

## دراسة السلوك التداخلي للسكروز في محلول الكافيين عند درجات حرارة مختلفة

### Interventional study of behavior of the Sucrose in caffeine solution at different temperatures

احمد محمد عباس الجبوري  
مدرس مساعد- قسم الكيمياء-كلية التربية ابن الهيثم –جامعة بغداد

#### الخلاصة

تم قياس الكثافة ( $\rho$ ) واللزوجة ( $\eta$ ) للسكروز بمدى من التراكيز (0.02-0.1) مول/ لتر في محلول 5% كافيين عند درجات حرارة (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن.

من خلال قياسات الكثافة تم حساب الحجوم المولالية الظاهرية ( $\phi_v$ ) ومنها حسبت الحجوم المولالية

الظاهرية المحددة ( $\phi_v^*$ ) و الميل العملي ( $S_v^*$ ) بالإضافة لحساب حجوم الانتقال ( $\Delta\phi_{tr}$ ) للسكروز من الماء إلى محلول 5% كافيين. من خلال قياسات اللزوجة تم تطبيق معادلة جونز ودول اذ حسبت معاملاتها (A و B) وقد أكدت اغلب هذه النتائج على قوة التأثيرات بين مذاب – مذيب وضعف التأثيرات من نوع مذاب – مذيب مما يدل على ان إضافة السكروز لمحلول 5% كافيين من النوع المقوي لتركيب المذيب وهذا ماكدت عليه أيضا قيم الدوال الترموديناميكية لهذا النظام.

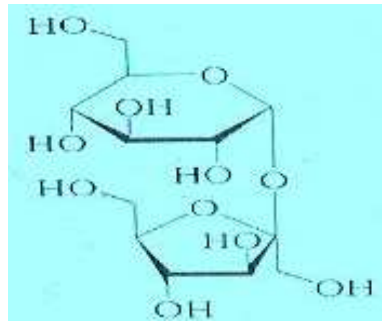
#### Abstract

The study includes measurements of density ( $\rho$ ) and viscosity ( $\eta$ ) of sucrose solution of different concentrations (range 0.02-0.1) mol . L<sup>-1</sup> in 5% caffeine solutions at different temperatures (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) K. from the density measurements it was calculated Apparent Molal Volumes ( $\phi_v$ ) and from this value were calculated Limiting

Apparent Molal Volume ( $\phi_v^*$ ) and the Experimental slop ( $S_v^*$ ), transition volumes ( $\Delta\phi_{tr}$ ) for sucrose from water to 5% caffeine solution. From applying of Jones and dole equation of viscosity values it was calculated (A) and (B) factors which indicate the strong solute – solvent interaction and weak solute – solute interaction. this results confirmed that the addition of sucrose to 5% caffeine solution is from Solvent Structure Maker type, which was confirmed by the thermodynamic functions values of the system

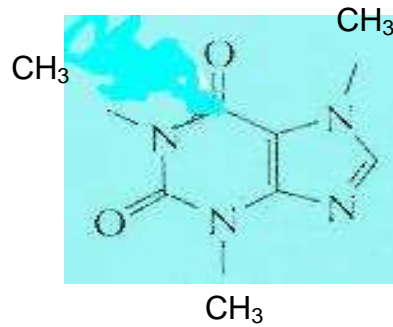
#### المقدمة INTRODUCTION

تعد دراسة الخواص الفيزيائية والديناميكية الحرارية للمحاليل الالكتروليتية وغير الالكتروليتية مهمة جدا في فهم سلوك أنواع التداخلات الجزيئية ومن أهم تلك الخواص ( $\eta$ ) اللزوجة و ( $\rho$ ) الكثافة (Density) إذ تعتبر من الخواص المركزة (Intensive properties) التي تعتمد على طبيعة المواد الموجودة في النظام وليس على كميتها لذا يمكن أن تستخدم لوصف الحالة الترموديناميكية للنظام<sup>(1)</sup>. أن أهمية دراسة الكربوهيدرات / السكريات تكمن في إعطائها معلومات عديدة ومفيدة عن الخواص الفيزيائية والكيمائية والصناعية فضلا عن أهميتها في المجالات الغذائية والصيدلانية والصناعات الكيمائية<sup>(2-8)</sup>. كما أكدت الدراسات الترموديناميكية والمطيافية على ان تميؤ الكربوهيدرات يعتمد على عدد مجاميع الهيدروكسيل وعلى جهد مواقع الاصرة الهيدروجينية وعلى المواقع النسبية لمجاميع الهيدروكسيل المجاورة في جزيئات الكربوهيدرات<sup>(9,10)</sup> ومن الأمثلة عن الكربوهيدرات هو السكروز الذي يعتبر من الاوليوسكريات صيغته الجزيئية<sup>(11)</sup> (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) (β-D-Fructofuraosyl-) وهو يتكون من ارتباط C<sub>1</sub> من الكلوكوز مع C<sub>2</sub> من الفركتوز بأواصر كلايكوسيدية , عند تميؤ السكروز الى D-Glucose و D-Fructose يكون مصحوب بتغيرات في الاستدارة الضوئية من اليمين (Dextro) الى اليسار (Levo) لذلك يسمى السكروز احيانا في مثل هذه الحالة بالسكر المقلوب وعملية تحلله بانقلاب السكر<sup>(12)</sup>



