

## تعيين قيم $K_a$ لبعض المركبات الفينولية المشتقة من بنزوايل أسيتونايترايل بقياس التوصيلية الكهربائية

د. عادل سعيد عزوز      د. محمد محمود حسين أنعمي      د. رائد طارق العبادي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

القبول

2012 / 06 / 06

الاستلام

2012 / 04 / 17

### Abstract

This investigation was started by synthesis of three phenolic Schiff bases from the mother compound benzoyl acetonitril, These having OH groups in o, m, p positions on amino side of molecules. The structures of these imines were confirmed from U.V. and I.R. spectra as well as melting points.

The main object of the study is the determination of  $K_a$  values for these mentioned imines at temperature rang (25 - 65)°C by conductivity measurement method.

The method as found, simple, precise and accurate. At any constant temperature, acidities of imines were observed in different order of arrangements. Finally the thermodynamic parameters of ionization reactions of acids were calculated and discussed in details.

### الخلاصة

إبتدأت الدراسة بتخليق ثلاث قواعد شيف فينولية من المركب الأم (benzoyl acetonitrile). هذه المركبات تحوي على مجاميع هيدروكسيلية في المواقع أورثو، ميتا وبارا على جهة الأمين الأولي للجزيئات. تم إثبات الهياكل التركيبية للايمينات بواسطة أطياف U.V و I.R مع درجات الانصهار.

الهدف الرئيسي للدراسة هو تعيين قيم  $K_a$  لهذه الايمينات المذكورة في مدى من درجات الحرارة بين (25-65)°م، وباستعمال طريقة الموصلية الكهربائية.

لقد وجد أن الطريقة المستعملة هي بسيطة، دقيقة، ومضبوطة. لقد لوحظ إن حامضية الإيمينات في أي درجة حرارية لها تسلسلات مختلفة. وأخيرا لقد تم حساب المتغيرات الترموداينميكية لتفاعلات التآين للأحماض وتم مناقشتها بالتفصيل.

### المقدمة

لاحظ الباحثون أن الهياكل التركيبية المختلفة تؤثر على العديد من الصفات الفيزيائية للمركبات مثل إستقرارية<sup>(1)</sup> معقدات الأزوتة الناتجة من تفاعل الإيمينات الأروماتية مع حامض السلفانيليك المؤزوت، تكتلات الفينولات مع بنزل<sup>(2)</sup> أحادي بنزليدين انيلين والاحماض الكربوكسيلية<sup>(3)</sup> فضلاً عن الدراستين الترموداينميكية والتوتومية للتفاعلات الحاصلة في مركبات ألبنزوين (benzoin) بطريقة التسحيح الهالوجيني<sup>(4)</sup>.

إن للحرارة تأثيرات كبيرة على تفاعلات عدة مثل تكوين معقدات الأزوتة<sup>(1)</sup>، والتي أثبتت بأن تفاعلاتها تكون تلقائية، وباعثة للحرارة، ومصحوبة بزيادة في الانتروبي للتفاعل، وعلى ترموداينميكية تآين البنزالدوكزيمات<sup>(5)</sup>، والتي ثبت أن تفاعلات تآينها تلقائية، وماصة للحرارة، ومصحوبة بزيادة أو نقصان بأنظمة التآين اعتماداً على درجات الحرارة، وتوتومية (كيتو- إينول) لمركبات بنزليدين والمركبات المتشابهة الأخرى<sup>(6)</sup>.

بمختبرنا قمنا بدراسات سابقة لتعيين  $pK_a$  بالمواصلة الكهربائية للمركبات المشتقة من البنزوايل أسيتون والداي ميدون<sup>(7-9)</sup>، الاحماض الكربونيلية الفينولية<sup>(10-11)</sup> والاكزيمية الاروماتية والاليفاتية والاحماض المشتقة من ن- فورمايك باي بريدين<sup>(12)</sup>.

الدراسة الحالية هي استمرار للدراسات الأخيرة وهي تخص تأثير الفينولات في مواقع (أورثو، وميتا، وبارا) على قيم  $pK_a$  للأحماض المشتقة من بنزوايل أسيتو نايترايل مع تأثير درجات الحرارة عليها. هذه الدراسة ستفتح آفاق مستقبلية لدراسات لاحقة.

### الجزء العملي

جُهزت المواد الكيماوية المُستعملة في البحث من شركات BDH fluka، أو Molecula وهي على الترتيب بنزوايل أسيتو نايترايل، (أورثو، وميتا وبارا) أمينو فينول. حُضرت قواعد شيف الفينولية بطريقة قياسية<sup>(13)</sup>، أي بخلط كميات مولارية متكافئة من بنزوايل أسيتو نايترايل مع آيزومرات (أورثو، وميتا وبارا) أمينو فينول. يُضاف للخليط تقريباً (10سم<sup>3</sup>) من كحول الايثانول للإذابة. تُجرى عملية التصعيد الحراري لمدة ساعتين ثم يستخرج الناتج وتعاد عملية البلورة لكل مادة صلبة في كحول الايثانول.

الجدول (1): تسمية رموز ودرجات إنصهار قواعد شيفف المحضرة من بنزوايل أسيتو نايترايل

ت	اسم المركب	الرمز	درجة الانصهار (م°)
1	Aceto nitril benzoyl nyliidene o-amino phenol	A <sub>1</sub>	67
2	Aceto nitril benzoyl nyliidene m-amino phenol	A <sub>2</sub>	71
3	Aceto nitril benzoyl nyliidene p-amino phenol	A <sub>3</sub>	63

حُضرت محاليل قياسية لكل مركب فينولي بتركيز (10<sup>-3</sup>M) في الماء اللاأيوني (Deionized water). لكل محلول محضر وبعملية التخفيف حضر منه خمسة محاليل لكي تكون المحاليل المحضرة بين (10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup>M). قيست التوصيلية الكهربائية لكل محلول في خمس درجات حرارية محصورة بين (25-65) م°. أُحتسب التوصيل المكافئ (Λ<sub>eq.</sub>)، لكل محلول ثم التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (Λ<sub>o</sub>)، وكما أُشير إليه بدراسات سابقة (9-12). أُحتسبت قيم K<sub>a</sub> لكافة الأحماض الأحادية (7-9) HA بيانياً ومن العلاقة التالية:

$$\Lambda \cdot C = (\Lambda_o^2 / \Lambda \cdot K_a) - \Lambda_o \cdot K_a \quad \dots\dots\dots(1)$$

وعند رسم ΛC مقابل  $\frac{1}{\Lambda}$  نحصل على الميل والمقطع.

$$\alpha = \text{درجة التأين للحامض والمعروفة بالعلاقة: } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}$$

C = تركيز الحامض بالمولارية

Λ و Λ<sub>o</sub> = التوصيل المكافئ للحامض عند أي تركيز، والتوصيل المكافئ للحامض عند التركيز اللانهائي على الترتيب.

