دراسة تأثير الامتزاز على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيد كحولية في الموقع – α – باستخدام الفحم المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية

خليل إبراهيم ألنعيمي و عمار احمد حمدون و احمد موفق سعدون
قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة الموصل

(NJC)

(تاريخ الاستلام ٢٢ / ٦ / ٢٠٠٨) **(تاريخ القبول ٢٥ / ١ /٢٠٠٩)**

الخلاصة

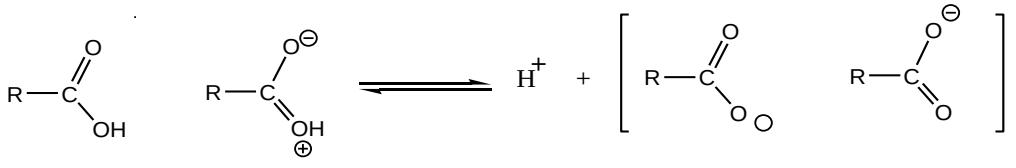
درس تأثير الامتزاز والمجاميع المعوضة على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لثلاثة حوامض كربوكسيلية أحادية تحتوي على مجموعة كحولية في الموقع(α) وبتراكيز مختلفة باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية ، تشير النتائج إلى وجود تأثير للامتزاز والحلقة الاروماتية على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لهذه الحوامض .

Abstract

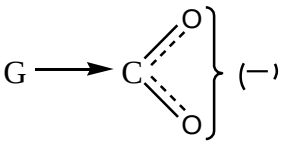
The effect of the adsorption and substituted groups was studied on the ionization constant and electric conductance of three mono carboxylic acids contains alcoholic group (OH) at α – position at different concentration by using activated charcoal prepared by chemical treatment , the results refers to the effect of adsorption , aromatic ring and hydrogen bonding on the ionization constants and electrical conductance for these acids.

المقدمة

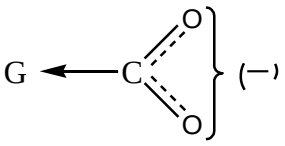
تعد جزئية الأحماض الكربوكسيلية قطبية[1] ويمكن أن تكون أواصر هيدروجينية مع جزيئات أخرى كالمذيب مثل الماء وبلا شك إن ذوبان الحامض الكربوكسيلي في الماء ناتج عن تكوين الأواصر الهيدروجينية بين الحامض الكربوكسيلي والماء، كما أن حامضية الأحماض الكربوكسيلية تعتمد على الصيغة التركيبية للحامض وتقدر بأنها الفرق بين استقرارية الحامض والانيون وان الحامض الكربوكسيلي له القابلية على أن يوهب ايون الهيدروجين من مجموعة الكربوكسيل بسهولة أكثر من إيهاب الهيدروجين في حالة الكحولات ويمكن أن يكون تركيب الحامض الكربوكسيلي بالشكل التالي.



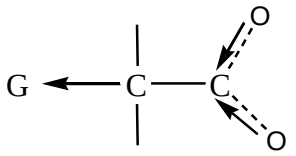
إن استقرارية الانيون بالريزونانس أكثر من استقرارية الحامض بالريزونانس أي أن حامضية الأحماض الكربوكسيلية تنتج من استقرارية الحامض العالية بالريزونانس للانيون ، وتتأثر درجة الحامضية
بوجود المجاميع المعوضة وقربها وبعدها عن مجموعة الكربوكسيل وبصورة عامة فان المجموعة



التي تؤثر في زيادة استقرار الانيون تزيد من الحامضية والمجاميع التي تقلل من استقرارية الانيون تقلل من الحامضية حيث أن المجاميع الساحبة للالكترونات تنشر الشحنة السالبة وتزيد من استقرارية الانيون والواهبة للالكترونات تعمل على تمركز الشحنة السالبة وتقلل من استقرارية الانيون وبالتالي تقلل الحامضية.

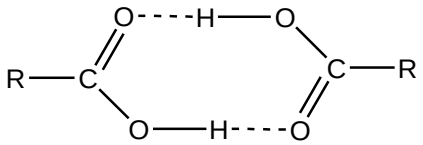


إن وجود مجموعة (OH) الكحولية الواهبة للالكترونات تقلل من حامضية الأحماض الكربوكسيلية ، أما الحلقة الاروماتية فتعمل كمجموعة ساحبة للالكترونات لان تهجين الكربون في حلقة البنزين هو من نوع (SP^2) والذي له سالبيه كهربائية أكثر من (SP^3) لذلك ستساعد على استقرارية الانيون السالب لمجموعة الكربوكسيل وبالتالي زيادة حامضيتها وفي بعض الحالات وبالاعتماد على الصيغة التركيبية للمركب قد تعمل حلقة البنزين كمجموعة دافعة للالكترونات.



سحب الكتروني

إن للمذيب تأثير على حامضية الأحماض الكربوكسيلية بسبب عملية التداخل الحاصلة بين المذيب والمذاب عن طريق تكوين الأواصر الهيدروجينية فضلا عن وجود الأواصر الهيدروجينية الضمنية أو البينية في الأحماض الكربوكسيلية والتي تسبب تكتل في جزيئات الحامض والتي تؤثر بدرجة كبيرة على الحامضية [٢،٣،٤،٥].



أواصر هيدروجينية بينية

إن عملية امتزاز الأحماض الكربوكسيلية على سطح الكربون والذي له القابلية على امتزاز الجزيئات المستقطبة عن طريق قوى فيزيائية (الكتروستاتيكية) بينهما تؤثر على حامضية الأحماض الكربوكسيلية.إن عملية الامتزاز ظاهرة معقدة لاعتمادها على طبيعة المادة ألمازة والممتزة وطبيعة المناطق البينية على سطح الامتزاز [٦،٧].

لقد استخدم التوصيل الكهربائي[4،8] لتعيين ثابت تأين أو تفكك الحوامض العضوية وبعض المركبات الحامضية والذي يتطلب تعيين التوصيل المكافئ لها عند التخفيف اللانهائي، إن ثوابت تأين الحوامض الكاربوكسيلية تتأثر قيمتها بعوامل متعددة كالسحب والدفع الالكتروني للمجاميع المعوضة وظاهرة الحشد الفراغي (steric effect)[9] والأواصر الهيدروجينية بنوعيها الضمنية والبينية

وعند وقوع مجموعة الكربوكسيل في مستوى مختلف عن مستوى الحلقة الاروماتية حيث يصاحب ذلك زيادة في عملية التأين ، إن الآصرة الهيدروجينية الضمنية تؤدي إلى استقرارية الايون السالب وهذا يسبب في إزاحة التأين بالاتجاه الطردي[1][10] ومن الجدير ذكره هو أن التأين يشير إلى مجموعة الايونات الموجودة في المحلول سواء كانت الايونات حرة أم مقيده[11] ،أما التفكك هو فقط الايونات الحرة والقادرة على حمل التيار الكهربائي وهو عادة اقل من الواحد.

الجزء العملي

1- الحوامض الكربوكسيلية المستخدمة مجهزه من شركة (Fluka) ،أما الكربون المنشط المستخدم في عملية الامتزاز فهو عبارة عن كاربون محضر بالمعالجة الكيمياوية وذلك عن طريق أكسدة المادة القيرية باستخدام اورثو حامض الفوسفوريك حيث تم وزن مقدار معين من المادة القيرية ثم أكسدته باستخدام 10% وزنا من حامض الفوسفوريك بوجود تيار من الهواء عند 350°م لمدة ثلاث ساعات لغرض الحصول على كتلة صلبة من المادة القيرية بعد ذلك تم اخذ وزن معين من المادة القيرية ألمؤكسده ومزج مع كمية من هيدروكسيد البوتاسيوم [(2:1)، (ماده قيرية : KOH)] وسخن عند ± 550 25 °م لمدة ثلاث ساعات ثم ترك ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة بعد ذلك تم تنقية الكاربون المنشط المحضر عن طريق غسله بالماء المقطر لحين التعادل ثم عومل مع محلول 10% حامض الهيدروكلوريك باستخدام التصعيد الحراري لمدة ثلاث ساعات ثم ترك ليبرد ورشح وغسل بالماء المقطر لحين التعادل.

وقد استخدم الماء المقطر كمذيب لتحضير المحاليل الحامضية لحامضي الكلايكولك والماندلك أما إذابة حامض البنزلك فقد استخدم الكحول الاثيلي بنسبة 99% كمذيب لتحضير وذلك لعدم ذوبانه بالماء المقطر ضمن التراكيز المستخدمة. اما هيدروكسيد الصوديوم المستعمل في التسحيح فقد قدر تركيزه بالمعايرة مع محلول M 0.1 من فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية وباستخدام دليل الفينولفثالين.

2- الأجهزة المستخدمة:

أ-استخدم جهاز هزاز كهربائي لرج المحاليل الحاوية على الكاربون المنشط من نوع (GFL,F.G.BODE&CO Hamburg 90).

ب- لقياس التوصيل الكهربائي للمحاليل قبل الامتزاز وبعده استخدم جهاز من نوع (Wissen Schaftlich-Technisches . Werek Statlen D8120 Welhim).

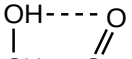
3- أجريت قياسات التوصيل الكهربائي وعملية الامتزاز للمحاليل المائية والكحولية للحوامض في درجة حرارة الغرفة وكان زمن تشغيل الهزاز لمدة ساعة واحدة ولكافة النماذج مع استخدام (1) غم من الكاربون المنشط وإجراء عملية الترشيح وقياس التوصيلية قبل وبعد الامتزاز باستخدام نفس الحجوم من المحاليل الحامضية. كما أنجزت الرسوم البيانية باستخدام الحاسوب حيث رسمت العلاقة بين التوصيل المكافئ(Λ_{eq}) مع الجذر ألتربيعي للتركيز ($\sqrt{C}$) ولكافة التراكيز قبل وبعد الامتزاز وقد رسمت نفس العلاقة باستخدام التراكيز الأربعة الأولى فقط وللحوامض الثلاثة لغرض حساب قيمة التوصيل المكافئ عند مالا نهاية من التخفيف ($\Lambda_{\circ}$) بسبب أن التراكيز الأخيرة تكون عالية وتسبب انخفاضا مفاجئا يجعل من الصعب الحصول على خط مستقيم. وقد تم حساب ثابت التأين باستخدام معادلة استوالد للحوامض العضوية الضعيفة.