( Sucrose )

يعد الكافيين من القلويات صيغته الجزيئية<sup>(11)</sup> (  $C_8H_{10}N_4O_2$  ) ( 1,3,7-Trimethylxanthine ) يوجد في المنتجات الطبيعية مثل الكاكاو والفاصوليا وهو معروف كمنبه للقلب والجهاز العصبي وله تأثير في المدررات وفي مجال الأدوية المسببة للإدمان لذا فهو يستعمل على نطاق واسع في مجال الطب<sup>(13)</sup>



( Caffeine )

اهتمت والبحوث الدراسات الحديثة بدراسة طبيعة التداخل بين المذاب والمذيب فقد قام كل من Singh و Gupta<sup>(14)</sup> بقياس الكثافة واللزوجة للسكروز في محاليل هاليدات العناصر القلوية عند درجات حرارية مختلفة وفي دراسة أخرى قام الباحث Ali وجماعته<sup>(15)</sup> بدراسة الخواص الفيزيائية ل كبريتات المغنيسيوم في مزيج الفورمامايد والاثلين كلايكل عند درجة حرارة الغرفة وفي دراسة أخرى<sup>(16)</sup> تضمنت قياس اللزوجة والكثافة لمحاليل فيتامين الثايمين هيدروكلورايد المائية والملحية عند درجات الحرارة ( 293.15 , 303.15 , 313.15 ) كلفن وتوضيح مدى انطباق معادلة جونز ودول على هذه المحاليل . وفي دراسة ثانية<sup>(17)</sup> تضمنت دراسة السلوك الحجمي واللزوجي لبعض الأحماض الامينية في المحاليل المائية لرباعي ميثيل بروميد الامونيوم عند درجات حرارة مختلفة إذ تم حساب الحجم المولالي الظاهري وحجوم الانتقال ومعاملات معادلة جونز ودول بالإضافة إلى طاقة التنشيط اللزوجي لهذه المحاليل.

## الجزء العملي EXPERIMENTAL PART

### المواد Materials

استخدم ماء مقطر غير ايوني أعيد تقطيره مرتين وتوصيلتيه الكهربائية ( conductivity ) بحدود  $10 \times 0.6$  كما تم استعمال السكروز (  $M.wt= 342.313 / puri > 99 / Fluka$  )<sup>(11)</sup> و الكافيين (  $m.p = 185 / puri > 99 / S.D.Fine Chemical$  )<sup>(11)</sup> . حيث حضرت محاليل السكروز المستخدمة في البحث بإذابة الكمية المناسبة من السكروز في محلول 5% كافيين لتحضير تراكيز مختلفة ضمن المدى (0.02-0.1) مول / لتر باستعمال ميزان حساس من نوع Sartorius وبدقة  $\pm 0.0001$  غرام .

### الأجهزة وطريقة القياس Instrumental

تم قياس محاليل السكروز باستعمال قنينة كثافة ( Density bottle ) سعة 10 ملتر وحسب المعادلة الآتية<sup>(18)</sup> :

$$\text{المصححة الكثافة} = \frac{m_3 + m_4 - m_1}{m_2 + m_4 - m_1} \cdot \rho_w \quad (1)$$

حيث  $m_1$  وزن قنينة الكثافة وهي فارغة ,  $m_2$  وزن قنينة الكثافة مملوءة بالماء المقطر ,  $m_3$  وزن قنينة الكثافة مملوءة بمحلول 5% كافيين + السكروز ,  $m_4$  وزن الهواء المزاج ,  $\rho_w$  كثافة الماء عند درجة الحرارة قيد الدراسة كما قيست اللزوجة الحركية

لمحاليل السكر في محلول 5% كافيين عند درجات الحرارة (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن باستخدام أنبوب اللزوجة (Ubbelohde Viscometer) (19) ثابت أنبوب اللزوجة (11) (0.011) وذلك من خلال العلاقة الآتية:

$$v = C \cdot t \quad (2)$$

اذ ان C ثابت أنبوب اللزوجة , t زمن انسياب المحلول .

## النتائج والمناقشة RESULTS and DISCUSSION

دونت قيم الكثافة المقاسة عمليا لتراكيز السكر بمدى (0.1-0.02) مول / لتر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن في الجدول (1) الجدول (1) يبين قيم الكثافة المقاسة عمليا للسكر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن .

M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\rho$ (gm/cm <sup>3</sup> )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0	1.0016	0.9999	0.9981	0.9964
0,02	1,0027	1,0008	0,9989	0,9971
0,04	1,0037	1,0019	0,9999	0,9981
0,06	1,0049	1,0027	1,0009	0,9987
0,08	1,0058	1,0037	1,0019	0,9996
0,1	1,0068	1,0048	1,0027	1,0004

نلاحظ من الجدول (1) إن الكثافة تزداد مع زيادة التراكيز المولارية (0.1-0.02) لمحاليل السكر ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة ويعزى ذلك الى تكسر الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء نفسها في التركيب الجمعي للماء (Bulk Water structure) وتكوين جزيئات الماء في الحالة المكثفة (Dense State). ومن خلال قيم الكثافة تم حساب الحجم المولالي الظاهري من العلاقة الآتية (20):

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (3)$$

m مولالية المذاب , M الوزن الجزيئي للسكر ,  $\rho$  كثافة محلول السكر ,  $\rho_0$  كثافة المذيب (محلول الكافيين) ودونت قيم الحجم المولالية الظاهرية لمحاليل السكر مع الكافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن في الجدول (2)

الجدول (2) يبين قيم الحجم المولالية الظاهرية ( $\phi_v$ ) للسكر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن

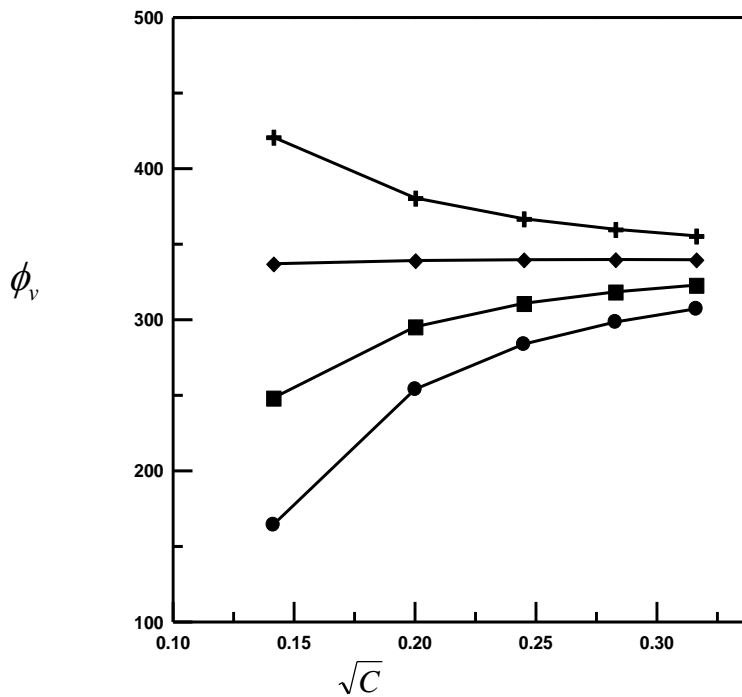
M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\phi_v$ (cm <sup>3</sup> /mol)			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,02	420.915	337.052	248.218	164.360
0,04	380.571	339.176	295.373	254.031
0,06	366.835	339.713	310.854	283.803
0,08	359.859	339.807	318.454	298.510
0,1	355.520	340.680	322.910	307.248

نلاحظ من الجدول (2) ان قيم الحجم المولالية الظاهرية تعطي خط مستقيم عند الرسم مقابل التراكيز المولارية للسكر اذ نجد ان الحجم المولالية الظاهرية للسكر تقل مع زيادة التركيز المولالي للسكر عند الدرجات الحرارية الأوطى (293.15) كلفن بينما تزداد مع زيادة التركيز المولالي عند الدرجات الحرارية الأعلى (308.15-303.15-298.15) كلفن وذلك لكون الطاقة في درجات الحرارة الواطنة غير كافية لإدخال

جزيئات السكروز بين جزيئات المذيب (ماء + 5% كافيين) لكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي تعمل على ضغط الحجم المولالي الظاهري<sup>(21)</sup> مما يقترح ضعف التأثيرات من نوع مذاب – مذيب بزيادة درجة الحرارة. عند الرسم ما بين الحجم المولالية الظاهرية و الجذر التربيعي للتركيز المولالي حسب معادلة Masson<sup>(22)</sup>

$$\phi_v = \phi_v^* + S_v^* \sqrt{C} \quad (4)$$

حيث ان  $\phi_v^*$  = الحجم المولالي الظاهري المحدد  $S_v^*$  = الميل العملي. وبالاعتماد على معادلة Masson تم رسم  $\phi_v$  مقابل  $\sqrt{C}$  كما في الإشكال (1) وبطريقة المربعات الصغرى (Least Squares Method) تم حساب  $S_v^*$  و  $\phi_v^*$  حيث دونت في الجدول (3)



الشكل (1) يوضح الحجم المولالي الظاهري ( $\phi_v$ ) للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15 (+) كلفن و 298.15 (◆) كلفن و 303.15 (■) كلفن و 308.15 (●) كلفن.

