان من المتوقع كما ذكرنا في بداية الحديث أن تزيد التوصيلية الكهربائية بوجود حلقتين اروماتية لأنها ستزيد من تأين الجزئيات الحامضية إلى ايونات بزيادة استقرارية الأنيون السالب وعند الرجوع إلى النسب المئوية لامتزاز الحامض في مختلف التراكيز نلحظ زيادة في النسبة المئوية للامتزاز مع استمرار انخفاض التركيز والتي تراوحت من 28 % – 80 % وهذه الحالة ايضاً مخالفة لنسب الامتزاز للحامضين السابقين حيث كانت تنخفض النسب باستمرار في حامض كلايكولك وتزداد ثم تنخفض في حامض ماندليك وهنا توجد عدة احتمالات لامتزاز الحامض والذي بدوره سبب نقصان في عدد الايونات الحرة في المحلول وهي كالأتي:

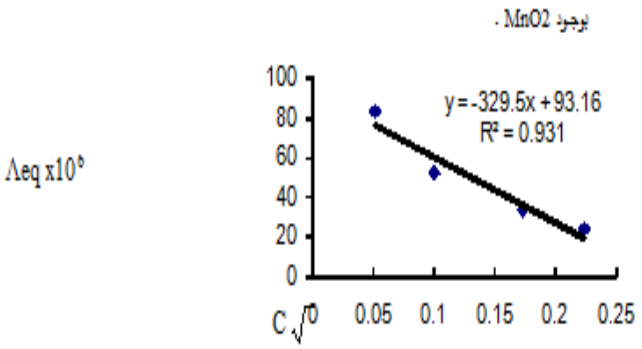
1- إن الاحتمال الأكثر توقعاً طبقاً للنتائج في الجدول (5, 6) تشير إلى حصول امتزاز لجزئيات الحامض نفسها عن طريق (H) الحامضية واستقرار الجزئية على السطح الصلب المعلق لـ MnO2 في المحلول بالتجاذب الكهروستاتيكي بينهما وقد تكون هذه الحالة الأكثر استقراراً للجزئية الحامضية ولابد أن نذكر هنا أن الامتزاز لجزئيات الحامض هو بدرجة اكبر من ايوناته بمعنى أخر إن هناك جزئيات يحصل لها تأين وهذه الايونات احتمالية امتزازها ضعيفة جداً والذي يؤكد هذا هو انخفاض التوصيل الكهربائي للمحلول بسبب قلة الجزئيات المتاينة عن طريق امتزازها اولاً وحصول تداخل بين الجزئيات الحامضية نفسها بأواصر هيدروجينية بينية في التراكيز العالية والذي يؤكد ذلك هو زيادة الامتزاز بعملية التخفيف حيث تزال هذه الأواصر البينية لتسمح للجزئيات الحامضية أما بالتأين أو الامتزاز والثاني هو الأوفر حظاً.

الاحتمال الأخر الذي يمكن توقعه هو حصول امتزاز لجزء من الايونات والايون الأكثر احتمالاً هو الأنيون السالب لكبر حجمه وبطيء حركته وهذا أدى إلى نقصان في التوصيل الذي قد تشارك فيه الايونات السالبة وبجزء قليل بعد الامتزاز ودليل ذلك هو إن درجة التفكك بعد الامتزاز اكبر من قيمتها قبل الامتزاز أي هناك توافر للايونات الحرة في المحلول ولكن عند الرجوع إلى قيم ثابت التأين نلحظ انه قد ازدادت قليلاً في التركيز الأول والثاني أما الثالث والرابع فقد انخفضت والتي من المفروض ان تصبح حالة تخفيف وزيادة التأين ولكن حدث العكس أي بمعنى هناك بعض الايونات قد قيدت بفعل الامتزاز وخصوصاً في التركيزين الأخيرين وهذا الكلام ينسجم من نسب الامتزاز في التركيزين الأخيرين .