النتائج والمناقشة

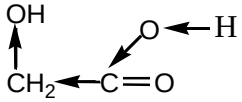
إن الحوامض الثلاثة تحت الدراسة تحتوي على مجاميع معوضة على ذرة الكاربون في الموقع (α) مثل(OH) الكحولية وذرتي هيدروجين ، وتستبدل ذرات الهيدروجين بحلقة اروماتية أو

حلقتين ، وسندرس بصورة تفصيلية كل حامض على حده مع إجراء مقارنة بينها.

1- حامض الكلايكولك:



نلحظ من الصيغة التركيبية للحامض وجود احتمالية لتكوين آصرة هيدروجينية ضمنية[5] بحلقة خماسية تؤدي إلى استقرارية الايون السالب لايون الكربوكسيليت حيث تكون قيمة pka له مساوية إلى(3.83)،كما أن وجود الأوكسجين في مجموعة (OH) الكحولية ذات سالبيه كهربائية تزيد الحامضية بمقدار اكبر مع وجود تأثير الحث يجعل مغادرة البروتون من مجموعة(COOH) أكثر سهولة[12] .



وفيما يلي النتائج والحسابات الخاصة بحامض الكلايكولك

الجدول (1): قيم ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض الكلايكولك قبل الامتزاز.

C/Mol	التوصيل $\times10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف Λ_0اللانهائي	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.04	1.5	1.5	3.75	5.7×10^{1}	0.65	0.0176	0.2
0.06	1.75	1.75	2.91		0.51	0.0166	0.24
0.1	2.0	2.0	2.00		0.35	0.0136	0.31
0.168	2.3	2.3	1.36		0.23	0.0106	0.41
0.336	3.0	3.0	0.89		0.15	0.0113	0.58
0.672	3.8	3.8	0.56		0.098	0.0196	0.82

الجدول (2): قيم ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض الكلايكولك بعد الامتزاز.

C/Mol	التوصيل $\times10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف Λ_0اللانهائي	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.038	0.75	0.75	1.97	2.8×10^{1}	0.7	0.0193	0.19
0.058	1.0	1.0	1.72		0.61	0.0229	0.24
0.096	1.25	1.25	1.30		0.46	0.0224	0.30
0.162	1.6	1.6	0.98		0.35	0.0236	0.40
0.328	2.3	2.3	0.7		0.25	0.0303	0.57
0.651	3.2	3.2	0.49		0.175	0.0571	0.80

ونلحظ من الجدول(1)(2) أعلاه ما يلي :

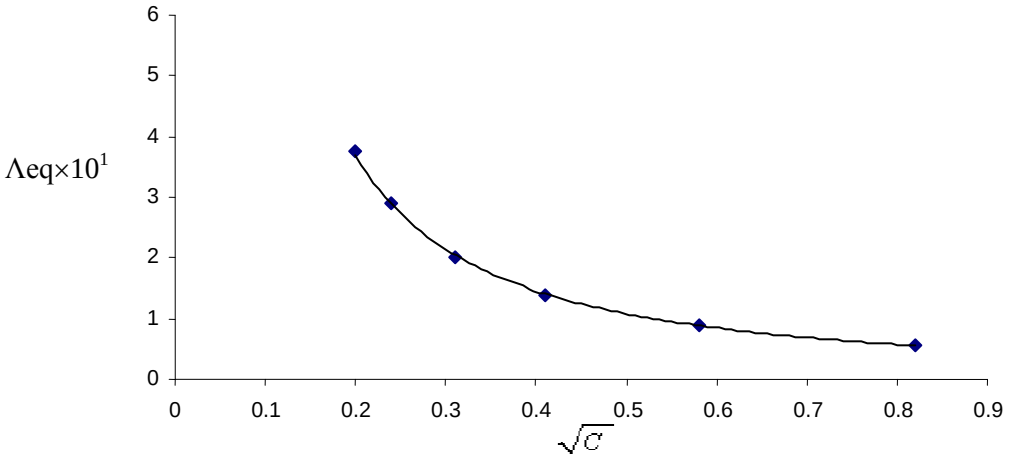
أ - إن التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لحامض الكلايكولك يزداد بزيادة التوصيل الكهربائي

قبل الامتزاز وذلك لارتفاع عدد الايونات الموجودة في المحلول أو ربما تكون ناشئة من التغير في درجة التأين[13] وهذه حالة متوقعه ،أما بعد إضافة الكاربون المنشط وحصول عملية الامتزاز يحصل نقصان في التوصيل الكهربائي بصورة محسوسة وينخفض بمقدار 50% من التوصيل الأصلي وذلك يشير إلى نقصان في عدد الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي[11] أو حصول تغير في درجة تفكك أو تأين الحامض ونعتقد أن السبب المباشر لحدوث ذلك هو وجود الكاربون المنشط في المحاليل المائية للحامض الذي يسبب تعقيدات إضافية داخل المحلول كزيادة التقارب بين الايونات الموجبة والسالبة وخصوصا عندما يزداد تركيز الحامض وهذا يكون زوج ايوني ينشا عندما تقترب الايونات ذات الشحنات المتعاكسة بعضها من البعض الآخر وبذلك تكون طاقة الجذب الكهربائي التبادلي اكبر من الطاقة الحرارية و بذلك يتكون مكون جديد في المحلول ذو استقرارية كافية[13,12].

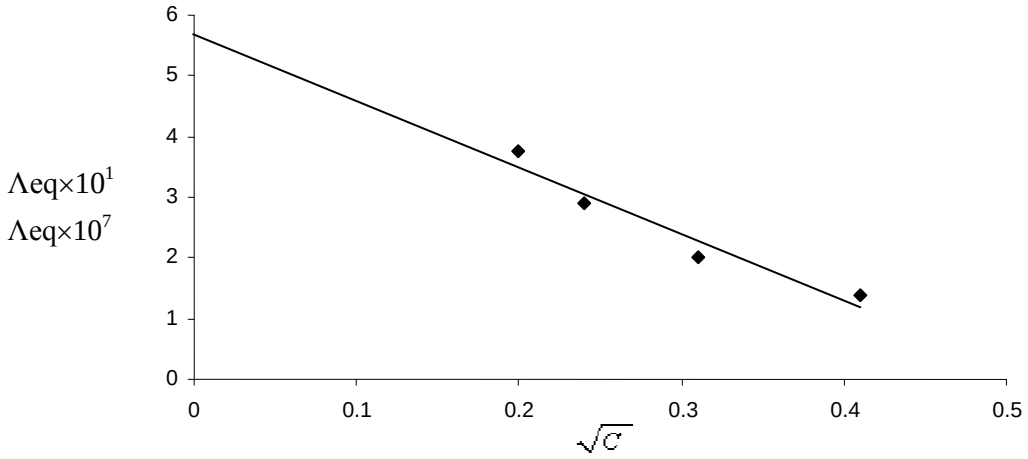
إن الأسباب السابقة بالإضافة إلى الزيادة المستمرة في تركيز الحامض تؤدي إلى تكتله ومنع تأينه من خلال تقييد هذه الجزيئات بأواصر هيدروجينية قوية وصغر المساحة التي تتحرك بها لوجود المادة المازه[15,14].

لقد كانت أعلى نسبة امتزاز هي 5.0% واقل قيمة امتزاز كانت 2.34% ويتبين أيضا من الجدول رقم (1) أن الفرق في التوصيل الكهربائي وفي التراكيز كافة قبل وبعد الامتزاز يكون متساويا تقريبا وهو بمقدار (0.75) ماعدا القيمة الأخيرة عند آخر تركيز فكانت (0.6) .

ب – انخفاض في قيم التوصيل المكافئ (Λeq) بزيادة التركيز قبل الامتزاز وهذه الحالة متوقعة وهي نفس أسباب نقصان التوصيل الكهربائي كعملية التكتل بين الجزيئات أو بفعل الأزواج الأيونية أو بفعل عدم التناظر حيث أن ايونات الجو ألايوني المتحركة في اتجاه معاكس لحركة الايون المركزي تقوم بنقل جزيئات التميؤ المرتبطة بها وهو الأمر الذي يسبب في ظهور حركة للمذيب في المنطقة القريبة من الايون المركزي معاكسة في الاتجاه لحركة الايون المركزي وهذه ستعمل على إعاقة وتقليل حركة الايون المركزي وهذا التأثير يسمى بالتأثير الكهروفورتي (Electrophoretic effect) الذي يعمل على زيادة مقاومة المذيب لحركة الايون المركزي والذي يؤدي إلى انخفاض السرعة النهائية والانتقال الكهربائي الأيوني كلما زاد التركيز[8،12].

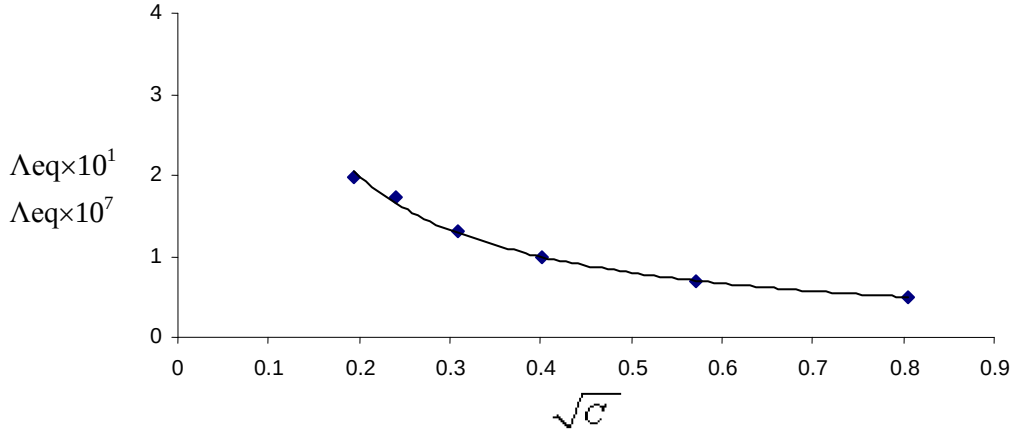


الشكل(1) يوضح النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$) لحامض الكلايكولك قبل الامتزاز.

