P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2015 ,(9), (2) :112-145

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة انتقالية ايونات حامض البنزويك وبعض معوضاته بأمتزازها على سطح MnO_2 لتكوين نموذج معقد السطح من قياسات التوصيليه الكهربائيه والداله الحامضيه وثابت (K_n^*) الجديد

خليل ابراهيم عبدالله

جامعة الموصل – كلية التربيه

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠١٣/٠٠/٠٠
تاريخ القبول: ٢٠١٤/٥/٦
تاريخ النشر: / / ٢٠٢٢
DOI: http://dx.doi.org/10.37652/JUAPS.....

الكلمات المفتاحية:

ايونات حامض البنزويك ، MnO2 ، التوصيليه الكهربائيه ، الداله الحامضيه ، ثابت (K_n^*) الجديد.

الخلاصة:

ان هذه الدراسة الجديدة حول استخدام قياسات التوصيلية الكهربائية وتغير بعض الخصائص الكهربائية لمحلول الامتزاز لحامض البنزويك وبعض مشتقاته لاستنباط ميكانيكية الامتزاز وطبيعية نماذج معقد السطح المتكونة مع ثاني اوكسيد المنغنيز والعوامل المؤثرة عليها مع حساب مقدار التغطية عند تراكيز واوزان وازمان مختلفة ، سعة الامتزاز ومعامل التوزيع وعلاقتها مع كفاءة الامتزاز ، كما درس تاثير درجة الحرارة والدالة الحامضية على انتقالية الايون الموجب والايون السالب للجزيئة العضوية من المحلول الى السطح وقد اضيف ثابت جديد ولاول مرة والذي طور من معادلة ارهينيوس(K_n^*) لمعرفة افضلية الدالة الحامضية وطاقة التنشيط للانتقالية الايونية في درجات حراريه مختلفة. كما حسب المقدار S^* في معادلة ارهينيوس المطورة الذي يشير الى احتمالية الالتصاق للجزيئة الحامضية على السطح وقد توصلت الدراسة الى امكانية استخدام التوصيلية الكهربائية والدالة الحامضية في تفسير ميكانيكية انتقال الايون الموجب والسالب وطبيعة معقد السطح المتكون وقد انجزت الدراسة الحركيه والثرموديناميكية لحساب ثابت السرعة والدوال الثرموديناميكية ΔG و ΔH و ΔS لعمليات الامتزاز

المقدمة:

تعد الحوامض الكاربوكسيلية الاروماتية ومنها (حامض البنزويك ومشتقاته) مركبات مهمة في مجالات متعددة ، فحامض البنزويك (BA) هو احد اكثر المواد المهمة المضافة في الصناعات الغذائية وبعض البلدان منعت استخدامه كونه سام في طبيعته [١]. وكمركب وسطي في تكوين العديد من المركبات وتؤثر على صحة الانسان حيث كشف وجودها في مياة المجاري الصناعية لذلك اصبح الاهتمام منصب على ازلة (BA) من الماء وهي عملية تهم الكثير من الناس[٢][٣]. اما حامض الساليسليك (SA) الذي يستخدم بصورة واسعة في التحضيرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل التي تنتج دواء شائع الاستخدام وهو الاسبرين[٤].

وهو مفتاح لمكونات بعض مراهم العنايه بالجلد والكريمات والجل [٥]. وفي السنوات الاخيرة اجريت العديد من الدراسات العلمية لازالة (SA) بطرق عديدة [٦-١١] وتستخدم هذه الحوامض ككواشف كيليتيه في منع تفاعلات التأكل [١٢]. ورزنات تستخدم كمتحسسات كهربائية واشباه موصلات عضوية فلزية [١٣].مما تقدم نلحظ ان جهود كثيرة تبذل لازالة هذه المركبات من المياه الملوثة الصناعية بعملية الامتزاز من المحاليل المائية [١٤]، ان عملية الامتزاز تحدث نتيجة تجمع الجزيئات او الايونات على السطوح الصلبة الحاوية على مواقع فعالة لها قابلية الاستقطاب ويكون ارتباطها على السطح عن طريق التجاذب الالكتروستاتيكي يبدأ بامتزاز فيزيائي وتتحكم في هذه العملية طبيعية الشحنات الكهربائية التي تحملها المجاميع الفعالة على السطح

* Corresponding author at: Continuous Education Center, Mustansiriyah University, , Baghdad, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212.Mobil:777777
E-mail address: dean_coll.science@yahoo.com

فضلا عن نوع المذيب قطبي او غير قطبي. ان نظام الامتزاز عن طريق التداخل الفيزيائي الذي يحدث على سطح الاوكسيد الفلزي في المحاليل المائيه نتيجة تداخل نوع (اوكسيد / ماء) بنماذج متعددة ويعتمد على كثافة الشحنات وتاثير قوى التداخل الالكتروستاتيكي[١٥].

ان المادة القليلة الذوبان في المذيب تمتز على المادة المازة بصورة اكبر مع وجود تداخلات ومؤثرات تؤثر على كل من المادة المازة والممتزة وتاثير الطبقة البينية بين المذيب وسطح الامتزاز[١٦].

تؤثر الدالة الحامضية على الاستقرارية التركيبية لحامض (BA) و (SA) حيث تم ازالتهما عند الدالة الحامضية الطبيعية وهما مستقران عند هذه الدالة ويصبح المحلول غير مستقر في حالة زيادة او نقصان الدالة الحامضية عن الدالة الحامضية الطبيعية له[١].

لقد قام الباحث النعيمي[١٧-١٩] ولاول مرة باستخدام معلومات التوصيلية الكهربائية وثابت التاين ودرجة التفكك وتغير الخصائص الكهربائية لمحلول الامتزاز والتغيرات التي تطرأ عليه في التوصل الى طبيعية نظام الشحنات الكهربائية للمحلول الحامضي وسطح الامتزاز وفيما بينهما لفهم نوع وشكل نموذج معقد السطح المتكون بين المادة المازة والممتزة فضلا عن نوع الايون المنتقل من المحلول الى السطح والايونات الحاملة للتيار الكهربائي في المحلول وميكانيكية الامتزاز بصورة مفصلة وتطبيق النتائج العملية للخصائص الكهربائية على نظرية هيلموتز – كوي لتوزيع الشحنات الكهربائية[١٧]. ان انتقال الايونات من المحلول الى السطح تسبب تغيرات في الدالة الحامضية للمحلول والجهد بين السطح الصلب وطبقة المحلول.

تعتبر الاكاسيد الفلزية مثل MnO_2 الذي يستخدم بصورة واسعة في عمليات التحفيز والامتزاز ولازالة المركبات العضوية من محاليلها المائية [١٨] فضلا عن مقدرته على تكوين معقدات على سطحه [١٩] وفي دراسة عن سعة الامتزاز [٢٠] لجزيئات مختلفة على MnO_2 لوحظ ان الجزيئات المشحونه بشحنة سالبة تمتز بصورة ضعيفه عليه ومن الممكن ان يكون السبب التداخلات الالكتروستاتيكية.

ان هذه الدراسة هي امتداد لدراستي السابقه حول استخدام معلومات التوصيلية الكهربائية لتفسير عملية الامتزاز مع بعض الاضافات العلمية الجديدة التي تخص هذا الموضوع.

الجزء العملي:

أ- المواد الكيميائية :

١. جهزت المواد الكيميائية من شركة (Fluka) واستخدمت من دون اجراء تنقية اضافية.
٢. حضرت محاليل اصلية وتخفف عند الاستخدام الى تركيز (0.1,0.08,0.05,0.01,0.005,0.001) مولاري باستخدام مذيب مزدوج من (v:v) 50/50 (ماء- ايثانول) في اذابة المواد الصلبة.
٣. استخدام محلول بوتاسيوم هيدروجين فثاليت قياسي لحساب التركيز المضبوط لهيدروكسيد الصوديوم ودليل الفينولفثالين للاستدلال على نقطة التعادل.
٤. استخدام حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم للحصول على دالات حامضية تختلف عن الدالة الحامضية الطبيعية للحوامض.

ب- الاجهزة المستخدمة:

١- حمام مائي يحوي على هزاز كهربائي بـ(١٠٠) دورة في الدقيقة وثرموستات للحصول على الدرجة الحرارية المطلوبه من نوع:

Manufacturer of lab. Ind.& vac. Instruments Lab. Tech. DAIHAN Lab. Tech. Co. , LTD.

٢-جهاز لقياس الدالة الحامضية من نوع :

PH meter Romania
HANNA instruments – code PH 211 SIN : 52058 I , Lot 11061

٣- جهاز لقياس التوصيلية الكهربائية (ثابت الخليه = $1cm^{-1}$) من نوع :

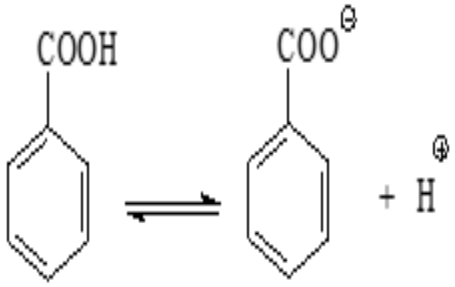
Hanna instruments
Multi – Range Condnctivity Meters Code : EC214 , Romania

وقد تم اختزال توصيلية المذيب المستخدم بتصفير الجهاز قبل اجراء القياسات على المحاليل الحامضية

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة** Open Access
2015 ,(9), (2) :112-145

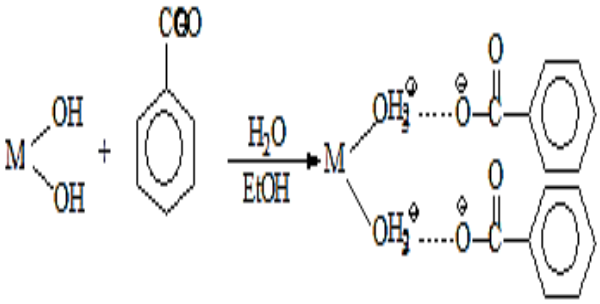
النتائج والمناقشة

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها الى انخفاض كبير في التوصيلية الكهربائية لمحلول حامض البنزويك (BA) بوجود سطح MnO_2 عند درجة حرارة ٢٥°م ويظهر من الجدول (١) قيم التوصيلية الكهربائية لحامض (BA) قبل الامتزاز عند تراكيز مختلفة في حين يظهر في الجدول (٢) هذه القيم للمحلول بعد حصول الامتزاز ان وجود ايونات تقوم بعملية التوصيل داخل المحلول هي ناتجه من تاين حامض (BA) عند الدالة الحامضية الطبيعية له بوجود عوامل تؤثر على حركته في المحلول وهي تداخلات المذيب والتداخلات الالكتروستاتيكية والجزيئيه مع وجود جسيمات MnO_2 كسطح استقطاب حامل للشحنات الكهربائية(مادة مازة وعامل مساعد) كل الذي ذكر انفا سيحدد طبيعية الشحنات الكهربائية التي ستتكون على السطح بعد الامتزاز [١٧-٢٠] يتأين حامض البنزويك الضعيف بالشكل الاتي :



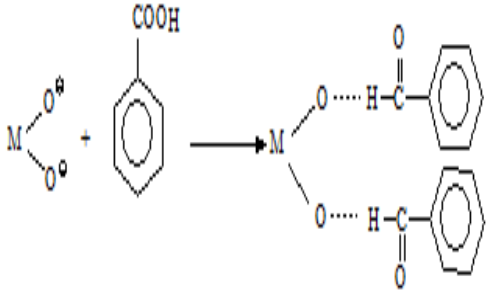
ان قيم التوصيلية الكهربائية التي تم الحصول عليها من المحلول الحامضي هو نتيجة لحركة ايون (H^+) الصغير الحجم السريع الحركه وهو لا يمتلك درجه عالية من الحريه بسبب التاثيرات الموجودة في المحلول هذه صورة المحلول قبل اضافة MnO_2 اما بعد عملية الامتزاز فان النتائج العملية تظهر ان ايونات (H^+) قد قيدت حركتها كليا وهذا بسبب انتقالها من الطور السائل الى طور السطح الصلب وتفاعلها مع مجاميع السطح بالتجاذب الكهروستاتيكي لاختلاف شحنتها مع شحنة السطح (امتزاز فيزيائي) كخطوة اولى وهذا يتطابق مع دراسات سابقه [١٧-١٩] حول هذا الموضوع ونعتقد ان هذا التفسير الاكثر منطقية لان قيم التوصيلية الكهربائية وصلت الى قيمة الصفر مع عدم توفر ايونات اضافية بعد الامتزاز لكي تقوم بعملية التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز وعدم حصول تاين اضافي للجزيئات الحامضية المتبقيه وبناءا على ما تقدم فان طبيعية معقد السطح المتكون بين جزيئات الحامض ومجاميع السطح يكون بالشكل الاتي وهو انتقال الايون السالب للحامض بامتزازه على السطح وهو النموذج الاكثر احتمال تكونه وميكانيكية حصول ذلك هو :

ان مجاميع OH المتكونه على السطح تكون لها طبيعة حامضية لتوفر ايونات H^+ في المحلول ووجود مذيب قطبي (كحول + ماء)(مذيب مزدوج).



تبين النتائج ايضا امكانية توفر ميكانيكية اخرى تختلف عن الميكانيكية السابقه عندما لا يحصل تاين للجزيئة الحامضية وان امتزازها على السطح يكون اسرع من تاينها ولا يوجد تاثير للمذيب على شحنة السطح وهذا اقل احتمالا لوجود تاثير للمذيب على شحنات

السطح وارتباط الجزيئة الحامضية بشكل جزيئة غير متأينة عند الدالة الحامضية الطبيعية وبالشكل الاتي:



وهنا درجة الاستقطابية لشحنة سطح MnO_2 تكون كبيرة جدا لقد لوحظ ان الزمن الذي يستغرقه الحامض للوصول الى حالة الاتزان هو 30 دقيقة ونعتقد ان هذه الفترة الزمنيه كافيه لحصول تاين لبعض جزيئات الحامض وانسحاب هذه الجزيئات المتأينة من المحلول الى السطح وهي في الحقيقة تعمل تخفيف للمحلول الحامضي مما يتيح للجزيئات المتكتله مع بعضها بتداخل جزئي ان تتخلص منه وتنتقل الى السطح واذا كان التداخل الجزيئي سببا في عدم حصول تأين للجزيئة الحامضية هذا يعني ان الحامض في التراكيز المخففه يمكن ان تحصل فيه عملية التاين بسبب ابتعاد الجزيئات عن بعضها وزوال هذه التداخلات وتصبح الميكانيكية السابقه وعند حصول عملية تاين للجزيئة اقل احتمالا والميكانيكية الاولى اكثر احتمالا حيث كانت النسبه المئويه للامتزاز عند اقل تركيز (0.001) مولاري مقدارها 10% والملاحظ ان زيادة تركيز الحامض الى (0.1) مولاري يعني زيادة التداخل بين الجزيئات بسبب تقارب الجزيئات من بعضها عن طريق تكوين اواصر هيدروجينية بينيه [٢١] ادى الى حصول اقل قيمه لكفاءة الامتزاز بلغت 3.3% وهذا يعني ان التداخل الجزئي بتكوين الاواصر الهيدروجينية البينيه في الحامض يؤثر على كفاءة المتزاز والحامض يتاين في المحلول وكما هو موضح في الجدول (١) ووجود توصيلية كهربائية له هذا يؤكد استحالة حصول الامتزاز بالميكانيكية السابقه واختفاء الايونات من المحلول بعد الامتزاز يؤكد الميكانيكية الاولى.

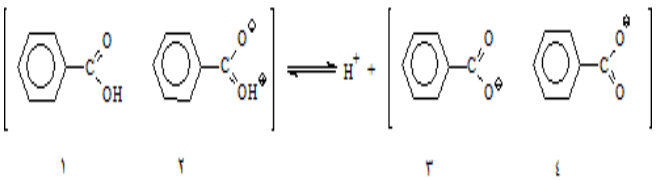
الجدول (١) التوصيلية الكهربائية وقيم الدالة الحامضية لمحلول حامض البنزويك في تراكيز مختلفة عند درجة حرارة 25°م قبل الامتزاز.

Conc.(M)	التوصيلية الكهربائيةµs	pH
0.001	7.7	3.63
0.005	11.9	3.49
0.01	15.3	3.34
0.05	17.1	3.19
0.08	17.8	3.01
0.1	18.1	2.77

الجدول (٢) التوصيلية الكهربائية وقيم الدالة الحامضية وكفاءة الامتزاز لمحلول حامض البنزويك في تراكيز مختلفة عند درجة حرارة 25°م بعد الامتزاز.

Conc.(M)	µs التوصيلية الكهربائية	pH	% Adsorptron
0.001	0.0	4.34	10
0.005	0.1	4.25	14
0.01	0.0	4.11	11
0.05	0.3	3.98	55.5
0.08	0.1	3.90	6.25
0.1	0.0	3.87	3.3

ولاجل حسم الميكانيكية الصحيحة لابد ان نذكر ان قيم التوصيلية الكهربائية قليلة وهذا يعطي صورة عن انخفاض عدد الايونات H^+ الحره في المحلول والتي تكون مسؤوله عن التوصيلية الكهربائية بسبب التاين الضعيف لحامض البنزويك والذي يبلغ ($Ka=6.3\times10^{-5}$) كما ان عملية التاين موجودة للحامض حتى بوجود MnO_2 الذي يعمل كعامل مساعد في زيادة تأين الحامض وان عملية التاين مهمة لتكوين الايون السالب الذي يكون استقراريته بالريزونانس[٢٢] اكثر من استقرارية الحامض بالريزونانس:



١ ٢ ٣ ٤

(قلة استقرارية الحامض بالريزونانس) (استقرارية عالية بالريزونانس لايون البنزويت)

ان طاقة التركيب (٢) عالية اقل استقرارا من (١) واستقرارية الحامض بالشكل (4,3) وتنتج الحامضية من الاستقرارية العالية بالريزونانس لايون البنزويت.

يتبين مما تقدم ان الحامض يكون مستقرا بالشكل السالب وعلى هذا الاساس فان عدم الحصول على توصيلية كهربائية بعد الاتزان ليس سببه عدم تأين الحامض بل سببه انسحاب ايونات (H^+) بصورة كاملة تقريبا من المحلول وتهيئه السطح لامتزاز الايون السالب للحامض. وعند الامعان في قيم الدالة الحامضية في الجدولين (1) و(2) فان قيم الدالة الحامضية بعد الامتزاز قد ازدادت قليلا وهذا يشير الى انخفاض في عدد ايونات H^+ في المحلول وهذا يؤكد انسحابها من المحلول الى سطح MnO_2 وعليه نعتقد ان الميكانيكية الصحيحه لعملية الامتزاز هي الاولى ولاجل دراسة تاثير زيادة ايون (H^+) في المحلول وانخفاضه وتواجد ايون (OH^-) في المحلول وانعكاسيته على كفاءة الامتزاز والتاكد من الميكانيكية الصحيصه تم دراسته كما مبين في الفقره الاتيه.

دراسة تاثير الدالة الحامضية على ميكانيكية الامتزاز :

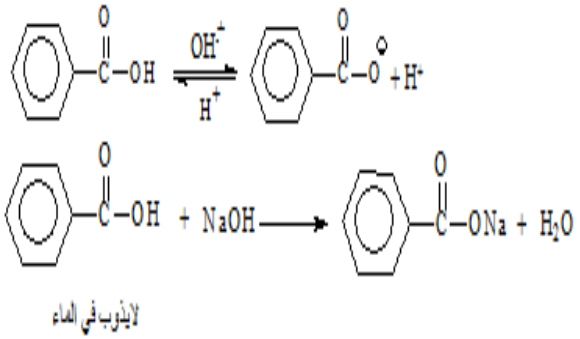
تم في هذه الدراسة التحكم في الدالة الحامضية بالانتقال الى دالة حامضية اقل من الدالة الحامضية الطبيعية له واكثر منها وتاثير ذلك على كفاءة الامتزاز التي تعطي صوره واضحة عن كيفيه تواجد جزيئة الحامض داخل محلول الامتزاز ويتبين من الجدول (3) ان حالة المحلول عند دالة حامضية اقل من الدالة الحامضية الطبيعية يعني توفر عدد اكبر من ايونات H^+ في المحلول قد تؤدي الى زيادة كفاءة الامتزاز بأنتقالها الى السطح ولكنه يكون سلبياً على تكوين الايون السالب وانتقاله ايضاً، لان زيادة (H^+) قد تؤدي الى حصول تفاعل عكسي. أي انخفاض في تاين الحامض وانحراف التأين نحو تكوين جزيئة غير متأينة

الجدول (3) تغير الدالة الحامضية لمحلول حامض البنزويك وعلاقتها بكفاءة الامتزاز عند درجة حرارة 25°م عند افضل تركيز (0.05 مولاري)

pH	K_d	$q_e$mg/gm	θ	%ads.
2-2.4	0.2048	0.0085	0.17	17
3.34*	1.247	0.0055	0.555	55.5
6.5-7	0.5384	0.0175	0.35	35
10	0.2658	0.0105	0.21	21

* الدالة الحامضية الطبيعية لحامض البنزويك قبل الامتزاز

ويتبين من الجدول (3) ان انخفاض الدالة الحامضية اقل من (pH الطبيعية) تكون كفاءة الامتزاز اقل ما يمكن بالمقارنه مع قيمتها عند الدالة الحامضية الطبيعية هذا يعني انخفاض في تكوين الايون السالب و (H^+) معناها امتزاز عدد اقل على السطح وان امتزاز الايون السالب على سطح MnO_2 وعند الدالة الحامضية الطبيعية كان افضل حيث يزداد تكوين (H^+) والايون السالب وتزداد كفاءة الامتزاز الى 55.5% وان الاستمرار بزيادة الدالة الحامضية تؤدي الى انخفاض كفاءة الامتزاز وكما مبين في المعادلة الآتية.