### الأجهزة المستخدمة

- 1- حمام مائي موديل L200 صنع شركة Searle لغرض تثبيت درجات حرارة المحاليل بالمدى (25-65) م°.
- 2- جهاز قياس الموصلة الكهربائية من نوع Wissenschaftlich Technisches Werekstatten D8120 Welhim.
- 3- أنجزت جميع الرسوم بواسطة نظام Excel office على الحاسبة الالكترونية.
- 4- تم قياس درجة الانصهار للمركبات بواسطة جهاز نوع Melting Point SMP30 من شركة Stuart.

### النتائج والمناقشة

بعد تحضير المركبات الثلاثة قيد الدراسة، رأى الباحثون ضرورة تدقيق الصيغ التركيبية لها من خلال الوسائل الفيزيائية المتوفرة حالياً والتي تشمل ما يلي:-

تعيين قيم Ka لبعض المركبات الفينولية المشتقة من بنزوايل أسيتونايترايل بقياس التوصيلية الكهربائية.

أولاً: أطيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) المُقاسة في محاليل بتركيز ( $10^{-3}M$ ) في مذيب البنزين، والتي أظهرت النتائج التالية، وكما في الجدول (2).

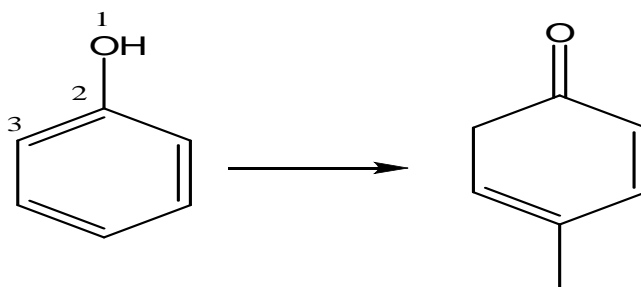
1- حزمة إمتطاطية متوسطة الشدة تعود إلى مجاميع الفينول المكونة للأواصر الهيدروجينية بالأعداد الموجية المحصورة بين ( $3489.45-3489.42$ ) سم $^{-1}$ .

2- حزمة امتطاطية ضعيفة الشدة تعود إلى امتطاطية (C-H)، وبالأعداد الموجية المحصورة بين ( $3056.69-3013.39$ ) سم $^{-1}$ .

3- حزمة امتطاطية قوية أو قوية جداً تعود إلى مط مجموعة النايترايل ( $-C\equiv N$ )، وبالأعداد الموجية المحصورة بين ( $2212.25-2212.21$ ) سم $^{-1}$ .

4- حزمة إمتطاطية قوية تعود الى مجموعة الأروميثاين ( $-CH=N-$ )، وبالأعداد الموجية المحصورة بين ( $1673.19-1673.17$ ) سم $^{-1}$ .

5- أظهرت المركبات كافة حزمة امتطاطية متوسطة الشدة تعود إلى مجموعة الكربونيل ( $C=O$ ) في المركبات كافة. هذه المجاميع غير مألوفة في الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة ولكنها تكونت بفعل تفاعل التوتومرزم (tautomerism reaction)، أي بانتقال الهيدروجين الفينولية من الموقع (1) إلى الموقع (3)، وكما مثبت ذلك في إحدى الأدبيات<sup>(14)</sup>.



ثانياً: أطيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V.) المُقاسة في المنطقة المحصورة بين (200-450) نانوميتر، وكما في الجدول (2) إذ أظهرت ذروتان في المركب ( $A_1$ ) وثلاث ذروات في المركبين ( $A_2$  و  $A_3$ ) ويقيم معامل امتصاص مولاري تبلغ أكثر من (1000) لتر.مول $^{-1}$ .سم $^{-1}$ . هذه الذروات تعود للانتقالات<sup>(15)</sup>.

( $\pi \rightarrow \pi^*$ )، والتي تحصل في الكروموفورات (chromophores) الخاصة بالحلقة الاروماتية: أصرة الأروميثاين ( $-C=N-$ ) وأصرة مجموعة النايترايل ( $-C\equiv N$ ). إن ظهور ذروتان في طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب ( $A_1$ ) بدلاً من ثلاثة ذروات يعني احتمالية تداخل انتقالين متقاربين بالطاقة مع بعضهما، وهي حالة محتملة الحدوث في المركبات متعددة الكروموفورات<sup>(16)</sup>.

أجدول (2):

أ- أطيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات قواعد شيف بالأرقام (1-3) في مذيب البنزين.

رمز المركب	الأعداد الموجية للذروات ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	OH	C-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	C=O	C=N
A <sub>1</sub>	3489.49 <sub>(m)</sub>	3056.69 <sub>(m)</sub>	2212.21 <sub>(s)</sub>	1706.39 <sub>(m)</sub>	1673.17 <sub>(s)</sub>
A <sub>2</sub>	3489.42 <sub>(m)</sub>	3013.39 <sub>(w)</sub>	2212.29 <sub>(vs)</sub>	1706.76 <sub>(m)</sub>	1673.19 <sub>(s)</sub>
A <sub>3</sub>	3450.34 <sub>(m)</sub>	3093.66 <sub>(m)</sub>	2212.33 <sub>(vs)</sub>	1715.00 <sub>(m)</sub>	1673.19 <sub>(s)</sub>

ب- أطيف الأشعة فوق البنفسجية لقواعد شيف عند الأطوال الموجية ( $\lambda$ , nm.)، وبامتصاصية (A)، وبمعامل امتصاص مولاري ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) ب (لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>)، وبتراكيز ( $10^{-4}\text{M}$ ) في الايثانول.