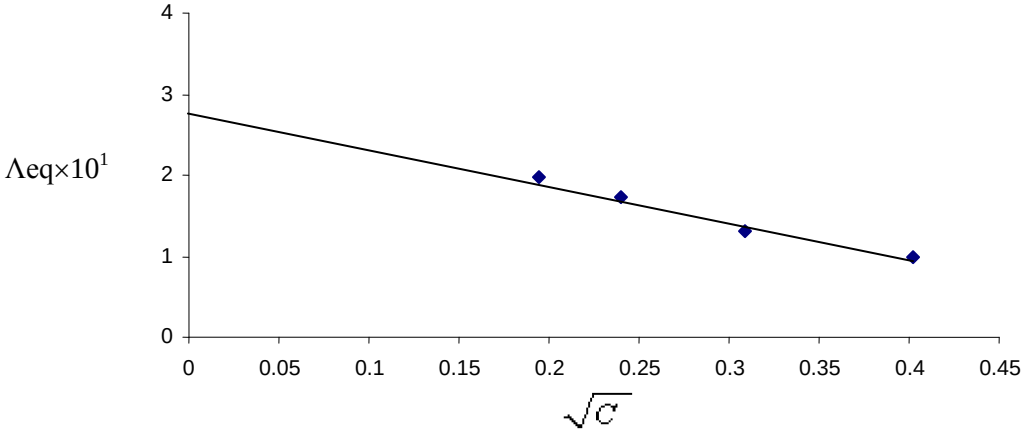


الشكل(2) فيوضح النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض الكلايكولك قبل الامتزاز.

أما بعد الامتزاز فقد حصل نقصان كبير بالتوصيل المكافئ عند مقارنة قيمة مع قيم التوصيل المكافئ قبل الامتزاز، والشكل(3)(4) يوضح العلاقة بين التوصيل المكافئ مع($\sqrt{C}$) لحامض الكلايكولك بعد الامتزاز.



الشكل (3): النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$) لحامض الكلايكولك بعد الامتزاز.



الشكل(4): النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض الكلايكولك بعد الامتزاز.

إن العوامل المؤثرة على التوصيل الكهربائي هي نفسها تؤثر على التوصيل المكافئ وقد ناقشنا ذلك في الفقرة (أ). لكن الذي يجب مناقشته هو النقصان الذي حدث بعد الامتزاز والاحتمال الأكثر تأثيرا هو الكاربون المنشط الذي ساهم في امتزاز عدد من الايونات والجزيئات الحامضية أو عند إشغاله حجم من المحلول حيث سيزداد التقارب بين الجزيئات والايونات مسببا زيادة في تكون الأزواج الأيونية مع تكتل في جزيئات الحامض مما يؤدي إلى تقليل عملية التأين ولربما يحصل دخول للايونات وخصوصا لايون الهيدروجين الصغير الحجم إلى داخل المسامات المؤهلة[6] فضلا عن امتزازها . إن ما ذكر سابقا سيؤدي إلى نقصان عدد الايونات الحاملة للتيار الكهربائي وبالتالي نقصان التوصيل المكافئ وخصوصا عند زيادة التركيز حيث ستزداد العوامل المؤثرة أكثر وان هذه الاستنتاجات تتفق مع الأدبيات [5،17] .

لقد تم الحصول على قيم التوصيل المكافئ عند التوصيل اللانهائي ($\Lambda_\circ$) وان عملية الامتزاز قد حصلت للحامض في التراكيز العالية والمنخفضة وان قيمة ($\Lambda_\circ$) تساوي مجموع التوصيلات المكافئة للانيونات والكيتونات وكان الفرق في قيمة ($\Lambda_\circ$) مساوية إلى (2.9) .

$\Lambda\Delta_\circ = \Lambda_\circ$(قبل الامتزاز) − $\Lambda_\circ$(بعد الامتزاز) = 2.9

إن الفرق في قيمة ($\Lambda_\circ$) سببه امتزاز الايونات و الجزيئات الحامضية على سطح الكاربون المنشط وهو نتيجة لانخفاض التوصيل المكافئ في التراكيز الأخرى مع اعتقادنا بان وجود الكربون المنشط له تأثير آخر هو إعاقة الايونات الغير ممتزة بسبب وجوده في المحلول ليعمل على زيادة احتكاك الايون غير الممتز مع جزيئات المذيب[12] وهذه الظاهرة تقل عند إزالة الكاربون المنشط وكذلك عند التخفيف، وان عملية الامتزاز للايونات قد حصلت في المحاليل المخففة جدا.

ج- تقل قيمة درجة التفكك (α) قبل الامتزاز بزيادة التركيز، أما بعد الامتزاز وكما نلحظ من الجدول (1) ارتفاع في قيمة(α) بالمقارنة مع قيمتها قبل الامتزاز، إن الزيادة في قيمة (α) يشير إلى زيادة عدد الايونات الحرة التي تقوم بحمل التيار الكهربائي في المحلول وهذا ما تشير إليه الأدبيات [12].إن زيادة عدد الايونات الحرة يعني زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول ولكن هذا الاستنتاج

يتناقض مع نتائج التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز حيث انخفض بصورة واضحة ولتفسير هذا يمكن القول انه قد تكونت ايونات حرة بعد الامتزاز وازدادت عن قيمتها قبل الامتزاز فضلا عن نقصان قيم (α) عند زيادة تركيز الحامض ونعتقد أن هناك أسباب عديدة منها أن عملية الامتزاز عملت على سحب العديد من الجزيئات والايونات من المحلول وقد يسهل ذلك لبعض الجزيئات غير المتأنية أن تتاين أي زيادة درجة التفكك مع كسر للأواصر الهيدروجينية البينية في هذه الحالة وخصوصا في التراكيز الواطئة والمصدر الآخر للايونات الحرة هو انتهاء الازدواج الموجود في حالة الأزواج الأيونية بعد الامتزاز وبعد مرور فترة معينة وفي المحاليل المخففة وانطلاق عدد من الايونات الموجبة والسالبة في المحلول ، كل ما تم ذكره سابقا سيزيد من قيمة (α) ويتوافق مع النتائج حيث أن (α) هي عبارة عن كسر الايونات[12] الحرة الناتجة عن تفكك الحامض والايونات الحرة (سالبة أو موجبة) والواضح من النتائج أن الزيادة ليست كبيرة بل محدودة ، ولكن ما هو مصير هذه الايونات في ظروف الامتزاز مثل وجود الكاربون المنشط بمواقعه الفعالة ومساماته المؤهلة داخل المحلول ذي الحجم المحدود وهو عامل مؤثر إضافي يؤثر على تصرف الايونات والجزيئات وبالتالي على التوصيل الكهربائي وهذه الايونات الإضافية بعد الامتزاز المفروض أن تقوم بحمل التيار الكهربائي ولكن هذا لم يحدث ويمكن أن تفسر سبب عدم حدوث ذلك ومن خلال الأدبيات وهي كالآتي :

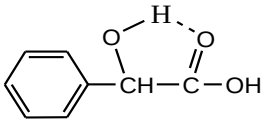
إن الزيادة في عدد الايونات الحرة بعد الامتزاز كان قليلا وان هذا العدد الإضافي لم يساهم في حمل التيار الكهربائي ، إن لعدم مساهمته أسباب واحتمالات ولابد أن نضع في تصورنا هيئة المحلول الحامضي لكي نستطيع أن نصل إلى حقيقة الذي يحدث داخل المحلول وكل ما نستطيع قوله هو الاستناد إلى بعض الحقائق العلمية المثبتة التي تعيننا في ذلك .إن المحلول الحامضي يزداد تركيزه ويحتوي على جزيئات متأينة وغير متأينة وايونات سالبة وموجبة مع جزيئات المذيب ذات الاستقطاب العالي[18] ثم يضاف إليه 1غم من الكاربون المنشط المعالج كيميائيا والحاوي على مواقع فعالة ومسامات مؤهلة كل ذلك سيعقد حالة المحلول وسيزيد من كثافة المحلول الحامضي من ناحية توزع وتقارب الجزيئات الحامضية أو بعثرتها وكذا الحال بالنسبة للايونات الحامضية وجزيئات المذيب فلربما تدخل قسم من الايونات (الموجودة قبل الامتزاز وبعده) إلى المسامات المؤهلة في الكاربون المنشط بسبب عملية الرج واستقرارها وإذا حصل هذا الشيء فالايونات المتوقع تضاؤلها هي الايونات الصغيرة الحجم (H^+) حيث احتمالية امتزازها على سطح الكاربون المنشط وتصبح مقيدة مع احتمالية عدم دخول الايونات السالبة لأنها كبيرة الحجم وتعاق حركة الالكترونات بواسطة الكربون المنشط وان زيادة التركيز سيعيق حركتها أكثر بسبب وجود جزيئات متقاربة وتكوين أواصر هيدروجينية بينية فضلا عن تقارب الايونات من بعضها . والطريق الآخر المحتمل للإعاقة من حركة الايون الحر هو الأزواج الأيونية وهنا تعاق حركة الايونات الموجبة والسالبة وهنالك معيق محتمل آخر هو المذيب الذي يتداخل مع الايونات ويعيق حركتها فضلا عن التكتل الحاصل لجزيئات الحامض[5،16] التي لا تسمح للايونات من التحرك . إن كل ما ذكر سابقا سيؤثر مباشرة أو غير مباشرة على حركة الايونات داخل المحلول ولا نعلم على وجه الخصوص أيهما أكثر تأثيرا ولكن العامل الأكثر تأثير وبصورة مباشرة هو زيادة التركيز مع وجود الكاربون المنشط . اذن هي ايونات حرة لكنها مقيدة متفككة لا تقدر على حمل التيار الكهربائي محسوبة على درجة التفكك .