يلاحظ في الوسط القاعدي يتكون الايون السالب ولكنه قد يرتبط مع ايون الصوديوم لتكوين ملح الحامض وبالرغم من ذلك تم الحصول على كفاءة امتزاز اعلى من حالة pH الحامضية واقل قليلا من pH الطبيعية للحامض وهي جيدة حيث يتم تكوين الايون السالب بعد فصله عن الايون الموجب (Na^+) بسبب عدم ذوبان حامض البنزويك في الماء اولا واستعمال مذيب مزدوج (50% اثيانول 50% ماء) لاذابته ثانيا يؤدي الى التغلب على القوى الالكتروستاتيكية العالية التي تربط بين الايونات في الملح [٢٢] ويتحرر الايون السالب ويرتبط مع السطح ولهذا كانت كفاءة الامتزاز جيدة.ومن الجدير بالذكر ان الدالة الحامضية لحامض البنزويك في تراكيز مختلفة بعد الامتزاز ذات قيم اعلى من قيم الدالة الحامضية قبل الامتزاز وهذا يؤيد استنتاجنا حول انسحاب ايون H^+ من المحلول الى السطح عندئذ سترتفع الدالة

الحامضية الى مقدار اكبر من الدالة الحامضية الطبيعية والتي تكون عندها اعلى كفاءة للامتزاز ويتبين مما سبق ان مقدار الدالة الحامضية يتحكم بطبيعية نظام الشحنات الموجودة في المحلول الحامضي قيد الدرس والذي يتضمن ايضا التحكم بشحنة سطح الامتزاز بتكوين شحنة موجبة على سطح MnO_2 وبكفائه عالية وشحنة سالبة في المحلول يحملها الايون السالب للحامض وان انخفاض حامضية المحلول (دالة حامضية قليلة) تؤدي الى انخفاض الشحنة السالبة للحامض الممتز وهذا ينسجم مع الادبيات [١٧-١٩] ان جعل المحلول بقيمة حامضية واطئة سيزيد من توفر الشحنة الموجبة في المحلول بدرجه عالية وان هذه الزيادة هي بسبب اضافة حامض HCl والنتائج تشير الى حصول انخفاض في كفاءة الامتزاز بالرغم من توفر المزيد من الشحنة الموجبة بالمقارنه مع الدالة الحامضية الطبيعية ونعتقد ان السبب في ذلك انه عند تواجد المزيد من ايونات (H^+) في المحلول سيؤدي الى انخفاض في تواجد جزيئة الحامض بشكلها الانيوني والتي تمتز على السطح لانه سيؤدي الى جعل انحراف حاله التوازن نحو تكوين الجزيئة الحامضية بشكلها المتعادل وليس الايون السالب ولكن بدرجة تعتمد على كمية الشحنات الموجبة المضافة الى المحلول وكلما زادت كلما قلت الكفاءة ونفس التاثير وبصورة اكبر عند توفر الشحنات السالبة في المحلول وان افضل ظروف تكوين معقد السطح هو الدالة الحامضية الطبيعية للحامض والتي تزداد قليلا بعد الامتزاز اما تاثير تغير التركيز على تواجد الشحنات الكهربائية في المحلول عند الدالة الحامضية الطبيعية يكون محدودا حيث يتم الحصول على اكبر كمية من الايونات السالبة عند تراكيز (0.05) مولاري وهذا يؤكد ان العامل الرئيسي الذي يتحكم بالامتزاز هو الدالة الحامضية.

دراسة جديدة عن تاثير ثنائي اوكسيد المنغنيز على بعض الخصائص الكهربائية للحامض:

ان تواجد الحامض العضوي بشكل محلول سيؤدي الى توليد الايونات الحاملة لشحنات كهربائية متباينه موجبة وسالبة ووجودها في مذيب قطبي مثل الايثانول او الماء اللذان يمتلكان ثابت عزل كهربائي عالي سيؤثر على نظام الشحنات الكهربائية فيه وسيزيد من التداخلات الكهروستاتيكية بين المذيب وجزيئات الحامض فيما بينها وكل ذلك سيحدد قيمة ثابت التاين الذي يمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول ودرجة التفكك التي تمثل عدد الايونات الحرة في المحلول. وتظهر النتائج في الجدول (2) ان قيم التوصيل الكهربائي التي تمثل توصيلية ايونات H^+ الحرة في المحلول لحامض البنزويك تنخفض كثيراً (توصيلية المذيب قد اختزلت عن طريق تصفير الجهاز على نفس المذيب) وقد تصل قيمتها الى الصفر وان حامض البنزويك حامض عضوي ضعيف وتاينه غير تام لهذا تبقى نسبه من الجزيئات غير متأينة وفي حاله غير مستقره لان استقرارية الحامض بالريزونانس اقل من استقرارية الايون السالب (البنزويت) بالريزونانس وتم الوصول الى كفاءة امتزاز ٥٥.٥% وهذا يشير الى بقاء كثير من الجزيئات غير متأينة.

والميكانيكية المقترحة الكاملة لنظام امتزاز حامض البنزويك على سطح دقائق MnO_2 تكون وفق المراحل الاتيه:

١- حامض البنزويك قليل التاين (6.3×10^{-5}) وبعد اضافة MnO_2 كعامل مساعد على المحلول يعمل على زيادة تاين الحامض لتكوين (H^+) وايون البنزويت كخطوة اولى ويكون سريع في الدقائق الاولى ويزداد تكوينها في المحلول بوجود واحاطة جزيئات الماء والكحول بدقائق MnO_2.

٢- في الخطوة الثانيه تحصل هجرة للايون (H^+) من داخل المحلول الى سطح MnO_2 بوجود المذيب ($EtOH: H_2O$) وتستمر هذه العملية الى ان يحصل تغطية لكافة المواقع الفعالة على السطح

واكتساب السطح الشحنة الموجبة. كما تشير المصادر [٢٠] ان وجود الماء او الحامض او الى كليهما يؤدي الى اكتساب سطح MnO_2 الشحنة الموجبة وفي هذه الخطوة تزداد عملية التاين وحيث يقل التوصيل الكهربائي للمحلول بصورة كبيرة وتزداد الدالة الحامضية للمحلول وينشا فرق في الجهد بين سطح MnO_2 والمحلول ايون البنزويت والسطح الصلب للاشاره الموجبة وتكون هذه العملية سريعه.

٣- هجرة الايون السالب وبسرعه من داخل المحلول الى السطح بسبب التجاذب الكهروستاتيكي بين الايون السالب مع المواقع الكتايونية الفعالة على السطح لتكوين معقد السطح بروابط فيزيائيه (اصرة هيدروجينية بسبب الاختلاف في السالبية الكهربائية او قوى تجاذب كهروستاتيكية (قوى فاندر فالز) ودقائق MnO_2 بشكل مسحوق توفر مساحة سطحية كبيرة للامتزاز وتستمر هذه العملية حتى الوصول الى حالة التوازن في زمن مقداره 30 دقيقه وبعد هذا الزمن لاتحصل عملية امتزاز اضافية وتصل التوصيلية الكهربائية للمحلول الى الصفر أي عدم توفر ايونات H^+ حره في المحلول بشكل كامل ضمن الظروف المتوفره لعملية الامتزاز فيما اذا كانت مثاليه (زمن تماس ، وتركيز ، ووزن مادة مازة) وعلى ضوء ذلك تتوقف كفاءة الامتزاز.

تم دراسة مقدار التغطية (θ) عند الظروف المثلى لحالة الامتزاز بتراكيز مختلفة وعند الدالة الحامضية الطبيعية للمحلول الحامضي وعلاقته مع تركيز المحلول الحامضي.

جدول (4) مقدار التغطية (θ) عند زمن التوازن وبتراكيز مختلفة واستخدام ٠.٠٥ غم من المادة المازة عند 25°م

Conc.(M)	مقدار التغطية θ
٠.٠٠١	٠.١٠
٠.٠٠٥	٠.١٤
٠.٠١	٠.١١
٠.٠٥	٠.٢٢
٠.٠٨	٠.٠٦٢
٠.١	٠.٠٣٣

يلاحظ من الجدول (4) ان افضل تغطية للسطح تكون عند التراكيز الواطئة ومادة مازة قليلة 0.05غم وهذا يشير الى سهولة انتقال الايون السالب من المحلول الى السطح بعد تغير شحنة السطح بوجود H^+ والمذيب المزدوج وان زيادة التركيز يؤدي الى انخفاض مقدار التغطية وافضل تغطية عند التركيز (0.05) مولاري بمقدار (0.22) وتمت دراسة سعة الامتزاز لأ أيون البنزويت على سطح MnO_2 وعلاقته بمعامل التوزيع K_d (distribution coefficient) والجدول (5) يوضح ذلك.

جدول (5) سعة الامتزاز وكفاءة الامتزاز لحامض البنزويك بتراكيز مختلفة ودرجة حرارة 25°م

Conc.m	qe (mg/gm)	%Adsorption
0.001	0.00010	10
0.005	0.0010	14
0.01	0.0011	11
0.05	0.011	22
0.08	0.005	6.25
0.10	0.0033	3.3

يلاحظ من الجدول (5) وبسبب حصول تنافس على المواقع الفعالة على السطح وحصول تنافر بين الايونات السالبة في الموقع الواحد وتقل سعة الامتزاز ولغرض الحصول على افضل سعة الامتزاز هو استخدام التركيز 0.05 مولاري ضمن هذا النظام من الامتزاز بعد تثبيت ظروف الامتزاز لانه كما هو معروف اعتماد سعة الامتزاز على التركيز الابتدائي للمادة الممتزة في الطور السائل والدالة الحامضية للوسط فضلا عن درجة الحرارة ان سعة الامتزاز تتاثر بطبيعة المادة المازة ومساحتها السطحية وطريقة توزيع المواقع المؤهله للامتزاز وتجانسها على السطح والشكل الهندسي للمادة الممتزة وطريقة تداخلها مع السطح الماز والجدول (6) يوضح علاقة كمية المادة المازة مع كفاءة الامتزاز وسعة الامتزاز عند زمن تماس 30 دقيقة وقد قيست الدالة الحامضية للمحلول على مختلف الاوزان حيث تحولت الدالة الحامضية من 2.85 الى 4.03 وأن وزن 0.01 غم يعطي اعلى كفاءة وسعة امتزاز وعند استخدام نفس الوزن عند تركيز (0.001) مولاري تكون سعة الامتزاز قليلة جدا وكذلك كفاءة الامتزاز وان زيادة كمية

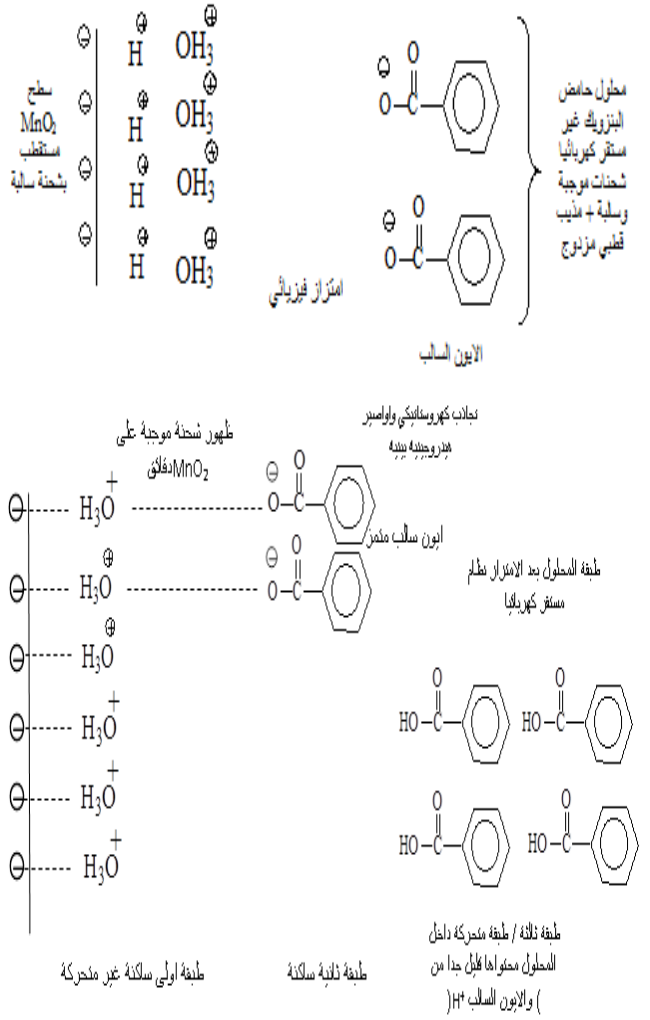
المادة المازة يؤدي الى ادخال مواقع جديدة واضافية مؤهلة للارتباط مع المادة الممتزة.

جدول (6) علاقة كفاءة الامتزاز بوزن المادة المازة وسعة الامتزاز عند تركيز 0.05 مولاري لحامض البنزويك بدرجة حرارة 25°م وعند زمن تماس ٣٠ دقيقه.

وزن المادة المازة gm	%Adsorption	qe(mg/gm)
0.01	35	0.0175
0.05	32	0.0160
0.10	12	0.0060
0.15	9	0.0045
0.35	15	0.0075
0.50	22	0.011
0.75	11	0.0055

دراسة تحول المحلول الحامضي من نظام غير مستقر كهربائيا الى نظام امتزاز مستقر:

ان وجود الحامض في مذيب قطبي مزدوج (ماء:ايثانول 50:50) يؤدي الى تكوين ايونات موجبة وسالبة في المحلول وفي حالة توازن مع الجزيئة غير المتأينة ولاجل تحول المحلول الحامضي الى نظام مستقر من الشحنات الكهربائية لابد من ان يحصل توازن بوجود شحنات مساويه لها بالعدد ومخالفه لها في الشحنة للوصول الى حاله متعادله (نظام محلول غير مشحون كهربائيا) ويتحقق هذا بوجود شحنات كهربائية جديدة تدخل الى نظام المحلول عن طريق اضافة مادة تكون بشكل معلق في المحلول وفي حالة تماس معه حيث تم اضافة ثنائي اوكسيد المنغنيز الذي يكون على شكل مسحوق ويكون مستقطب كهربائيا يعمل حالة توازن مع الشحنات الموجودة في المحلول ان الحركة الاهتزازيه للمحلول الحامضي مع الاجسام الصلبة المشحونه كهربائيا ولفترة زمنيه معينه تزيد من تماس السطح الصلب مع المحلول وتبعا لذلك سينشأ جهود مختلفة تعتمد على كثافة الشحنات الموجودة في المحلول والسطح الصلب وحسب نظرية هيلموتز – كوي لتوزيع الشحنات الكهربائية [٢٤] نعتقد ان تكوين طبقات ايونيه بين محلول حامض البنزويك وسطح MnO_2 يكون بالشكل الاتي:



يلاحظ من الشكل السابق ان الايون السالب الموجود في المحلول والايون الموجب H^+ في حالة قلقة غير مستقرة تتاثر بالمذيب المستقطب وبوجود MnO_2 الحامل للشحنة السالبة السائدة على السطح وتحتاج الى توازن مع شحنات مخالفه لها في الشحنة ومساوية لها في العدد وهي الايونات الموجبه وجزيئات المذيب لتتحول الى نظام متعادل كهربائيا حامل للشحنة الموجبة لتكوين طبقة ساكنة على السطح غير متحركة وفي هذه المرحلة تحتاج الشحنات الموجودة على السطح والتي تستقطب الشحنات المخالفة لها بسحبها من المحلول الى السطح عن طريق امتزازها باصرة فيزيائية غير حقيقية لتكوين طبقة ساكنة ثانية مع مجاميع السطح الجديدة وهي طبقة الحامض بحالته الايونية السالبة وتشير النتائج العملية السابقة الى انخفاض في عدد الايونات الحاملة

للشحنة الموجبة في المحلول وقد يكون من الايون السالب ايضا لان قياسات التوصيل الكهربائي تشير الى انخفاض في عدد الايونات الحرة التي تقوم بالتوصيل الكهربائي وهي ايونات H^+ الصغيرة الحجم والسريعة الحركة وبقاء عدد من الجزيئات في المحلول في حالة توازن بين الشكل الجزيئي والايوني او احاطة جزيئات المذيب المزدوج بتكوين اغلفة تميؤ حول جزيئات الحامض المتبقية وفي هذه الحالة ايضا يكون المحلول في حالة استقرار وخلو من الشحنات الكهربائية وفي كل الاحوال فان كثافة الشحنات في طبقة المحلول المتحركه والساكنه ينشأ عنها جهد يختلف من طبقه الى اخرى والجهد عبر اي نقطه في الطبقات الايونيه من سطح الدقائق لـMnO_2 في المحلول يمثل الجهد الكهروكيميائي بينما الجهد بين الطبقة الغير متحركة من الايونات وطبقة الايونات المتحركة هو جهد كهروحركي والجهد الكلي الذي يمثل الجهد بين الطبقة الغير متحركة من الايونات ودقائق السطح الصلب يمثل كلا الجهدين ونعتقد ان الجهد الكهروحركي صفر =(electrokinetic) غير موجود للأنخفاض الكبير في عدد الايونات في الطبقه المتحركه وانخفاض التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز والتي في الحقيقه لاتضم ايونات بل جزء قليل جدا من جزيئات في الحاله المتعادله محاطه بجزيئات المذيب وهذا يعني ان الجهد الكلي لنظام الامتزاز يمثل الجهد الكهروكيميائي فقط: ان نظام الشحنات في المحلول وعلى السطح تعتمد ايضا على تركيب الحامض والمجاميع المعوضة فيه وتلعب الدالة الحامضية دورا مهما في هذا النوع من الانظمة لانها ستتحكم [٢٥] في نوع الشحنات الموجودة في كلا من المحلول والسطح الصلب ، وعلى اي حال فان قيم التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز ستساعدنا في اعطاء الصورة الحقيقية للمحلول وتحويل محلول الامتزاز الى نظام محلول مستقر كهربائيا الوصف السابق لتوزيع الشحنات عند الدالة الحامضية الطبيعية وعند افضل تركيز من الحامض حيث بقاء عدد كبير من جزيئات الحامض في حاله متعادله غير متأينة بسبب ضعف تاينها والمؤثرات المحيطه بهذه الجزيئات تجعل كفاءة امتزازها قليلة نفس طريقة توزيع الشحنات يحدث عند محاولة اضافة عامل مؤثر في توزيع الشحنات الكهربائية وهو تغير الدالة الحامضية الى شكل يجعل زيادة في ايونات H^+ والايون السالب عندئذ سيحصل توزيع جديد للشحنات الكهربائية ملائم مع عدد الشحنات الموجبة والسالبة المتكونه بفعل هذا المؤثر وهذا بشكل عامل ايجابي في رفع كفاءة الامتزاز نحو الافضل.

دراسة تأثير درجة الحرارة على زيادة الطاقه الحركيه للايونات الموجبة والسالبة وتأثيرها على الامتزاز:

عند التفكير في تصميم نظام امتزاز بين المادة المازة والممتزة لابد ان نبحث في العديد من العوامل المؤثرة فيه وبعد الوصول الى الظروف القياسيه في هذا النظام وتثبيتها كما هو الحال في (BA) يتبادر الى ذهننا عامل مهم وهو زيادة اونقصان درجة الحرارة لنظام الامتزاز وبعد الحصول على النتائج العملية لهذا التاثير لاحظنا ان زيادة درجة الحرارة من ٢٥°م – ٤٠°م كان لها دورا سلبيا في زيادة كفاءة الامتزاز بعد تثبيت كافة الظروف حيث ان زيادة درجة الحرارة ادى الى اعطاء طاقة لنظام الامتزاز وبدوره سبب فك ارتباط الايونات السالبة الممتزة على السطح ومغادرتها الى المحلول اي حصول عملية ابتزاز بدل الامتزاز وهذا يعني ان عملية الامتزاز باعثه للحرارة ضمن المدى الحراري المستخدم وافضل كفاءة عند ٢٥°م والحصول على اعلى كمية ممتزة على السطح ولكن الملاحظ من النتائج ايضا ان زيادة درجة الحرارة عن ٤٠°م مثلا لحد ٤٥–٥٠°م لوحظ زيادة قليلة في كمية المادة الممتزة وهذه النتائج تعطي مؤشر هام هو ان زيادة درجة الحرارة ادى في حقيقه الامر الى زياده في تاين الحامض بعد ازالة الاواصر الهيدروجينية البينية والتجاذبات الالكتروستاتيكية لاعطاء ايون (H^+) والايون السالب وزيادة درجة الحرارة ساهمت في زيادة انتقال (H^+) الى

السطح وامتزازه وهذه الايونات القليلة الممتزة عند درجة حرارة ٤٥°م و ٥٠°م حسبت مع كمية الايونات السالبة الممتزة على السطح والنتيجة النهائية هي زيادة قليلة في كفاءة الامتزاز والدليل على ذلك وبالرجوع الى قيم الدالة الحامضية عند دررجة ٤٥°م و ٥٠°م وكما مبين في الجدول (٧A) ازدادت كثيرا بالمقارنه مع قيم الدالات الحامضية في الدرجات الحراريه الاقل وكذلك مع قيم الدالة الحامضية قبل الامتزاز وان زيادة الدالةالحامضية تشير الى انسحاب ايونات (H^+) من المحلول الحامضي واستقرارها على السطح وازداد هذا الانسحاب بزيادة درجة الحرارة اما نظام الامتزاز في حقيقته يفضل ان يحصل بدرجة ٢٥°م او اقل لانتقال الايون السالب من المحلول الى السطح وهذا يعطي استنتاج مفاده ان عملية الامتزاز قد تكون باعثه للحرارة في طبيعتها وستبين الدراسات اللاحقه في هذا البحث ذلك.