رمز المركب	$\lambda$	A	$\epsilon_{\text{max}}$
A <sub>1</sub>	286.4	0.404	4040
	242.8	1.141	11410
A <sub>2</sub>	278.8	0.395	3950
	245.4	2.235	22350
	204.4	3.463	34630
A <sub>3</sub>	291.0	0.406	4060
	242.0	1.479	14790
	203.0	2.875	28750

لقد جاءت أطيف U.V. و I.R. في إتفاق تام مع الأدبيات<sup>(15-16)</sup>.

أستعملت طريقة التوصيل الكهربائي بوصفها سريعة وحساسة ودقيقة في تعيين ثوابت التأين للأحماض قيد الدراسة. ولأجل ذلك ينبغي استخراج التوصيل المكافئ للالكتروليت، والمُعَبَّر عنه بالعلاقة التالية:-

$$\Lambda = \frac{1000K}{C} \dots\dots\dots(2)$$

$\Lambda$  = التوصيل المكافئ للالكتروليت عند أي تركيز.

K = التوصيل النوعي.

C = التركيز ألياري أو المولاري للأحماض قيد الدراسة.

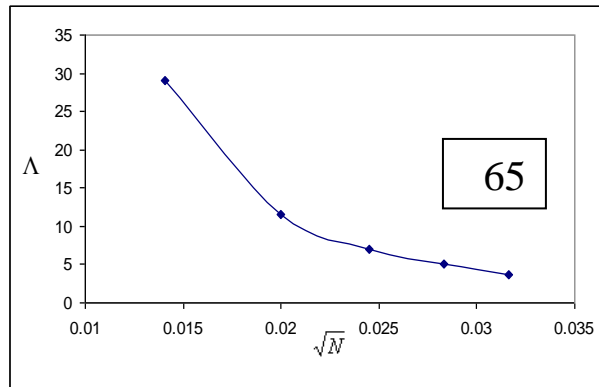
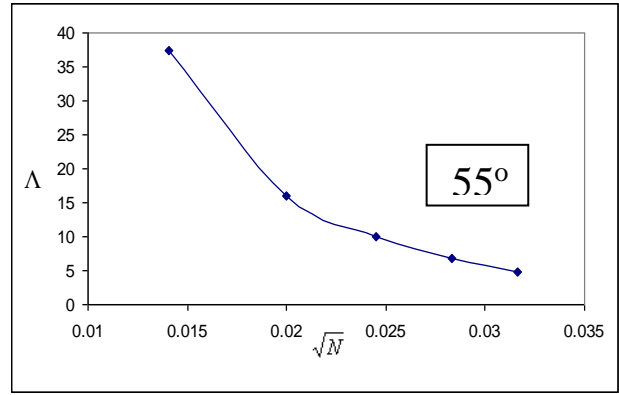
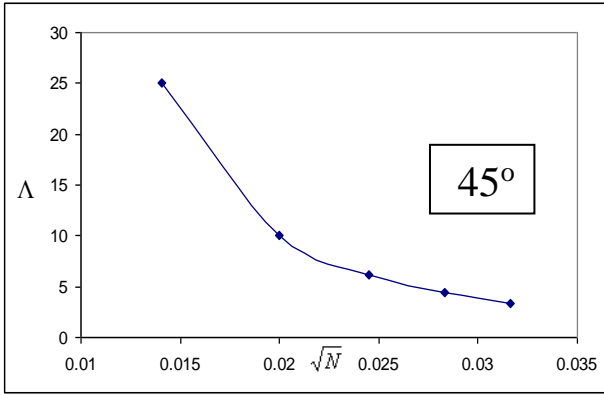
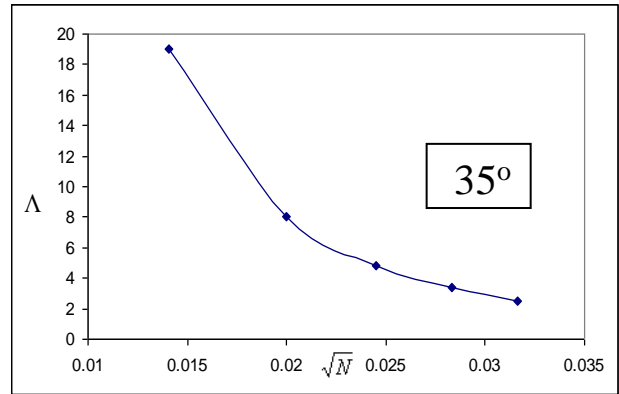
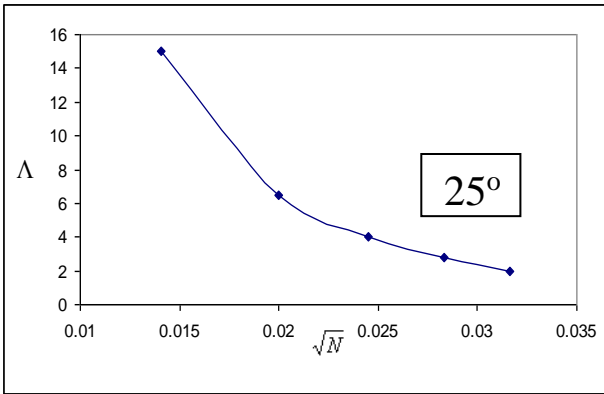
وكما معروف في الأدبيات<sup>(17)</sup> أن هناك نوعين من الالكتروليتات: أما الالكتروليتات القوية (Strong electrolytes)، والتي تعطي خطوطاً مستقيمة عند رسم العلاقة بين التوصيل المكافئ للالكتروليت عند درجة حرارية ثابتة مقابل الجذر التربيعي للتركيز، أو الالكتروليتات الضعيفة (Weak electrolytes) والتي تعطي منحنيات عند نفس درجة الحرارة، وبالاستناد إلى المعادلة (3) ذات الصيغة الآتية:-

