دراسة بعض الخصائص الكهربائية للكومارين في مخاليط (ايثانول – ماء) بثلاث نسب وزنية عند خمس درجات حرارية

أ.م مصطفى خليل مصطفى*　　　　د. رنا عفيف عنائي**

تاريخ التسليم:2006/1/29
تاريخ القبول:2008/1/7

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة بعض الخصائص ذات الطبيعة الكهربائية المتمثلة بكل من ثابت العزل الكهربائي (D) والتوصيل المولاري (Λ) وحساب الاستقطاب المولاري (P) وثابت التجمع لتكوين الازواج الايونية (K_A) في ثلاث نسب وزنية من خليط (ايثانول – ماء) تضمنت (50، 70، 90%) من الايثانول وعند خمس درجات حرارية ضمن المدى (293.15 – 313.15) كلفن.

كلمات مرشدة: خصائص كهربائية للكومارين، الاستقطاب المولاري، ثابت التجمع.

Study on Some Electrical Properties of Coumarin In (Ethanol – Water) Mixtures with Three Weight Percentage at Five Temperatures

Abstract

This research involves the study on some electrical properties such as dielectric constant (D), molar conductivity (Λ) and the calculation of molar polarization (P) and ion- pair formation constant (K_A) in three (Ethanol – Water) mixtures containing (50, 70, 90%) of ethanol at five different temperatures in the range (293.15 – 313.15)K.

ا امعة التكنولوجيا/قسم هندسة ا واد

https://doi.org/10.30684/ etj.26.3.14
University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq/2412-0758

المقدمة

تعتمد الخصائص الفيزياوية والثرموديناميكية للخليط الثنائي المكونات (مثلا مائي-عضوي) على طبيعة المكونة غير المائية، وان الانحراف عن السلوك المثالي للماء يعتبر ظاهرة عامة ويؤدي الى اختلاف خصائص المذيب وهناك نوعين من المخاليط الثنائية:

1- المحاليل المائية ألا نموذجية

في هذه المحاليل يميل المذيب الثانوي اللاقطبي الشبيه بالهيدروكاربونات الى أشغال الفراغات (Voids) في شبكة الاصرة الهيدروجينية للماء , وبذلك تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء المحيطة بجزيئات المذيب الثانوي .

2- المحاليل غير المائية الانموذجية

انظمة هذه المذيبات محددة بالمحاليل المائية للمذابات المتآلفة مع الماء (Hydrophilic Solute)وتقدر خصائص هذا المذيب بعدة تداخلات منها نوعية (Specific) ومعتمدة على التوجيه (Orientation-Dependent) وأخرى قصيرة المدى (Short-Range) بين جزيئات الماء والمواقع القطبية المتآلفة مع الماء للمكون العضوي[1].

لقد لوحظ في مخاليط الايثانول مع الماء بالتراكيز المختلفة تكون أواصر هيدروجينية بين جزيئات الايثانول والتي كانت بتأثير اكبر من تلك الملاحظة بين جزيئات الماء نفسها واعتماداً على تركيز الايثانول في الخليط.

لقد تمت دراسة تركيب خليط (أيثانول-ماء) من قبل (Ganti)[2] وذلك من خلال دراسة حيود الأشعة السينية (X-ray) لهذا الخليط ولاحظ بان الترابط الحاصل بين مكوني الخليط ممثل بارتباط جزيئتي ايثانول مع جزيئة ماء عبر التآصر الهيدروجيني ، وبين وفقاً لذلك ان جزيئات الماء لا تظهر لوحدها الى حد تركيز (80%) من الايثانول في الخليط حيث تكون جزيئات الماء في المدى (0-80%) من الايثانول مستهلكة كلياً في التميء (Hydration) ولكن بعد هذا المدى تظهر جزيئات الماء متآصرة مع بعضها البعض خلال التركيب (Bulk) وذلك بدرجة صفر مئوية. كما تمت على هذا الخليط دراسات اخرى منها ما قام به (Kazuko) و آخرون [3] من خلال دراسات (NMR & FT-IR) للأواصر الهيدروجينية لمخاليط (ايثانول- ماء) حيث لوحظ عند التراكيز الواطئة من الايثانول ان قمم الرنين لبروتون الماء و بروتون الهيدروكسيل الكحولي تندمج في قمة واحدة بسبب التبادل البروتوني السريع.

ان الأواصر الهيدروجينية للماء تصبح أقوى بزيادة كمية الايثانول في الخليط .