الجدول (٧A) علاقة درجة الحرارة بكفاءة الامتزاز عند الظروف القياسيه للامتزاز وتاثير ذلك على الدالة الحامضية لحامض (BA)

Temp.C°	%Adsorption	pH before Ads.	pH after Ads.	Conductivitity before Ads.µs	Conductivitity after Ads. µs
25	33.7	2.5	4.33	15.3	0.09
30	30.2	2.5	4.69	17.1	0.03
35	15	2.5	4.88	17.3	0.09
40	3	2.5	5.03	16.9	0.01
45	10.6	2.5	5.44	17.5	0.00
50	13.8	2.5	5.83	17.9	0.07

عند ملاحظة النتائج في الجدول (٧A) نتوصل الى ان الميكانيكية التي تم اعتمادها لانتقال الايونات الموجبة والسالبة من المحلول الى السطح تم تاكيدها. وهي صحيحه من حيث ان زياده درجة الحرارة ادت الى زيادة الدالة الحامضية بدرجه كبيرة هذا يعني ان انسحاب عدد كبير من الايونات الموجبة الحامضية من المحلول وبسرعه اعلى ثم يتبعه انسحاب الايون السالب وهذا انعكس ايجابيا على كفاءة الامتزاز وهذا ايضا تاكيد اضافي على انسحاب جزء كبير من الايونات من المحلول ولكن الجدير بالملاحظه ان الدرجه الحراريه المثلى كانت (٢٥°م) حيث كانت فيها كفاءة اعلى مايكون واقل قيمه للتوصيل الكهربائي اقتربت من الصفر ودالة حامضية عالية وتشير قيم الدالة الحامضية بعد ٤٠°م انها ازدادت باستمرار ويقل توصيلها الكهربائي ويصل الى الصفر ونعتقد ان سبب ذلك هو ان ايونات H^+ غير موجودة في المحلول بعد الامتزاز وهي لازالت على السطح ولم تغادره على المواقع الفعالة لـMnO_2 ولكن كفاءة الامتزاز هنا هي بدلالة تواجد الايون السالب على السطح والذي قلل كفاءة الامتزاز هو مغادرة جزء قليل من الايونات السالبة من السطح وتعد غير ممتزة عليه وغادرت الى المحلول بعد ارتفاع درجة الحرارة ومن المعروف ان الايون السالب حجمه كبير وحركته بطيئة جدا فليس لديه القدرة على نقل التيار الكهربائي داخل المحلول وبقيت مواقع فارغه تحمل الشحنة الموجبة على السطح من التفاعل الاول لـH^+ مع مجاميع السطح السالبة ونعتقد ان الوصول الى درجة حرارة ٥٠°م وتبقى شحنة السطح موجبة بوجود الايون H^+ وبمساعدة المذيب المزدوج يعطينا استنتاج مفاده ان التفاعل H^+ مع مجاميع السطح يحصل عن طريق الامتزاز الكيميائي بتكوين اصرة حقيقيه بين السطح ومجموعة (H^+) والذي يؤكد ذلك زيادة الدالة الحامضية بعد الامتزاز عند (٤٥ و ٥٠°م) من (pH=2.5) الى (٥.٤٤ و ٥.٨٣) على الترتيب ويدعم هذا عدم وجود توصيل كهربائي في المحلول وهو (٠.٠٠ و ٠.٠٧) على الترتيب ولكي نحصل على دعم لاستنتاجاتنا السابقه ان ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي هي السائده للايون السالب والامتزاز الكيميائي للايون H^+ يمكن تطوير دراسة تاثير درجة الحرارة باستخدام قيمة طاقة التنشيط (Ea) واحتمالية الالتصاق على السطح (الامتزاز) من قيمة S* (يمثل جهد الالتصاق المحتمل)[٢٦] Potential sticking probability والتي يمكن تقديرها

من النتائج العملية حيث يمكن حسابها باستخدام معادلة ارهينوس المطوره التي تتعلق بتغطية السطح بالشكل الاتي:

$$S^*=(1-\theta)_{exp}-\frac{Ea}{RT}$$

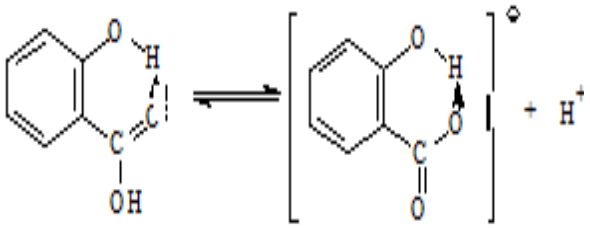
ان احتمالية الالتصاق كدالة لنظام $(\frac{adsorbate}{adsorbente})$ تكون في مدى $0<S^*<1$ وتعتمد على درجة حرارة الامتزاز ، ان العامل S^* يصف قياس جهد المادة الممتزة للبقاء على المادة المازة وعندما تكون القيمه اكبر من الواحد يعني ان المادة الممتزة غير ملتصقة على المادة المازة (لا امتزاز) في حين ان القيمه واحد تشير الى علاقة خطية للالتصاق بين المادة المازة والممتزة لمزيج من ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي والكيميائي والالتصاق المفضل للمادة المازة الى المادة الممتزة تكون ميكانيكية الامتزاز الفيزيائي هو السائد كما ان القيمة صفر تشير الى سيادة الامتزاز الكيميائي على نظام الامتزاز حيث تحسب مقدار التغطية (θ) في درجات حرارية مختلفة وترسم العلاقة بين $\ln(1-\theta)$ على المحور الصادي ومقلوب درجة الحرارة المطلقة على المحور السيني يحصل على مقطع قيمته ($\ln S^*$) والميل يساوي $(\frac{Ea}{R})$ حيث (Ea) طاقة التنشيط ومن النتائج التي تم الحصول عليها لحامض البنزويك كانت قيمة $S^*=1.0001$

وطاقة التنشيط مقدارها $Ea=-6.6512$ جول/مول ومن المعروف ان طاقة التنشيط تكون موجبة وليس سالبة ولكن هنا الاشارة السالبة تشير الى القيمة الظاهرية لطاقة التنشيط (The Apparent activation energy) وكما اشارت اليه الدراسة [٢٦] ان الاشارة السالبة لطاقة التنشيط تشير الى ان خفض درجة حرارة المحلول مفضلة لازالة جزيئة حامض البنزويك بالامتزاز على سطح MnO_2 وان عملية الامتزاز باعثه للحرارة في طبيعتها وان القيمة المنخفضة لـ(Ea) تعطي اقتراح على ان امتزاز الحامض هو عملية انتشار مسيطر عليها [٢٦]

والنتائج المذكورة انفا تدعم تصورنا عن تاثير درجة الحرارة على نظام امتزاز حامض البنزويك وحصول امتزاز كيميائي لأيون H^+ وفيزيائي للايون السالب وان القيمة واحد لـ S^* تشير الى سيادة الامتزاز الفيزيائي في عملية الامتزاز وان ميكانيكية الامتزاز هي خليط من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي وهذا يدعم تصوراتنا السابقة عن ميكانيكية الامتزاز على السطح ووجود امتزاز كيميائي يحدث لايونات (H^+) قبل حصول الامتزاز الفيزيائي.

٢- دراسة طبيعة نموذج معقد السطح وميكانيكية الامتزاز ونظام الشحنات الكهربائية من قياس التوصيل الكهربائي لحامض 2-هيدروكسي حامض البنزويك (2HBA)

لغرض دراسة تاثير مجموعة (OH)المعوضة على التوصيلية الكهربائية لحامض البنزويك باعتبارها مجاميع واهبة للالكترونات ودورها في تكوين الايون السالب ونظام الشحنات في المحلول وعلى سطح MnO_2 وبدأً فان وجود مجموعتين قطبيتين في الجزيئة ستؤثر على سلوكها في المحلول ان تاين الجزيئة الحامضية ستعطي الايون سالب و H^+ ستتكون في المحلول لكن ستكون بعد ذلك اصرة هيدروجينية ضمنية في الجزيئة [٢٧] تعمل استقرارية اعلى بكثير من استقرارية الايون السالب لحامض البنزويك حيث يعطي الحامض ايون (H^+) بسهوله وحصول استقرارية عالية بالريزونانس لتكوين حلقة سداسية تزيد من استقرارية الايون السالب:



وستحمل الجزيئة بكاملها الشحنة السالبة فضلا عن استقرارية الاصرة المزدوجة في الحلقة الاروماتية المتصلة بالحلقة الكيليتية وهو اكثر حامضية من حامض البنزويك($Ka=105\times10^{-5}$).

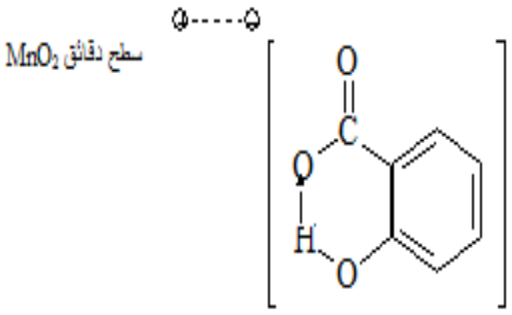
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة** Open Access
2015 ,(9), (2) :112-145

ان قياسات التوصيل الكهربائي للمحلول بتراكيز مختلفة تشير الى زيادة هذه القيم قليلا بالمقارنة مع الحامض السابق يعني توفير اكبر للايونات (H^+) الحرة الحاملة للتيار الكهربائي.

الجدول (7B) قياسات التوصيل الكهربائي بتراكيز مختلفة قبل وبعد الامتزاز والدالات الحامضية (2HBA) (حامض السلساليك).

Conc. M	التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز µS	التوصيلية الكهربائيةبعد الامتزاز µS	pH قبل الامتزاز	pH بعد الامتزاز	%Adsorption
0.001	**8.1**	**0.1**	**4.51**	**5.70**	**40**
0.005	**10.7**	**0.0**	**4.39**	**5.65**	**30**
0.01	**16.3**	**0.3**	**4.22**	**5.33**	**5**
0.05	**17.3**	**0.0**	**4.16**	**5.19**	**11.8**
0.08	**17.9**	**0.4**	**4.02**	**4.97**	**2.88**
0.1	**19.4**	**0.0**	**3.81**	**4.61**	**16.3**

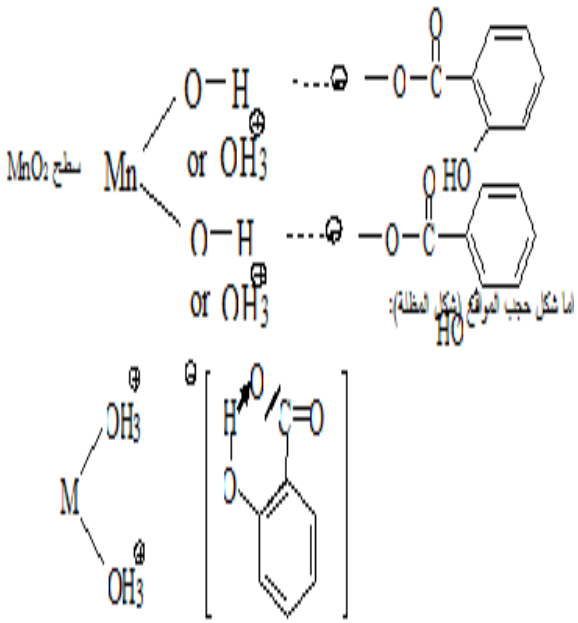
يتبين من الجدول (7B) ان التوصيل الكهربائي لمحلول الحامض بعد الامتزاز وفي معظم التراكيز اقترب من الصفر وهذه النتائج تشير الى حصول تقييد لايونات (H^+)الحاملة للتيار الكهربائي بسبب انسحابها من المحلول الى السطح MnO_2 وكما وضحنا سابقا وقد رافق ذلك زيادة في قيم الدالة الحامضية في التراكيز كافة بعد الامتزاز مما يؤكد خلو المحلول الحامضي من ايونات H^+ بشكل كامل تقريبا لانه بدون انتقال هذه الايونات وبوجود المذيب المزدوج ستبقى اشارة سطح الجسيمات الصلبة لـMnO_2 حاملة للاشارة السالبة وهذا يعني حصول تنافر بين الايون السالب للحامض مع جسيمات السطح وعدم حصول امتزاز الا ان وجود (OH) كمجموعة معوضة جعلت الايون السالب اكثر استقرارية في المحلول اولا وحصول امتزاز له بعد اكتساب السطح الشحنة الموجبة ولكن عند تركيز اقل مما هو الحال في حامض البنزويك الذي كانت عنده كفاءة الامتزاز اعلى وهي بمقدار (40%) عند تركيز (0.001) مولاري بينما لحامض البنزويك عند (٠.٠٠٥) مولاري وبكفاءة اقل هذا من ناحية ومن ناحية اخرى فان كمية المادة المازة المستخدمة عندهذا التركيز هي (١.٠غم) بينما في حامض البنزويك (٠.٠٠٥غم) الا ان الفترة الزمنية للوصول الى حالة التوازن كانت مساوية لزمن التماس لحامض البنزويك ونعتقد ان السبب في ذلك هو تاثير الصيغة التركيبية او تاثير الحجم الفراغي للجزيئة الحامضية يؤثر على حركة الجزيئة داخل المحلول بفعل العوامل المحيطة بها كالمذيب مثلا وجسيمات او دقائق MnO_2 المنتشرة داخل المحلول وجزيئة (2HBA) تتالف من حلقتين اروماتية وحلقة سداسية كيليتيه بالمقارنة مع جزيئة حامض البنزويك وهذا ادى الى شغلها مساحة سطحية اكبر ومواقع امتزاز اكثر وفي هذا المجال نعتقد ان طريقة امتزاز الجزيئة على السطح تختلف ونعني هنا كيفية ارتباط الجزيئة كأن تشغل اكثر من موقع فعال عن طريق حجبها لها.وعلى اي حال فان حجم جزيئة الحامض الايونيه السالبه اثرت على كفاءة الامتزاز كونها قد تحجب بعض المواقع الاخرى من حصول الامتزاز عليها لأيون سالب اخر.



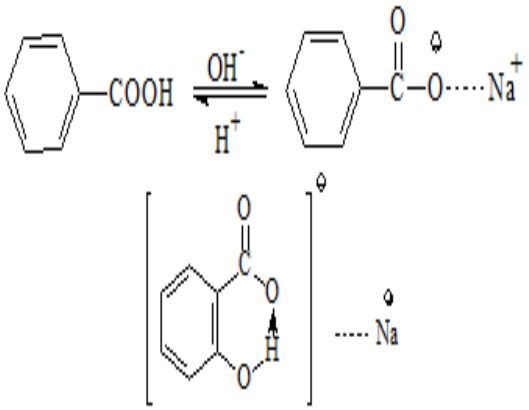
ومن الجدير بالذكر هنا ان هذا الايون السالب من المحتمل ان يرتبط مباشرة عن طريق الشحنة السالبة التي تحملها اوكسجين المجموعة الكربوكسيلية مع شحنة السطح الموجبة بعد كسر الاصرة الهيدروجينية الضمنية ويمكن ان يحدث ذلك في حالة ان تكون قوة الامتزاز الفيزيائي بواسطة قوة التجاذب الكهروستاتيكي او تكوين اصرة هيدروجينية بينية اكثر قوة (الامتزاز اقوى من الاصرة الهيدروجينية الضمنية) وبهذه الحالة يحصل حشد فراغي اقل على السطح ويعتمد هذا ايضا على اتجاة المجموعة الكاربوكسيلية (Oriantation) مع الحلقة

الاروماتية وتحجب المواقع عندما ترتبط الجزيئة الحامضية المتأينة بشكل افقي مع السطح وهذا يتطابق مع دراسة سابقة [٢٨].

اما شكل حجب المواقع (شكل المظلة):



وقد درس تاثير الدالة الحامضية على طبيعة الشحنات الموجودة في المحلول الحامضي وشحنة السطح MnO_2 وجد ان نقل حالة المحلول من الدالة الحامضية الطبيعية له الى دالة حامضية اقل تتراوح (pH=2-2.5) هذا يعني توفر المزيد من الايونات (H^+) في المحلول وبدوره سيوفر مواقع جديدة اخرى تمتز عليها الايونات السالبه وسيزيد من كفاءة الامتزاز وهذا لم يحصل حيث وصلت كفاءة الامتزاز الى (11%) اي انخفضت وهنا ايون H^+ تاثيره السلبي هو العمل على انخفاض تاين الحامض بانحراف تفاعل التاين نحو اليسار الى الرجوع الى الجزيئة الحامضية بمعنى اخر عدم اعطاء فرصة لتكوين عدد اضافي من الايونات السالبة بل على العكس انخفاض في عددها وبالتالي فان عدد الايونات السالبة المتواجدة على السطح سيقل وتنخفض كفاءة الامتزاز وعند نقل الدالة الحامضية للمحلول الى مقدار اكبر من الدالة الحامضية الطبيعية ستزداد كفاءة الامتزاز الى ٤٠% اي حصول انخفاض في عدد الايونات (H^+) عن الحالة السابقة وهذا انعكس ايجابيا على كفاءة الامتزاز اما الاستمرار في زيادة الدالة الحامضية نحو التعادل (pH=6.5-7) اي زيادة في عدد الايونات السالبة في المحلول وانتقالها الى السطح بصورة افضل ووصلت الكفاءة لحامض (2HBA) الى ٤٤% اما من ناحية دراسة الامتزاز عند الدالة الحامضية (9-11) هذا يعني توفر في ايونات (OH^-) في المحلول وهذا سيؤدي الى زيادة عملية التاين لتكوين الايون السالب وتكوين جزيئة ماء بين (OH^-) و (H^+) الحامضية وقد لوحظ في هذه الحالة ان كفاءة الامتزاز في حامض البنزويك بصورة (2HBA) تنخفض بشكل كبير وهذا يدل على ان الشحنة السالبة الموجودة على جزيئة (2HBA) المتاينة مقيدة بشكل يصعب انتقالها الى السطح وامتزازها مثل تكوين تجاذب بين (Na^+) المضاف من (NaOH) مع الشحنة السالبة لجزيئة الحامض لتكوين جزيئة غير متفككة متعادلة كهربائيا وتبقى الاصرة الهيدروجينية في الجزيئة ولا يتم تكوين ملح الحامض العضوي وتبدو وكانها جزيئة غير متفككة او تكوين ملح الحامض العضوي وفي كلا الحالتين ستقلل من تواجد الايون السالب بشكل حر وبذلك تنخفض كفاءة الامتزاز ولكن كفاءة الامتزاز في حامض البنزويك لاتصل الى هذا الحد ، ونعتقد ان قوة الترابط بين ايون الصوديوم والايون السالب لجزيئة (2HBA) قوي على الرغم من استخدام مذيب مزدوج قطبي [23] ذي ثابت عزل كهربائي عالٍ يستطيع فصل هذا الترابط بينهما في حين ان ملح حامض البنزويك المتكون قد يستطيع المذيب القطبي المزدوج التغلب على القوى الالكتروستاتيكية بين الايونين الذائبين في (الماء والكحول) لفك الترابط ولحد معين بحيث يتمكن الايون السالب من مغادرة المحلول الى السطح الصلب وادت الى رفع كفاءة الامتزاز الى نسبة جيدة (٧٩%).



وقد درست سعة الامتزاز لحامض (2HBA) على سطح MnO_2 عند تراكيز مختلفة من المحلول الحامضي وكفاءة الامتزاز عند اوزان مختلفة من المادة المازة والجدول (٨) يوضح ذلك.

جدول (٨) سعة الامتزاز وكفائته عند اوزان مختلفة من المادة المازة وعند تراكيز مختلفة لحامض 2HBA عند درجة حرارة ٢٥°م.

Conc. (M)	qe mg/gm 1*	وزن المادة المازة gm	qe mg/gm 2*	كفاءة الامتزاز عند الاوزان
٠.٠٠١	٠.٤٠	٠.٠١	٠.٠٠٠٠٠٩٣٥	١٨.٧٥
٠.٠٠٥	٠.٣٠	٠.٠٥	٠.٠٠٠٠٠٨٤	١٦.٨٧
٠.٠١	٠.٠٥	٠.١٠	٠.٠٠٠٠٠١٠	٢٠.٢٥
٠.٠٥	٠.١١٨	٠.١٥	٠.٠٠٠٠٠٩١	١٨.٢٥
٠.٠٨	٠.٠٢٩	٠.٣٥	٠.٠٠٠٠١١٤	٣٣.٤
٠.١٠	٠.١٦٣	٠.٥٠	٠.٠٠٠٠١٦٦	٢٢.٩
		٠.٧٥	٠.٠٠٠٠١١٤	٤٢.٧٥
		١.٠	٠.٠٠٠٠٢١٣	٧٤.٥

* ١ استخدام وزن ١ غم من المادة المازة عند تراكيز مختلفة وزمن تماس ٣٠ دقيقة.

* ٢ استخدام اوزان مختلفة من المادة المازة عند تركيز مثالي ٠.٠٠١ مولاري وزمن امتزاز ٣٠ دقيقة.

عند التدقيق في النتائج المدرجة في الجدول (٨) يلاحظ ان افضل سعة امتزاز كانت عند تركيز ابتدائي (٠.٠٠١) مولاري وتاثير زيادة او تغير وزن المادة المازة على كفاءة الامتزاز لحامض (2HBA) عند وزن (١غم) لانه المواقع الفعالة المؤهلة كافية لاحتواء جزيئات الحامض عند التركيز المثالي المستخدم وحيث ان هذا الوزن يوفر تجانس السطح ومساحة سطحية وطريقة توزيع المواقع المؤهلة وهذا يتطابق مع الادبيات [٢٣] ويتبين من النتائج ان كفاءة الامتزاز منخفضة واقل كفاءة عند (٠.٠٠٥) غم ولغرض الحصول على افضل نتائج لازالة الحامض او امتزازة هو التوجة الى استخدام اوزان عالية من المادة المازة عندما يكون هو الهدف المرغوب فيه. وعند دراسة علاقة زمن تماس المحلول الحامضي مع MnO_2 لغرض الحصول على افضل النتائج تم الحصول على النتائج في الجدول (٩). اما تاثير زمن التماس على سعة امتزاز محلول حامض البنزويك عند افضل تركيز ٠.٠٥ مولاري وعند افضل دالة حامضية عند ٢٥°م.