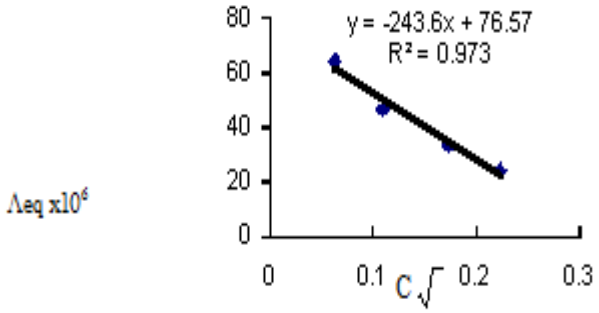
ومن الجدير ذكره هو أن قيم درجة التفكك قبل الامتزاز وبعده هي اقل مما هو موجود في حامضي كلايكولك وماندليك والذي يؤكد استنتاجاتنا السابقة هو أن درجة التفكك تزداد وبانخفاض التركيز بينما ثابت التأين ينخفض ونؤكد سبب ذلك هو حصول امتزاز لبعض

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2011 ,(5), (3) :49-63

الايونات الحرة في المحلول بعد إضافة MnO2 فضلاً عن امتزاز الايونات الأصلية ومن المفروض أن يزيد ثابت التأين كما حصل في حامضي كلايكولك ومانديليك وتنخفض نسبة الامتزاز بصورة واضحة في حامض كلايكولك وجزئياً في حامض ماندليك وذلك عند التركيز (0.005M) مع انخفاض لثابت التأين له عند التركيز الثالث بعد الامتزاز مع زيادة في نسبة الامتزاز التي وصلت إلى 80 % إن ظاهرة عدم انتظام النسبة المئوية للامتزاز وثابت التأين قد حصلت في حامضي ماندليك وبنزيليك عكس حامض كلايكولك الذي كان فيه الانخفاض فيه منتظماً وكل ما ذكر يشير إلى إن وجود الحلقة الاروماتية في الجزئية قد سبب تعقيداً في تصرف الجزئية الحامضية وبخاصة

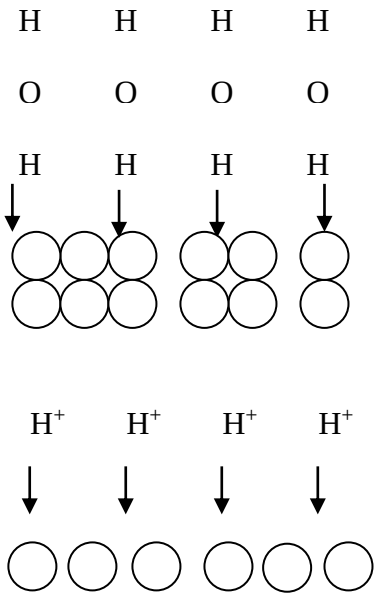


الشكل5): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض البنزليك قبل الامتزاز



الشكل(6): يوضح علاقة بين التوصيل المكافيء مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض البنزليك بعد الامتزاز

إن كل ما تقدم من تفاصيل وتوقعات أو إمكانية حصول الحالة قيد الدراسة مبنياً على النتائج التي تم الحصول عليها ومن المعروف ان الجسيمات الدقيقة الصلبة والتي تمثل سطح الامتزاز تحتوي على جهد كهروستاتيكي وهذا الجهد بطبيعة الحال سيؤثر على عملية الامتزاز كما أن امتزاز الايونات(كتايونات أو انيونات) سيؤثر على حالة الامتزاز على السطح بين عملية الامتزاز واللامتزاز وإذا أردنا أن نفسر النتائج وفق الأدبيات فان الميكانيكية الأولى التي تحدث بوجود الماء هو ارتباطه مع سطح الاوكسيد بالشكل التالي: لان السطح يكون أكثر جذباً واستقطابا للجزيئات أو الايونات بوجود الجهد الكهروستاتيكي (جسيمات مشحونة) على السطح وهذا بطبيعة الحال سيؤثر على طبيعة الامتزاز ونوع الايونات التي سترتبط على السطح ونفس الحالة تحدث بوجود محلول حامضي مع جسيمات سطح الامتزاز ومن المحلول القاعدي سيأخذ دورة على سطح الامتزاز



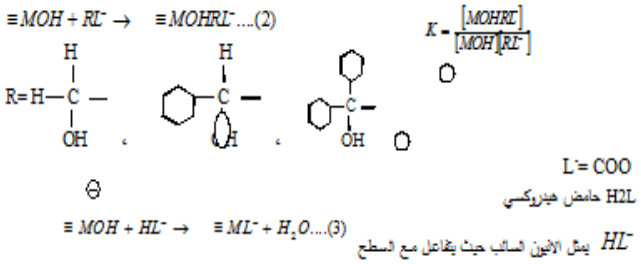
والبحث قيد الدراسة يحتوي على محلول مائي للحوامض كلايكولك ماندليك بنزيليك وعند الاعتماد كذلك على بعض الدراسات (8) التي تهتم بموضوع نموذج أو موديل السطح المعقد Surface Competition model (SCM)والتي تشير إلى نفس ما اشرنا إليه حول امتزاز الجزئيات والجهد الكهروستاتيكي والحركي لسطح الامتزاز والحالة الحجمية للمحلول بوجود الاوكسيد الفلزي(The bulk of the solution) مع الإشارة إلى أهمية التداخلات ا لكهروستاتيكية حيث يدخل هذا المقدار في معادلة ايزوثيرم لانكماير فضلاً عن تفاعلات السطح النوعية ففي حالة دراسة لحامض السالساليك(8) فان الأنيون الناتج من تأين الحامض وهو حامض شبيه