$$\Lambda = \Lambda_o - b\sqrt{C} \dots\dots\dots(3)$$

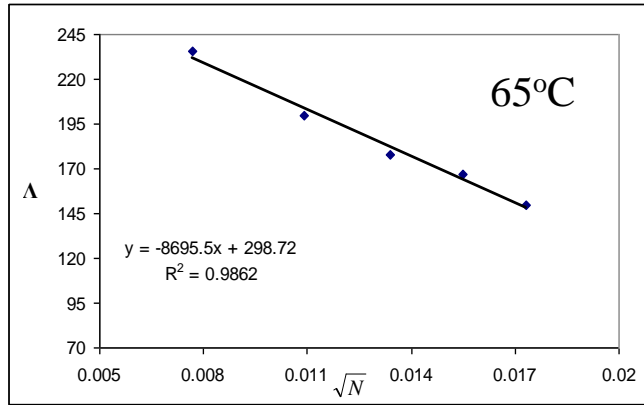
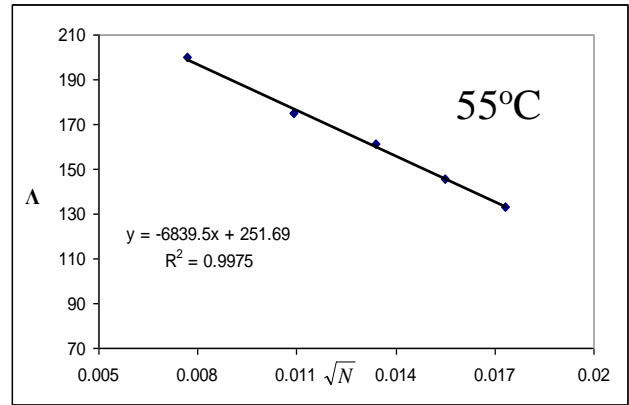
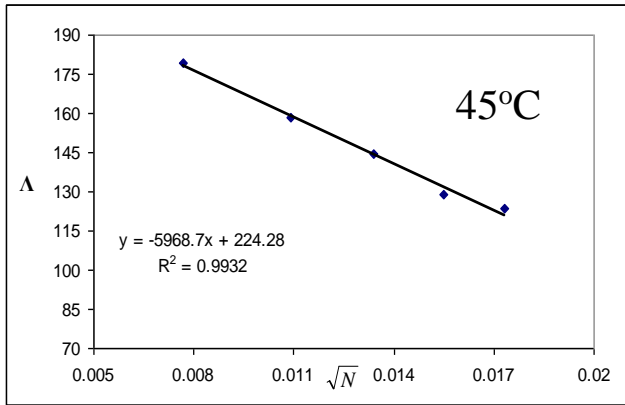
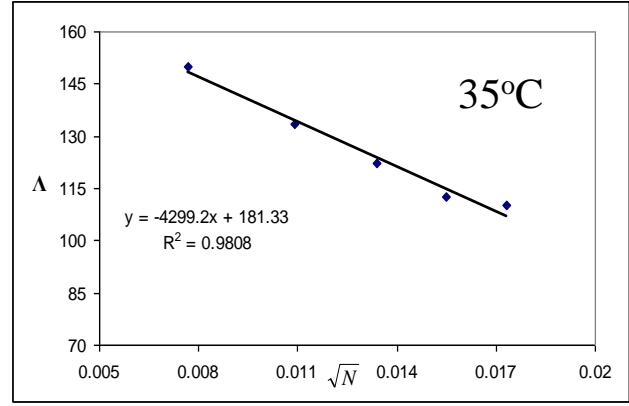
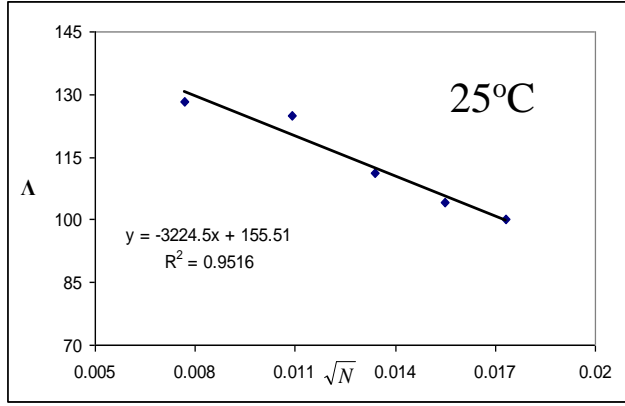
$$\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- \dots \dots \dots (4)$$

أذ أن  $\lambda_o^+$  و  $\lambda_o^-$  هي المواصلة الأيونية عند التخفيف اللانهائي للأيونين السالب والموجب على الترتيب.

طبقت المعادلة (3) بدرجة حرارية ثابتة أولاً على الالكتروليات الضعيفة وبكافة درجات الحرارة وثانياً على أملاح الصوديوم للأحماض التي تم تحضيرها بالتسحيح بالمواصلة الكهربائية باستعمال قاعدة NaOH وفي كافة درجات الحرارة قيد الدراسة. الشكلان (1 و 2) على التوالي يوضحان رسم العلاقة بين  $\Lambda$  مقابل  $\sqrt{C}$  للحامض الفينولي بالرمز (A<sub>1</sub>) وأملاح الصوديوم المشتقة منه بدرجات حرارية مختلفة وكمثال نموذجي في هذه الدراسة.