جدول (٩) تاثير زمن التماس على سعة الامتزاز لمحلول حامض (2HBA) عند افضل تركيز ٠.٠٠١ مولاري عند افضل دالة حامضية عند ٢٥°م.

Time (min)	qt mg/gm	% Adsorption	pH before Ads.	pH after Ads.
٣٠	٠.٠٠٠٠٣٢	٦٤	٣.٣٥	٥.٨٠
٤٥	٠.٠٠٠٠١٩٥	٣٩		٥.٢٥
٦٠	٠.٠٠٠٠١٢٥	٢٥		٤.٩٨
٧٥	٠.٠٠٠٠١٤٥	٢٩		٤.١٥
٩٠	٠.٠٠٠٠٠٥	٧٠		٥.٠١
١٠٥	٠.٠٠٠٠٠٦	١٢		٤.٨٨
١٢٠	٠.٠٠٠٠٠١٤٣	٢٨.٢٦		٥.٠٢

الجدول (١٠) تاثير زمن التماس على سعة الامتزاز لـ(BA) عند ٠.٠٠٥ مولاري وافضل دالة حامضية (٢٥°م)

Time (min)	qt mg/gm	% Adsorption	pH before Ads.	pH after Ads.
٣٠	٠.٠٣٢٥	٦٥	٢.٨٥	٣.٨٥
٤٥	٠.٠٢١٠	٤١.٢٥		٣.٩٣
٦٠	٠.٠٠٦٥	١٢.٥		٣.٢٢
٧٥	٠.٠١٣	٢.٥		٣.٧٧
٩٠	٠.٠٠٦٩	١٣.٣		٣.٨٦
١٠٥	٠.٠١٠٦	٢١.٣		٣.٧٥
١٢٠	٠.٠١٧٥	٣٥		٤.٠١

تشير النتائج في الجدول (٩) و (١٠) ان تواجد الايونات (H^+) والايون السالب في الدقائق الاولى عال وتاين سريع للحامض وتنتقل بسرعة الى السطح الصلب ثم تمتز ويقل انتقالها بمرور الزمن بعد ان تشغل المواقع الفعالة على السطح حتى الوصول الى حالة توازن عند (٣٠) دقيقة لحامض (BA) وكذلك لبقية الحوامض وتم الحصول على ذلك عملياً ونلحظ من النتائج ايضا تاكيد على انتقال اكبر عدد من ايونات (H^+) الى

السطح لتهيئة سطح الامتزاز من خلال قيمة الدالة الحامضية بعد الامتزاز.

ومن الجدير بالذكر ان كفاءة الامتزاز قبل زمن (٣٠) دقيقة يكون اقل فلحامض (2HBA) عند (٢٠ و ٢٥) دقيقة كانت (٣٠%) و (٤٠%) اما حامض (BA) فقد كانت (٤٥% و ٦٠%) على الترتيب وقد درست عملية الامتزاز عند الزمن (٥، ١٠، ١٥) دقيقة لأغراض الدراسة الحركية ولم تثبت في الجدول اعلاه.

دراسة علاقة ثابت التوازن وسعة الامتزاز لحامض (2HBA) مع كفاءة الامتزاز:

ان ثابت التوازن مهم لحساب الدوال الثرموديناميكية لعملية الامتزاز وتطبيق نماذج الايزويثرم على البيانات العملية والتي يعبر عنها بسعة الامتزاز وتعطي وصف عن العلاقة بين سطح الامتزاز والمادة الممتزة وطبيعة القوى التي تربط بينهما وملائمتها للاستخدام وعند اجراء مراجعة للجدول (١١) وتدقيق النتائج نلحظ ان قيم ثابت التوازن عند تراكيز مختلفة لحامض (2HBA) اقل من الواحد واعلى قيمة له عند (٠.٠٠١) مولاري ويؤشر مقدار ثابت التوازن على

مقدار تغطية الحامض (θ) في حصول تطابق بينهما. ان تاين الحامض وتكوين الايون السالب و H^+ في الظروف الغير مثالية لعملية الامتزاز يكون كبيرا عند التراكيز الواطئة حيث تعطي اعلى قيمة لثابت التوازن والتي تنعكس ايجابيا حيث تحصل اكبر تغطية على السطح لانه في التراكيز العالية تزداد التداخلات الجزيئية[٢١] وهذا يؤدي الى انخفاض ثابت التوازن وانخفاض التغطية وان افضل النتائج يمكن الحصول عليها عند الظروف المثالية للامتزاز وجدول (١١) يوضح ذلك.

الجدول (١١) يوضح قيم ثابت التوازن وكفاءة الامتزاز عند تراكيز مختلفة لحامض 2HBA عند ٢٥°م

Conc.(M)	K_{ads}	% Adsorption
٠.٠٠١	٠.٦٦	٤٠
٠.٠٠٥	٠.٤٢	٣٠
٠.٠١	٠.٠٥٢	٥
٠.٠٥	٠.١٣٣	١١.٨
٠.٠٨	٠.٠٢٩	٢.٨٨
٠.١	٠.١٩٤	١٦.٣

وعند دراسة العلاقة بين معامل التوزيع واستخدام اوزان مختلفة من المادة المازة فقد ادرجت النتائج في الجدول (١٢).

جدول (١٢) معامل التوزيع عند ظروف امتزاز قياسية (0.001m) و (30 min) عند ٢٥°م مع وزن الماده المازه لحامض 2HBA.(الدالة الحامضية قبل الامتزاز ٣.٢٣)

وزن المادة المازة gm	pH	K_d
٠.٠٥	٤.٨٨	٠.٢٣٠٠
٠.١٠	٤.٩٣	٠.٢٠١٩
٠.١٥	٤.٧٨	٠.٢٥٣١
٠.٣٥	٥.٠١	٠.٢٢٢٤
٠.٥٠	٤.٣٩	٠.٤٩٩٤
٠.٧٥	٤.٦٥	٠.٢٩٥٣
١.٠	٤.١٩	٠.٧٤٥٢

ان معامل التوزيع يمثل ثابت التوازن لعملية الامتزاز وهو يمثل النسبة بين التركيز الممتز على السطح الصلب (mg/L) والمتبقي في المحلول عند حالة التوازن وتشير النتائج في الجدول (١٢) وعند الظروف القياسية للامتزاز ما عدا تغير وزن المادة المازة التي فيها يحصل زيادة او نقصان في عدد المواقع الفعالة وتحديد سعة امتزاز هذا الوزن وهل يحدث التنافس بين الايونات السالبة والموجبة للوصول الى السطح نعتقد عدم حصول ذلك لكون حركة الايون الموجب سريعة اولا وشحنتة تختلف عن شحنة السطح السالبة فيحصل التجاذب والتفاعل بسرعة وقبل حدوث ذلك لايحدث التنافس من قبل الايون السالب ضمن هذه الظروف لحصول عملية تنافر مع شحنة السطح السالبة ونلحظ من النتائج ان افضل معامل لتوزيع المادة الممتزة بين المحلول والسطح كان عند وزن من المادة المازة مقدارة (١ غم) للحصول على كفاءة امتزاز للايون السالب والموجب على السطح يعني توفر مواقع فعالة مؤهلة لاستيعاب نسبة عالية من الايونات وعند الوزن الاقل من هذا ينخفض معامل التوزيع ولكن بصورة غير منتظمة بالزيادة والنقصان مع ملاحظة وجود زيادة في الدالة الحامضية بعد الامتزاز. ان النتائج السابقة تعزز ميكانيكية الانتقال للايون الموجب والسالب حيث ان معامل التوزيع

والكفاءة يشمل كلا الايونين.لان الايونات الموجبة قد انتقلت جميعها وتوزعت على المواقع الفعالة ثم انتقل نفس العدد من الايونات السالبة على السطح وتوزع بنفس الطريقة والذي يعزز الاستنتاجات السابقة هو قيم الدالة الحامضية الذي تشير الى انه كلما كانت قيمة الدالة الحامضية اعلى بعد الامتزاز تعني انتقال عدد كبير من الايونات الموجبة الى السطح وكانت قيم الدالة الحامضية قبل الامتزاز (٣.٢٣) pH= وبعد الامتزاز كانت اعلى قيمة (pH =5.01) لقد تم ايجاد قيمة (S*) من معادلة ارهينوس المطورة لحامض 2HBA بدرجات حرارة مختلفة وهي (S*=1.001) اما طاقة تنشيط الامتزاز Ea=-7.274 جول/مول حيث تشير قيمة S* الى حصول التصاق للجزيئات الحامضية على السطح وان عملية الامتزاز باعثة للحرارة بطاقة قليلة وان زيادة درجة الحرارة تاثيره سلبي بصورة عامة على عملية الامتزاز وقد وضحنا سابقاً سبب كون شحنة (Ea) سالبة.

٣- دراسة تغير الخصائص الكهربائية لحامض 4-amino Benzoic Acid (4ABA) بعد الامتزاز وميكانيكية الامتزاز:

المركب هو حامض البنزويك فيه مجموعة (NH_2) معوضة في الموقع بارا وهي مجموعة قطبيةحالها حال مجموعة COOH ومجموعة الامين واهبة للالكترونات تقلل من الحامضية تصل حامضية (4ABA) الى (1.4×10^{-5})وهو اقل حامضية من الحامض غير المعوض وعند متابعة التوصيل الكهربائي والدالة الحامضية للمحلول قبل عملية الامتزاز نلحظ انها تزداد مع زيادة التركيز ولكن الدالة الحامضية اعلى من الحامضين السابقين وتنخفض بزيادتة لتوفر عدد اكبر من ايونات (H^+) في المحلول نتيجة تاين الحامض وبعد عملية الامتزاز فقد حصلنا على نفس النتائج التي تخص التوصيل الكهربائي حيث انها اقتربت من الصفر في معظم التراكيز ولكن قيمة الدالة الحامضية لازالت عالية والفرق في القيم عن سابقاتها لاتتجاوز عن (ΔpH=0.26) بالمقارنة مع الحامضين السابقين بسبب مجموعة (NH_2) فيه وبكل تاكيد فان ذلك سينعكس على عدد الايونات (H+) المتفاعلة مع السطح وهذا بدورة سيؤثر على عدد الايونات السالبة المرتبطة او الممتزة على السطح بمعنى اخر انخفاض في كفاءة الامتزاز وكانت اعلى كفاءة تم الوصول اليها هي (٧٧.٨%) عند التركيز (٠.٠٨) مولاري والنتائج مدرجة في الجدول (١٣).

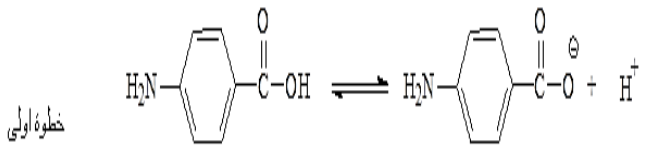
جدول (١٣) علاقة التركيز مع كفاءة الامتزاز للحوامض (4ABA,2HBA,BA) عند الدالة الحامضية الطبيعية ودرجة حرارة ٢٥°م

Conc.(M)	%Adsorption			
	BA	2HBA	4ABA	5ABA
٠.٠٠١	١٠	٤٠	٧٠	٣٠
٠.٠٠٥	١٤	٣٠	٥٠	٨
٠.٠١	١١	٥	٥٩	٧
٠.٠٥	٥٥.٥	١١.٨	٧٢.٨	٧٥.٢
٠.٠٨	٦.٢٥	٢.٨٨	٧٧.٨	٦٠.١٣
٠.١٠	٣.٣	١٦.٣	٦٤.٤	٤٦.٣

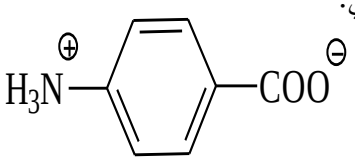
جدول (١٤) قيم التوصيل الكهربائية والدالة الحامضية قبل وبعد الامتزاز بتراكيز مختلفة لحامض (4ABA) عند درجة حرارة ٢٥°م.

Conc. m	التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز µs	التوصيلية الكهربائيةبعد الامتزاز µs	pH قبل الامتزاز	pH بعد الامتزاز	% Adsorption
0.001	٨.٣	٠.٤	٦.٣٢	٦.١٥	٧٠
0.005	١٠.٢	٠.٠	٦.١٩	٥.٩٣	٥٠
0.01	١٦.١	٠.٣	٥.٩٨	٥.٦٥	٥٩
0.05	١٧.٩	٠.٢	٥.٨٨	٥.٥١	٧٢.٨
0.08	١٩.٣	٠.٠	٥.٦٥	٥.٤٥	٧٧.٨
0.1	٢٠.٤	٠.٠	٥.٥٣	٥.٢٣	٦٤.٤

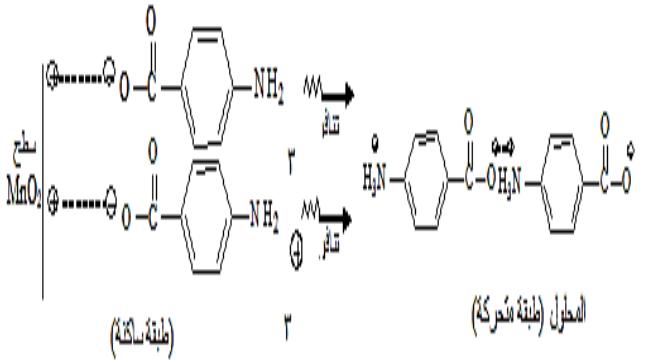
عند الانتباة الى قيم التوصيل الكهربائي بعد الامتزاز تشير الى انسحاب كامل لايون (H^+) من المحلول وتفاعلة مع سطح MnO_2 ومن المفروض ان يكافئ هذا عددا مساويا له من الايونات السالبة تمتز على السطح ولكن ندرك من خلال كفاءة الامتزاز قد حصل الجزء الاول من ميكانيكية انتقال الايون (H^+) ولكن لم يحصل انتقال كافي من الايون السالب الى السطح واستنتجنا ذلك من كفاءة الامتزاز القليلة بالمقارنة مع العدد الكبير من الايونات الموجودة وهنا لابد ان نبين سبب ذلك هو انه لغرض الحصول على كفاءة عالية لانتقال الايونات يجب ان تجتمع مجموعة من الظروف الخاصة بنظام الامتزاز للوصول الى الهدف المطلوب ومن النتائج في الجدول اعلاه لم تهيء الظروف المثالية وانما دراسة نظام الامتزاز بحالنه الاعتيادية فضلا عن ذلك مقدار الفترة الزمنية التي تبقى فيها جزيئات الحامض في حالة تماس مع المادة المازة MnO_2 وقد اعطت نتائج ايجابية حيث لاحظنا انه يتطلب فترة زمنية (٣٠) دقيقة للوصول الى حالة التوازن في عملية الامتزاز وسبب ذلك هو التاين الضعيف للحامض للحصول على ايونات موجبة وسالبة هذا اولا والشيء المهم الثاني هو ان جميع ايونات H^+ تصل الى السطح وتتفاعل معه لسرعتها وصغر حجمها ولا يتبعها بهذه السرعة الايون السالب بل يحتاج الى وقت اطول فضلا عن ذلك ان عددها قليل وهنا يثار تساؤل اذا قد حصل تاين وانتقلت ايونات H^+ باكملها الى السطح لماذا لاتنتقل الايونات السالبة بعدها طالما هي موجودة في المحلول وتوفرت مواقع فعالة على السطح ولاجل الاجابة على هذا التساؤل يجب ان نناقش مسالة مهمة طالما كانت النتائج التي تم الحصول عليها بهذا الشكل وهي ذي مفهومين الاول هو المهم والذي نعتقد حصولة هو انه طالما كانت قيم التوصيل الكهربائي صفرا او مقتربة من الصفر في هذا الحامض بالذات هذا يعني ان ميكانيكية الامتزاز ليست بالشكل الذي امتزت فيها الحوامض السابقة بالضبط والذي حصل بتصورنا ان بعد تاين الحامض بالشكل المعروف الى ايون موجب وسالب تحدث الميكانيكية الاتية:



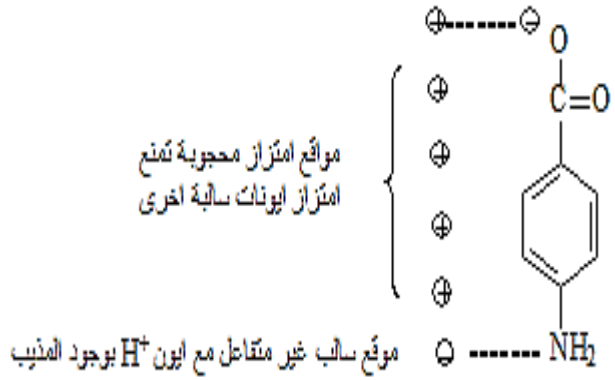
الخطوة الثانية تفاعل قسم من ايونات (H+) مع مجموعة (NH_2) في الموقع بارا [١٩] لتكوين جزيئة حامضية بشكل دايبول طرف موجب وطرف سالب وكما ياتي:


ايون زويتر (دايبول)

والقسم الاخر من ايونات (H^+) تنتقل الى السطح للتفاعل مع المواقع الفعالة وعليها ستعتمد كفاءة الامتزاز على عدد هذه المواقع والتي تحدد عدد الايونات السالبة المنتقلة اليها وهاتين الحالتين ستؤدي الى تقييد ايونات (H^+) وتصبح غير حرة في الانتقال وهذا ادى الى وصول التوصيل الكهربائي الى الصفر اما سبب عدم انتقال الجزيئة بشكل دايبول على السطح هو دخول هذه المزدوجات في تداخلات جزيئية فيما بينها بالتجاذب الالكتروستاتيكي وقلة حركتها وزيادة حجمها مما تؤدي الى تقييدها ومنعها من الانتقال من المحلول الى السطح MnO_2 وهي متواجدة في الطبقة المتحركة في نظام الامتزاز والايون السالب في الطبقة الساكنة.



مع حصول تنافر بين المزدوجات الايونية في المحلول مع جزيئات الحامض الممتزة ونعتقد ان قوى التجاذب بين المزدوجات الايونية اكبر بكثير من قوة التجاذب بين المزدوج الايوني من الطرف السالب مع مجموعة NH_2 في جزيئة الحامض الممتزة ولو حصل هذا لكانت كفاءة الامتزاز عالية كما حدث في دراسة سابقة عن الحوامض الامينية [١٩] حيث كانت النسبة عالية جدا ولكن كانت بين طرف سالب من الدايبول مع طرف موجب مع دايبول جزيئة اخرى والذي يؤكد استنتاجاتنا السابقة ايضا ان الدالة الحامضية للمحلول بعد الامتزاز صحيح ان القيم اقل ولكنها لازالت عالية وفرق قليل. والفهم الثاني للنتائج هو انه في حالة عدم تكون المزدوج الايوني وانتقال جميع ايونات H^+ الى السطح وكفاءة الامتزاز قليلة هذا يعني عدم انتقال الايونات السالبة من المحلول الى السطح بسبب تقييدها في المحلول لسبب ما او ان هذه الايونات السالبة قد امتزت على السطح ولكنها حجبت عدد من مواقع الامتزاز [٢٨] بسبب شكل امتزازها على السطح بالشكل الاتي :



واذا حصل ذلك ستبقى عدد من المواقع الفعالة غير مشغولة لاتسمح لايونات سالبه اخرى ان تمتز وهذا بطبيعية الحال سيقلل من كفاءة الامتزاز والشكل الذي يتكون سيسمى شكل المظلة وكما هو الحال في دراسة سابقة[٢٨].

دراسة مقدار التغطية لحامض (4ABA) :

درست مقدار التغطية (θ) وعلاقتها مع زمن التماس عند الدالة الحامضية الطبيعية حيث تظهر النتائج ان مقدار التغطية يقل كلما ازداد زمن التماس حيث كانت اعلى قيمة عند وصول الامتزاز الى حالة التوازن يقابل ذلك زيادة كفاءة الامتزاز الى اعلى قيمة لها عند حالة التوازن حيث في البداية توفر عدد كبير من المواقع الفعالة على السطح وعند زمن ٣٠ دقيقة قد حصل انتقال سريع للايون الموجب و السالب المتوفر في المحلول الى السطح بكفاءة قدرها ٦٨% وعند حالة التوازن لا تحصل تغطية كاملة بل تبقى ٣٢ % من المواقع غير مشغولة اي تعتمد على مدى توفر الايونات الممتزة القابلة للانتقال الى السطح حيث تبقى عدد من جزيئات الحامض في المحلول في حالتها الجزيئية او حصول تنافر بين الايونات السالبة للامتزاز على السطح بسبب بقاء عدد قليل من المواقع الفعالة تتنافس عليها هذه الايونات السالبة ودرست مقدار التغطية عند افضل تركيز ٠.٠٠٨ مولاري وعند زيادة كمية المادة المازة وافضل زمن تماس نلحظ وجود تاثير لزيادة كمية المادة المازة اي زيادة عدد المواقع على زيادة التغطية على السطح باستمرار وعند دراسة عامل زيادة التركيز على مقدار التغطية نلحظ عدم وجود علاقة نظامية بين مقدار التغطية مع التركيز فعند التراكيز الواطئة تكون التغطية جيدة ونفس الشيء عند التراكيز العالية وبين هذين التركيزين تكون مقدار التغطية تقترب من نصف التغطية الكاملة والجدول (١٥) يوضح العلاقة السابقة.

جدول(١٥) علاقة مقدار التغطية مع زمن التماس وكمية المادة المازة وتركيز المادة الممتزة عند ٢٥°م لحامض 4ABA.