وقد لوحظ وجود اربعة انواع من الأواصر الهيدروجينية المتكونة في مخاليط الايثانول مع الماء وكما مبين :

(A) $(H_2O)_n$	(B) $(EtOH)_n$	(C) $EtOH(H_2O)_n$	(D) $H_2O(EtOH)_n$
H	H	H	H
|	|	|	|
H- O	C_2H_5-O	H-O	C_2H_5-O
'	'	'	'
'	'	'	'
H	H	H	H
|	|	|	|
H- O	C_2H_5-O	H-O	C_2H_5-O
'	'	'	'
'	'	'	'
H	H	H	H
|	|	|	|
H- O	C_2H_5-O	C_2H_5-O	H-O

أنواع الأواصر المتكونة في خليط (أيثانول-ماء)

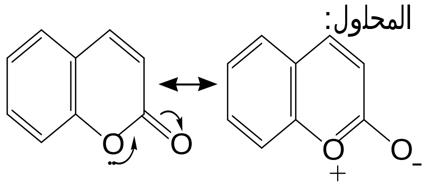
حيث لوحظ انه بزيادة تركيز الايثـانول يزداد حجم التجمعات لجزيئـات الايثـانول مكونـة الاواصـر الهيدروجينيـة مـن النوع (B).

كمـا درس (Zana & Eljebari)[4] التجمـع الـذاتي (Self-Association) للكحولات القصـيرة السلسـلة وتضـمنت الايثانول في المحاليل المائية مـن خـلال دراسة طيف الفلـورة للبـايرين المـذاب في المحلول.

وبالرجوع الى سلوك جزيئات الماء فـي مخاليط (ايثانول-ماء) في التراكيز الواطئة من الايثانول تتكون الاواصر مـن النـوع (C) بين جزيئات الايثانول والماء عـلاوة على الاصرة الهيدروجينية القوية من النوع (A) بين جزيئات الماء نفسـها، وتتجمـع حول مجاميع الهيدروكسيل. اما في التراكيز العالية من الايثانول في الخليط فان جزيئات الماء في الخليط موجودة حـول مجموعـة الهيدروكسيل للايثانول لتكـوين الاواصـر الهيدروجينية مع مجـاميع الهيدروكسـيل، حيث بين كل مـن (Kamlet & Taft)[5] ان اوكسجين الايثانول يتأصر هيـدروجينياً بقاعدية اكبر من اوكسجين الماء النقي.

امـا النـوع (D) مـن الاواصـر الهيدروجينية فتتواجد في الخلـيط الغنـي بالايثانول فضلا عن الى وجـود التأصـر الهيروجينـيـ من النوع (B).

لقد تم دراسة بعـض الخصـائص ذات الطبيعة الكهربائية لمحلول الكومارين فـي خليط (ايثانول – ماء) للتعرف على مـدى تأثير اضافة مادة الكومارين كونها مركـب هيدروكاربوني اروماتي نافر للماء او غير متآلف معه (Hydrophobic)، والذي من المحتمل وجوده بالحالة الايونية الاتية داخل المحلول:



لقد قام (Jatkar) وجماعته [6] بقيـاس ثابت العزل والكثافة للكومارين والمشـتقان (4-methyl-6-ethyl-8-acetyl & 4-methyl-8-acetyl umbellifrones) في مذيب البنزين وفي مدى درجـة الحـرارة (20-45 ^{o}C) وتم حساب عزم ثنائي القطب ومقارنة النتائج مع القيم المحسوبة نظريـاً.

كما قام (John) ومساعدوه [7] بدراسة عزم ثنـائي القطـب والعـزم الظـاهري لمشتقات المثيل كومـارين تضـمنت (4-methyl,6-methyl & 7-methyl coumarin) وغيرها وتـم القيـاس فـي محلول البنزين والدايوكسان مشيراً الـى ان الاختلاف في قيم العزم ناتج عن التـداخل بين مجموعة المثيل وعزم الجزء الحلقـي غير المتجانس أو ربما يعزى الى ظـاهرة فـوق التعاقـب (Hyperconjugation) لمجموعة المثيل.

كـمـا قامو بحسـاب عـزم ثنـائي القطـب والعـزم الظـاهري لمشـتقات الهـالوجين (3-bromo,4-chloro & 6-chlorocoumarin) بالاضافة الى دراسة مشتق (6-nitro coumarin) في محلـول الدايوكسان مشيراً الى التـداخل الحاصـل داخل الجزيئة معطياً بعض قياسات العـزم الرنيني.