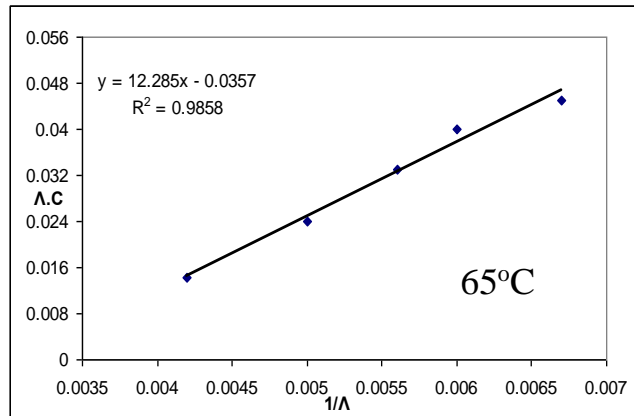
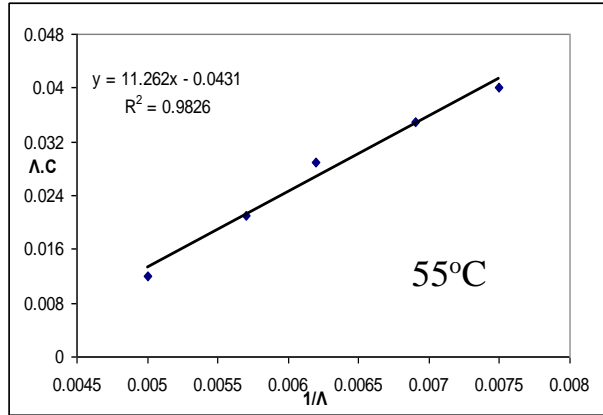
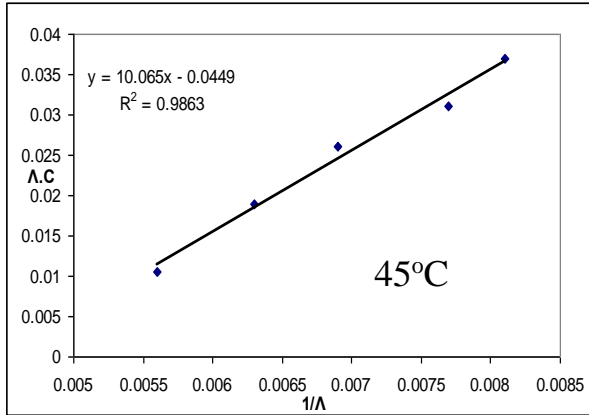
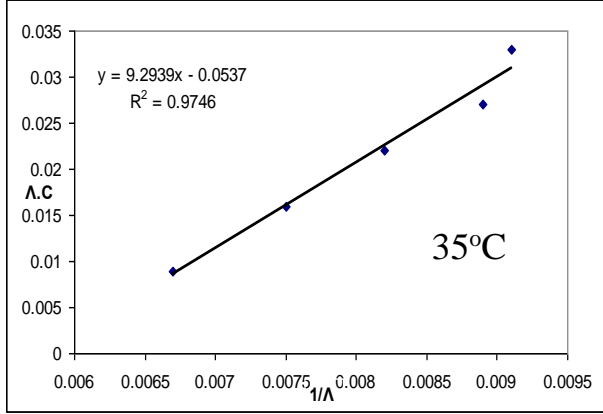
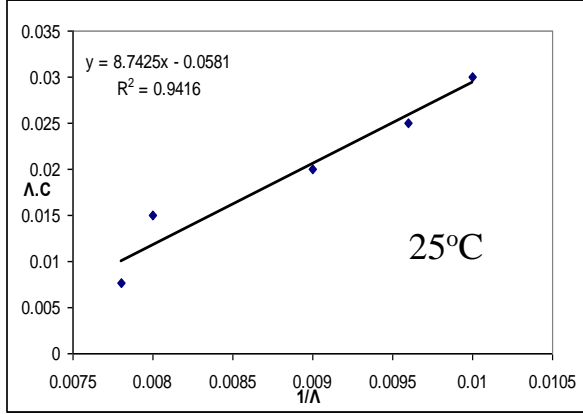
الشكل (1): العلاقة بين  $\Lambda$  مقابل  $\sqrt{C}$  للحامض (A<sub>1</sub>) وبدرجات حرارية مختلفة



الشكل (2): العلاقة بين  $\Lambda$  مقابل  $\sqrt{C}$  لملح الحامض ( $A_1$ ) وبدرجات حرارية مختلفة

كما طبقت المعادلة (3) على الالكتروليتات القوية الأخرى مثل مادتي NaCl و HCl، وقد تم حساب  $\Lambda_0$  لهما بدرجات حرارية مختلفة (25, 35, 45, 55, 65)°م، وأستعملت نفس القيم المستحصلة بدراسة (7) سابقة.

تعيين قيم  $K_a$  لبعض المركبات الفينولية المشتقة من بنزوايل أسيتونايترايل بقياس التوصيلية الكهربائية.



الشكل (3): يوضح مثال نمونجي لكيفية حساب  $K_a$  للحمض ( $A_1$ ) من رسم علاقة بين  $\Lambda.C$  مقابل  $\frac{1}{\Lambda}$

وبدرجات حرارية مختلفة.

أجداول (3-5) توضح النتائج التوصيلية المستحصلة في هذه الدراسة.



الجدول (3): يوضح التوصيلات الكهربائية ودرجة التأين وثوابت التأين للحامض (A1) في مذيب (10%)

إيثانول

التركيز equiv.lit. <sup>-1</sup> × 10 <sup>-3</sup>	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\Lambda_o$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\alpha$	$K_a \times 10^{-4}$
1	298	100	155.51	0.643	3.736
0.8		104.167		0.670	
0.6		111.111		0.714	
0.4		125		0.804	
0.2		128.333		0.825	
1	308	110	181.33	0.607	2.961
0.8		112.5		0.620	
0.6		122.222		0.674	
0.4		133.333		0.735	
0.2		150		0.827	
1	318	123.333	224.28	0.550	2.002
0.8		129.167		0.576	
0.6		144.444		0.644	
0.4		158.333		0.706	
0.2		179.333		0.800	
1	328	133.333	251.69	0.530	1.712
0.8		145.833		0.579	
0.6		161.111		0.640	
0.4		175		0.695	
0.2		200		0.795	
1	338	150	298.72	0.502	1.195
0.8		166.667		0.558	
0.6		177.778		0.595	
0.4		200		0.670	
0.2		235.667		0.789	

تعيين قيم  $K_a$  لبعض المركبات الفينولية المشتقة من بنزوايل أسيتونايترايل بقياس التوصيلية الكهربائية.