بالحوامض قيد الدراسة ما عدا أنه حامض اروماتي ويسمى بايون السالساليت يتفاعل مع السطح الذي هو بشكل MOH ≡ لافظاً جزئية ماء H2O وتفاعل بعد ذلك الأنيون بالسطح الحاوي على شحنة أحادية (Surface - OH) والحوامض قيد الدراسة ممكن أن تحدث نفس الميكانيكية حيث توفر المحيط الحامضي المائي وعند الاعتماد

على هذا النظام للاستفادة منه في تفسير التغيرات الحاصلة بالجهد الكهربائي والتوصيل الكهربائي للمحاليل من خلال دراسة جهد السطح بالاعتماد على نظام (SCM) مع الأخذ بنظر الاعتبار شحنة السطح الموجودة بسبب حصول عملية البرتنة وعدم البرتنة لمجامع السطح الامفوتيرية (≡MOH groups) وعند تأين الحوامض الثلاثة تعطي +H والأنيون السالب الحاوي على مجموعة OH كحولية والتي تعتبر هذه المجموعة حامضية ضعيفة اضعف من الماء وأن احتمالية تأكسدها أو تأينها هو احتمال ضعيف جداً والاحتمال الأكثر توقعاً هو تكوين الأواصر الهيدروجينية وعليه فان وجود السطح بشكل MOH = مع مجموعة الايون الحامضي سيؤدي إلى تفاعله مع السطح لإعطاء الناتج الأتي:

$$\equiv MOH + H^{+} \rightarrow \overset{\oplus}{\equiv MOH_2} \quad \text{سطح امفوتيري} \quad .....(1)$$

وهذا بدوره سيؤدي إلى استقطاب الأنيون السالب إلى السطح المشحون بشحنة موجبة وزيادة الانجذاب نحو الارتباط بقوى فاندر فالز (قوى كهروستاتيكية) أو بالتفاعل معه.وهذا بطبيعة الحال سيؤثر على حركة الكاتيون داخل المحلول والتوصيل الكهربائي فضلاً عن تغير الجهد الكهروستاتيكي عن للسطح وعندئذ سيلاحظ تغير واضح في التوصيل الكهربائي بمعنى أخرتغيرواضح على عدد الأيونات الحره في المحلول ولابد الأخذ بنظر الاعتبارامكانية تفاعل الأنيون السالب مباشرة مع السطح الفلزي بوجود الشحنة الموجبة عليه بعد ارتباط الماء بالسطح الفلزي وتحوله إلى سطح استقطاب مشحون عن هذه الحالة يكون تأثير الامتزاز على الكتايون وحركته قليلاً وعندئذ سيكون تأثيره على التوصيل الكهربائي قليلاً ايضاً.



أما في حالة تفاعل الأنيون والكتايون سوية مع السطح عندئذ نحصل على المعادلة (4)

$$\equiv MOH + H^{+} \quad \overset{\oplus}{} \quad + \overset{\ominus}{RL^{-}} \rightarrow \equiv MOH_2\ LR \ldots.(4)$$