الهدف من البحث

ان الهدف من البحث يكمن في اجـراء دراسة فيزياوية لمادة الكومارين العضـوية ذات الفعل البايولوجي اذ لا تتوفر دراسات مـن هـذا النـوع الا ما ندر. كما ان الهـدف مـن الدراسـة ملاحظة تأثير وجود جزيئـات الكومـارين على قوة الترابط بـين جزيئـات المـذيب الممثلة بكل من جزيئات الماء والايثـانول وقابلية استقطابها.

الجزء العملي

1- المواد

تم الحصول على الكومارين المتوفر تجارياً من شركة (Koh-light Laboratories Ltd) بنقاوة (>99%) والايثانول من شركة (Fluka AG).

تم تحضير مخاليط الايثانول مع الماء بالطريقة الوزنية بالميزان الحساس باستعمال ماء خالي من الايونات (Deionized water) وشمل التحضير ثلاث نسب مئوية من الايثانول (50، 70، 90%) ، وبالطريقة الوزنية ايضاً حضرت عشرة تراكيز من محاليل الكومارين ضمن المدى (0.1-0.01) مولالي لغرض دراسة الخصائص الكهربائية لهذا المحاليل.

2- القياسات

تم قياس سعة الخلية (Capacitance) وهي مملوءة بالماء نسبة الى سعتها وهي مملوءة بالهواء لغرض ايجاد ثابت العزل الكهربائي لخليط المذيب (ايثانول – ماء) ولمحاليل الكومارين بالتراكيز العشرة باستعمال جهاز (Universal Dielectrometer) نوع (OH - 301) وخلية من نوع (OH – 911-1) ذات سعة (0.9 pF) التي تقيس ثابت العزل الكهربائي بالمدى (50 - 30). وتم قياس التوصيل النوعي (Specific conductance) لخليط الايثانول مع الماء ولمحاليل الكومارين بجهاز قياس التوصيلية من نوع (Siemens) من شركة (LFITF ^{o}A^{o} HIGKEIT) وبثابت خلية مقداره (0.98 cm^{-1}) وكانت دقة القياس بحدود ($\pm$ 10^{-6} S. cm^{-1}). وتم حساب التوصيل المولاري (Λ) بوحدة (S. cm^{2}. mol^{-1}) وفق العلاقة :

$$\Lambda = \frac{1000\,L}{C}$$

حيث ان:

L : التوصيل النوعي بوحدة (S. cm^{-1}).

C : تركيز المذاب بوحدة (mol. cm^{-3}).

تم ضبط درجة الحرارة لكافة القياسات بحدود ($\pm$ 0.01 ^{o}C) باستعمال منظم حراري من نوع (TAFFSA) من شركة (SCHOTT - GERATE).

لقد تم حساب الاستقطاب المولاري (P) للمحلول من قياسات الكثافة (ρ)[8] وقياسات ثابت العزل الكهربائي (D) وفق العلاقة الاتية :

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{f_1 m_1 + f_2 m_2}{\rho}$$

f_2, f_1 : الكسر المولي للمذيب والمذاب على التوالي.

m_2, m_1 : الوزن الجزيئي للمذيب والمذاب.

من الممكن حساب ثابت التجمع لتكوين الزوج الايوني[9] من قيم ثابت العزل الكهربائي الا ان القيم المحسوبة لـ (K_A) تكون تقريبية لانها معتمدة على ناتج تجريبي واحد هو قيمة ثابت العزل الكهربائي في الحد (b) للمعادلة الاتية :

$$K_A = \frac{4\pi N_A a^3}{1000} \frac{e^b}{b}$$

ان قيم (K_A) الاكثر قبولاً يمكن تقديرها من قياسات التوصيلية باستعمال طريقة (Shedlovsky)[14-10] وكما يلي :

$$\frac{1}{S\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{C\Lambda S f_{\pm}^2 K_A}{\Lambda_o}$$

$$S = \left[\frac{B\sqrt{C\Lambda}}{2\Lambda_o^{3/2}} + \sqrt{(1 + \frac{B^2\Lambda}{4\Lambda_o^{3}})} \right]^2$$

$$B = \frac{8.204 \times 10^5 \Lambda_o}{(DT)^{3/2}} + \frac{82.5}{\eta (DT)^{1/2}}$$