الجدول (4): يوضح التوصيلات الكهربائية ودرجة التأيين وثوابت التأيين للحامض (A<sub>2</sub>) في مذيب (10%)

إيثانول

التركيز equiv.lit. <sup>-1</sup> ×10 <sup>-3</sup>	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\Lambda_o$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\alpha$	$K_a \times 10^{-4}$
1	298	20	31.38	0.637	3.792
0.8		20.833		0.664	
0.6		22.222		0.708	
0.4		23.333		0.743	
0.2		26.667		0.850	
1	308	21.667	38.74	0.559	2.065
0.8		22.917		0.591	
0.6		25		0.645	
0.4		26.667		0.688	
0.2		31.667		0.817	
1	318	25.667	47.52	0.540	1.999
0.8		28.333		0.596	
0.6		31.111		0.655	
0.4		34.167		0.719	
0.2		37.667		0.792	
1	328	30	64.84	0.463	1.018
0.8		33.75		0.520	
0.6		37.222		0.574	
0.4		41.667		0.643	
0.2		50		0.771	
1	338	34.667	86.37	0.401	0.451
0.8		39.583		0.458	
0.6		43.333		0.502	
0.4		49.167		0.569	
0.2		65.667		0.760	

الجدول (5): يوضح التوصيلات الكهربائية ودرجة التأيين وثوابت التأيين للحامض (A3) في مذيب (10%) إيثانول

التركيز equiv.lit. <sup>-1</sup> × 10 <sup>-3</sup>	درجة الحرارة المطلقة T	$\Lambda_{equiv.}$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\Lambda_o$ ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .equiv <sup>-1</sup>	$\alpha$	$K_a \times 10^{-4}$
1	298	50	68.65	0.728	7.414
0.8		52.083		0.759	
0.6		55.56		0.809	
0.4		57.5		0.837	
0.2		60		0.874	
1	308	53.333	86.78	0.614	3.284
0.8		56.25		0.648	
0.6		61.111		0.704	
0.4		65.833		0.759	
0.2		71.667		0.826	
1	318	56.667	104.70	0.541	1.920
0.8		62.5		0.597	
0.6		66.667		0.637	
0.4		75		0.716	
0.2		83.333		0.796	
1	328	63.333	118.68	0.534	1.778
0.8		70.833		0.597	
0.6		77.778		0.655	
0.4		82.5		0.695	
0.2		95		0.800	
1	338	70	134.61	0.520	1.567
0.8		75		0.557	
0.6		80.778		0.600	
0.4		88.333		0.656	
0.2		108.333		0.805	

يتضح من الجداول (3-5) ما يلي:-

- 1- لكافة الأحماض لوحظ أن زيادة درجة الحرارة يصاحبه انخفاض في قيم  $K_a$ ، أي انخفاض الحمضية في المركب.
- 2- تثبتت درجة الحرارة، أي بالمدى المحصور بين (308-333) مطلقة يكون تسلسلات الحمضية وفق الترتيب التالي:-
  - أ- بدرجة 298 مطلقة يكون تسلسل الحمضية  $p < m < o$ .
  - ب- بدرجات الحرارة 308، 323 و 333 مطلقة يكون تسلسل الحمضية  $m < o < p$ .
  - ت- بدرجة 313 مطلقة يكون تسلسل الحمضية  $p < m < o$ .

هذا التباين بالتسلسلات يُعتقد أن أسبابه:-

- 1- هو تغير قوى الأواصر الهيدروجينية عند تغيير درجات الحرارة. بعبارة أخرى أن رفع درجة الحرارة يصاحبه ضعف في قوة الاصرة الهيدروجينية والتي تؤثر على قيم  $K_a$  المستحصلة عملياً.

وهذا ما شجع الباحثين على فحص نوعيه الاواصر الهيدروجينية باستعمال طريقة التخفيف، وعند استعمال أطياف I.R. بمذيب البنزين أكدت القياسات العملية ظهور ذروتين لأتتاثر شدتهما بعملية التخفيف وبالأعداد الموجية  $3450.22 \text{ سم}^{-1}$  و  $3450.27 \text{ سم}^{-1}$  بالحامضين ( $A_1$ ) و ( $A_2$ ) على الترتيب اللذان يمتلكان الاصرة الهيدروجينية الضمنية بالأضلاع خماسية و سداسية على الترتيب. أما الحامض ( $A_3$ ) فقد أعطى حزمة تتأثر شدتها بالتخفيف وعند العدد الموجي  $3450 \text{ سم}^{-1}$  والذي يدل على احتوائه على آصرة هيدروجينية بينية.

2- ألحامض ( $A_2$ ) يحوي على مجموعة فينولية في الموقع اورثو ذات التأثير الحثي في الفراغ steric effect والمؤثر قطعاً على حامضية المركب المذكور.

3- ألحامض العضوي ( $A_3$ ) تكون حامضيته هي القصى، وكما في التسلسلين أ و ب أعلاه. نعتقد السبب في ذلك لربما هو تغلب قوة السحب الالكتروني (inductive effect) لذرة أوكسجين مجموعة الفينول على تأثير الدفع لنفس الذرة (resonance effect) مما يسبب زيادة في الحامضية.

وأخيراً نعتقد ان كلاً من الاسباب (3-1) مجتمعةً تُسبب التغير بتسلسلات الحامضية المذكورة أعلاه.

أن ألتناج التي تم الحصول عليها من قبل الباحثين كانت مشجعة لدراسة ثرموداينميكية تفاعلات التآين للأحماض ( $A_3-A_1$ ).