د – تبين نتائج الجدول (1) حصول انخفاض في قيم ثابت تأين الحامض بزيادة التركيز قبل عملية

الامتزاز ولقد وضحنا سابقا أن ثابت التأين يعبر عن مجموع الايونات الموجودة في المحلول سواء حرة أم مقيدة، إن انخفاض قيمة ثابت التأين قبل الامتزاز وبزيادة التركيز تنقص عدد الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي ويتضح ذلك من درجة تفكك الحامض قيل الامتزاز وهنا الايونات الحرة لا تتحول إلى مقيدة بل تتحول إلى شكل جزيئي لأنها لو كانت مقيدة لحسبت على ثابت التأين أو تكون الايونات بشكل جزيئه غير مفككة بتقارب الايونات من بعضها بتجاذب الكروستاتيكي والذي يساعد على ذلك هو زيادة التركيز والذي يعمل على تقارب الجزيئات من بعضها مع حصول تكتل لها مع احتمالية أن الاستمرار في زيادة التركيز يؤدي إلى وقف عملية التأين وحتى عودة الايونات إلى حالتها الجزئية وهذا الاحتمال وارد والذي يدعمه النقصان في درجة التفكك مع زيادة التركيز وبالتالي انخفاض ثابت التأين نفسه وهذا يتلائم مع النتائج الموجودة في الجدول (1) .

أما بعد الامتزاز فقد حصل عكس ما هو متوقع وهو حصول زيادة في قيم ثابت التأين بزيادة التركيز وكانت القيم أكثر انتظاما في الزيادة بالمقارنة مع القيم قبل الامتزاز . إن الزيادة في قيم ثابت التأين . تشير ولأول وهلة إلى زيادة عدد الايونات الحرة في المحلول والتي تزداد بزيادة التركيز ولكن هذا لا ينسجم مع الأدبيات[12،14،19] صحيح قد حصل زيادة طفيفة في درجة التفكك بعد الامتزاز ولكنها تنخفض بزيادة التركيز والذي حصل لا ينسجم مع بعض النتائج في الجدول . وصحيح أن الايونات الحرة الحركة الجديدة بعد الامتزاز قد تتحول إلى مقيدة ولكنها أيضا تحسب ثابت التأين . وان زيادة قيم ثابت التأين بزيادة التركيز ونقصان التوصيلة الكهربائية يجب أن يكون له تفسير مناسب يتلائم مع النتائج وعندئذ يبقى تفسير لهذه الحالة ومفاده هو حصول زيادة في الايونات المقيدة لأنها لو كانت حرة لحملت التيار الكهربائي وزاد التوصيل الكهربائي . وأول عامل مقيد لحركة الايونات هو الامتزاز حيث تجذب الايونات بقوة كهروستاتيكية على السطح أو تلك الداخلة إلى المسامات المؤهلة وهي تمتز أيضا وتمنع الايونات من الحركة وحمل التيار الكهربائي وتقييد آخر محتمل ويؤثر هو التجمع ألايوني أو تكوين الأجواء الأيونية ومنع المذيب أو مقاومته لحركة الايونات، وعلى أية حال فان الزيادة الحاصلة في ثابت التأين ناجم عن تقييد كبير للايونات الجديدة (بعد الامتزاز) وكذلك لبعض الايونات الموجودة أصلا قبل الامتزاز بزيادة تركيز المحلول الحامضي وتحسب هذه الايونات على ثابت التأين مضافا إليها القيمة السابقة للايونات الحرة المقيدة وبذلك يزيد ثابت التأين .

2- حامض الماندلك :-



يختلف هذا الحامض عن سابقه بكونه حاو على حلقة اروماتية بدل ذرة الهيدروجين في الموقع(α) مع احتمالية وجود آصرة هيدروجينية ضمنية فيه وتأثير ذلك على التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض ، التوصيل المكافئ ، درجة التفكك ، ثابت التأين وبوجود كاربون منشط يحصل عليه امتزاز لجزيئات الحامض وايوناته وان استبدال مجموعة فنيل [13] بدل الهيدروجين يؤدي إلى زيادة في الحامضية بسبب وجود ذرة كاربون غير مشبعة فيها تسحب الإلكترون بشكل أفضل من ذرة الكاربون المشبعة أي أنها أكثر سالبية (تهجين sp^2) وتكون الالكترونات اقرب نسبيا للنواة لذلك يكون سحبها بكفاءة أعلى وتظهر حثا سالبا والنتائج التي تم الحصول عليها قبل الامتزاز وبعد الامتزاز مثبتة في الجدول(3)و(4) على التوالي:

جدول (3): ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض الماندلك قبل الامتزاز.

C/Mol	التوصيل $\times10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف Λ_0اللانهائي	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.04	1.5	1.5	3.75	5.5×10^{1}	0.68	0.0192	0.2
0.06	1.8	1.8	3.0		0.54	0.0186	0.24
0.1	2.2	2.2	2.2		0.4	0.0177	0.31
0.168	2.4	2.4	1.42		0.258	0.0134	0.41
0.336	3.3	3.3	0.98		0.178	0.0160	0.58
0.672	4.0	4.0	0.59		0.108	0.0238	0.82

جدول (4): ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض الماندلك بعد الامتزاز.

C/Mol	التوصيل $\times10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف Λ_0اللانهائي	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.031	1.1	1.1	3.54	5.0×10^{1}	0.70	0.0156	0.17
0.051	1.4	1.4	2.74		0.54	0.0156	0.22
0.088	1.8	1.8	2.04		0.40	0.0154	0.29
0.157	2.2	2.2	1.4		0.28	0.0146	0.39
0.328	3.0	3.0	0.91		0.18	0.0158	0.57
0.665	3.8	3.8	0.57		0.11	0.0240	0.81

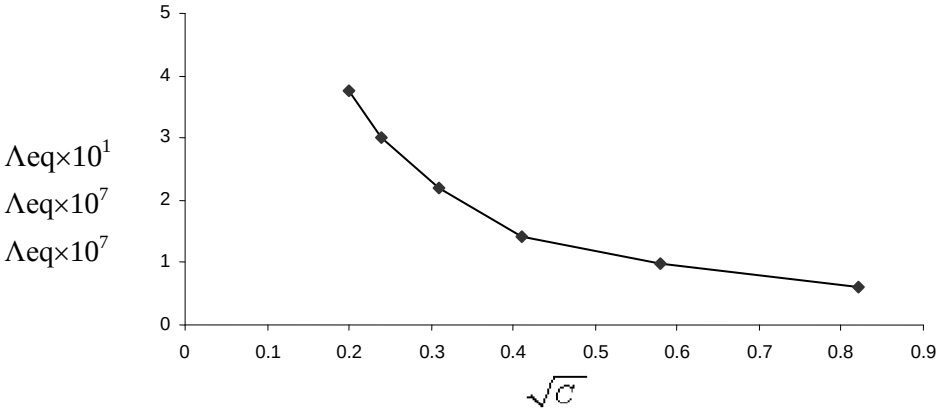
تظهر هذه النتائج عدة حقائق وهي:

أ- زيادة التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لحامض ماندلك بزيادة تركيز المحلول قبل عملية الامتزاز وقيمته تفرق بزيادة قليلة عن التوصيل الكهربائي لحامض كلايكولك وان هذه الزيادة مع تساوي كل الظروف سببها وجود الحلقة الاروماتية في حامض ماندلك حيث ظاهرة السحب الالكتروني يؤدي إلى استقرار الايون السالب لمجموعة (COOH) فضلا عن وجود الآصرة الهيدروجينية الضمنية التي تساعد على ذلك الاستقرار وتساعد على مغادرة البروتونات بسهولة وهذا يؤدي إلى زيادة عدد الايونات القادرة على حمل التيار الكهربائي والذي يدعم ذلك هو درجة التفكك قبل الامتزاز التي تكون ذات قيم أكثر من حامض كلايكولك وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة التوصيل الكهربائي .

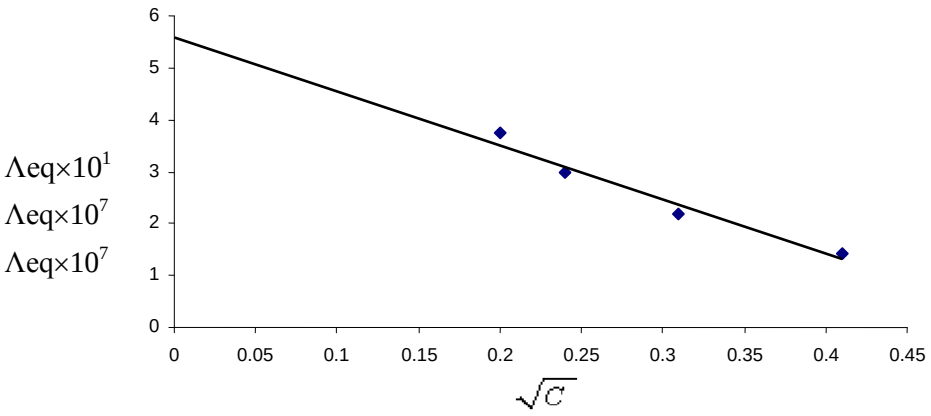
أما بعد الامتزاز فقد حصل انخفاض قليل في قيم التوصيل الكهربائي بالمقارنة مع حامض كلايكولك التي انخفضت قيمتها بمقدار 50% ، هذا يشير إلى أن الايونات الحرة لحامض ماندلك الموصلة للتيار الكهربائي يبقى عددها جيدا في المحلول بعد عملية الامتزاز والذي يؤكد ذلك بقاء درجة تفكك الحامض بعد الامتزاز بقيم مساوية أو اكبر بقليل من قيمتها قبل الامتزاز وهذا بطبيعة الحال يحافظ على بقاء التوصيل الكهربائي جيدا في المحلول .أما الايونات القليلة الحرة التي لم تساهم في التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز فقد حصل لها امتزاز على المواقع الفعالة للكاربون المنشط أو كونت أزواج أيونية بين الكتايونات

والانيونات بتجاذب الالكتروستاتيكي دون تكوين جزيئه أو قيدت حركتها بفعل جزيئات المذيب وتقارب الجزيئات والايونات بسبب زيادة التركيز ووجود الفحم المنشط حيث يحصل تزاحم داخل المحلول تحت ظروف زيادة التركيز .