الزمن (دقيقة)	مقدار التغطية θ	%Ads.	الوزن للمادة المازة غم	مقدار التغطية θ	%Ads.	Conc.(M)	θ	%Ads.
30	0.0425	68	0.05	0.1	10	0.001	0.70	70
45	0.02880	46	0.10	0.16	16	0.005	0.50	50
60	0.020	32	0.15	0.34	34	0.01	0.59	59
75	0.0163	26	0.35	0.36	36	0.05	0.728	72.8
90	0.015	24	0.50	0.46	46	0.08	0.778	77.8
105	0.0063	10	0.75	0.32	32	0.1	0.644	64.4
120	0.0138	22	1.0	0.56	56			

تـاثير درجـة الحـرارة علـى انتقـال الايونـات الموجبـة والسـالبة مـن المحلول الى سطح الامتزاز:

ان زيـادة درجـة الحـرارة لهـا تـاثير ايجـابي فـي زيـادة تـاين الحـامض وامتزازة على السطح في الظروف المثالية لامتزاز حامض (4ABA) والنتائج العمليـة المتـوفرة لـدينا تشـير الـى ان توزيـع الايونـات بـين المحلـول والسـطح الصـلب يكـون مفضـل عنـد الـدرجات الحراريـة الاعتياديـة ٢٥°م بسـعة امتـزاز عالية وكفاءة امتزاز للايونات جيدة وتغطية جزئية للسطح لكن التغير الواضح والكبير ملاحظ في قيم الدالـة الحامضية في هذه الدراسـة بتحولها من وسـط حامض الـى متعادل تقريبا ويصـل فيها التوصيل الكهربـائي الـى قيمـة الصـفر وبزيادة درجـة الحرارة لاحظنا حصـول انخفاض في معامل التوزيـع الـى درجـة حرارة ٤٥°م وزيادتها اكثر الـى ٥٠°م هذا يعني ان انتقال الايونات وامتزازها على السطح ينخفض وبالتالي انخفاض في كفاءة الامتزاز هذا يدل على ان اعطـاء طاقـة لنظـام الامتـزاز تـؤدي الـى مغـادرة الايـون السـالب من السـطح MnO_2 الـى داخل المحلول فقط وبقاء الايون الموجب H^+ على السطح وعدم مغادرتـة السطح والدليل على ذلك هو ان الدالة الحامضية قبل الامتزاز كانت (pH=2.5) وبعد الامتزاز (٦.٨٣) عند ٢٥°م بسبب انتقال الايون H^+ الـى السطح وتفاعلة ومقدار التوصيلية الكهربائية (١٨.٧) وبعد الامتزاز صفرا يعني عدم تواجد H^+ في المحلول وتاكد لدينا بما لايقبل الشك ان امتزاز H^+ كان كيميائيا والايون السالب كان فيزيائيا لان زيادة درجـة الحرارة الـى ٣٥°م ادى الى زيادة الدالة الحامضية الى (٦.٩١) والتوصيل الكهربائي صفرا بعد ان كان (١٨.١) قبل الامتزاز وانخفاض في كفاءة الامتزاز هذا يعني مغادرة ايونـات سالبة اخرى بزيادة درجة الحرارة من السطح الى المحلول وهذا بطبيعية الحال انعكس على سعة الامتزاز للحامض وحتى على مقدار التغطية وباستمرار مع زيادة درجة الحرارة وخلاصة القول ولغرض الحصول على انتقال جيد للايونات وتغطيـة وكفـاءة جيـدة هـو اسـتخدام درجـات حراريـة اعتياديـة ٢٥°م وان كانـت الخصـائص السابقة التي تتعلق في عملية الامتزاز تخص الايون السالب فقط الـذي يـرتبط فيزيائيـا مـع السـطح ولا تعـود الـى ايـون H^+ الممتـز كيميائيـا وان الميكانيكيـة التـي اقترحناها سابقا كانت صـحيحة والجدول (١٦) يوضـح تـاثير درجة الحرارة على الخصـائص المتعلقة بعملية الامتزاز وانتقالية الايونات.

جدول (١٦) تاثير درجة الحرارة على خصائص الامتزاز وميكانيكية الامتزاز و الابتزاز لحامض 4ABA (٠.٠٠٥ مولاري، ٠.٠٠٥ غم ، ٣٠ دقيقة)

درجة الحرارة °م	pH قبل الامتزاز	pH بعد الامتزاز	التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز µs	التوصيلية الكهربائية بعد الامتزاز µs	K_d	qe me/gm	% الامتزاز
٢٥	٢.٥	٦.٨٣	١٨.٧	٠.٠	٠.٥٠٨٢	٠.٠١٦٨٥	٣٣.٧

٣٠	٢.٥	٦.٤٣	١٧.٩	٠.٠٩	٠.٤٣٢٦	٠.١٥١	٣٠.٢
٣٥	٢.٥	٦.٩١	١٨.١	٠.٠١	٠.١٧٣٤	٠.٠٠٧٣٩	١٥
٤٠	٢.٥	٦.٩٩	١٨.٣	٠.٠٨	٠.٠٢٩٨٦	٠.٠٠١٤٥	٣
٤٥	٢.٥	٦.٨٨	١٧.٩	٠.٠٢	٠.١١٨٥	٠.٠٠٥٣	١٠.٦
٥٠	٢.٥	٧.٤٣	١٨.٥	٠.٠	٠.١٦٠٠	٠.٠٠٦٩	١٣.٨

دراسة معامل التوزيع وعلاقتة مع مقدار التغطية عند تراكيز مختلفة لحامض 4ABA:

ان معامل التوزيع يمثل ثابت توازن الامتزاز وعند ربط العلاقة بين هذا المعامل مع التركيز مثلا لاتوجد علاقة منتظمة بين زيادة التركيز ومعامل التوزيع عند استخدام وزن مقدارة ٠.٠٠١ غم وزمن تماس مقدارة ٣٠ دقيقة ان زيادة التركيز في حجم محدد من المحلول معناه زيادة في عدد الجزيئات في المحلول وتبرز هنا قوة التداخلات الجزيئية تـؤدي الـى انخفـاض عـدد الجزيئـات المتاينـة اي انخفـاض فـي عـدد الايونات السالبة والايونات الموجبة وعند اجراء تجربة عملية واستخدام وزن ثابت من المادة المازة وبالتالي الحصول على اقل معامل توزيع عدا التركيز ٠.٠٠٠٥ مولاري حيث كانت عدد الجزيئات الممتزة مساوية للجزيئات الغير ممتزة وتم الحصول على القيمة (١) وبمعني اخر كلما ازداد عدد الايونات السالبة الممتزة على السطح بالنسبة للمتبقي يزداد معامل توزيعها على السطح والعكس صحيح والقيم العالية لمعامل التوزيع تشير الى ان عدد الايونات السالبة الممتزة على السطح اكبر من المتبقي منها في المحلول وعند التراكيز المخففة تقل التداخلات الجزيئية فتزداد عملية تكوين الايونات السالبة والايونات الموجبه ويزداد انتقالها الى السطح فيزداد معامل توزيعها وان زيادة تركيز الحامض يؤدي الى

زيادة معامل توزيعها على السطح اي انه ضمن هذه التراكيز لا تحصل تداخلات جزيئية تقلل من تكوين الايون السالب وامتزازه على السطح وبعد هذا التركيز تزداد التداخلات الجزيئية وعلى اي حال فان تغير التركيز وعلاقتة مع معامل التوزيع مهمة لتحديد مدى انتقالية الايون السالب عند ذلك التركيز وبالتالي تحديد كفاءة الامتزاز وعند اجراء دراسة عملية اخرى على تراكيز مختلفة ولكن استخدام وزن قياسي وتطبيق الملاحظات السابقة على النتائج حيث تم الحصول على النتائج في الجدول(١٧).

جدول (١٧) معامل التوزيع ومقدار التغطية عند تراكيز مختلفة لحامض 4ABA عند درجة حرارة ٢٥°م

Conc.(M)	K_d	مقدار التغطية θ
0.001	2.333	0.70
0.005	1.000	0.50
0.01	1.4390	0.59
0.05	2.6760	0.728
0.08	3.5197	0.778
0.10	1.7837	0.635

يتبين من الجدول السابق ان معامل التوزيع ينخفض بزيادة التركيز اي انخفاض انتقال الايون السالب من المحلول الى السطح لانه نتوقع ان زيادة التركيز تزيد من التداخلات وانخفاض التاين اي انخفاض تكوين الايون السالب والايون الموجب ولكن زيادتة الى التركيز المثالى للامتزاز ٠.٠٨ مولاري نحصل على افضل قيمة لمعامل التوزيع حيث تكون الكمية الممتزة على السطح اكبر من المتبقي في المحلول ثم يبدا بالانخفاض ثانية وهذه النتائج لاتتطابق مع توقعنا ان زيادة التركيز يزيد من التداخلات الجزيئية في المحلول ولكن النتائج تظهر عدم حصول ذلك في التراكيز العالية وهي صحيح انها تنخفض بالمقارنة مع التركيز ٠.٠٨ مولاري ونعتقد ان العامل المحدد لقيمة معامل التوزيع عندما تكون الظروف الاخرى لعملية الامتزاز غير قياسية باستخدام (٠.٠١) غم من المادة المازة فقط وفي درجة حرارة ٢٥°م وزمن تماس مقدارة ٣٠ دقيقة وتركيز قياسي وضمن هذه الظروف تكون نسبة عدد الايونات السالبة الممتزة الى المتبقية اكبر وتحقق افضل حالة توازن وتوزيع للايونات السالبة بين المحلول والسطح الصلب وكما وضحنا انفا ان افضل عملية توزيع للايونات السالبة تنعكس ايجابيا على مقدار التغطية للسطح من قبل الايونات السالبة الحامضية حيث وصلت اقصى تغطية للسطح وضمن ظروف الامتزاز المذكورة انفا عند تركيز ٠.٠٨ مولاري وهو التركيز المثالي وخلاصة القول ان مقدار التغطية على السطح تتناسب مع معامل التوزيع طرديا.

وتم الحصول على قيمة المعامل S* للحامض 4ABA الذي يصف قياس جهد المادة الممتزة للبقاء على المادة المازة والتصاقها على السطح بقيمة مقدارها (١.٠٠٦) وهذا يشير الى وجود افضلية للامتزاز وسيادة الامتزاز الفيزيائي كميكانيكية معتمدة لهذا النظام وان عملية الالتصاق تمثل مزيج من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي اما طاقة التنشيط Ea مساوية الى (-٣.٥٦) جول/مول وهذا يشير الى الحاجة الى طاقة قليلة ويفضلها هذا النظام لانجاز عملية الامتزاز وان الحرارة العالية تقلل من التصاق الجزيئات على السطح.

دراسة الخصائص الكهربائية لحامض ٥-امينو حامض البنزويك بعد الامتزاز وميكانيكية الامتزاز على سطح MnO_2 :

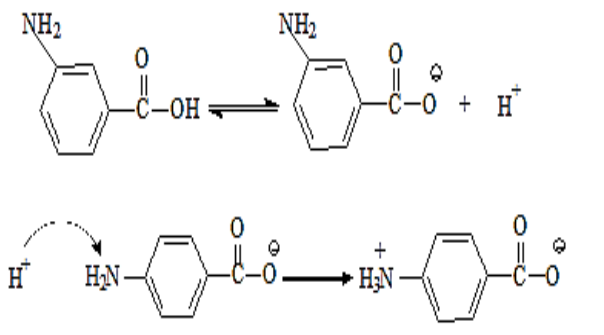
ان هذا الحامض يكون فية تاثير مجموعة الامين NH_2 على المجموعة الكاربوكسيلية (coo^-) اقل لبعدها عنها وعند دراسة الدالة الحامضية والتوصيل الكهربائي بتراكيز مختلفة تشير الى ان زيادة التركيز قبل الامتزاز يصحبة زيادة في التوصيلية الكهربائية وانخفاض في الدالة الحامضية وهذا يدل على توفر ايونات H^+ في المحلول بسبب التاين ويزداد هذا بزيادة التركيز والنتائج بعد الامتزاز تشير الى انخفاض في الدالة الحامضية بنسبة قليلة تصل الى الفرق في اعلى حامضية الى ٠.٤٠ وعند اقل دالة حامضية بفرق مقدارة ٠.٠٦ هذا يعني توفر قليل جدا لايونات H^+ بعد الامتزاز ووصلت قيم التوصيل

الكهربائي في التراكيز كافة الى الصفر والملاحظ ان كفاءة الامتزاز في حامض 4ABA و 5ABA كانت جيدة في التراكيز كافة بالمقارنة مع حامض BA و 2HBA و الجدول(١٨) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

جدول (١٨) قيم الدالة الحامضية والتوصيلية الكهربائية لحامض 5ABA بتراكيز مختلفة قبل وبعد الامتزاز عند درجة ٢٥°م

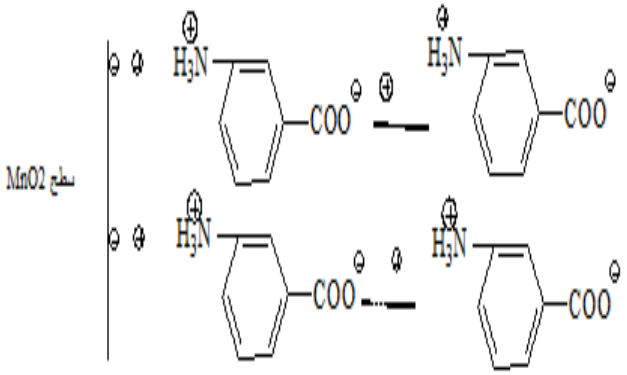
التركيز المولاري Conc.(M)	pH قبل الامتزاز	pH بعد الامتزاز	التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز µs	التوصيلية الكهربائية بعد الامتزاز µs	كفاءة الامتزاز %
٠.٠٠١	٦.٢١	٥.٨١	٦.١	٠.٠٠٠	٣٠
٠.٠٠٥	٥.٨٥	٥.٨٣	١١.٣	٠.٠٠٠	٨
٠.٠١	٥.٨١	٥.٦٥	١٤.٧	٠.٠٠٠١	٧
٠.٠٥	٥.٢٥	٥.٢٣	١٥.٣	٠.٠٠٠	٧٥.٢
٠.٠٨	٥.٠٧	٤.٩٧	٢١.٣	٠.٠٠٠	٦٠.١٣
٠.١	٤.٨٧	٤.٨١	٢٧.٩	٠.٠٠٤	٤٦.٣

عند التدقيق في النتائج في الجدول (١٨) يثير انتباهنا ملاحظتين مهمتين الاولى هو الحصول على افضل كفاءة امتزاز عند التركيز ٠.٠٥ مولاري والدالة الحامضية قبل الامتزاز وبعده عند هذا التركيز تقريبا متساوية وتوصيل كهربائي بعد الامتزاز صفر هذا يشير الى حصول توازن في الشحنات للمحلول خلال عملية الامتزاز للحصول على افضل انتقال للايون الموجب الى السطح وامتزازة وهذا يشير ايضا الى محافظة المحلول على عدد الايونات قبل الامتزاز وبعده لاعطاء دالة حامضية متوازنة والنقطة الثانية المهمة هو ان قيم الدالة الحامضية لهذا الحامض و 4ABA تكون لها اقل قيمة بعد الامتزاز وليس اكثر عكس حامضي BA و 2HBA حيث كانت الدالة الحامضية تزداد بعد الامتزاز وقد اشرنا سابقا الى تاثير ذلك على كفاءة الامتزاز هذا يعني توفر للشحنات الموجبة في المحلول بعد الامتزاز اكثر من توفرها في الحامضين السابقين وبالرغم من التشابه في الصيغة التركيبية عدا وجود NH_2 بدل OH او عدم وجود اي مجموعة وان وجود الايونات الحاملة للشحنة الموجبة وفرت مواقع موجبة على سطح MnO_2 لكي تمتز عليها الايونات السالبة وانسحابها من المحلول لم يؤثر في زيادة الدالة الحامضية بل ان النتائج تشير الى وجودها في المحلول وعملت توازن في الدالة الحامضية ان وجود MnO_2 في المحلول ساهم بدرجة كبيرة كعامل مساعد في زيادة تاين الحامض لتوفر عدد كبير من الايونات الموجبة في المحلول بحيث ان انسحاب H^+ لم يؤثر على الدالة الحامضية بدرجة ملحوظة واذا كانت هذه الايونات متوفرة في المحلول; لماذا وصلت التوصيلية الكهربائية الى الصفر ؟ وحسب معلوماتنا من الادبيات والاستنتاجات العلمية التي توصلنا اليها في بحوث سابقة ان عدم وجود توصيل كهربائي مع وجود ايونات حتى لو كانت قليلة هو بسبب قيود تمنع حركة الايونات H^+ وهي كثيرة اغلفة التميؤ التي يقوم بها المذيب او تداخل كهروستاتيكي وعلى اي حال نتوقع حصول عملية اضافة بروتون (برنتة) (Protonation) على مجموعة NH_2 لتكوين قطب موجب في الجزيئة مع بعض ايونات H^+.

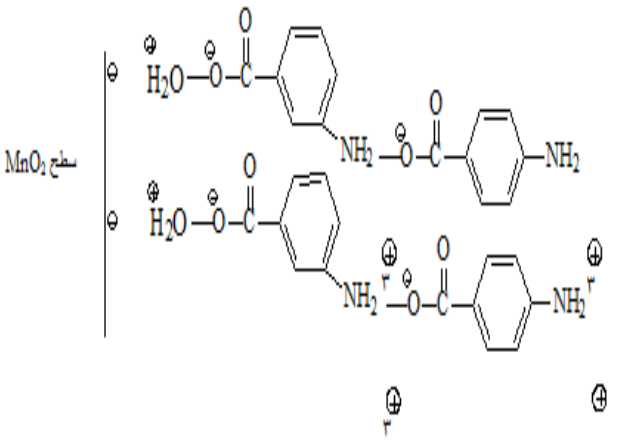


ايون زويتر (دايبول)

ان تكوين المزدوج الايوني يؤدي الى حصول اتزان في الدالة الحامضية للمحلول بوجود الدايبول وان عدم وجود توصيلية كهربائية بعد الامتزاز لهذا النظام يعطي استنتاج مفادة هو اما ان جميع الجزيئات الحامضية قد تحولت بشكل دايبول وامتز الطرف الموجب من الجزيئة مع السطح MnO_2 السالب من دون حصول امتزاز لـH^+ مع السطح وحصول امتزاز بشكل طبقات طرف موجب من الجزيئة مع طرف سالب من جزيئة اخرى ممتزة على السطح وقد نميل الى هذا الاستنتاج لكون كفاءة الامتزاز كانت افضل من الحوامض السابقة ولو حدث ذلك فعلا لحصلنا على كفاءة امتزاز قد تصل الى اكثر من ٩٠% ولكن لم تصل الكفاءة الى هذا الحد ويمكن تمثيل الميكانيكية بالشكل الاتي:



ومن المحتمل ان يكون الامتزاز بشكل اخر كما حصل مع الحوامض السابقة اي امتزاز كيميائي بين H^+ والسطح ثم ارتباط الايون السالب مع السطح ثم ترتبط جزيئات حامضية ايونيه سالبة من الطرف الاخر من الجزيئة وبالميكانيكية الاتية:



تاثير درجة الحرارة على انتقال الايونات الموجبة والسالبة لحامض 5ABA من المحلول الى سطح الامتزاز:

لقد لاحظنا من خلال دراستنا للمركبات السابقة ان تاثير درجة الحرارة كان سلبيا على انتقال الايونات الموجبة من المحلول الى السطح والنتائج في الجدول (١٩) تشير الى انخفاض انتقال الايون الموجب H^+ من المحلول الى السطح وهذا يعني عدم توفير مواقع على سطح MnO_2 لامتزاز الايون السالب وهذا واضح من انخفاض الدالة الحامضية للمحلول بزيادة درجة الحرارة بعد الامتزاز مع حصول امتزاز بكفاءة واطئة مع زيادة درجة الحرارة وهنالك فرق واسع بين الدالة الحامضية قبل الامتزاز وبعده اما قيم التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز وبدرجات حرارية مختلفة فانها كانت متقاربة في قيمها وتشير الى وجود توصيل كهربائي للايونات الموجبة مع توفرها بشكل جيد في المحلول وان زيادة درجة الحرارة لم يلاحظ لها مساهمة في زيادة التاين بشكل واضح اما بعد الامتزاز وصلت قيم التوصيلية الكهربائية الى الصفر تقريبا وهذا دليل على عدم توفر عدد كافي من ايون H^+ بسبب انتقالها الى السطح وقد حصل انخفاض في كفاءة الامتزاز لحد ٣٥°م ثم بعد ذلك تزداد الكفاءة بسبب زيادة قليلة في انتقال الايون السالب ولكن في كل الاحوال هي اقل كثيرا عن القيم في درجة حرارة ٣٠ و ٢٥°م.

جدول (١٩) تاثير درجة الحرارة على الدالة الحامضية والتوصيل الكهربائي وكفاءة الامتزاز لحامض 5ABA عند ظروف امتزاز قياسية

Temp. C°	pH قبل الامتزاز	pH بعد الامتزاز	التوصيلية الكهربائية قبل الامتزاز µs	التوصيلية الكهربائية بعد الامتزاز µs	% Ads.
٢٥	٢.٥	٥.٥٩	٢١.١	٠.٠٩	٣٠
٣٠	٢.٥	٥.٤٣	١٩.٣	٠.٠٣	٢٥
٣٥	٢.٥	٥.٤١	١٩.٩	٠.٠١	٧
٤٠	٢.٥	٥.٣٣	٢٠.٥٠	٠.٠١	١٣
٤٥	٢.٥	٥.١٩	٢٠.٢٠	٠.٠٢	١٧
٥٠	٢.٥	٥.٠٢	٢٠.٩٠	٠.٠٠	١٩

نتوقع من الجدول (١٩) ان انخفاض كفاءة الامتزاز عند ٣٥°م يشير الى انتقال الايونات السالبة الممتزة من السطح الى المحلول مع بقاء ايونات H^+ ممتزة كيميائيا على السطح وعدم مغادرتها السطح لان توصيلها الكهربائي بعد الامتزاز اقترب من الصفر.

ان النتائج التي تم الحصول عليها تؤيد استنتاجنا سابقا على ان عملية الامتزاز باعثة للحرارة في طبيعتها.