الجدول (3) يبين قيم  $S_v^*$  و  $\phi_v^*$  للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-303.15-298.15-293.15) كلفن .

Temperature /K	$(cm^{3/2}/mol^{3/2}) S_v^*$	$\phi_v^* (cm^3/mol)$
293.15	-215.122	421.86
298.15	14.578	335.63
303.15	45.35	200.7
308.15	94.96	173.137

نلاحظ من الجدول (3) إن قيم  $S_v^*$  سالبة في درجات الحرارة الواطئة مما يدل على ضعف التأثيرات من نوع مذاب

– مذاب لكن مع زيادة درجة الحرارة تبدأ هذه التأثيرات بالزيادة هذا من جهة ومن جهة أخرى نلاحظ أن قيم  $\phi_v^*$  موجبة مما يدل على قوة التأثيرات من نوع مذاب – مذيب (سكروز + محلول الكافيين) والسبب يعود الى إمكانية التاصر الضمني بين جزيئات السكروز (لاحتوائه على أكثر من مجموعة فعالة) إلى حد ما مع تكسير

التاصر الهيدروجيني بين السكروز و محلول الكافيين عند زيادة درجات الحرارة أي نقصان  $\phi_v^*$  مع زيادة درجة الحرارة وهذا يتوافق مع ما أكدت عليه قيم  $S_v^*$  .

كما تم حساب حجوم الانتقال (Transfer Volume) للسكروز من الماء<sup>(14)</sup> إلى محلول الكافيين من خلال المعادلة الآتية<sup>(23)</sup>.

$$\Delta\phi_{ir}^{\circ} = \phi_{v(H_2O+Caffeien)}^{\circ} - \phi_{v(H_2O)}^{\circ} \quad (5)$$

وتم الحصول على قيم  $\Delta\phi_{ir}^{\circ}$  للسكروز (-17.71, -264.23) عند الدرجات الحرارية (293.15-303.15) كلفن على التوالي حيث نلاحظها سالبة وتتناقص مع زيادة درجة الحرارة إذ يمكن تفسيرها وفق المعادلة المقترحة من قبل Nabarajan وجماعته<sup>(21)</sup>

$$\phi_v^{\circ} = V_{vow} + V_v + V_s \quad (6)$$

حيث نلاحظ ان الحجم المولالي الظاهري المحدد للسكروز ينتج من حجم فاندرفالز ( $V_{vow}$ ) وحجم الفجوات ( $V_v$ ) والحجم الناتج من الانقباض الكهربائي ( $V_s$ ) ( Shrinkage Volume) الذي سببه الانقباض الكهربائي للمذيب بسبب وجود المجاميع المحبة للماء في السكروز كما إن وجود الكافيين في الماء يزيد من الانقباض الكهربائي المتسبب بواسطة السكروز الذي يؤدي الى زيادة

( $V_s$ ) وبالتالي الى نقصان قيم  $\phi_v^*$  ومن ثم نقصان  $\Delta\phi_{ir}^{\circ}$  زيادة درجة الحرارة. يمكن حساب الحجم المولالي الجزئي من المعادلة الآتية<sup>(24)</sup>

$$V_{1.2} = \frac{1000+m M_2}{\rho} \quad (7)$$

m مولالية المذاب,  $M_2$  الوزن الجزيئي للمذاب,  $\rho$  كثافة المحلول (السكروز + محلول 5% كافيين) حيث دونت قيم  $V_{1.2}$  في الجدول (4)