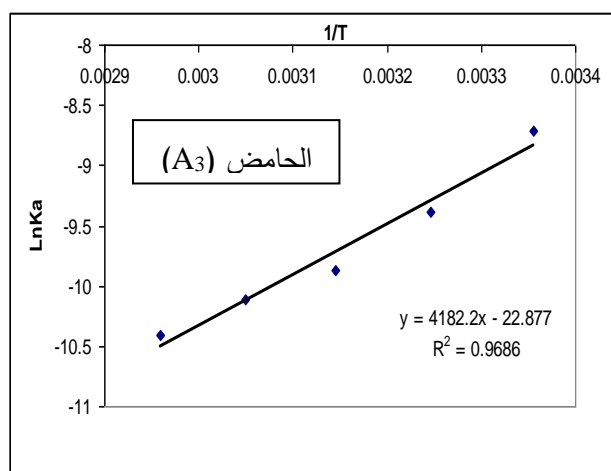
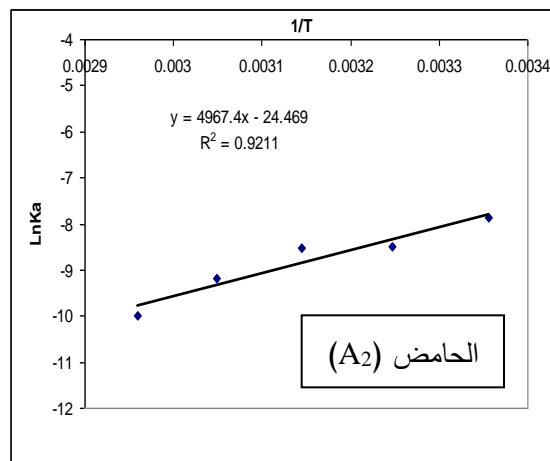
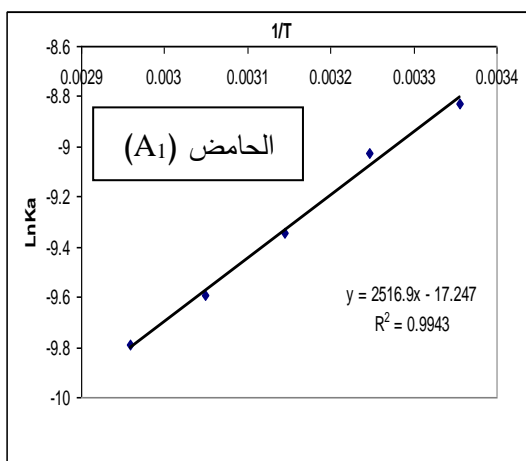
وحسبت قيم المتغيرات الثرموداينميكية لتفاعل التآين  $\Delta G^\circ$ ، وفي درجات حرارية خمسة من العلاقة:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \dots\dots\dots(5)$$

أما اثنائية التآين  $\Delta H^\circ$  للأحماض فقد أُحتسبت من معادلة فانت هوف التكاملية ذات الصيغة:-

$$\ln K = \text{Cons tan } t - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots(6)$$

إن رسم علاقة بين  $\ln K_a$  مقابل  $T^{-1}$  اعطى خطوط مستقيمة كما في الشكل (4) للأحماض ( $A_3-A_1$ ) وبمعاملات ارتباط  $R^2$  محصورة بين المدى (0.9211 - 0.9943).



الشكل (4): العلاقة بين  $\ln K_a$  مقابل مقلوب درجات الحرارة المطلقة للحوامض قيد الدراسة.

وأخيراً تمّ احتساب التغيّر في الإنتروبي ( $\Delta S^\circ$ ) لتفاعل التأيّن للأحماض قيد ألبحث من معادلة جيس ذات الرقم (7) الآتية:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(7)$$

تعيين قيم  $K_a$  لبعض المركبات الفينولية المشتقة من بنزوايل أسيتونايترايل بقياس التوصيلية الكهربائية.

الجدول (6): يوضح القيم الترموداينميكية لتفاعلات تأين الأحماض وبدرجات حرارية محصورة بين (298-338) مطلقة.

اسم المركب	T (K°)	Ln $K_a$	$\Delta G$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Benzoyl Ethel 2-amino phenol	298	-7.886	19538.133	22377.710	-23192.551	-23220.806	-143.391	-143.391
	308	-8.125	20805.785		-23358.815		-143.391	
	318	-8.516	22515.044		-23083.472		-143.391	
	328	-8.672	23648.475		-23383.956		-143.391	
	338	-9.032	25381.112		-23085.234		-143.391	
Benzoyl Ethel 3-amino phenol	298	-7.877	19515.835	23390.262	-41107.875	-41302.153	-203.435	-203.435
	308	-8.485	21727.641		-40930.421		-203.435	
	318	-8.518	22520.331		-42172.083		-203.435	
	328	-9.192	25066.510		-41660.257		-203.435	
	338	-10.007	28120.991		-40640.129		-203.435	
Benzoyl Ethel 4-amino phenol	298	-7.207	17855.864	21837.712	-38823.553	-38645.690	-190.199	-190.199
	308	-8.021	20539.471		-38041.937		-190.199	
	318	-8.558	22626.085		-37857.317		-190.199	
	328	-8.635	23547.576		-38837.820		-190.199	
	338	-8.761	24619.566		-39667.823		-190.199	

ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها من الجدول أعلاه تم التوصل إلى ما يلي:-

- 1- الطاقة الحرة  $\Delta G^0$  لتفاعلات التأين موجبة الشحنة تدل على إن تفاعلات التأين غير تلقائية. ذلك بسبب إن المجاميع الحامضية الفينولية التي تحتويها الأحماض حاوية على أوامر تساهمية يصعب تأينها في الماء.
- 2- التغير في انتالبية التأين  $\Delta H^0$  بإشارة سالبة دلالة على إن عملية التأين باعثة للحرارة.
- 3- التغير في انتروبي التأين  $\Delta S^0$  ذات اشارة سالبة. هذه الحالة معاكسة للحالة النظرية التي يصاحبها زيادة في انتروبي النواتج بالمقارنة مع انتروبي المواد الحامضية المتأينة. ويحصل ذلك بسبب تداخلات المذيب مع المواد الناتجة مما يسبب في انتظام ايونات

النتائج أو بفعل الأواصر الهيدروجينية وخصوصاً البينية. دعمت النتائج الترموديناميكية من قبل دراسة سابقة<sup>(18)</sup>.