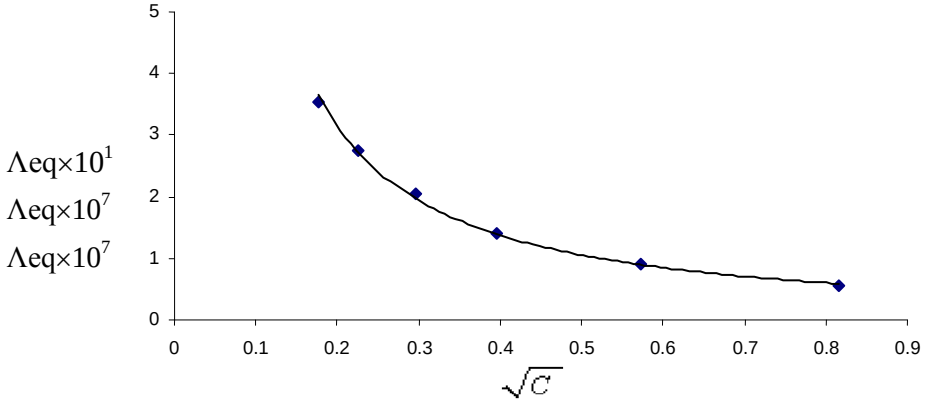
ب- انخفاض التوصيل المكافئ لحامض ماندلك بزيادة التركيز قبل الامتزاز والشكل (5)أدناه يوضح انخفاض التوصيل المكافئ للحامض مع زيادة التركيز وسبب ذلك وضحناه في الفقرات السابقة في حامض كلايكولك . أما بعد الامتزاز الشكل (7) فقد انخفضت هذه القيم بزيادة التركيز وهذا الانخفاض سببه نفس انخفاض التوصيل الكهربائي وكذلك انخفاض قيمة(Λ°) والشكل (6) و (8) يوضحان العلاقة بين Λeq و $\sqrt{C}$ لايجاد قيمة (Λ°).حيث نلاحظ أن الفرق في قيمة (Λ°) قبل الامتزاز وبعد الامتزاز مساوية إلى(0.5) في حين كان الفرق في حامض كلايكولك كثيرا (2.9) والسبب هو أن النقصان في التوصل الكهربائي لحامض كلايكولك هو أكثر من نقصانه في حامض ماندلك بعد الامتزاز بسبب نقص الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي في حامض كلايكولك .



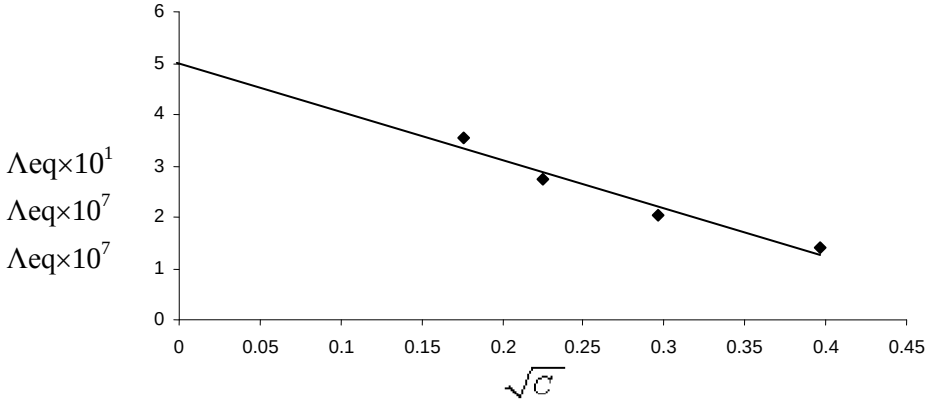
الشكل (5): النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$)لحامض الماندلك قبل الامتزاز



الشكل (6): النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض الماندلك قبل الامتزاز.



الشكل (7): النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$) لحامض الماندلك بعد الامتزاز.



الشكل (8): النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض الماندلك بعد الامتزاز.

ج- نلحظ تقارب كبير في قيم درجة التفكك للحامض قبل وبعد الامتزاز وهذا يدل على أن عدد الايونات الحرة الموجودة في المحلول قد ازدادت بنسبة ضئيلة بعد الامتزاز وفي بعض التراكيز وهذه الزيادة من المتوقع أن يكون سببها تأين عدد قليل من جزيئات الحامض بعد الامتزاز او تحول عدد قليل من الايونات المقيدة إلى ايونات حرة الحركة والذي أبقى على التوصيل الكهربائي للمحلول جيدا وتبين مما سبق أن عدد الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي قد بقي ثابتا على اقل تقدير بالرغم من تعارض ذلك مع قيم التوصيل الكهربائي التي انخفضت بمقدار يتراوح ($٠,٢\times١٠^{٣}$ – $٠,٤\times١٠^{٣}$ ohm^{-1}) ، والمثير للاهتمام هو لماذا لم تساهم الايونات الحرة بالمحافظة على التوصيل الكهربائي كما هو اوزيادته ونعتقد بأن زيادة هذه الايونات موجودة ومحسوبة على درجة التفكك

ولكنها غير قادرة على حمل التيار الكهربائي وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي وهي غير قادرة لعدة أسباب منها صعوبة حركة هذه الايونات في المحلول وخصوصا عند زيادة التركيز حيث تقل المسافات بين الجزيئات الحامضية مع وجود المادة الصلبة الغير ذائبة (الكاربون المنشط) والعرقلة التي يقوم بها المذيب كل ذلك سيضيق المسارات التي تسير بها الايونات وقد تحتاج إلى وقت طويل بسبب بطئها الشديد أو انغلاق هذه المسارات بصورة كبيرة تجعل الايونات لا تحقق هدفها في حمل التيار الكهربائي . وعلى أية حال فأن حالة المحلول معقدة وليست بسيطة تجعل البحث عن السبب المباشر أمر صعب .

د-

١- قيم ثوابت تأين حامض ماندلك اكبر من حامض كلايكولك قبل عملية الامتزاز وتنخفض بزيادة التركيز ما عدا التركيزين الأخيرين فإنها تزداد وخصوصا القيمة الأخيرة فهي عالية وكما هو الحال في حامض كلايكولك

٢- نقصان في قيم ثابت تأين الحامض بعد عملية الامتزاز بصورة واضحة مع تقارب أو تساوي قيم ثابت تأين الحامض قبل وبعد الامتزاز عند التركيزين الأخيرين بالمقارنة مع قيم ثوابت التأين قبل الامتزاز ومن الجدير بالذكر أن هذه القيم هي اقل من قيم ثوابت تأين حامض كلايكولك بعد الامتزاز .

٣- التقارب في قيم ثابت تأين الحامض بعد الامتزاز بالرغم من الزيادة المستمرة في تركيز الحامض .

إن نقصان قيم ثابت التأين وتقارب قيمتها بعد الامتزاز يشير إلى وجود إعاقة[٩،١٢] واضحة لتأين البروتون وكذلك زيادة القيود على حركة الايونات الحرة والنتائج المذكورة آنفا أسباب واحتمالات وهي :-

أولا : نعتقد أن زيادة قيم ثوابت تأين حامض ماندلك بالمقارنة مع حامض كلايكولك تحت نفس الظروف قبل الامتزاز وهو وجود الحلقة الاروماتية في حامض ماندلك مع عدم وجودها في حامض كلايكولك وكما هو معروف ظاهرة السحب الالكتروني للحلقة الاروماتية [١] وهذا بسبب زيادة في التأين أما انخفاض ثابت التأين بزيادة التركيز هو حصول تكتل جزيئات الحامض [٥] بأواصر هيدروجينية تقلل من درجة تفكك الحامض والذي يؤكد ذلك هو أن درجة التفكك تقل بزيادة التركيز وهذا يقلل من ثابت التأين .

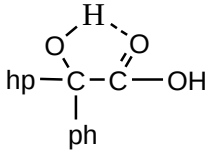
ثانيا : أما بعد الامتزاز فقد حصل نقصان في قيم ثابت التأين فضلا عن أن هذه القيم هي اقل من قيم ثابت تأين حامض كلايكولك وكذلك تقارب قيمتها ماعدا القيمة الأخيرة فهي عالية ومساوية تقريبا لقيمة ثابت تأين الحامض قبل الامتزاز عند نفس التركيز . إن النقصان الواضح لقيم ثابت التأين بعد الامتزاز يشير علميا إلى نقصان في عدد الايونات وليس الحرة الحركة لان درجة التفكك بقيت أو ازدادت بنسبة بسيطة جدا بعد الامتزاز إذ يجب أن نناقش مصير الايونات المقيدة بعد الامتزاز والتي أدت إلى نقصان قيم ثابت التأين بالمقارنة مع قيمتها قبل الامتزاز . إن لوجود الحلقة الاروماتية اثر على تصرف الحامض من حيث الامتزاز والتأين بالمقارنة مع حامض كلايكولك والتفسير المناسب لهذه الحالة هو أن الايونات المقيدة نقصت كثيرا وفي التراكيز كافة ماعدا الأخير لسببين محتملين أولهما حصول عملية عكسية لتأين هو تكوين الجزيئة المتعادلة للحامض وبزيادة التركيز يحصل تكتل للجزيئات الحامضية فيما بينها ، ولكن هذا الاحتمال قد لا يكون صحيحا لأن هذه الحالة ممكن أن تحصل بسهولة بعد الامتزاز للايونات الحرة (كتايونات وانيونات) ويؤيد ذلك انخفاض درجة التفكك بزيادة التركيز وبصعوبة للايونات المقيدة بسبب الازدواج