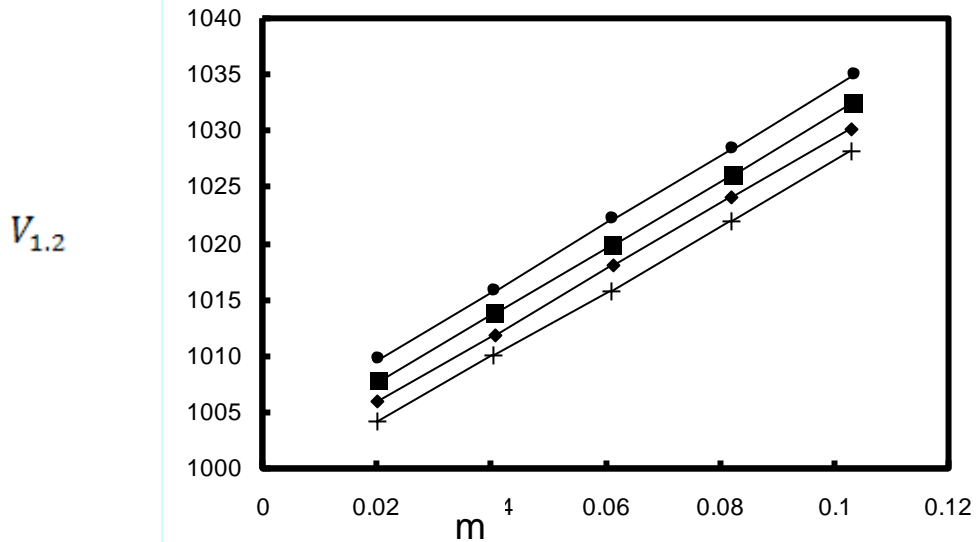
الجدول (4) يبين قيم الحجوم المولالية الجزئية ( $V_{1.2}$ ) للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن .

293.15		298.15		303.15		308.15	
m (mole.kg <sup>-1</sup> )	$V_{1.2}$ (cm <sup>3</sup> )	m (mole.kg <sup>-1</sup> )	$V_{1.2}$ (cm <sup>3</sup> )	m (mole.kg <sup>-1</sup> )	$V_{1.2}$ (cm <sup>3</sup> )	m (mole.kg <sup>-1</sup> )	$V_{1.2}$ (cm <sup>3</sup> )
0.0201	1004.2	0.0201	1006.1	0.0202	1007.9	0.0202	1009.8
0.0404	1010.1	0.0405	1011.9	0.0406	1013.9	0.0406	1015.8
0.0610	1015.9	0.0611	1018.1	0.0612	1019.9	0.0613	1022.2
0.0818	1022.1	0.0819	1024.2	0.0821	1026.1	0.0823	1028.5
0.1028	1028.2	0.1030	1030.3	0.1032	1032.5	0.1035	1035.0

نلاحظ من الجدول (4) ان قيم الحجوم المولالية الجزئية تزداد مع زيادة التركيز المولالي للسكروز هذا من جهة ومن جهة ثانية يزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يتفق مع دراسات سابقة<sup>(25)</sup> حيث نلاحظ إن السكروز يعمل على تكوين تراكيب متاصرة للفجوات (Interstitial Accommodation) في تركيب الماء + الكافيين مما يجعل التراكيب الناتجة من اضافة السكروز من النوع المقوي لتركيب المذيب (Structure Maker) ولكون الحجم المولالي الجزئي للجليد اكبر من الحجم المولالي الجزئي للماء لذلك يتوقع زيادة في الحجم المولالي للمحاليل الناتجة من اضافة السكروز لمحلول الكافيين وهذا ما يؤكد قيم الحجوم المولالية الجزئية في الجدول (4) التي تزداد مع زيادة التركيز المولالي لتعطي خطوط مستقيمة عند الرسم فيما بينها (كما في الشكل 2) من خلال العلاقة الآتية<sup>(26)</sup>

$$V_{1.2} = V_s^{\circ} + \bar{V}_{2.0}m \quad (8)$$

حيث ان  $V_s^{\circ}$  الحجم المولالي للمذيب,  $\bar{V}_{2.0}$  الحجم المولالي المحدد للمذاب والتي تم الحصول عليها من ميل الخطوط المستقيمة في الشكل (2) وتساوي (290.3, 292.9, 295.0, 303.3) عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن حيث نلاحظ زيادتها مع زيادة درجة الحرارة .



الشكل (2) يوضح اعتماد قيم الحجوم المولالية الجزئية ( $V_{1.2}$ ) على التركيز المولالي للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (303.15-308.15-293.15-298.15 كلفن) و (●) و (◆) و (+) و (■) كلفن.

كما حسبت اللزوجة المطلقة لمحاليل السكروز بمدى من التراكيز (0.01-0.02) مول / لتر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن ودونت في الجدول (5) من العلاقة (11)

$$\eta = \rho \cdot \nu \quad (9)$$

$\eta$  = اللزوجة المطلقة،  $\rho$  كثافة المحلول،  $\nu$  اللزوجة الحركية  
الجدول (5) يبين قيم اللزوجة المطلقة للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن .

M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\eta$ (poise)			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0	1.0635	0.9681	0.8613	0.7801
0,02	1,0873	0,9919	0,8868	0,8079
0,04	1,1052	1,0143	0,9155	0,8345
0,06	1,1309	1,0397	0,9413	0,8622
0,08	1,1577	1,0661	0,9703	0,8871
0,1	1,1790	1,0900	0,9950	0,9152

نلاحظ من الجدول (5) ان اللزوجة لمحاليل السكروز تزداد مع التركيز المولالي وهذا يعود الى انه كلما زاد إشباع المحلول بجزيئات السكروز تسببت في حصول أعاقه التي تؤدي إلى نقصان الانسيابية وزيادة اللزوجة هذا من جهة ومن جهة ثانية نلاحظ أن لزوجة محاليل السكروز تقل مع زيادة درجة الحرارة وهذا يعود الى ضعف الترابط بين جزيئات السكروز مع المذيب (الماء + الكافيين) فتزداد المسافات البينية بين طبقات المحلول فيقل الاحتكاك او المقاومة ومن ثم تقل اللزوجة وتزداد الانسيابية<sup>(27)</sup>.

طبقت معادلة جونز ودول على قيم اللزوجة المطلقة لمحاليل السكروز من خلال المعادلة الآتية (28)

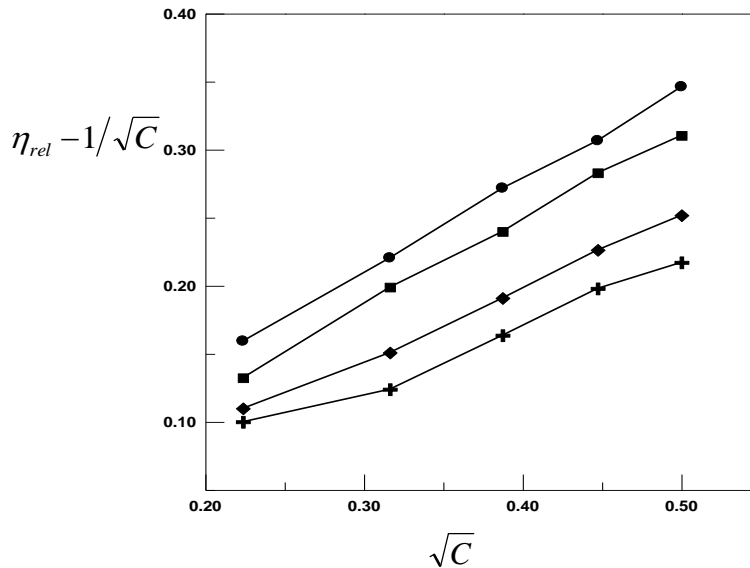
$$\eta_{rel} - 1/\sqrt{C} = A + B\sqrt{C} \quad (10)$$

حيث  $\eta_{rel}$  اللزوجة النسبية لمحلول السكروز ، A مقياس لتداخل ايون - ايون ، B مقياس لتداخل مذاب - مذيب حيث دونت معاملات جونز ودول في الجدول (6)

الجدول (6) حدود معادلة جونز ودول للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن .

$\sqrt{C}$ ( $mol^{1/2}/L^{1/2}$ )	$\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$ ( $L^{1/2}/mol^{1/2}$ )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,1414	0,1000	0,1099	0,1324	0,1593
0,2000	0,1240	0,1509	0,1990	0,2205
0,2449	0,1636	0,1910	0,2398	0,2718
0,2828	0,1980	0,2263	0,2829	0,3067
0,3162	0,2172	0,2518	0,3104	0,3463

كما تم الحصول على قيم A و B ( دونت في الجدول 7 ) من تقاطع وميل ( على التوالي ) الخط المستقيم ما بين  $\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$  و  $\sqrt{C}$  كما في الشكل (3)



الشكل (3) قيم  $\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$  مقابل  $\sqrt{C}$  للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15 كلفن و 298.15 كلفن و 303.15 كلفن و 308.15 كلفن).

الجدول (7) يوضح قيم معاملات معادلة جونز ودول للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن .

T/K	A ( $L^{1/2}/mol^{1/2}$ )	B ( $L/mol^1$ )	R <sup>2</sup>
293.15	0.016	0.446	0.98
298.15	0.010	0.523	0.99
303.15	0.009	0.646	0.99
308.15	0.008	0.672	0.99

نلاحظ من الجدول (7) ان قيم معامل الارتباط ( $R^2$ ) تساوي 0.99 لأغلب محاليل السكروز مع الكافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن مما يؤكد نجاح تطبيق معادلة جونز ودول على هذه المحاليل كما ونلاحظ ان قيم A قليلة مما يدل على ضعف التأثيرات المتبادلة من نوع مذاب – مذاب بينما نلاحظ ان قيم B موجبة وعالية مما يدل على قوة التأثيرات من نوع مذاب – مذاب اذن سلوك السكروز في محلول 5% كافيين حسب معادلة جونز ودول تبين زيادة التأثيرات من نوع مذاب – مذاب ونقصان التأثيرات من نوع مذاب – مذاب مع زيادة درجة الحرارة والسبب يعود الى تأثير اينشتاين (29 . 30)