اما معامل الفعالية فيحسب من معادلة ديباي – هيكل الموسعة وكما يلي :

$$-\log f_{\pm}=\frac{1.8246\times10^{6}(C\alpha)^{1/2}/(DT)^{3/2}}{1+50.29\times10^{8}R(C\alpha)^{1/2}/(DT)^{1/2}}$$

حيث ان :
$$\alpha=\frac{S\Lambda}{\Lambda_o}$$

النتائج والمناقشة

من خلال قياس ثابت العزل الكهربائي لمحاليل الكومارين بعشرة تراكيز مختلفة ضمن المدى (0.01 – 0.1) مولالي في خليط (ايثانول – ماء) بثلاث نسب وزنية مختلفة من الايثانول (50، 70، 90%) وبخمس درجات حرارية ضمن المدى (293.15 – 313.15) كلفن والمبينة في الجدول (1-a, b, c) للكومارين، حيث يلاحظ ان ثابت العزل الكهربائي (عند ثبوت النسبة الوزنية للايثانول في خليط المذيب) يزداد زيادة محسوسة بزيادة تركيز الكومارين في المحلول عند ثبوت درجة الحرارة في حين يقل ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة عند ثبوت تركيز الكومارين وكما موضح في الاشكال (1-a, b, c).

اما عند مقارنة ثابت العزل الكهربائي لمحاليل الكومارين في خليط (ايثانول – ماء) بالنسب الوزنية المختلفة من الايثانول (عند ثبوت درجة الحرارة والتركيز) نجد ان ثابت العزل الكهربائي يقل بزيادة نسبة الايثانول في خليط المذيب. ان زيادة ثابت العزل الكهربائي مع زيادة كمية الماء في المحلول يدل على اقوى ترابط موجود بين جزيئات المحلول غير المتشابهة (مذاب–مذيب) الناتجة من تأثير (Dipole-Dipole Interaction) بالإضافة إلى التآصر الهيدروجيني (Hydrogen-Bonding) حيث ان الاصرة الهيدروجينية بين الجزيئات تؤدي الى زيادة القطبية للآصرة التساهمية المرتبطة معها وهذا يؤدي الى زيادة ثابت العزل الكهربائي والعزم القطبي[15].

أن أعلى قيمة لثابت العزل الكهربائي نجدها في محاليل الكومارين بنسبة(50%) حيث ان نسبة الماء تزداد وتزداد الاصرة الهيدروجينية المتكونة بين جزيئات الماء والجزيئات المذابة عما هو عليه في حالة الاصرة الهيدروجينية المتكونة بين الكحول و جزيئات المذاب الحاصلة في خليط (90%) من الايثانول, حيث ان زيادة ثابت العزل الكهربائي يدل على زيادة تركيز الجزيئات المشحونة و المستقطبة ونقصان ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة ناتج عن ضعف الترابط بين الجزيئات نتيجة ضعف الاصرة الهيدروجينية .

ان قياس ثابت العزل الكهربائي المستعمل في معادلة ديباي لا يقودنا مباشرة الى التقدير المنفصل للاستقطابية (Polarizability α) التي تمثل سهولة ترتيب وضعية الكترونات الجزيئة المشوهة بفعل المجال الكهربائي، وعزم ثنائي القطب(Dipole moment μ)، وهناك طريقتان لحساب العاملين (α, μ).

الطريقة الاولى تستعمل قياسات ثابت العزل الكهربائي والكثافة كدالة لدرجة الحرارة وتستعمل هذه البيانات لرسم الاستقطاب المولاري مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T). ان معادلة ديباي تقودنا لتوقع مثل هذه العلاقة بان تكون خط مستقيم وكما مبين في الاشكال (2-a, b,c) للكومارين في خليط 50 , 70 و90 % من خليط المذيب على التوالي.

ان ميل الخط المستقيم يمثل عزم ثنائي القطب (μ)، ونقطة التقاطع مع محور (x) تمثل الاستقطابية (α)، ان هذه العلاقة تفشل بالحصول على خط مستقيم في حالة كون الجزيئات تتجمع بمديات مختلفة عند درجات الحرارة المختلفة، او فيما اذا كانت وضعية وهيئة (configuration) للجزيئة تتغير مع درجة الحرارة.

ان خطية العلاقة هنا تبين التجمع المرتب لجزيئات الكومارين مع جزيئات خليط

المـذيب (H_2O, C_2H_5OH) مـع زيـادة درجة الحرارة، وهذا ما تؤكده نتائج حساب (K_A) بتغير درجة الحرارة.