ألايوني للايونات الموجبة والسالبة وهذه تنتهي بعد فترة معينة فمن الممكن أن ترجع بشكل أيونات حرة ولكن هذه الحالة محدودة لأن درجة التفكك بعد الامتزاز مقاربة لقيمتها بعد الامتزاز أو بزيادة طفيفة وهناك احتمالية أخرى هي عودتها إلى جزيئة متعادلة ثم تتكتل مع بعضها بآصرة هيدروجينية قوية وخصوصا بعد زيادة التركيز ، أما إذا كان التقييد للايونات بسبب تداخلات المذيب[٢٠،٣،٢] فان المحلول بعد الامتزاز سيصبح في تماس مع المواقع الفعالة للكربون المنشط وبسبب وجود الحلقة الاروماتية حيث تؤثر على حجم الجزيئة (عامل إعاقة فراغية) بالمقارنة مع حجم جزيئات المذيب (الماء) حيث تفضل الايونات المقيدة بهذه الحالة التحول من الحالة الأقل استقرارا إلى الأكثر استقرار بامتزاز على المواقع الفعالة للكاربون المنشط التي تجذب إليها الجزيئات أو الايونات الحامضية على حد سواء والذي يدعم ذلك زيادة النسبة المئوية لامتزاز الحامض والتي كانت 22.5% عند اقل تركيز و 1.04% عند أعلى تركيز والذي ازدادت فيه قيمة ثابت التأين حيث بلغت (0.0240) وأصبحت مساوية لنفس القيمة قبل الامتزاز والبالغة (0.0238) وسبب عودة زيادة ثابت التأين عند أعلى تركيز هو احتمالية عودة الايونات المقيدة مرة أخرى ونقصان في امتزاز الايونات على سطح الكاربون المنشط والنتائج السابقة تثبت ذلك. إن الحالة السابقة تؤدي إلى نقصان عدد الايونات المقيدة داخل المحلول والمحسوبة على ثابت التأين وبهذا ينخفض ثابت التأين والملاحظ من النتائج أيضا أن زيادة التركيز لم تعمل على زيادة درجة التفكك ولا زيادة في الايونات المقيدة بعد الامتزاز حيث ثباتية قيم ثابت التأين ونقصان درجة التفكك .

إن وجود الفحم المنشط كمادة صلبة ذات دقائق صغيرة تنتشر بين جزيئات الحامض والمذيب ويتغلغل فيهما وهذا ربما يؤدي إلى تحطيم الجو الأيوني وكسر الأواصر الهيدروجينية البينة الناتجة عن تكتل الجزيئات وكل الاستنتاجات السابقة تشير إلى تحول الايونات الحرة إلى مقيدة.

إن نسبة امتزاز حامض ماندلك أكثر من حامض كلايكولك وبالذات في التراكيز الواطئة هو وجود الحلقة الاروماتية الأكثر سالبية كهربائية من الهيدروجين وتظهر حثا لسحب الالكترونات وكذلك تأثير مثبت للجزيئة[١٣] سواء بسحب إلكترون من مركز ذات شحنة سالبة أو بدفعه الكترونات إلى مركز موجب الشحنة يعمل هذا التأثير من خلال السلسلة الجزيئية أو من خلال الفراغ وبوجود السحابة الالكترونية الكبيرة فوق وتحت مستوى الحلقة الاروماتية المسطحة تجذب هذه السحابة الكواشف الموجبة والباحثة عن الإلكترونات[١٣] ومع وجود المواقع الفعالة في الكربون المنشط كعامل مساعد لانجذاب الجزيئة أو ايوناتها وامتزازها فيزيائيا (الكتروستاتيكيا) باحتمالية اكبر من أيون الهيدروجين الذي لا يمتلك خواص الحلقة الاروماتية وهذا يعكس نسبة الامتزاز الفعالة في التراكيز الواطئة لحامض ماندليك .

٣-**حامض البنزيليك**:-



الحامض يحتوي على حلقتين اروماتيتين مستبدلتين بذرتي هيدروجين في حامض كلايكولك ، والجدول (٥)و(٦) يوضح النتائج الخاصة بالحامض .

الجدول (٥) : ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض البنزلك قبل الامتزاز

C/Mol	التوصيل $\times 10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times 10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times 10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف اللانهائيΛ_0	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.04	2.0	2.0	5.0	8.0×10^{1}	0.62	0.0160	0.2
0.06	2.6	2.6	4.33		0.54	0.0186	0.24
0.1	2.9	2.9	2.9		0.36	0.0144	0.31
0.168	3.2	3.2	1.9		0.23	0.0106	0.41
0.336	3.5	3.5	1.04		0.13	0.0085	0.58
0.672	3.8	3.8	0.56		0.07	0.01	0.82

الجدول (٦) : ثابت التأين ودرجة التفكك لحامض البنزلك بعد الامتزاز

C/Mol	التوصيل $\times 10^{3}\mu ohm^{-1}$	التوصيل النوعي K $\times 10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$	التوصيل المكافئ $\Lambda eq\times 10^{1}$ $ohm^{-1}cm^{-1}equ^{2}$	التوصيل عند التخفيف اللانهائيΛ_0	درجة التفكك α	ثابت التأين	$\sqrt{C}$
0.035	1.8	1.8	5.14	8.0×10^{1}	0.64	0.0143	0.18
0.055	2.3	2.3	4.18		0.52	0.0157	0.23
0.093	2.5	2.5	2.68		0.33	0.0111	0.30
0.159	3.0	3.0	1.88		0.23	0.0100	0.39
0.326	3.3	3.3	1.0		0.12	0.0069	0.57
0.658	3.5	3.5	0.53		0.066	0.0083	0.81

إن المذيب المستخدم لإذابة الحامض هو الكحول الاثيلي بسبب عدم ذوبانه في الماء وهذا قد يؤثر على بعض النتائج المستحصلة . ونلحظ من الجدول (٥)و(٦) الآتي :

أ- التوصيل الكهربائي للحامض قبل الامتزاز أعلى من التوصيل الكهربائي لحامضي كلايكولك وماندلك ماعدا القيمة عند التركيز الأخير فتكون مساوية لحامض كلايكولك واقل قليلا من حامض ماندلك وتزداد هذه القيم بزيادة التركيز . إن زيادة التوصيل الكهربائي يعني زيادة عدد الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي وبكمية أخرى زيادة عملية التأين لإعطاء الكاربون والانيون في حامض بنزيليك اكبر من حامض كلايكولك وماندلك ونعتقد أن السبب قد يكون وجود حلقة اروماتية ثانية تزيد من عملية السحب الالكتروني في مجموعة الكربوكسيل وهذا يسهل تأين البروتون الحامضي وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي للمحلول أما بعد الامتزاز حيث وجود الكاربون المنشط بمواقعه الفعالة وتغلغله بين جزيئات الحامض وايوناته الموجبة والسالبة وجزيئات المذيب أدى إلى نقصان التوصيل الكهربائي للمحلول

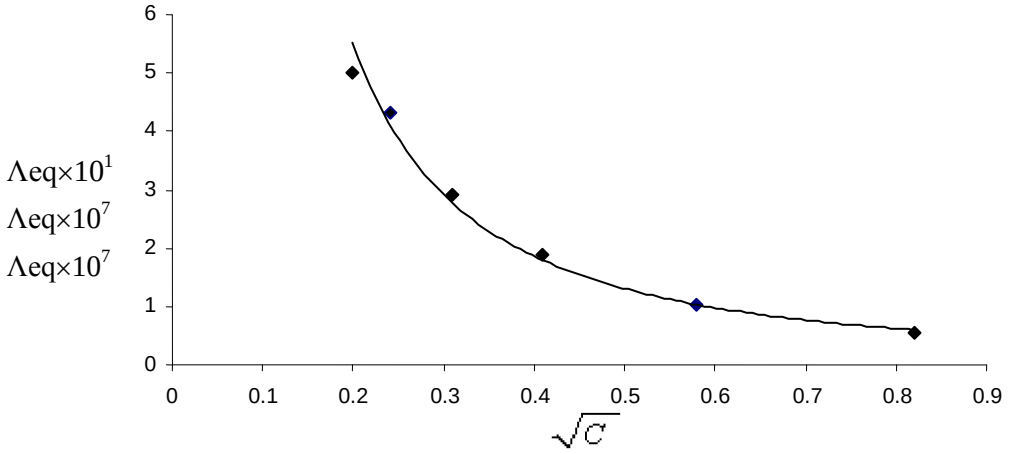
وبقيمة قليلة بالمقارنة مع حامضي كلايكولك وماندلك ويكون الفرق أكثر حسب الترتيب الاتي .

Glycolic acid>Mandilic acid>Benzilic acid

إن نقصان التوصيل الكهربائي يشير إلى حصول تقييد لعدد قليل من الايونات الحرة الحركة وهذا التقيد حصل بسبب الامتزاز مع بقاء مستوى التوصيل الكهربائي جيدا في المحلول حتى بعد الامتزاز ولأجل توضيح ذلك لابد أن نبين أن تأثير الكاربون المنشط على ايونات التوصيل كان قليلا ولربما السبب في حجم جزئية حامض بنزيليك لاحتوائها على مجوعة فنيل التي تشغل فراغا اكبر على المواقع الفعالة للكاربون وهذا الكلام يخص الايونات الناتجة منه خصوصا الانيون السالب للحامض لان حجم (H^+) صغير وسريع الحركة وقد يكون هو المؤثر الأكبر في عملية التوصيل الكهربائي وان عدد المواقع التي تشغلها الانيونات الحامضية على سطح الكربون سوف يكون اقل بسبب كبر حجم الجزيئة بالرغم من حركتها البطيئة بالمقارنة مع (H^+) وبالتالي سيكون عدد الانيونات الممتزة اقل ولهذا سوف تساهم الانيونات الحامضية في عملية التوصيل الكهربائي ويبقى المحلول الحامضي محافظا على توصيلة كهربائية جيدة مع بقاء احتمالية لأمتزاز (H^+) الحامضية ولكنها قد تكون قليلة .