$\eta_E$  الناتج من حجم وشكل دقائق السكروز (حجم كبير) المذابة في المحاليل قيد الدراسة فضلا عن الحركة التوجيهية  $\eta_{or}$  لجزيئات الماء المستقطبة بتأثير المجال الكهربائي الناتج من المجاميع الهيدروكسيلية المتعددة في تركيب جزيئة السكروز التي تدفع باتجاه تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء او المواقع الفعالة في الكافيين وبالتالي تعمل هذه التأثيرات على تقوية تركيب المذيب (Structure Solvent Maker) وكما نلاحظ ان التأثيرات من نوع مذاب – مذيب تزداد مع زيادة درجة الحرارة وذلك لكون  $\eta_E$  و  $\eta_{or}$  تزداد مع زيادة درجة الحرارة .

من خلال قيم اللزوجة والكثافة حسب طاقة كبس الحرة المولية لانسياب اللزج ( $\Delta G_{1,2}^\circ$  Molar Gibbs Free Energy for Viscous Flow) باستعمال المعادلة الآتية<sup>(31)</sup>

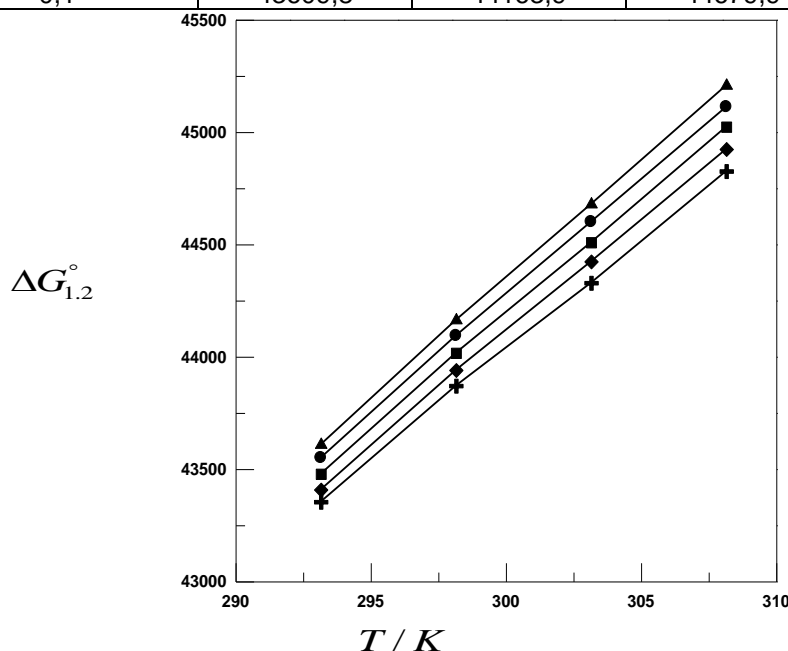
$$\Delta G_{1,2}^\circ = RTLn \frac{\bar{V}_{1,2} \eta}{hN_A} \quad (11)$$

حيث  $R$  ثابت الغازات ,  $h$  ثابت بلانك ,  $N_A$  ثابت افوكادرو ,  $\bar{V}_{1,2}$  يمثل حجم مول واحد من المحلول حيث تم حساب قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  (الجدول 10) بطريقة المربعات الصغرى من الرسم بين  $T$  و  $\Delta G_{1,2}^\circ$  (دونت قيم في الجدول 9) كما في الشكل (4) وذلك وفق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

الجدول (8) قيم طاقة كبس الحرة للانسياب اللزج ( $\Delta G_{1,2}^\circ$ ) جول/مول للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن .

M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{1,2}^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,02	43354,8	43871,4	44329,4	44826,4
0,04	43409,0	43941,1	44424,5	44924,7
0,06	43478,9	44017,4	44509,4	45024,3
0,08	43550,8	44094,4	44601,1	45112,9
0,1	43609,8	44163,9	44679,9	45208,7



الشكل (4) طاقة كبس الحرة المولية لانسياب اللزج  $\Delta G_{1,2}^\circ$  كدالة لدرجة الحرارة للسكروز في محلول 5% كافيين عند التراكيز المولارية (0.02 (+) و 0.04 (◆) و 0.06 (■) و 0.08 (●) و 0.1 (▲) مول لتر<sup>-1</sup> .



الجدول (9) قيم الانتروبي  $\Delta S$  والانتالبي  $\Delta H$  للانسياب اللزج للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن .

M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J.mol <sup>-1</sup> )
0,02	97.45	14797
0,04	100.6	13921
0,06	102.6	13411
0,08	103.8	13106
0,1	106.2	12460

نلاحظ من الجدول (9) ان قيم  $\Delta H$  موجبة وعالية بينما  $\Delta S$  موجبة و قليلة لمحاليل السكروز بمدى من التراكيز (0.02-0.1) مول /لتر في محلول 5% كافيين ولكن قيم  $\Delta S$  تزداد مع زيادة التركيز المولاري وذلك لان قيم  $\Delta S$  لمحاليل السكروز<sup>(32)</sup> تتأثر مع جزيئات الماء من خلال تكوين الأواصر الهيدروجينية في عدة مواقع خاصة بمجموعة الهيدروكسيل الموجودة ضمن جزيئة السكروز لذلك كلما زادت عدد المواقع الفعالة في جزيئة السكروز زادت الأواصر الهيدروجينية وبالتالي زيادة قيم  $\Delta S$  اما قيم  $\Delta H$  فانها تقل مع زيادة التركيز المولاري لمحاليل السكروز وذلك لكون قيم  $\Delta H$  تعتمد على تكسر الأواصر الناتجة عن التأثير الصاد للماء والكافيين في السكروز والتي تقل مع زيادة التركيز المولاري وبالتالي نقصان قيم  $\Delta H$ .

## REFERENCES المصادر

1. Fried, V. Blukis, U. and Hameka, H. F. “ Physical chemistry ”, Macmillan, New York (1974).
2. Goldberg, R. N. and Tewari, Y. B. J. Phys. Chem. Refe. Data, 18, 809(1989).
3. Boerio, G. J. J. Chem. Thermodyn., 23. 403(1991).
4. Putan, R. L. and Boerio, G. J. J. Chem Thermodyn., 25, 607(1993).
5. Goldberg, R. N. and Tewari, Y. B. J. Biol. Chem ., 264. 9897(1989).
6. Goldberg, R. N.; Tewari, Y. B. and Ahluwalia, J. C. J. Biol. Chem., 264, 9901(1989).
7. Tewari, Y. B. and Goldberg, R. N. J. Biophys. chem., 40, 59(1991).
8. Birch, G. G. and Shamil, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 84,2653 (1988).
9. Suggett, A.; Abbett, S. and Lilford, P. j. Sol. Chem ., 5, 17(1976).
10. Dan ford, M. D. J. Am. Chem. Soc., 84, 3965(1962).
11. David, R. L. CRC Hand Book of Chemistry and Physics , CPC Press, Inc (2006).
12. Voet, D. and Voet, G. J. “Biochemistry”, Wiley Press, 3<sup>th</sup>ed., Chapter 11, PP. 363-364(2004).
13. Castronuovo, G.; Elia, V.; Velleca, F. J. Solution Chem ., 25. 971(1996).
14. Gupta, R. and Singh, M. J. Chem. Sci.,117. No.3, pp. 275-282(2005).
15. Ali, A., Nain, A. K., Kumar, N. and Ibrahim, M. J. Chem. Sci., 114. No.5, pp. 495-500(2002).
16. Abbas, A. M. J. Al-Mustansiriya Science., 20, No.4, 49(2009)
17. Ali, A. and Shahjahan, J. Phys. Chem., 222. 1519(2008).
18. James, A. M. and Prichard, E. F. “Practical Physical Chemistry”, Wiley, New York(1974)
19. Lee, R. W. and Teja, As. J. Chem . Eng.data, 35 , 385(1990).
20. Sasahara, K. and Uedaria, H. Colloid and Polym. Sci ., 272,385(1994).
21. Natarajan, R.; Wadi, K. and Caur, H. C. J. Chem . Eng. Data, 35, 87(1990).
22. Masson , D. O. Philos. Mag., 8, 218(1929).
23. Banerjee, T. and Kishore, N. J. solution Chem., 34 , 137(2005).
24. Klofutar, C.; Paljk, S. and Teger, S. G. J. Thermochim. Acta., 196, 401(1992).
25. Lilley, T. H. J. Pure Appli. Chem., 66, 429(1994).
26. Wurzbarger, S.; Sartorio, R.; Guarin, G. and Nisi, M. J. chem. Soc., Faraday Trans. , 84, 2279(1988).
27. Silbey , R. J. and Albert, R. A. “Physical Chemistry”, Wiley, New York(2001)
28. Jones, G. and Dole, M. J. Amer. Soc., 51 , 2950(1929).
29. Stokes, R. H. and Mills, R. “Viscosities of Electrolytes and Related Properties" Oxford University Press, Oxford (1965).
30. Kiminsky, M. Z. Electro Chem , 4, 867 (1960).
31. Glasstone, S.; Laidler, K. J.; and Eyring, H. “The Theory of Rate Process ”, 1<sup>st</sup>ed., Mcgraw- Hill, NewYork, 480(1941).
32. Feakins, D.; Waghorn, W. E.; and Lawrence, K. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82, 503(1986) .