في المعادلة (4) وعند ارتباط الكتايون بالسطح المستقطب سينسحب عدد كبير من الكاتيونات نحو السطح ويتبعها الأنيون ايضاً وهذا سيؤثر كثيراً على التوصيل الكهربائي والجهد الكهروحركي إن التغيرات المذكورة أنفا على نموذج معقد السطح المطبقة على ارتباط الايونات العضوية على سطح سيعكس ميكانيكية التفاعل على السطح وافتراض تراكيب لطبقة السطح الكهربائية المشحونة وميكانيكيات متشابهة في نفس الوقت تستخرج من معادلات تفاعل مكتوبة بشكل مختلف والاختلاف الوحيد هو في حالة المعادلة (3) حيث تنتج جزئية ماء من معقد السطح وحيث إن العملية تحدث بوجود محلول مائي للحامض فان حالة التوازن تبقى متشابهة إلا في حالة تأثير الوسط الحامضي أو الدالة الحامضية (PH) إذا حصل عليه تغيير بعد عملية الامتزاز نتيجة ارتباط الانيون على السطح الفلز ففي هذه الحالة إذا حدث زيادة في الدالة الحامضية سيؤدي إلى انخفاض في جهد دقائق السطح الاوكسيد الفلزي وهذا يؤدي إلى انخفاض في امتزاز الحامض وكما نلاحظ فان حالة المحلول معقدة فضلاً عن تعقيدات سطح الامتزاز نفسه وهذا سيؤثر على عملية التوازن بين التداخل وعدم التداخل في حيز بشكل فيه الاوكسيد الفلزي معظم حجم المحلول وان المساحة التي تشغل من خلال الامتزاز هي في الحقيقة مساحة مشغولة فيزيائياً من قبل الجزيئات أو الايونات الممتدة مع ملاحظة وجود قوى على السطح تسمى قوى الصهر الكهروستاتيكي تمنع ارتباط أيونات أخرى على السطح والتي تشابه شحنتها شحنة السطح الفلزي. وفي حالة توفر نتائج للقياسات الكهروحركية بقياسها أو الحصول عليها من مصادر الأدبيات وبالنسبة للخواص قيد الدراسة غير متوفرة بعينها تفيد في اختيار نوع الميكانيكية التي يرتبط فيها الانيون وطبيعة تركيبة سطح الامتزاز (8) هذا يعني الحاجة إلى دراسات معقدة حول الموضوع باستخدام بعض المعادلات الرياضية . بالاعتماد على حجم الايون العضوي الذي يؤثر كهروستاتيكياً على سطح الامتزاز يمنحه مواقع مشحونة أخرى من حصول امتزاز عليها.

المصادر

1. Melvin J, J. Reid " Organic chemistry " second Edition Oxford & IBH publishing Co, New Delhi ,1976.
2. محمد نزار ، خالد محمود، مروان زكريا " الكيمياء العضوية" مطبعة جامعة الموصل ، 1988.

3. خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون ، احمد موفق سعدون " دراسة تأثير الامتزاز على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيد كحولية في الموقع ، باستخدام الفحم المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية المجلة القطرية للكيمياء – المجلد الرابع والثلاثون (167– 188) ، 2009.

4. Bernard , ph, chazal and Mazet " Removal of Organic Compound by adsorption on pyrolusite (β - MnO2) , published by Elsevier Science Ltd, 1997.

5. Ahmed . K.A. " study the effect influencing the addsorption of Toluidine blue Dye on to MnO2 Surface " National Journal of Chemistry vol, 30 , 306- 222 (2008).

6. خالد احمد الغنام، خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون " امتزاز الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية ، مجلة التربية والعلم ، المجلد (16)، العدد (3) لسنة 2004.

7. خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون، احمد موفق سعدون، "دراسة امتزاز بعض الحوامض الكاربوكسيلية الحاوية على مجوعة هيدروكسيد في الموقع α " ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، مجلد 15، عدد (3) 2010.

8. Davor Kovacevic, Ivan Kobal, and Nikola kallay "Adsorption of organic acids on metal oxides , The Umbrella Effect ", CROATICA CHEMICA ACTA, 71, (4) , 1139 -1153, 1998.

9. هيفاء جاسم (امتزاز بعض الصبغات على سطوح اكاسيد (الحديد، النحاس، الزنك، الالمنيوم) رسالة ماجستير، جامعة الكوفة، 2006.

10. لقاء حسين" امتزاز بعض الصبغات على سطح الكاؤولين العراقي الأبيض" رسالة ماجستير، جامعة الكوفة، 2005.

11. جلال محمد صالح "الكيمياء الكهربائية" الطبعة الثانية، جامعة بغداد، كلية العلوم ، 1992.

12. Newton . L.D, and Devaney R.D., " Encyclopedia of Surface and colloidial science , (2004).

EFFECT OF USING MNO2 AS ADSORBANT ON THE IONIZATION CONSTANT AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY FOR SOME ALIPHATIC CARBOXYLIC ACID CONTAINING BY HYDROXYL GROUP ON A- POSITION.

KHALEEL .I. AL-NIEMI SAFWAN .A.AL-DBOONE THUKA. ABD-ALGANE

E-mail : saaldboone@yahoo.com

ABSTRACT:

The effect of manganese dioxide as adsorbed substance on the electrical conductivity were studied. Also the ionization constant and degree of dissociation for cations and anions produced from ionization of glycolic , mandilic , benzilic acids.The data obtained reveal that three are clear influence of MnO2 on the behaviour of electrical properties of acidic solution ,which may give information to clarify the mechanisms of adsorption.