اما الزيادة القليلة في كفاءة الامتزاز بعد ٣٥°م فنعتقد ان السبب هو امتزاز ايونات اخرى من H^+ على السطح تحسب على كفاءة الامتزاز وهي لاتبقى في المحلول لان التوصيل يقترب من الصفر ومصدر هذه الايونات لربما ان زيادة درجة الحرارة ادى الى زيادة تفكك الحامض اكثر وازالة التداخلات الجزيئية وساهم في توفير عدد من ايونات H^+ في المحلول او ازالة التداخلات بين المزدوجات الايونية للحامض وتبقى بشكل دايبول غير مرتبط يفقد H^+ من مجموعة HN_3^+ في الجزيئة وكل هذه العملية المذكورة انفا تحدث بكمية قليلة ووضحت ذلك النتائج العملية.

ولاجل فهم نظام الامتزاز والتوصل الى الميكانيكية الصحيحة وتاثير درجة الحرارة على توزيع الشحنات الكهربائية بين المحلول وسطح MnO_2 اجريت دراسة للوصول الى قيمة طاقة التنشيط لعملية الامتزاز واحتمالية الالتصاق على السطح S* من خلال النتائج العملية وكما هو الحال في الحوامض السابقة والمحتسبة من معادلة ارهينوس المطورة [٢٦] حيث تم الحصول على قيمة S* من المقطع وقيمتها واحد (S*=1.006) هذا يعني علاقة خطية للالتصاق بين المادة المازة والممتزة والامتزاز الفيزيائي هو السائد وان ميكانيكية الامتزاز تمثل مزيج من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي وهذا تاكيد على حصول امتزاز كيميائي يسبق الامتزاز الفيزيائي والسائد في عملية الامتزاز هو الامتزاز الفيزيائي اما طاقة تنشيط عملية الامتزاز فهي قليلة وباشارة سالبة وهذا يدعم استنتاجاتنا السابقة حول استخدام درجات حرارية (درجة حرارة المختبر) هي المفضلة ٢٥°م لامتزاز ايون H^+ كيميائيا ثم امتزاز فيزيائي للايون السالب وهي المفضلة في عملية الامتزاز وحدوث انتشار للايونات السالبة و H^+ على السطح مسيطر عليها في الدرجات الحرارية المنخفضة وان العملية تكون باعثة للحرارة لان اشارة Ea كانت سالبة (Ea=-6.465 J/mole) وقد درس كلا من سعة الامتزاز ومعامل التوزيع عند درجات حرارية مختلفة وعلاقتها مع كفاءة الامتزاز والجدول (٢٠) يوضح ذلك.

جدول (٢٠) يوضح تاثير درجة الحرارة على سعة الامتزاز ومعامل التوزيع وعلاقتها مع كفاءة الامتزاز لحامض (5ABA)

Temp. الحرارة	qe (mg/gm)	K_d	% Adsorption
٢٥	٠.٠١٥	٠.٤٢٨٥	٣٠
٣٠	٠.٠١٢٥	٠.٣٣٣٣	٢٥
٣٥	٠.٠٠٣٥	٠.٠٧٥٢٦	٧
٤٠	٠.٠٠٦٥	٠.١٤٩٤	١٣
٤٥	٠.٠٠٨٥	٠.٢٠٤٨	١٧
٥٠	٠.٠٠٩٥	٠.٢٣٤٥	١٩

نلاحظ من الجدول (٢٠) ان زيادة درجة الحرارة بصورة عامة تؤدي الى انخفاض سعة الامتزاز عند حالة التوازن وهذا يتطابق مع النتائج العملية التي تشير الى انخفاض في كمية المادة الممتزة على السطح بزيادة درجة الحرارة كون عملية الامتزاز باعثة للحرارة وهذا واضح من جدول النتائج ولحد ٣٥°م ثم تزداد قليلا ولكن افضل النتائج تم الحصول عليها بدرجات حرارية منخفضة وقد ناقشنا في الفقرات السابقة اسباب هذه الزيادات الطفيفة في قيم q_e و K_d مع زيادة درجة الحرارة عند مناقشة كفاءة الامتزاز وهذا ينعكس بنفس الصورة على معامل التوزيع (Distribution Coefficient) اذا ينخفض بزيادة درجة الحرارة وهذا يعني انخفاض في عدد الايونات السالبة المغادرة لطبقة المحلول ودخولها الى السطح الصلب بالمقارنة مع كمية الايونات السالبة المتبقية في المحلول من ناحية ومن ناحية اخرى مغادرة هذه الايونات السالبة السطح الصلب باستمرار ودخولها طبقة السائل (المحلول الحامضي) وايضا لحد ٣٥°م ثم تزداد بعد ذلك ولحد ٥٠°م وهذه الزيادة سببها مغادرة الايون الموجب المحلول الى السطح لحصول امتزاز كيميائي وبدرجة ضئيلة حسب على هذه الزيادة في q_e و K_d وطبعا المقادير التي ناقشناها انفا اثرت سلبا وايجابا على كفاءة الامتزازاما تاثير تغير التركيز على سعة الامتزاز عند حالة التوازن وعلاقته مع معامل التوزيع والنتائج مدرجة في الجدول (٢١) ونلحظ فيه ان قيم معامل التوزيع تنخفض بزيادة التركيز لحد (٠.٠١) مولاري ثم زياده عاليه فيها ثم حصول انخفاض مرة اخرى ان الزياده العاليه حصلت عند التركيز المثالي للامتزاز (٠.٠٥) مولاري عند ظروف امتزاز مثاليه اي حصول افضل انتقاليه للايونات بالامتزازها اكثر من بقائها في المحلول اما بالنسبه لسعة الامتزاز فأنها تحت نفس الظروف تزداد مع زيادة التركيز واعلى قيمه لها عند تركيز (٠.٠٨) مولاري وليس عند التركيز المثالي وعلى اية حال فأن سعة الامتزاز تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة الممتزه. وقد درست مقدار التغطية θ عند ازمان مختلفة وتاثير ذلك على كفاءة الامتزاز وكما مبين في الجدول (٢٢).

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2015 ,(9), (2) :112-145

جدول (٢١) تاثير التركيز على معامل التوزيع وسعة الامتزاز عند حالة التوازن لحامض 5ABA عند درجة حرارة ٢٥°م

Conc. (M)	K_d	qe (mg/gm)
٠.٠٠١	٠.٤٢٨٥	٠.٠٠٠٣
٠.٠٠٥	٠.٠٨٦٩	٠.٠٠٠٤
٠.٠١	٠.٠٧٥٢	٠.٠٠٠٧
٠.٠٥	٣.٠٣٢٢	٠.٠٣٧٦
٠.٠٨	١.٥٠٧٨	٠.٠٤٨١
٠.١	٠.٨٦٢١	٠.٠٤٦٣

جدول (٢٢) مقدار التغطية θ عند ازمان مختلفة وتاثيرها على كفاءة الامتزاز عند درجة حرارة ٢٥°م لحامض 5ABA

Time (min)	مقدار التغطية على السطح θ	q_t	pH_B	pH_A	% Ads.
٣٠	٠.٦٥	٠.٠٣٢٥	٥.٧٥	٥.٦٩	٦٥
٤٥	٠.٤١	٠.٠٢٠٥		٥.٦١	٤١
٦٠	٠.٤٤	٠.٠٢٢٠		٥.٢٣	٤٤
٧٥	٠.٣٢	٠.٠١٦٠		٥.٠٩	٣٢
٩٠	٠.٢٧	٠.٠١٣٥		٤.٩٣	٢٧
١٠٥	٠.٢١	٠.٠١٠٥		٤.٩٨	٢١
١٢٠	٠.٠٩	٠.٠٠٤٥		٤.٤٥	٩

ان النتائج في الجدول (٢٢) تشير الى ان مقدار التغطية على السطح تنخفض بعد وصول عملية الامتزاز الى حالة التوازن حيث تنخفض عدد المواقع المؤهلة على السطح حيث في البداية تكون مقدار قليل وتزداد باستمرار لتوفير المواقع الفعالة ونلحظ ان الاستمرار في زيادة زمن الامتزاز تقل مقدار التغطية وتصل الى اقل قيمة لها عند ١٢٠ دقيقة وهذا الانخفاض ينعكس على سعة الامتزاز بنفس الشيء وان مقدار التغطية تعكس كفاءة الامتزاز والملاحظة الجديرة بالاهتمام عند اجراء هذه الدراسة عند الدالة الحامضية الطبيعية وبعد الامتزاز كانت قيم الدالة الحامضية لازالت اكبر من قيمة (pH=5) واكبر تغطية كانت عند الدالة الحامضية (pH=5.69) واقل تغطية عند الدالة الحامضية (pH=4.45) وهذا يعني توفر في ايونات H^+ في المحلول عند انخفاض مقدار التغطية.

جدول (٢٣) مقدار التغطية وكفاءة الامتزاز باستخدام اوزان مختلفة عند زمن ٣٠ دقيقة وتركيز ٠.٠٠٥ مولاري بدرجة ٢٥°م

وزن MnO_2	مقدار التغطية على السطح θ	pH_B	pH_A	K_d	% Ads.
٠.٠٥	٠.٥٥	٥.٧٥	٥.٦٣	١.٢٢٢	٥٥
٠.١	٠.٢٧		٥.٤١	٠.٣٦٩٨	٢٧
٠.١٥	٠.٠٣		٥.٢٣	٠.٠٣٠٩	٣
٠.٣٥	٠.١٤		٥.٠٧	٠.١٦٢٧	١٤
٠.٥٠	٠.١٣		٤.٨٣	٠.١٤٩٤	١٣
٠.٧٥	٠.٢٥		٤.٧١	٠.٣٣٣٣	٢٥
١.٠	٠.١١		٤.٧٥	٠.١٢٣٥	١١

ان زيادة وزن المادة المازة معناها توفير مزيد من المواقع الفعالة على السطح ومقدار التغطية تقل بتوفر المزيد من المواقع على السطح أي نسبة التغطية الى المساحة السطحية تتناسب عكسيا وحصول انخفاض طفيف في الدالة الحامضية مع انخفاض مقدار التغطية وهذا يعني توفر في ايونات H^+ مع انخفاض التغطية قد يكون مصدرها انفصال هذه الايونات من مجموعة NH_3^+ في الجزيئة ويتبع ذلك انخفاض في معامل التوزيع ايضا وكل هذا ينعكس على كفاءة امتزاز جزيئة هذا الحامض على سطح MnO_2 والنتائج موضحه في الجدول (٢٣).

دراسة احتمالية افضل انتقالية للايونات من المحلول الى سطح الاوكسيد الفلزي بدرجات حرارية مختلفة من قياسات الدالة الحامضية:

تتضمن هذه الدراسة الجديدة ولاول مرة استنباط ثابت جديد K_n^* يمثل مقدار التقاطع (intercept) كمقدار ثابت حيث تم تحوير بسيط على معادلة ارهينيوس بالاستناد على معادلة سابقة [٢٦] بالشكل الآتي بتحوير معادلة ارهينوس وبالشكل التالي:

$$S^*=(1-\theta)_{exp}-\frac{Ea}{RT}$$

وقد وضحنا هذا سابقاً واقترحنا وبالاستناد على التحوير السابق اجراء تطوير او تحوير في المعادلة ولكن بدلالة التغير في الدالة الحامضية باستخدام درجات حرارية مختلفة وبالشكل التالي:

$$Ln(pH_f - pH_i) = LnK_n^* - \frac{Ea}{RT}$$

حيث ان K_n^* ثابت الاحتمالية الانتقالية للايونات الموجبة والسالبة (خاص بالباحث)

pH_f=الدالة الحامضية بعد الامتزاز.

pH_i = الدالة الحامضية البدائية الواطئة.

Ea= طاقة التنشيط

R= ثابت الغاز (٨.٣١٤) جول.

T=درجة الحرارة المطلقة.

ان المعادلة لا تمثل معادلة ارهينيوس ولكن شكلها المحور وبدلالة المعادلة (المصدر ٢٦) ان مقدار طاقة التنشيط المحسوبة من هذه المعادلة تمثل كمية الحرارة المأخوذة من قبل النظام وهي ذات قيمة مطلقة تعتمد على نظام الامتزاز المدروس وانها لا تمثل طاقة التنشيط الحقيقية المحسوبة حسب معادلة ارهينيوس والتي تكون موجبة دائماً بينما هنا تمثل Ea الظاهرية فإذا كانت سالبة فهذا يعني ان عملية الامتزاز مفضلة عندما تكون درجة حرارة المحلول منخفضة وتعطي ايضاً ضمن هذا النظام مفهوم آخر ليس بدلالة الانثالبي بل بدلالة طاقة التنشيط السالبة وان عملية الامتزاز باعثة للحرارة بطبيعتها وان انخفاض قيمة Ea يعطي توضيح مفاده ان عملية الامتزاز هي عملية انتشار مسيطر عليها.

لقد كان الهدف من تطوير هذه المعادلة عند دراسة كفاءة الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة وملاحظة التغير في الدالة الحامضية للمحلول الحامضي عند البدء بدالة حامضية واطئة اقل من الدالة الحامضية الطبيعية للحامض واجراء عملية الامتزاز ثم قياس الدالة الحامضية النهائية بعد الامتزاز ومن النتائج العملية التي يتم الحصول عليها يمكن رسم العلاقة بين $\ln (pH_f - pH_i)$ مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة نحصل على خط مستقيم بمقطع حيث يمثل $\ln(K_n^*)$ مقدارا معين وهو الحد الفاصل لاحتمالية الحصول على افضل انتقالية للايونات الموجبة والسالبة او اقل احتمالية واذا اعتبرنا ان قيمة (K_n^*) المستحصل عليها تمثل قيمة نظرية فقد تم اجراء قياسات عملية لكل الحوامض للحصول على اعلى كفائة امتزاز عند افضل درجة الحرارة ومعرفة الدالة الحامضية بعد الامتزاز فلحامض (4ABA) عند تركيز (0.08) مولاري عند حرارة (25°) هي (77.8%) وكانت (pH=5.45) العملية قبل الامتزاز ومن المقطع كانت النظرية (pH=5.15) ولحامض (5ABA) العملية (pH=5.25) والنظرية كانت (pH=5.54) وبمعنى اخر الحصول على افضل كفاءة او اقل كفاءة للامتزاز ومن المعروف ان الحامض الكاربوكسيلي يمتلك دالة حامضية طبيعية قد تكون افضل دالة حامضية لانتقال الايونات الى السطح حيث تؤثر الدالة الحامضية على الاستقرارية التركيبية للحوامض العضوية بالتاثير على نوع الشحنات الكهربائية التي يحملها سطح الاوكسيد الفلزي والمحلول الحامضي عند تغير الدالة الحامضية للمحلول بالزيادة والنقصان عن الحد الطبيعي لها وبعد عملية الامتزاز تحصل تغيرات على الدالة الحامضية بسبب انتقال الايونات في المحلول الحامضي ومغادرتها الى سطح الاوكسيد الفلزي وعند البدء بدالة حامضية للمحلول الحامضي بقيمة اقل من الدالة الحامضية الطبيعية وانجاز عملية الامتزاز حيث يمتلك بعدها المحلول دالة حامضية تختلف عن الدالة الحامضية التي ابتدا بها الامتزاز ان مشاركة ايونات H^+ التي وفرها الحامض داخل المحلول في التفاعل مع مجاميع السطح تغير بدرجة كبيرة في الدالة الحامضية وطبيعة الشحنات في نظام الامتزاز برمته والذي يزيد من تعقيد نظام الامتزاز هو وجود مذيبات قطبية لها ثابت عزل كهربائي عالي مثل الماء والايثانول وكما هو الحال في هذه الدراسة وتحت هذه الظروف فان سطح الاوكسيد الفلزي سيمتلك مجموعة OH على السطح بدل O^- بوجود طبقات من جزيئات الماء حول جسيمات الاوكسيد الفلزي بسمك معين وهذا هوالمفتاح لتقدير تداخل المجاميع الوظيفية القطبية مع سطح الاوكسيد الفلزي او السطح اللاعضوي وهذا اكدته دراسات كثيرة [٢٠] [٢٩] وفي حالة وجود مجاميع معوضة في الجزيئة العضوية على سبيل المثال وجود مجموعة OH في الموقع اورثو لحامض البنزويك حيث زيادة القطبية للاصرة بين (H و O) في مجموعة OH وتساهم بسرعة بتكوين الجسر الهيدروجيني وحدوث عملية البرتنة على سطح الاوكسيد الفلزي كل ما تقدم يساهم في تعقيد نظام الامتزاز ويمكن ان نوضح ادناه تاثير وجود H^+ والماء على شحنة السطح الصلب وبالشكل الاتي [٢٨]:

$$\equiv M\bar{O} + H_2O \longrightarrow \equiv MOH$$

$$\equiv MOH + HL^- \longrightarrow \equiv ML^- + H_2O$$

$$\equiv MOH + H^+ + HL^- \longrightarrow \equiv MOH_2^+ + HL^-$$

$$\equiv MOH + H^+ \longrightarrow \equiv MOH_2^+$$

$$\equiv MOH \longrightarrow M\bar{O} + H^+$$

L^- = Anione

$M\bar{O}$= Metal oxide

على أي حال فان الدراسة التي وضحناها حول قيمة K_n^* يمكن ان نوضحها بالشكل الاتي:

بالنسبة للحوامض العضوية الاليفاتية والاروماتية والمركبات التي تطلق ايون H^+ في المحلول وعندما تكون قيمة K_n^* اكبر من قيمة الدالة الحامضية الطبيعية هي المفضلة :

$K_n^* > pH_N$ (Favorate)

pH_N الدالة الحامضية الطبيعية (Natural)

$K_n^* < pH_N$ (Unfavorate) غير مفضلة $K_n^* = pH_N$ مفضلة (Favorate)

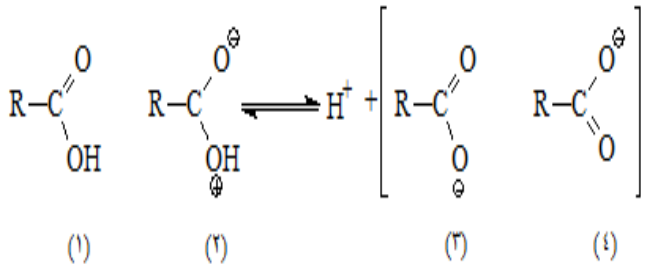
ان الدراسة السابقة انجزت عند تركيز مثالي وزمن تماس مثالي وتغيرات في الدالة الحامضية.

ان محاولة الاضافة العلمية السابقة في الادبيات كان الهدف منها التوصل الى طريقة بسيطة لمعرفة الافضلية في انتقالية الايونات الموجبة والسالبة من المحلول الحامضي الى السطح بمعنى تنظيم الشحنات الكهربائية بين المحلول والسطح الصلب للوصول الى الاستقرارية التركيبية للجزيئة الحامضية والحصول على نظام مستقر كهربائيا بعد ان كان نظاما من الشحنات الكهربائية الغير مستقرة والجدول (٢٤) يوضح قيم K_n^* الجديدة لحامض البنزويك ومعوضاته.

جدول (٢٤) قيم K_n^* وطاقة التنشيط لحامض البنزويك ومعوضاته بدرجات حرارة مختلفة

درجة حراره مطلقه Temp.K°	حامض BA		حامض 2HBA		حامض 4ABA		حامض 5ABA	
	K_n^*	Ea j/mole	K_n^*	Ea j/mole	K_n^*	Ea j/mole	K_n^*	Ea j/mole
٢٩٨	٤.٠٥٥	-١٧.٨١٥	٤.٠٥٥	-١٥.٦٣	٥.١٥	-٥.٥٤٢٦	5.54	-٥.٥٤٠٠
٣٠٣								
٢٠٨	R^2=0.977		R^2=0.955		R^2=0.989		R^2=0.982	
٢١٢								
٢١٨								
٢٢٢								

من المعروف ان الحامضية الخاصة بمركب ما تعتمد على تركيب الحامض وهي تمثل الفرق بين استقرارية الايون السالب الناتج والحامض نفسة وكلما كان ايهما اكثر استقرارا فانه سيكون اكثر حامضية والعكس صحيح والاستقرارية العالية بالريزونانس للايون السالب هي سبب حامضية الحوامض الكاربوكسيلية.



في التركيب(٢) يحوي على ذرتين بنفس السالبية الكهربائية وتحمل شحنة موجبة لذلك يجب تجهيز طاقة كافية لفصل الشحنتين المختلفتين (طاقة عالية استقرارية قليلة).

هذه الحالة عندما لا تكون مجموعة معوضة على الحلقة الاروماتية وعندما تكون موجودة فانهاتؤثر بنوعيتها وقربها من مجموعة الكاربوكسيل.

ويتبين من الجدول (٢٤) الحصول على قيمة متساوية لـ K_n^* لحامضي BA و 2HBA وهذا الثابت الجديد الذي تم استخراجة من معادلة ارهينوس والذي يمثل العلاقة بين درجة الحرارة وتاثيرها على الدالة الحامضية خلال عملية الامتزاز يشير الى ان وجود المجموعة المعوضة OH في الموقع اورثو هي مجموعة دافعة للالكترونات لم تؤثر على قيمة الثابت K_n^* وتم الحصول على نفس القيمة في حين كانت طاقة التنشيط اعلى قليلا من حامض 2HBA الذي يكون اكثرها حامضية من BA ولكن تاين كل منهما تلقائي اما التعويض في الموقع بارا لمجموعة NH_2 فقد اعطيت القيمة K_n^* اعلى قليلا من حامضي BA و 2HBA لكونه اقل حامضية من الحامضين السابقين ومجموعة NH_2 مجموعة دافعة للالكترونات تقلل من الحامضية وعند عملية الامتزاز لا يحتاج الحامض الى طاقة عالية لكسر الاصرة الهيدروجينية الضمنية كما هو الحال في حامض 2HBA لكي تمتز بشكل انيون حر مع سطح MnO_2.