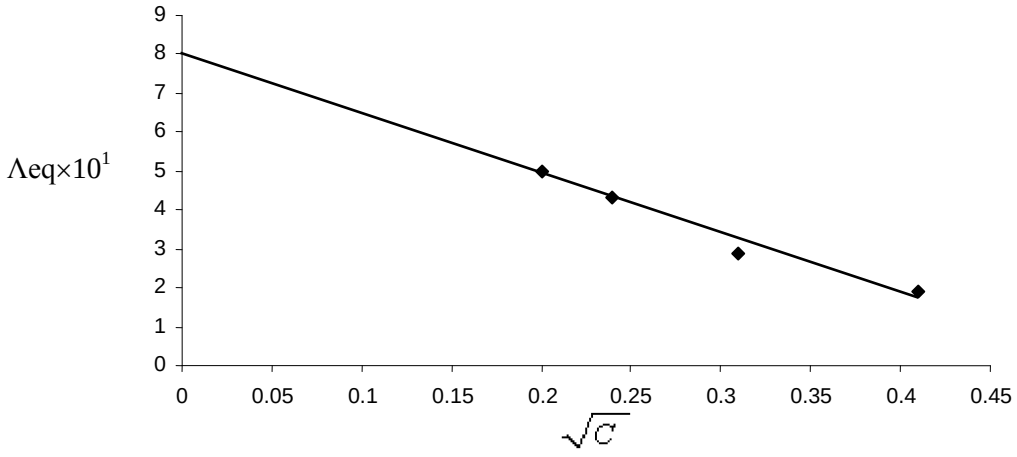
إن النتائج السابقة تؤكد ما حصل في حامض ماندلك بسبب وجود الحلقة الاروماتية[١٣] جعلته يتميز عن حامض كلايكولك ومما يؤكد الاستنتاجات السابقة هو أن النسبة المئوية للامتزاز كانت اقل من حامض ماندلك وأكثر من حامض كلايكولك حيث بلغت 12.5% عند اقل تركيز و 2.083% عند أعلى تركيز في حين كانت أعلى نسبة امتزاز في حامض كلايكولك وعند اقل تركيز 5% أما عند أعلى تركيز فكانت 3.125% وهذا يدعم ما توصلنا إليه من أن الايونات الحرة الحركة التي قيدت بالامتزاز هي قليلة بعكس ما حصل لحامض كلايكولك حيث النقصان الكبير في التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز وهذه النتائج تشير إلى أن الامتزاز قد طال الجزيئات الحامضية الاعتيادية وبعض الايونات .

ب- زيادة قيم التوصيل المكافئ لحامض بنزيليك بالمقارنة مع حامض كلايكولك وما نديلك قبل امتزاز الحامض ونقصان هذه القيم بزيادة التركيز وقد بينا سبب ذلك سابقا والشكل (٩) يوضح العلاقة بين Λeq و $\sqrt{C}$.



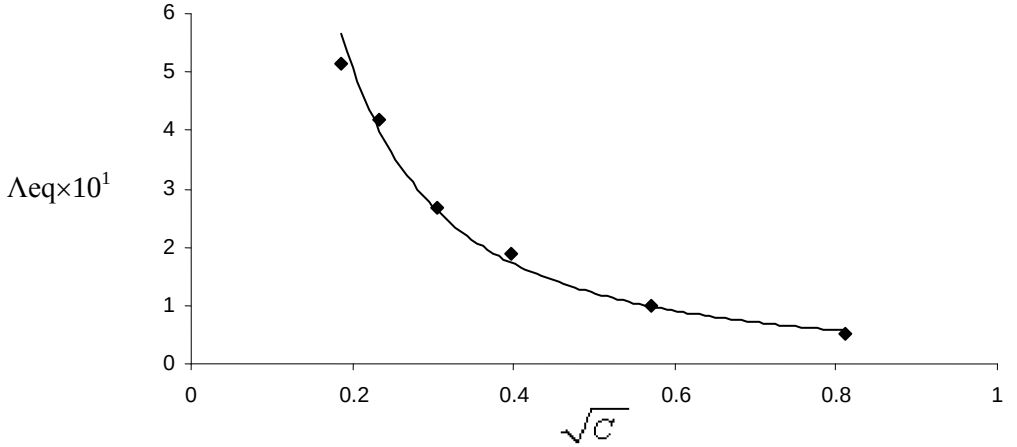
الشكل (٩): النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$)لحامض البنزلك قبل الامتزاز.

إن الزيادة في التوصيل المكافئ هو كنتيجة لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول حيث العلاقة طردية بينهما وعكسيا مع التركيز . وعند رسم وإهمال قيمتي التركيزين الأخيرين ذات التوصيلة الواطئة جدا نحصل على خط مستقيم ومنه نحصل على القيمة (Λ°) كما هو واصح في الشكل (١٠).

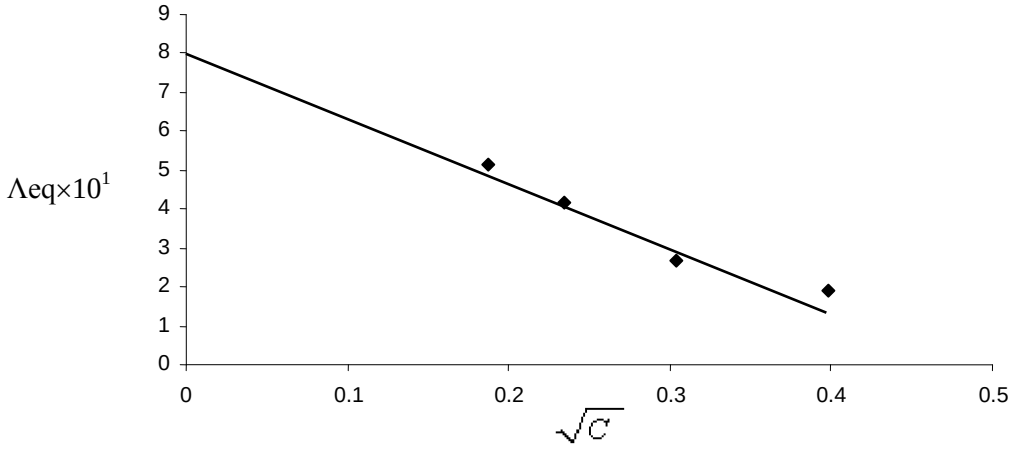


الشكل (١٠): النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض البنزلك قبل الامتزاز.

إن كل أيون في المحاليل المخففة إلى المالانهاية سيسهم بتوصيلة مستقلة في التوصيل الكلي للمحلول دون أن يتأثر بوجود الايونات الأخرى معه في المحلول وان (Λ°) تمثل التوصيلات المكافئة للكتايونات وللانيونات والتي تسمى بالتوصيلة الأيونية في المحاليل المخففة إلى مالانهاية ونلحظ أن هناك زيادة في قيمة (Λ°) قبل الامتزاز لحامض بنزيليك بالمقارنة مع حامضي كلايكولك وما نديلك وهو وجود أيونات حرة (كتايونات وأنيونات) عند التخفيف إلى مالانهاية لحامض بنزيلك أكثر عددا من عدد الايونات الموجودة لحامضي كلايكولك وماندلك والشكل (١١)و(١٢) يوضحان العلاقة بعد الامتزاز .



الشكل (١١): النقصان في التوصيل المكافئ مقابل($\sqrt{C}$) لحامض البنزلك بعد الامتزاز.



الشكل (١٢): النقصان في التوصيل المكافئ والجذر ألتربيعي للتركيز للنقاط الأربعة الأولى التي تقابل التراكيز الأربعة الأولى للحصول من خلالها على قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي لحامض البنزلك بعد الامتزاز.

أما بعد الامتزاز وبوجود الكربون المنشط فقد نقص التوصيل المكافئ للمحلول وهذه الحالة متوقعة لانخفاض التوصيل الكهربائي والقيم في الجدول (٦) توضح ذلك ماعدا القيمة الأولى فلم تتأثر كثيرا لأن المحلول لازال مخففا،ان سبب ذلك هو زيادة التركيز الذي يؤدي إلى نقصان قيمة التوصيل المكافئ [١٢] مع حصول امتزاز للجزيئات والايونات الحامضيةان قيمة($\Lambda_{\circ}$) كانت متساوية قبل وبعد الامتزاز وهذا يشير الى ان عملية الامتزاز لو تؤثر على هذه القيمة عند التخفيف اللانهائي في حامض البنزلك في حين كانت هناك فروق واضحة في قيمة ($\Lambda_{\circ}$) في حامض الكلايكولك وقليلة جدا في حامض البنزلك.

إن معظم النقصان في التوصيل المكافئ يكون بسبب النقصان في درجة التفكك ونلاحظ أن القيمة بعد الامتزاز اقل من قيمتها قبل الامتزاز لحصول انخفاض في التوصيل المكافئ في التراكيز كافة وهذا يؤدي بدوره إلى نقصان القيمة عند التخفيف اللانهائي للمحلول .

جـ – نقصان قيمة درجة التفكك (α) بزيادة التركيز قبل الامتزاز وهذه القيم مقاربة لقيم (α) للحوامض السابقة بالزيادة أو النقصان القليل وقد انخفض قليلا بعد الامتزاز وهذا الانخفاض سببه تحول قسم من الايونات الحرة الحركة إلى ايونات مقيدة بفعل الامتزاز ولكن الملفت للنظر أن قيمة (α) في حامض بنزيليك تنخفض قليلا أو تبقى كما هي وهذا يخالف حامضي كلايكولك ومانديلك حيث أن قيمة (α) فيهما تزداد بعد الامتزاز ، إن النتائج السابقة تشير إلى نقص قليل في الايونات الحرة القادرة على حمل التيار الكهربائي بعد الامتزاز في حامض بنزيليك ولربما النقص يكون من نصيب الايونات السالبة الكبيرة الحجم والبطيئة الحركة حيث أنها ربما تمتز على المواقع الفعالة للمادة المازة في حين أن زيادة قيمة (α) في حامض

كلايكولك ومانديليك تشير إلى زيادة عدد الايونات الحرة الحركة فقط والاستنتاج الذي يمكن التوصل إليه مفاده هو أن عملية الامتزاز قد ساعدت على زيادة عدد الايونات الحرة في حامض كلايكولك الذي قيمته أعلى من حامض ماندلك بسبب عملية الامتزاز وان التسلسل في نقصان قيمة (α) يكون كالاتي .