تضمن البحث دراسة تأثير تغير درجات الحرارة المحصورة بين (25-65)م° على التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي واستنادا الى العلاقة<sup>(19)</sup>(7)

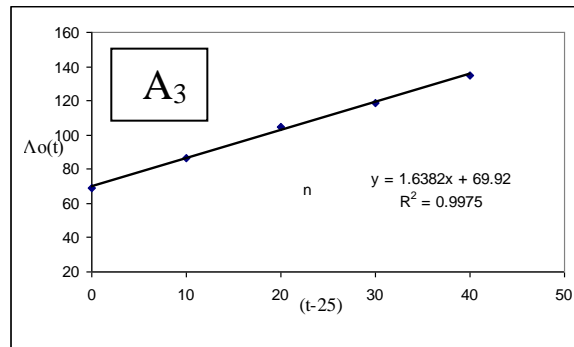
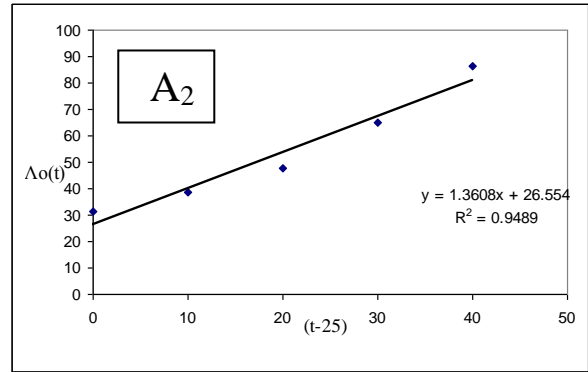
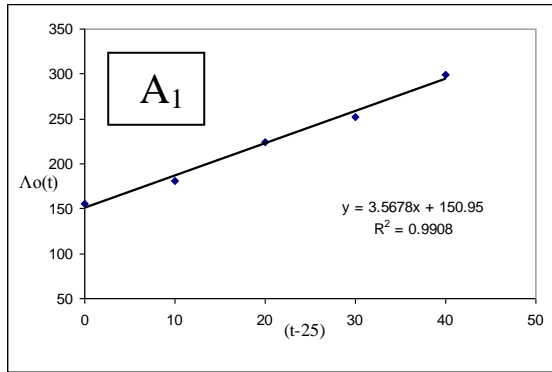
$$\Lambda_{o(t)} = \Lambda_{o(25)} + B\Lambda_{o(25)}(t - 25).....(7)$$

حيث  $\Lambda_{o(t)}$  = التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي للمحلول في أي درجة حرارية.

$\Lambda_{o(25)}$  = التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي للمحلول في 25م°.

B = مقدار ثابت.

وعند رسم العلاقة بين  $\Lambda_{o(t)}$  مقابل (t-25) تم الحصول على خطوط مستقيمة كما في الشكل (5) بمعاملات ارتباط ( $R^2$ ) محصورة ضمن المدى (0.9489-0.9975). وعند حساب قيم الثابت B من المعادلة (7) تم الحصول على القيم التالية 0.0234، 0.0512، 0.0236 نسبة للحوامض  $A_3, A_2, A_1$  على الترتيب.



الشكل (5): يوضح العلاقة بين  $\Lambda_{o(t)}$  مقابل (t-25) للأحماض قيد البحث

وأخيرا تم التوصل إلى استنتاج وجود علاقة طردية تربط بين درجة الحرارة والتوصيل المكافئ  $\Lambda_{o(t)}$  لأي حامض تحت الدراسة.

**(References)**

**المصادر**

- 1) A.S.p.Azzouz, T.S.AL-Ghabsha and A.N.O.Agha, (2011), Ph.Chem. An Indian J., 6(2),5.
- 2) A.S.p.Azzouz, (2002), Z.Phys.Chem., 216,1053.
- 3) A.S.p.Azzouz and M.M.H.AL-Niemi, (2005), J.Edu.Sci.,71(2),17.
- 4) A.S.p.Azzouz, M.A.Hasen and M.Ghanm, (2010), Nat.J.Chem., 38,361
- 5) A.S.p.Azzouz and N.A.AL-Azzawi, (2002), J.Edu.Sci.,1(14),20.
- 6) A.S.p.Azzouz, (1993), Mutah J.Res. and Stud.,J.Edu. Sci.,8,193.
- 7) A.S.p.Azzouz and F.H.Maree, (2008), J.Edu.Sci.,21(1),1.
- 8) A.S.p.Azzouz and F.H.Maree, (2010), J.Edu.Sci.,23(3),4.
- 9) A.S.p.Azzouz and F.H.Maree, (2010), J.Edu.Sci.,23(3),17.
- 10) A.S.p.Azzouz and M.A.AL-Zybaidy, (2011), J.Edu.Sci.,24(3),1.
- 11) A.S.p.Azzouz and M.A.AL-Zybaidy, (2010), Tikrit.J.Pure Sci.,15(3),168.
- 12) A.S.p.Azzouz and H.J.S.AL-Mula, (2011), Phy.Chem.An Indian J.(Accepted)
- 13) A.I.Vogel, (1956), "Text Book of Practical Organic Chemistry", 3<sup>rd</sup>.ed., Longman,London,344.
- 14) A.S.p.Azzouz and M.A.AL-Zybaidy, (2010), Tikrit.J.Pure Sci.,15(3),68.
- 15) A.S.p.Azzouz and A.A.Rahman and A.G.Taki, (2003), J.Edu.Sci.,15,1.
- 16) R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill, (1974), "Spectrometric Indentification of Organic Compound", John Wiley.
- 17) S.G. Glasstone and D. Lewis, (1960), "Element of Physical Chemistry", 2<sup>nd</sup> ed., Macmillan, London,433.
- 18) K.I.AL-Niemi, (1999), Ph.D Thesis, Mosul University.
- 19) S.H. Maron and J.B. Lando, (1974), "Fundamental of Physical Chemistry", Macmillan, New York, p.511