ومن الجدير بالذكر هنا ان طاقة التنشيط الانتقالية الايونية لحامضي 4HBA و 5ABA متساوية ولها نفس القيمة وتلقائية.

Open Access مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة (JUAPS) P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2015 ,(9), (2) :112-145

الدراسة الحركية:

ان حركية الامتزاز ليست كحركية التفاعلات البسيطة المتضمنة طاقة تنشيط ثابتة وسرعة محدودة وهي عملية معقدة تجري بمراحل متعددة بطاقات تنشيط مختلفة تتضمن انتقال الايونات او الجزيئات من الطور السائل بعد التغلب على التداخلات الجزيئية بين المادة الممتزة والقوى البينية والتجاذبات الالكتروستاتيكية مع جزيئات المذيب التي تقيد حركتها وانتقالها الى السطح الصلب لغرض الارتباط مع المواقع الفعالة فيه وتتوفر في الادبيات العديد من النماذج الحركية التي تطبق على انظمة الامتزاز ومنها نموذج المرتبة الاولى الكاذبة [(٣٤)] والمرتبة الثانية الكاذبة [(٣٥)] ونماذج اخرى.

ويعبر عن كمية المادة الممتزة عن طريق سعة الامتزاز حيث يمكن الاستفادة من تاثير زمن التماس بين المادة المازة والممتزة على سعة الامتزاز في فترات زمنية تتضمن الدقائق الاولى من عملية الامتزاز حتى الوصول الى حالة توازن وطبق نموذج الرتبة الاولى الكاذبة باستخدام معادلة (Lagergren).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K1}{2.303} t$$

وطبق نموذج الرتبة الثانية الكاذبة على البيانات العملية للامتزاز وبالاعتماد على نفس الظروف المعتمدة للرتبة الاولى الكاذبة باستخدام المعادلة الاتية:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

لقد طبقت الدراسة الحركية على كل حامض عند الظروف المثلى لعملية الامتزاز من تركيز ودالة حامضية وبدرجة حرارة ثابتة ومادة مازة محدودة والوصول الى حالة توازن للحوامض قيد الدراسة حتى الوصول الى زمن توازن والبالغ ٣٠ دقيقة وبعد هذا الزمن تثبت او تتناقص كفاءة الامتزاز ، حيث تكون عملية الامتزاز سريعة في الدقائق الاولى حتى الوصول الى زمن توازن حيث تم الحصول على قيمة ثابت سرعة الامتزاز k_1 للرتبة الاولى الكاذبة من الميل وقيمتة $(q_e(theo))$ النظرية من الرسم البياني من معادلة الرتبة الاولى الكاذبة و K_2 و $(q_e(theo))$ من الرسم البياني لمعادلة الرتبة الثانية الكاذبة والجدول(٢٥) يوضح ذلك ان معرفة مدى انطباق النموذج الحركي على نظام الامتزاز المدروس حركيا يتحقق بشرطين مهمين وهو الحصول على قيم q_e العملية عند حالة التوازن ومقارنتها مع قيمة $(q_e(theo))$ المحسوبة من الرسم البياني وكذلك فان العلاقة الخطية من الرسم البياني تعطي معامل ارتباط R^2 قريب من الواحد على طول الفترة الزمنية لعملية الامتزاز.

جدول (٢٥) تطبيق حركية المرتبة الاولى والثانية الكاذبة على عملية امتزاز حامض البنزويك وبعض معوضاته في ظروف امتزاز مثالية /٢٥°م

رمز الحامض	q_e (exp)* mg/gm	First order Model			Second order Model			
		$K_1(min^{-1})$	R^2	q_e (theo)* mg/gm	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	q_e (theo)* mg/gm	R^2	$h g.mg^{-1}.min^{-1}$
BA	٠.٠٤٤٥	٠.٠١٧٢٤	٠.٩٢	٠.٠٤٥١	٧.٨٥٧	٠.٠٠١٣٥	٠.٥٠	٠.٠٠٠١٤٣
2HBA	٠.٠٠٠٠٧٠	٠.٠١٨٧٥	٠.٩٥	٠.٠٠٠٠٧١	٠.٢١٤٢	٠.٠٠٠٠٠٦٩٨	٠.٨٥	[illegible]
4ABA	٠.٠٠٧١٢	٠.٠٠٠٧٦٩	٠.٩٠	٠.٠٠٧٠٦	١٢.٠٤٨	٠.٠٠٠٨٣	٠.٨٩	٠.٠٠٠٠٨٢٩٩
5ABA	٠.٠٠٤٧٥	٠.٠٠٥٤٠	٠.٦٥	٠.٠٠٣٧١٨	١٦.٦٦	٠.٠٠١٠٢٠	٠.٨٥	٠.٠٠٠١٧٣٣

*(exp) = قيمة qe العملية

*(theo)= قيمة qe النظرية

h= معدل السرعة الابتدائية $h=K_2(q_e)^2$
$(g.mg^{-1}.min^{-1})$

عند ملاحظة النتائج في الجدول (٢٥) يمكن ان نستنتج الخلاصة الاتية وهي ان انطباق النموذج الحركي يعتمد على قيمة معامل الارتباط R^2 حيث نلحظ ان قيم R^2 ضعيفة نسبيا عند تطبيق النموذج الحركي للرتبة الثانية على البيانات العملية للامتزاز وهذا يدل على ان النموذج لاينطبق على كل الفترة الزمنية لعملية الامتزاز او انه قد ينطبق جزئيا كما ان هناك تباين كبير في قيم سعة الامتزاز q_e المحسوبة عمليا مع تلك المحسوبة من الرسم البياني وكل المعلومات السابقة تشير الى ان نظام الامتزاز هو ليس من الرتبة الثانية وهكذا فان النتائج في الجدول تشير الى انطباق نموذج الرتبة الاولى على حركية امتزاز الحوامض على سطح MnO_2 بسبب الحصول على قيم جيدة لـR_2 وكذلك

الحصول على قيم q_e في حالة تطابق جيد عدا حامض 5ABA حيث ان قيمة R^2 ضعيف و q_e النظرية اقل من العملية بمقدار ٠.٠١٠٤ ملغم/غم وعلى الرغم من ان قيمة R^2 لهذا الحامض في نموذج الرتبة الثانية جيدة (٠.٨٥) الا ان عدم تطابق (q_e theo) مع (q_e exp) واضح وقد ينطبق هذا الحامض خلال فترة زمنية من عملية الامتزاز على نموذج الرتبة الاولى ايضا ويمكن ان نوضح ان ثابت السرعة لايتاثر فقط بتراكيز الحامض بل هناك عوامل مؤثرة اخرى مثل طبيعة المجاميع المعوضة على الحلقة الاورماتية للحامض فيما اذا كانت دافعة او ساحبة للالكترونات فضلا عن امكانية تكوين شكل جديد للجزيئة يختلف في خصائصة الفيزيائية عن المركب الاصلي كحصول عملية برتنة للمجموعة NH_2 وتحول الجزيئة الحامضية الى شكل الدايبول وهذا بطبيعية الحال سوف يتاثر بوجود جزيئات اخرى والمذيب وكذلك السطح الصلب ان قيم معدل السرعة الابتدائية للامتزاز h تختلف من حامض الى اخر بالاعتماد على طبيعة المجموعة المعوضة حيث نلحظ ان اقل سرعة ابتدائية كانت لحامض 2HBA ونعتقد ان سبب ذلك هو وجود مجموعة هيدروكسيل في الموقع اورثو والتي تؤدي الى تكوين اصرة هيدروجينية ضمنية تؤدي الى استقرارية الجزيئة الحامضية وهذا قد يقلل من سرعة امتزاز الجزيئة على السطح وان احتمالية وصولها الى السطح الماز يحصل بسرعة اقل من بقية الحوامض وان افضل سرعة ابتدائية في حامض 5ABA حيث ان مجموعة NH_2 بعيدة عن المجموعة COOH وتاثيرها اقل وهي مجموعة دافعة للالكترونات تمركز الشحنة السالبة وتقلل من استقرارية الايون السالب فيتم انتقاله بسرعة ابتدائية افضل من بقية الحوامض ليستقر بعملية الامتزاز على السطح بينما معوض 4ABA تكون سرعته بالانتقال اقل لوجود تاثير اكبر لمجموعة NH_2 في الموقع بارا بالمقارنة مع5ABA.

تطبيق معادلة اليوفيج كنموذج على حركية الامتزاز:

يطبق هذا النموذج على حركية الامتزاز من خلال معادلة اليوفيج (Elovich) المبسطة عندما تكون q_t = صفرا عند زمن مقدارة صفر وقيمة $q_t = q_t$ عند زمن (t) وبالشكل الاتي:

$$q_t = \frac{1}{\beta} Ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

= السرعة الابتدائيه للامتزاز (α) mmole /g min

ثابت الابتزاز = (β) g / m mole

وعند رسم العلاقة بين q_t ضد Lnt نحصل على علاقة خطية بمقطع مقدارة $\frac{1}{\beta} Ln(\alpha\beta)$ وميل مساوي الى $\frac{1}{\beta}$ ان قيمة α و ß هي عبارة عن ثوابت لمعادلة اليوفيج وان انطباق النتائج العملية للامتزاز على هذا النموذج يكون من خلال الحصول على علاقة خطية من الرسم البياني وقيمة (R^2) عالية وقد اشار بعض الباحثين ان القيمة العالية لها في النماذج الحركية لاتعني بالضرورة ان هذا النموذج هو الافضل وقد تم الحصول بالفعل على علاقة خطية للحوامض المعوضة واقل لحامض البنزويك والنتائج مدرجة في الجدول (٢٦).

جدول (٢٦) قيم α و ß لتطبيق نموذج اليوفيج لحركة امتزاز حامض البنزويك وبعض معوضاته عند درجة ٢٥°م

رمز الحامض	α	ß	R^2
BA	١.٠٠١	١٤٢.٨٥	٠.٧٥
2HBA	١.٠٠٠	٢٠٠٠	٠.٩٥
4ABA	١.٠٠٠	٢٠٩٦	٠.٩٨
5ABA	١.٠١٤	٦٨٢	٠.٩٠

نلحظ ان قيم α قليلة وهي تمثل السرعة الابتدائية للامتزاز وتتطابق مع القيم الموجودة في الادبيات اما قيم ß فهي ايضا في تطابق مع الادبيات عدا قيم 4ABA و 2HBA فهي كبيرة وعلى أي حال ونعتقد من خلال الدراسة العملية ان حجم الجزيئة والمعوضات الموجودة على الحلقة الاروماتية وفيما اذا كان اروماتي او اليفاتي توثر على قيمة ß من حيث تاثير المجموعة المعوضة على مجموعة الكاربوكسيل وقربها منها، وان النقطة الجديرة بالاهتمام في النموذج الحركي ليوفيج ان قيم α التي تم الحصول عليها من النتائج العلمية المتقاربة من قيم ثابت S* لمعادلة ارهينوس المطورة والتي قيمتها تعكس حصول التصاق للجزيئات على السطح بقوى فيزيائية وان الترابط بين هذه القيم قد يعطي نفس المعنى لقيم α من ناحية حصول امتزاز على السطح وذات طبيعة فيزيائية مع انطباق حركية امتزاز على نموذج اليوفيج وهي تمثل حركية انتقال الجزيئات من المحلول الى السطح وفيما يلي جدول مقارنة بين هذه القيم ونقترح وجود علاقة بين هذين الثابتين تعطي نفس المغزى الكيميائي لهما والاستفادةمن قيمS* لتفسير قيم α.

(مقارنة بين قيم S* و α في معادلة ارهينوس المطورة ومعادلة اليوفيج المبسطة)

اسم الحامض	قيم s*	قيم α
BA	١.٠٠٠١	١.٠٠١
2HBA	١.٠٠٤	١.٠٠٠
4ABA	١.٠٠٦	١.٠٠٠
5ABA	١.٠٠٦	١.٠١٤

تطبيق النتائج العملية للامتزاز عل ايزوثيرم لانكمير:

يستخدم ايزوثيرم لانكمير لتوضيح مدى التغطية على سطح الامتزاز عند حالة التوازن بين معدل السرعة النسبي لعملية الامتزاز وعودة الجزيئات الممتزة من السطح الى المحلول [٣٨] بعد تكوين طبقة من الجزيئات الممتزة على السطح التي تكافئ سعة الامتزاز الكلية وان عملية الامتزاز للجزيئات سريعة في البداية حتى الوصول الى حالة التوازن وتصل الى حالة الثبات وان حالة التوازن هي في الحقيقة تمثل عمليتي الامتزاز والابتزاز وتعتمد كمية المادة الممتزة على المساحة السطحية للامتزاز ويعتبر هذا النموذج مهم من ناحية اعطاء فكرة عن مدى استيعاب المادة المازة للجزيئات الممتزة وعن طبيعية القوى التي تربط المادة الممتزة بالمادة المازة ويمكن التعبير عن ايزوثيرم لانكمير بالمعادلة الاتية:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

q_e = سعة الامتزاز عند حالة اتزان mg/gm.

Q_{max} = اقصى سعة امتزاز mg/gm.

C_e= المتبقي عند حالة التوازن.

لقد تم تطبيق النتائج العلمية للامتزاز على ايزوثيرم لانكماير لايجاد قيم ثوابت لانكمير b و Q_{max} ان الثابت b يشير الى مدى قوة ارتباط على السطح الماز اما Q_{max} فتمثل كمية المادة الممتزة بالملغم لكل غرام من المادة المازة عند عملية تشبع سطح المادة المازة نظريا وتشير النتائج في الجدول (٢٧) حيث نلحظ ان قوة ارتباط جزيئة حامض السالسليك على السطح كانت اعلى قيمة وتليها معوض 4ABA ثم حامض البنزويك واقل قيمة هي 5ABA.

2HBA>4ABA>BA>5ABA

وهذا يدعم استنتاجاتنا السابقة حول تاثير المجموعة المعوضة على الحلقة الاروماتية وقربها من المجموعة الكاربوكسيلية وكيفية ارتباطها على السطح ويعد هذا الايزوثيرم نسبيا ينطبق على البيانات العملية للامتزاز عند تراكيز مختلفة او ثبوت درجة الحرارة بسبب عدم الحصول على قيمة جيد لـ R^2 كما ان قيم Q_{max} النظرية اكبر من قيمة سعة الامتزاز العملية عند حالة التوازن في الظروف القياسية بسبب ان سعة الامتزاز تؤثر عليها عوامل كثيرة مثل نوع المواقع الفعالة وطريقة توزيعها على السطح والمؤهلة للامتزاز وطريقة تداخل الجزيئات الحامضية (شكلها الهندسي).

اما دراسة ايزوثيرم لانكماير عند درجات حرارية مختلفة لاحظنا ان قيم b كانت تحمل الاشارة السالبة.

ان النتائج تشير الى ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى ضعف قوة ارتباط الجزيئة بالسطح بسبب زيادة الطاقة الحركية لها وهذا يؤدي الى مغادرة الجزيئة سطح الامتزاز وعودتها الى المحلول وهذا يدل ايضا ان حصول الامتزاز في درجات حرارية واطئة افضل وان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى الانخفاض في سعة الامتزاز ايضا وان نظام الامتزاز قيد الدراسة هو ذو طبيعة فيزيائية ويمكن استخدام مصطلح ثابت لانكمير K_L كما اشارت اليه دراسة [٤١] في حساب الدوال الثرموديناميكية بالاعتماد على نموذج لانكمير ودراسة علاقة بدرجة الحرارة من العلاقات الاتية: $K_L=Q_{max} * b$

حيث b تمثل طاقة التاصر في Q_{max} (السعة النظرية)

ومن اجل الحصول على متغيرات لها دلالة بحيث تعطي معلومات على شكل الايزوثيرم ومدى نجاح تطبيقة على البيانات العملية للامتزاز ومن هذه الدللات هي دراسة ثابت عامل الفصل R_L الذي يعتبر قيمة مطلقة وتحسب من المعادلة الاتية [٣٩][٤٠]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

C_i= التركيز الابتدائي ملغم / لتر

ان استخدام قيمة R_L مهم في مدى قبول شكل الايزوثيرم ويكون قيمة R_L مفضلة لقبول الايزوثيرم اذا كانت اقل من الواحد واكثر من الصفر وعند الرجوع الى قيم R_L في الجدول (٢٧) نلحظ انها اقل من الواحد عند ايجاد عامل الفصل بتراكيز مختلفة وهذه النتيجة تشيرالى قبول شكل الايزوثيرم المحصل علية وهو مفضل ومقبول والنجاح في اختيار انظمة متعددة في دراسة عملية الامتزاز ضمن هذه التراكيز.

جدول (٢٧) قيم عامل الفصل وثوابت لانكمير عند تراكيز مختلفة وبدرجة حرارة ٢٥°م

اسم المركب	Conc.	RL	Q_{max}(mg/gm)	(b L/mg)	K_L ثابت توازن لانكمير
BA	٠.٠٠١	٠٩٤٦٩	٠.٠١١٤٠	٥٦	٠.٦٣٨٤
	٠.٠٠٥	٠.٧٨١٢			
	٠.٠١	٠.٦٤١٠			
	٠.٠٥	٠.٢٦٣١			
	٠.٠٨	٠.١٨٢٤			

	٠.١	٠.١٥١٥			
2HBA	٠.٠٠١	٠.٨٩٦٨	٠.٠٠٠٢٤	١١٥	٠.٠٢٧٦
	٠.٠٠٥	٠.٦٣٤٩			
	٠.٠١	٠.٤٦٥١			
	٠.٠٥	٠.١٤٨١			
	٠.٠٨	٠.٠٩٨٠			
	٠.١	٠.٠٨٠٠			
4ABA	٠.٠٠١	٠.٩٠٤١	٠.٠٠٠١٧٠	١٠٦	٠.١٨٠٢
	٠.٠٠٥	٠.٦٥٣٥			
	٠.٠١	٠.٤٨٥٤			
	٠.٠٥	٠.١٥٨٧			
	٠.٠٨	٠.١٠٥٤			
	٠.١	٠.٠٨٦٢			
5ABA	٠.٠٠١	٠.٩٥٣٢	٠.٠٠٠٢١٦	٤٩	٠.١٠٥٨
	٠.٠٠٥	٠.٨٠٣٢			
	٠.٠١	٠.٦٧١١			
	٠.٠٥	٠.٢٨٩٨			
	٠.٠٨	٠.٢٠٣٢			
	٠.١	٠.١٦٩٤			

ايزوثيرم تيمكن:

يمكن اختيار تطبيق معادلة ايزوثيرم تيمكن كونه جيدا في تفسير النقصان الحاصل في طاقة ارتباط الجزيئات الممتزة بالسطح عن طريق التاثير الناتج عن التداخلات بين السطح والجزيئات الممتزة من ناحية والتداخلات بين جزيئات المادة الممتزة من ناحية اخرى والتي تؤدي الى حصول نقصان خطي لحرارة الامتزاز لجميع الجزيئات الممتزة في الطبقة الواحدة مع تزايد تغطية السطح الماز ويمكن التعبير عن الايزوثيرم بالعلاقة الاتية : $q_e=B_T\ln K_T+B_T\ln Ce$

حيث B_T = ثابت تيمكن لها علاقة بسعة سطح الامتزاز.

K_T= ثابت اصرة التوازن (اقصى طاقة تاصر).

حيث ان تغطية الجزيئات الممتزة لسطح الامتزاز تؤدي الى تناقص حرارة الامتزاز وهذا بدورة سيعمل على زيادة شدة التنافس بين الجزيئات للارتباط على السطح من خلال المواقع المتبقية على السطح مسببة تنافر بين الجزيئات الممتزة وغير الممتزة وهذا سيؤدي الى اضعاف قوة الارتباط للجزيئات الممتزة على السطح فتقل حرارة الامتزاز ويمكن استخدام ثابت تيمكن (T_k) المستنبط حديثا [٤٢] لحساب الدوال الثرموداينميكية لعملية الامتزاز. $T_K=K_T\times B_T$

وطالما كانت K_T لها علاقة بطاقة الترابط فانها تنخفض بزيادة درجة الحرارة التي تعمل على زيادة الطاقة الحركية للجزيئات وهذه تؤدي الى انخفاض كفاءة الامتزاز على السطح بسبب مغادرة الجزيئات سطح الامتزاز الى المحلول وهذا يؤكد ان طبيعة الامتزاز فيزيائي وهذا يتطابق مع الذي افترضة تيمكن حيث يحصل تناقص خطي مع زيادة درجة الحرارة اما قيم B_T فقد كانت متفاوتة فيما بينها ولها علاقة بسعة الامتزاز حيث يتاثر بطبيعة المركب والمجاميع المعوضة وكيفية ارتباط الجزيئات مع السطح والنتائج مدرجة في الجدول (٢٨) اما تاثير تغير التركيز على ثوابت تيمكن نلحظ هناك تقارب في القيم عند ثبوت درجة الحرارة وكانت اعلى قيمة K_T هي لحامضي 4ABA، 5ABA وتقارب في القيم لحامضي BA و 2HBA وهذا يشير الى ان طاقة التاصر لحامضي (4ABA,5ABA) اكبر من طاقة التاصر لحامضي (BA,2HBA) وبقيم اقل لحامضي (BA,2HBA) وهذا يشير الى تاثير المجاميع المعوضة على الحلقة الروماتية وموقعها على طاقة التاصر والامتزاز اما قيم B_T عند تراكيز مختلفة والتي لها علاقة بسعة الامتزاز فكانت اقلها لحامضي (BA,2HBA) وتقارب في قيم (4ABA,5ABA).