Glycolic acid>Mandilic acid>Benzilic acid

إن عملية الامتزاز في حامض كلايكولك أدت إلى زيادة تأين الحامض بعد امتزاز العديد من الجزيئات الحامضية قد أعطت فرصة لتاين جزيئات اخرى لإعطاء الايونات وبذلك تزداد قيمة (α) ، كما أن الانيون السالب في حامض كلايكولك اصغر حجما من الانيون السالب في حامضي ماندلك وبنزيلك وحركته أسرع والذي يؤكد زيادة عدد الايونات في حامض كلايكولك بعد الامتزاز هو زيادة قيم ثابت تأين الحامض حيث ارتفعت بصورة محسوسة في حين أن قيم ثابت تأين حامض بنزيليك قد انخفضت بصورة محسوسة بعد عملية الامتزاز بسبب انخفاض عدد الايونات الحرة وزيادة عدد الايونات المقيدة .

د- إن قيم ثابت تأين حامض بنزيلك قبل الامتزاز هي اقل القيم بالمقارنة مع حامضي كلايكولك وماندلك وتنخفض بزيادة التركيز إن النقصان في قيم ثابت التأين عن الحامضين السابقين يعني نقصان في عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول ويمكن أن نفسر هذه الحالة بالشكل الآتي وهو أن الايونات الحرة الحركة في الحوامض الثلاثة متقاربة بالزيادة أو النقصان قبل الامتزاز وهذا واضح من قيم درجة التفكك والتي وضحناها سابقا هذا يعني أن النصيب الكبير من قيمة ثابت التأين تعود للايونات الحرة في المحلول قبل الامتزاز مع عدد ضئيل من الايونات المقيدة والذي نعتقده أن هناك تأثير للمذيب المستخدم وهو الايثانول بدل الماء لعدم ذوبان حامض بنزيلك في الماء وبالرغم من انه مذيب قطبي ألا أن المقارنة قد تكون صحيحة لان ثابت عزله اقل من الماء حيث يقلل من التوصيل الكهربائي ذلك الوسط وحتى يقلل من ثابت تأين الحامض المذاب فيه[١١]عدا تأثير الايثانول على الايونات المقيدة والتي من المحتمل أن تكون انيونات لكبر حجم الايون وبطئ حركته ، أما بعد الامتزاز فقد انخفضت قيم ثابت التأين بصورة واضحة بالمقارنة مع قيمتها قبل الامتزاز وتزداد انخفاضا بزيادة التركيز وان هذه القيم بعد الامتزاز هي اقل من حامض كلايكولك وماندلك وأعلى قيمة كانت لحامض كلايكولك التي زادت بعد الامتزاز ، ويمكن تفسير انخفاض قيم ثابت تأين حامض بنزيليك بعد الامتزاز وكما يأتي :

١- الانخفاض في حجم ثابت التأين يعني نقصان في عدد الايونات الحرة وان درجة تأثير هذا النقصان قليل والذي يدعم ذلك درجة التفكك (α) بعد عملية الامتزاز فقد انخفضت قيمتها قليلا وان مصير هذا العدد القليل من الايونات الحرة الحركة التي تم سحبها من المحلول بعملية الامتزاز أو بسبب تقارب الجزيئات والايونات من بعضها البعض بصورة اكبر أو تتأثر بجزيئات المذيب كل هذه العوامل تؤدي إلى انخفاض قيم ثابت التأين .

٢- إن المؤثر الكبير على انخفاض قيم ثابت التأين هي الايونات المقيدة التي خفضت من ثابت التأين وجعلته قليلا بعد الامتزاز وكما معروف أن الايونات تقيد بأشكال متعددة أو بتكوين أزواج أيونية طرف سالب وطرف موجب دون تكوين جزيئة أو إعاقة المذيب بتقييده للايونات وان زيادة التركيز سيزيد من تأثر العاملين المذكورين آنفا على زيادة التقييد فضلا عن التقييد الحاصل بفعل الامتزاز الذي يزيد الأمر تعقيدا داخل المحلول، إذا لدينا أيونات مقيدة محسوبة مع الايونات الحرة

لتعطي قيمة لثابت التأين . وعندما تنقص الايونات المقيدة سينقص ثابت التأين لأن الايونات الحرة بقي عددها جيدا وانخفاضها محدود جدا ويدعم هذا الكلام درجة التفكك لكن ماذا حصل للايونات المقيدة لكي تنقص وتخرج من حساب ثابت التأين وتقلل قيمته ؟

وللإجابة على هذا التساؤل لابد أن نجد المسارات التي سلكتها الايونات المقيدة لكي تتحول إلى شكل غير مقيد ولكن بالشكل ألايوني ومن هذه المسارات المتوقعة هو قد تكون الايونات المقيدة (انيونات) ونظرا لكبر حجم هذا الايون (لوجود حلقتين اروماتيتين) ساحبتين للالكترونات وقد تكونا بمستوى يختلف عن مستوى مجموعة الكاربوكسيل والحاويتان على سحابتين الكترونيتين فوق الحلقة وتحتها وإذا قيد هذا الانيون فيكون عن طريق زوج أيوني مع كتايون ولفترة معينة وقلقلا وبما أن فعالية الانيون عالية وحركته بطيئة وبوجود الكربون المنشط قريبا بمواقعه الفعالة ومساماته المؤهلة عندئذ سيقوم الانيون بالتحول إلى الحالة الأكثر استقرار وهو امتزازه على سطح الكاربون بقوة كهروستاتيكية (فيزيائية) أقوى من التجاذب الحاصل بين الانيون والكتايون والذي سينتهي بعد فترة معينة أما بالنسبة للكتايون فحجمه صغير وحركته سريعة فمن المحتمل أن يمتز أيضا وبصورة أسهل لصغر حجمه بالمقارنة مع الانيون وستزداد هذه العملية بزيادة التركيز الحامضي في المحلول . أما المسار الآخر الممكن هو أن المذيب المستخدم في حامض بنزيليك هو الايثانول الذي يمكن أن يتداخل مع الايونات الحامضية في المحلول وبحرية قبل الامتزاز بتكوين جو أيوني أو تكوين أواصر هيدروجينية بينه وبين الايونات أو مع جزيئات الحامض أما عند إضافة الفحم المنشط فأنه سيشغل حيزا داخل المحلول ويصبح قريبا من جزيئات الحامض وايوناته وحتى المذيب ويؤدي ذلك إلى زيادة كثافة المحلول وهذا بدوره سيعمل على كسر الأواصر الهيدروجينية البينة والقوى التجاذبية بين الايونات وهي قريبة من الكاربون فتمتز قسم من الجزيئات الحامضية والايونات وخصوصا الانيون الكبير الحجم والبطيء الحركة الذي سيعاق حتى من قبل الكاربون المنشط كما ستعاق الايونات ولكن بدرجة اقل وان عملية رج المحلول لمدة ساعة وتحريكه سيزيد من العمليات السابقة ومع زيادة التركيز للمحلول الحامضي ولهذا نلحظ من النتائج انخفاض مستمر بقيمة ثابتة التأين بزيادة التركيز وان اكبر نقصان لثابت التأين قد حصل لحامض بنزيليك وخصوصا الايونات المقيدة .

المصادر

١- محمد نزار ، خالد محمود ، مروة زكريا ، الكيمياء العضوية ، ***مطبعة جامعة الموصل*** ، ١٩٨٨ .

2- C. Reichardt ", solvent and solvent Effects in Orgamic Chemistry ". VCH Verlagsy Eseuscha, Ftmbh, D-6940, Wein heim (Federal) Republic of Germany P.P. 75 – 78.

3-R.F. Cookson **,** ***Chem. Rev,*** 1974, **74** , 1.

4-A- E.K. Branch and D.L. Yabroff . ***J. Am. Chem.. Soc***., 1934, 2405.

4-B- R.Richard.T.arnold and Jpseph. ***J. Am. Chem.. Soc***, 1939, **61**, 2475.

5- G.C Pimental and Mecellellan, " The hydrogen bond " Freeman w. h. San Francisco, P. P. 169 – 195 (1960).

٦- خالد احمد ، خليل ابراهيم النعيمي ، عمار احمد حمدون . ***مجلة التربية والعلم*** ، المجلد (**16**) ، العدد (**3**) لسنة (2004) .

7- Mark. L, " Introduction to physiced chemistry " 3rd editron, combridge University press, (1998).

٨- مآثر عبد الاله حسين " تعيين ثوابت التأين لبعض الاحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفائية "

اطروحة ماجستير ، جامعة الموصل – كلية التربية – (2005) .

9- J. F. J. D: ppy. S. P. C, Hughes and J. W. Laxton, . ***J. chem.. Soc***., 1970.

10- Kh. I. AL. Niemi " Determinet of Ionization constants and other studies for some Compounds Derived from Benzil.Ph.D.Thesis, University of Mosul ,(1999).

١١- عبد المجيد الدباغ ، بنان عقراوي " المركبات والكيمياء الكهربائية " ***مطبعة جامعة الموصل***(١٩٩١).

١٢- جلال محمد صالح " الكيمياء الكهربائية " الطبعة الاولى – جامعة بغداد ، ١٩٧٧ .

١٣- خالد محمود ، محمد نزار " ميكانيكية التفاعلات العضوية " ، جامعة الموصل – دار الحكمة للطباعة والنشر – الموصل – ١٩٩٠ .

١٤- طارق عبد الكاظم ، علي محمد " الايونات في المحلول / مقدمة في الكيمياء الكهربائية ، الطبعة الاولى ، جامعة البصرة ، (١٩٨٣) .

١٥- مسلم عبد محمد" الكيمياء الفيزيائية" جامعة الموصل– مديرية درا الكتب للطباعة والنشر، (١٩٨٨).

١٦- عادل سعيد عزوز ، محمد محمود النعيمي ، ***مجلة التربية والعلم***،مجلد(**21**)،رقم (**1**)، (2008) .

١٧- خليل ابراهيم النعيمي . ***مجلة التربية والعلم*** ، المجلد (**16**) ، العدد (**2**) ، (2004) .

18- J- Hine. " physical orgamic chemistry " MC Graw- Hill Book C OMPANY, Inc, London. P. 33, (1962).

١٩- عادل سعيد عزوز ، محمود شاكر سعيد ، خليل ابراهيم النعيمي ، ***مجلة التربية والعلم*** ، مجلد (**18**) ، العدد (**4**) ، (2006) .