جدول (٢٨) قيم ثوابت تيمكن بدرجات حرارية مختلفة وتراكيز مختلفة ٢٥°م

اسم الحامض	ثوابت تيمكن بدرجات ٢٥°م-٥٠°م			ثوابت تمكن بتراكيز مختلفة (٠.٠٠١-٠.١) مولاري		
	K_T	B_T	T_K	K_T	B_T	T_K
BA	1.5250	3.055	4.6588	1.0027	0.000462	0.0004642
2HBA	1.0166	0.0225	0.02287	1.0166	0.00225	0.00228
4ABA	0.2592	2.5714	0.7508	1.4948	0.0261	0.0390
5ABA	1.9155	0.1153	0.2208	1.3471	0.0216	0.0290

الدراسة الثرموديناميكية:

تنجز الدراسة الثرموديناميكية عن حالة التوازن وهو متغير يعتمد علية في حساب الدوال الثرموديناميكية من معادلة فانت هوف وتفسر هذه الدوال نظام الامتزاز من ناحية حصول الامتزاز تلقائيا وطبيعة القوى التي تؤثر فيه فضلا عن اهميتها في تصميم نظام الامتزاز بالاعتماد على هذه المتغيرات لمعرفة حدود الطاقة التي يحتاجها هذا النظام وبعد حصول عملية الامتزاز واستقرار الجزيئات على السطح الصلب يمكن ان ندرك انتظام الجزيئات على السطح واختلافها عن المحلول وفي هذه الدراسة تم استخدام ثوابت اتزان غير تقليدية كاستخدام

قيمة سعة الامتزاز عند حالة التوازن (q_e exp) باعتبارة مقدار يمثل حالة الامتزاز عند حالة التوازن بين الامتزاز واللاامتزاز (الابتزاز) وتمثل سعة الامتزاز العملية التي يعتمد عليها في دراسة حركية الامتزاز من خلال رسم العلاقة بين qexp ضد ($\frac{1}{T}$) لحامض البنزويك ومعوضاتة والنتائج مدرجة في الجدول (٢٩).

جدول (٢٩) قيم الدوال الثرموديناميكية لحامض البنزويك وبعض معوضاته عند ظروف امتزاز مثالية

اسم الحامض	Temp K°	ΔG KJ.mole^{-1}	ΔH KJ.mole^{-1}	ΔS KJ.mole^{-1}K^{-1}
BA	298	-٢٣.٢٧	+28.23	٠.١٧٢٨
	303	-٢٤.٣٠		٠.١٧٣٣
	308	-٢٨.٨٩		٠.١٨٥٤
	313	-٣١.٣٤		٠.١٩٠٣
	318	-٣٣.٦٧		٠.١٩٤٦
	323	-٣٠.٧٣		٠.١٨٢٥
2HBA	298	-٤٦.٩٥	+9.501	٠.٣٧٣١
	303	-٥٢.٢١		٠.٣٨٤٣
	308	-٥٦.٨٥		٠.٣٩٣١
	313	-٥١.٣٦		٠.٣٦٩٣
	318	-٥٤.٦١		٠.٣٧٣٧
	323	-٥٢.٢٥		٠.٣٦٠٦
4ABA	298	-٢٢.٠٨	+11.51	٠.١١٢٧
	303	-٢٤.٥٩		٠.١١٩١
	308	-٢٣.٧٦		٠.١١٤٥
	313	-٢٦.٤٨		٠.١٢١٣
	318	-٢٩.٣٤		٠.١٢٨٤
	323	-٢٦.٢٢		٠.١١٦٨
5ABA	298	-٢٣.٩٠	+15.11	٠.١٣٠٩
	303	-٢٥.٤١		٠.١٣٣٧
	308	-٣٣.٣١		٠.١٥٧٢
	313	-٣٠.١٤		٠.١٤٤٥
	318	-٢٨.٩٨		٠.١٣٨٦
	323	-٢٨.٧٥		٠.١٣٥٧

ان الدوال الثرموديناميكية تعتبر مقياس جيد على اتجاه عملية الامتزاز ونلحظ النتائج (جدول٢٩) ان اشارة ΔG السالبة تشير الى تلقائية عملية الامتزاز وقيمها متقاربة من بعضها بفروق قليلة وزيادتها القليلة مع زيادة درجة الحرارة تشير الى انخفاض في التلقائية وللحوامض جميعها اما قيم ΔH الموجبة فتشيرالى ان عملية الامتزاز على سطح MnO_2 ماصة للحرارة الى حدٍ معين اما قيمتها القليلة فتدل على ان القوى التي تربط المادة المازة بسطح MnO_2 هي قوى فيزيائية ضعيفة تتضمن قوى فاندر فالز والتجاذبات الكهروستاتيكية واواصر هيدروجينية بينية لان قيم ΔH للحوامض قيد الدراسة هي اقل من (40 كيلو جول/مول) اي ان الامتزاز ذو طبيعة فيزيائية وهذه الاستنتاجات تؤكد النتائج السابقة وتدعمها بصورة جيدة ان قيم ΔS التي تدل على وضعية الجزيئة الممتزة [٤٣] وكانت اشارة القيم موجبة وهذا يشير الى ان عملية الامتزاز تزيد من عشوائية النظام المدروس وتقارب قيمها وعدم تغير قيمها في مدى الدرجات الحرارية المستخدم دلالة على طبيعة الامتزاز الفيزيائي وعليه فان الجزيئات غير منتظمة على السطح في مواقع وقنوات محددة وهذا يتفق مع الادبيات [٤٣]. ان زيادة درجة الحرارة تقلل من انتشار جزيئات الحامض بشكلها الايوني السالب وارتباطها على المواقع الفعالة وتضعف الروابط الفيزيائية بين السطح والايونات السالبة الحامضية الممتزة ويقل الفعل المتبادل بين السطح والجزيئة الممتزة.

دراسة تاثير المذيب على انتقالية الايونات الموجبة والسالبة من المحلول الى السطح:

لقد بينا خلال دراستنا لامتزاز الحوامض العضوية الاروماتية استخدام مذيب مزدوج (٥٠/٥٠)(ايثانول/ ماء) حيث يمتلك الماء اكبر ثابت عزل كهربائي واقل منه الايثانول وهذا سيساهم في حصول عملية فصل جيدة بين الايونات في المحلول. من ناحية اخرى قد يتداخل كلا المذيبين مع الجزيئات الحامضية [٣١][٣٢] بالاستقطاب او مع الايونات داخل المحلول حيث يعمل مذيب الايثانول على تذويب جزيئات الحامض الاصلي بدرجة اكبر من تذويب الايون السالب للحامض وهذا يفسر من الناحية الفيزيائية يعني فصل الايون السالب للحامض والعمل على انخفاض ثابت العزل الكهربائي وان هذا الفصل من الجزيئة الاصلية يكون مصحوبا بطاقة عالية وهذا يعني تقليل الحامضية بسبب نقصان ثابت العزل الكهربائي للوسط وهذا سيؤثر بدرجة كبيرة على النسبة المئوية للمادة الممتزة على السطح. اما من ناحية الماء كمذيب بعزله الكهربائي العالي سيساهم في فصل الايونات عن بعضها وان ايون H^+ سيتحرك بحرية اكبر من الايون السالب في المحلول عن طريق عملية القفز فوق جزيئات الماء [١٦] بصورة سريعة جدا للانتقال من المحلول الى السطح الصلب وبالرغم من تاكيد معظم الادبيات على ان الامتزاز يعتمد على التداخل الفيزيائي الذي يحدث على سطح الاوكسيد الفلزي (ماء/اوكسيد فلزي) بنماذج متعددة (مذيب – مذيب ، مذيب –الحامض العضوي ومذيب–قوى تداخل الكتروليتي [١٥][٢٠]). ان حصول برتنة او عدم حصولها لمجموعة الهيدروكسيل السطحية تعمل تطوير للشحنة الكهربائية على سطح الاوكسيد الفلزي لتعزيز عملية

الامتزاز [٣٣] ان وجود الماء كمذيب في المحلول الحامضي سيؤثر مباشرة على سطح الاوكسيد الفلزي حيث تصل سمك جزيئات الماء الى ثلاثة ووجود الماء هنا هو المفتاح الاساسي لتقدير مدى التداخل للمجاميع الوظيفية القطبية مع الاوكسيد الفلزي[٢٠].

كما ان وجود الماء مع الألومينا تحولها الى شكل سطح (hydratedalumina) وتعمل امتزاز كيميائي عبر السطح للحوامض الكاربوكسيلية وهذا امتزاز قوي من نوع (esterifiction-type) وان معلومات عن امتزاز[٢٨] الايونات العضوية على سطح الاوكسيد الفلزي مثل حامض السالساليك على الـ(Hematite) لوحظ ان شحنة ايون السالساليك الاحادية تتفاعل مع مجموعة (surface-OH) لاطلاق جزيئة ماء واحدة والتداخل قد وضح في فقرات دراسة الثابت الجديد k_n^*.

ان الايونات السالبة المذابة بواسطة جزيئات الماء تمتز بقوة وافضلية على سطح الاوكسيد الفلزي [٢٠] وعلى اي حال فان نظام الامتزاز بحد ذاتة معقد وان وجود عوامل مؤثرة كثيرة وبالذات نوع المذيب ستجعل نظام اكثر تعقيدا وان النتائج العملية التي تم الحصول عليها تدعم نوع النظام او نموذج المعقد المتكون على سطح الاوكسيد الفلزي مع المادة الممتزة وان سلوك المذيب بوجود انيونات وكايتونات مادة مازة عالقة (جسيمات MnO_2) هو الذي سيحدد كفاءة الامتزاز وانتقالية الايون الموجب او السالب بين المحلول والسطح.

ان كل ماتقدم قد ناقشناه عند دالة حامضية طبيعية للمحلول وعند دخول عامل القاعدية والحامضية في المحلول سيزيد من تعقيد دراسة مثل هذه النماذج من الامتزاز على الحوامض الكاربوكسيلية.

استخدام ثابت ودرجة التفكك كخصائص كهربائية لتاكيد الاستنتاجات التي تم الحصول عليها:

ان قيم ثابت التاين (Ka) التي تمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول وكذلك درجة التفكك α التي تمثل عدد الايونات الحرة فقط في المحلول يمكن استخدامها كدلائل عملية في فهم عملية الامتزاز والحالة التركيبية لجزيئة الحامض العضوي قبل الامتزاز وبعده والحالة المستقرة لها في المحلول والسطح ولقد استخدمنا هذه القيم بعد حسابها قبل الامتزاز وبعده في دراسات سابقة جديدة لي [١٧][١٨][١٩] حيث اعطت صورة جيدة وواضحة عن حالة المحلول وفي هذه الدراسة تم حساب ثوابت التاين ودرجة التفكك للمحلول الحامضي قبل الامتزاز لغرض مقارنتها مع النتائج بعد الامتزاز وناخذ هنا مثال بسيط وهو حامض (BA) حيث لايحتوي على مجاميع معوضة ويتم ايجاد درجة التفكك α وثابت التاين K قبل الامتزاز ومن خلال استعراضنا لنتائج التوصيلية الكهربائية بعد الامتزاز حيث كانت بقيم تساوي صفرا او جدا قليلة والجدول (٣٠) يوضح قيم (α ، K) لحامض البنزويك قبل الامتزاز.

جدول (٣٠) قيم ثابت التاين ودرجة التفكك لحامض BA عند تراكيز مختلفة قبل الامتزاز.

Conc.	α	K
0.001	0.9874	0.07737
0.005	0.7834	0.0146
0.01	0.5036	0.00510
0.05	0.1125	0.000713
0.08	0.0732	0.000462
0.1	0.0592	0.000372

وعند مقارنة هذه القيم بعد الامتزاز نلاحظ صعوبة ذلك لان درجة التفكك وثابت التاين بعد الامتزاز تساوي صفرا او قريبة من الصفر وهذه اشارة الى عدم وجود ايونات حرة او مقيدة داخل المحلول بعد الامتزاز او متوفرة ولكن بدرجة قليلة جدا تكاد لاتذكر وهذا دعم للاستنتاجات السابقة حول انتقال ايون H^+ بصورة كاملة من المحلول وان الجزء المتبقي الغير ممتز هو عبارة عن جزيئات حامضية غير حرة بسبب تاينها الضعيف عدا حامض السالساليك وبقاءها بشكل جزيئة مقيدة في حالة تداخل فيما بينها او مقيدة بفعل المذيب المزدوج القطبي بتكوين اغلفة التميوء كما اشارت اليه الادبيات [٣٠].

وتوقف عملية التاين والتفكك للحامض بعد عملية الامتزاز والتي تسبب حالة تخفيف للمحلول الحامضي وتحت هذه الظروف من المفروض ان تزداد عملية التاين او حصول عمليات تاين اخرى بسبب انسحاب عدد من الجزيئات بشكل ايونات ولكن النتائج تشير الى عدم حدوث ذلك.

المصادر

1. Xin.X, Si.W, Yao.Z, Feng.R, Du.B, Yan.L, Wei.Q. (2010). "Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites" *J. Colloid. Interf. Sci*., Vol. 359, PP. 499-504.
2. Saad, B. Md. F. Bari, M.I. Saleh, Ahmad.K. Talib.M.K.M. (2005). "Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methyl paraben and propylaparaben) in foods stuffs using high performance liquid

formaldehyde an its electrical conductivity study". *Chemistry Journal* Vol. 1. Issue 1, PP. 1-8.

١٤. النعيمي خليل ابراهيم وعمار أحمد حمدون و أحمد موفق سعدون " دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية الحاوية على مجموعة (OH) في الموقع (α) باستخدام كاربون منشط محضر بالمعاجلة – مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، العدد (٣) ، المجلد (١٥) ، (٢٠١٠).

15. alba.A.T, T., J.S., D.V. and J.H. "Adsorption of organic compounds possessing ligand donor group at oxide/water interface" *Environ. Sci. Technol*. 27, 895-909, (1993).

١٦. جلال محمد صالح " كيمياء السطح والعومل المساعدة " الطبعة الاولى ، جامعة بغداد (١٩٨٠) ص ١٣.

١٧. النعيمي خليل ابراهيم ، الدبوني صفوان عبدالستار – ذكى عبدالغني " تاثير استخدام MnO_2 كمادة مازة على ثابت التاين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الاليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع (α) " مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة ، المجلد (٥) ، العدد (٣) ، (٢٠١١).

١٨. النعيمي خليل ابراهيم ، النعيمي محمد محمود حسين " دراسة تاثير ثاني اوكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك لبعض الحوامض الامينية البسيطة " مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، مقبول للنشر في ٢٠١٢/٦/١٧.

١٩. النعيمي خليل ابراهيم ، الحسني اسماء موفق " دراسة الامتزاز الايزوثرمي لبعض الحوامض الامينية باستخدام ثنائي اوكسيد المنغنيز " المؤتمر الثاني للكيمياء ٢٢-٢٣ تشرين الثاني (٢٠١١) – جامعة الموصل – كلية العلوم – قسم الكيمياء.

20. Luiz.N, (2004). "Adsorption of silica, alumina and related surfaces". Encylopedia of surface and colloid Science by Marcel Dekker, Inc.

21. Pimenatal and Mecellean.G. C.. (1960). "The hydrogen bond". Freeman W.H. San Francisco, P. 169-195.

٢٢. محمد نزار ابراهيم ، خالد محمود داود ، مروان محمود زكريا (الكيمياء العضوية) مديرية دار الكتب للطباعة والنشر ، العراق – الموصل – جامعة الموصل ، الطبعة الاولى ، (١٩٨٨).

٢٣. النعيمي خليل ابراهيم ، عمار احمد حمدون ، فداء حسن مرعي " دراسة السلوك الامتزازي والخصائص الكهربائية عمليا ونظريا لبعض معوضات حامض البنزويك ونموذج معقد السطح من التوصيل الكهربائي باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية" قيد النشر (٢٠١٣).

24. Staunfon.E, Todd ,W.R., John H. S. T. (1966). "Textbook of biochemistry" fourth edition. The Macmillan Company Callier-Macmillan Limited / London.

25. Post J.E. (1999)"Manganes oxide minerals : crystal structure and economic and environmental significance *P. Nalt. Acad. Sci*., USA.

26. Horsfam M, A.I.S. (2005). "Effects of temperature on the sorption of pb^{+2} from aqueous chromatography". *J. Chromatagor. A*., Vol. 1073, PP. 393-397.

3. Dong.C, Mei.Y, Chen.L, (2006). "Simultaneous determination of sorbic acid and benzoic acids in food dressing by headspace solid-phase microextraction and gas chromotografy". *J. Chromator. A*, Vol. 1117, PP. 109-114.

4. Andreozzi.R, Marotta.R, Nicklas.P (2003). ". Pharmaceuticals in STP effluents and their photodegradation in aquatic environment". *Chemosphere*, Vol.50, PP. 1319-1330.

5. Chon W. L, Wang c.T., Huang K.Y , T.C. Liu. (2011). "Electrochemical aluminum electrodes" *Desalination*, Vol. 271, PP. 55-61,

6. Chhor.K, Bocqnet.J.F, C. Colbean-Justin. (2004). "Comparative studies of phenol and salicylic acid photocatalytics degradation : influence of adsorbed oxygen".*Mater. Chem. Phys*., Vol. 86, PP. 123-131.

7. Scheck.C.K, Frimmel.F.H. (1995). "Degradationof phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogenperoxide/oxygen". *Water Res*., Vol. 29, PP. 2346-2352.

8. Yang.M, Xu.A, Du D, Sun.C, C.Li, (2007). "Removal of salicylic acid on perovskite type oxide $LaFeO_3$ catalyst in catalytic wet air oxidation process". *HazardMater, J*. Vol 139 PP.86-92.

9. Fong.J, Hu.X, Yue.P.L. (2004). "Degradation of salicylic acid by photo-assisted fenton reaction using Fe ions on strongly acidic ion exchange resin as catalyst". *Chem. Eng. J*., Vol. 100, PP. 159-165.

10. Khenniche.L, Aissam.F., (2009). "Characterization and utilization of activated carbons prepared from coffee residue for adsorptive removal of salicylic acid and phenol : kinetic and isotherm study". *Desalination and water treatment*, Vol. 11, PP. 192-203.

11. Huang.J, Wang.X, Wang.X, K. Huang, (2011). "Hyper-Cross-linked polystyrence-co-divinyl benzene resin modified with acetanilide synthesis, structure, and adsorptive removal of salicylic acid from aqueous solution". *Ind. Eng. Chem. Res*., Vol. 50, PP. 2891-2897.

12. Muller B. (2001). "Corrosion inhibition of different metal pigments in aqueous alkaline media". *Corrosion Science* 43, PP. 1155-1164.

13. Dhantaj T.M., Kariya K.P., BhaveN.S. (2011). "Physico chemical studies of resin derived from p-hydroxy benzoic acid, biamino benzoic acid with

solution by caladium bicolor (wild coccyam) biomass". *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 8, Num, 2, PP. 162-169.

27. Baray.L.G, Dippy.J.F S.R.C.Hughes and L.W. Laxton. (1957). "Chemical constitution and the dissociation constants of mono-carbaxylic acids. Part XVII, ortho-effects in substituted salicylic acids. *J. Chem. Soc*., 2404-8.
28. Kovacevic D, Kobal.I, and N. Kallay. (1998). "Adsorption of organic acids on metal oxides. "The umberella effect". *Croatica Chemica Acta* 71(4), 1139-1153.
29. Tand.J, M.K. (2010). "A study of adsorption of simple organic molecules onto inorganic soil components using DRIFTS, World Congress of Soil Science, Soil Solution for Changing World, 1-6 August, Australia.

٣٠. جلال محمد صالح " الكيمياء الكهربائية " الطبعة الاولى – جامعة بغداد (١٩٧٧).

31. Cookson R.F. (1939). "The determination of acidity". J. A. C. S, 61, 2475.
32. Cookson R.F., Cheeseman G.W.H. (1972). "The basicities of some pyridazine derivatives". *J. Chem. Soc., Perkin Trans*., 2, 392.
33. Tamora H., Katuyama N., Furnichi R.,(1996). "Modeling of ion exchange reactions on metal oxides with the frumkin isotherm : I.Acid-base and charge characteristics of MnO_2. TiO_2, Fe_3O_4 and Al_2O_3 surfaces and adsorption affinity of alkali metal ion". *Environ. Sci. Technol*., 30(4), 1198-1204.
34. Lagergren.S, (1898). "About theory of so-called adsorption soluble substances". K. Sven, VetenskapsakadH., , 24(4): 1-39.
35. Ho.Y. S, Mckay. G, Wase.D.A.J, C.F. Foster. (2000). "Study of the sorption of divalent metal ions onto peot". *Adsorpti. Sci. Technol*. 18, PP. 639-650).
36. Chien S.H. and Clayton W.R. (1980). "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils". *Soil Sci., Soc. Am. J*., 44, PP.265-268.
37. Zeldwitzch.J, (1934)."Uberden mechanismus der katalytischen oxidation Vonco an MnO_2". *Acta Physiochim. URSS*-1, PP. 364-449.
38. Danils F. and Al-Berty R.A., (1966)."Physical Chemistry 3rd. ed., John Wiley and Sons, Inc., P. 289.
39. Hameed.B.H,. (2009)."Spent tea leaves : A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions". *J. Hazard, Mater*, 161, PP. 753-759.
40. El-Ashtoukhy.S.Z,. (2009). "Loofa Egyptians as a novel dye from aqueous solution" *J. Environ., Mang*., 90, PP. 2755-2761.
41. Suten.D and Bilba.D. (2005). "Equilibrium and kinetic study of reactive dye brilliand red HE-3B adsorption by activated charcoal". *Acta Chim. Slov*., 52, PP.73-79.

٤٢. شندالة ايمن سعيد محمد طيب " دراسة تاثير بعض المعوضات على امتزاز عدد من اصباغ الازو المشتقة من الانلين – بيتا نفثول على مواد مازة مختلفة " رسالة ماجستير – جامعة الموصل ، ٢٠١٢.

43. Eli Grushka and Edward J. Kita, Ir., (1974). "*Analytical chemistry*, 46,(11): 1370-1375.
44. Chein.A, Clayton S W. (1930). " Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption" on soils., Soil Sci. Soc., Am. J. 44, 265-268.
45. Xue B, Zhi.S, Shang.Z, R,. (2009). "Removal of chromium VI from aqueous solution using walnut hull". *Journal of Environmental Management*. 90, 721-729.