اما الطريقة الثانية التي تقدر منها جـزء الاستقطابية للاستقطاب المـولاري تكـون باستخدام العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسـار (n_R) حسـب نظريـة (Clerk Maxwell) للاشــــعاع الكهرومغناطيسي ووفق العلاقة[16] :

$$P = \frac{n_R^{\ 2} - 1}{n_R^{\ 2} + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

ومن الجـدول (2-a, b, c) نلاحـظ ان الاستقطاب المولاري يزداد بزيادة التركيـز عند ثبوت درجة الحرارة، وعند المقارنـة بين قيم الاستقطاب المولاري فـي النسـب المئويـة الثلاثـة مـن المـذيب نجـد ان الاستقطاب المولاري يزداد بزيـادة نسـبة الايثانول في الخليط وحسب التسلسل الاتي :

$$90\% > 70\% > 50\%$$

حيث ان ذرة الأوكسجين في الأيثـانول أكثر سالبية من ذرة الأوكسجين في جزيئة الماء لان مجموعة الأثيل (C_2H_5–) الدافعة للألكترونات تـؤدي الـى زيـادة الكثافـة الالكترونية على ذرة الأوكسجين مقارنة مع قوة دفع ذرات الهيدروجين في جزيئة الماء ويزداد بذلك الأستقطاب.

$$CH_3CH_2–\ddot{\underset{..}{O}}–H \qquad\qquad H–\ddot{\underset{..}{O}}–H$$

Ethanol molecule *Water molecule*

اما قياسات التوصيل المولاري لمحاليـل الكومارين والمبينة في الجداول (3-a,b,c) تبين ان التوصيل المولاري يقل مع زيـادة تركيز الكومارين في المحلول ويبلغ ادنـى قيمة عند التركيز ($\simeq$ 0.08) مولالي يلـي هذا التركيز ارتفاع قليل في قيمة التوصـيل المولاري عند ثبوت درجة الحرارة و كمـا موضح بالاشكال (3-a, b, c).

لقد لوحظ ان التوصيل المولاري يـزداد بزيادة درجة الحرارة عند ثبوت كـل مـن النسب الوزنية للايثانول في خليط المـذيب وتركيز الكومـارين فـي المحلـول. امـا اخـتلاف التوصـيل المـولاري لمحاليـل الكومارين باختلاف النسبة الوزنية للمـذيب نجد ان زيادة التوصـيل المـولاري تأخـذ التسلسل الاتي :

$$50\% > 90\% > 70\%$$

ان اختلاف قيم التوصـيل المـولاري و السلوك الملاحـظ يفسـر وفـق المعادلـة الاتية:-

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad M^+...A^-...M^+ \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overset{M^+}{\nearrow\!\!\swarrow} \\ M^+ + A^- \rightleftharpoons M^+...A^- \underset{}{\overset{A^-}{\rightleftharpoons}} A^-...M^+...A^- \end{array}$$

Free Ions *Ion-Pair* *Triple-Ions*

حيث نجد ان اعلى توصـيل مـولاري يكون في اقل تركيز من المذاب حيث تكون الايونـات (Free Ions) حـرة الحركـة وقادرة على حمل التيار الكهربـائي وعنـد زيادة تركيز المذاب يزداد تقارب الايونات المتعاكسة الشحنة من بعضها البعض وتتحد مكونة الازواج الايونية (Ion-Pairs) غير المشحونة وغير القادرة على حمـل التيـار الكهربائي فتقل التوصيلية الى حين الوصول الى أدنى قيمة لها عند التركيـز (0.08≈) مولالي و الذي يبلغ عنده تركيـز الازواج الايونية حده الاقصى يلي ذلك ارتفاع قليـل في التوصيل المولاري مع زيادة التركيـز بسبب تكون التجمعـات الثلاثيـة الايونيـة (Triple-Ions) التي تكون حاملة لشـحنة موجبـة ($M^+...A^-...M^+$) او سـالبة ($A^-...M^+...A^-$) ولها القدرة على حمـل التيار الكهربائي وتزداد التوصيلية[17].

ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة التوصيل المـولاري لان ارتفـاع درجـة الحرارة يعمل على رفع الطاقـة الحركيـة وزيـادة حريـة حركـة الايونـات فتزداد التوصـيلية عـلاوة علـى تكسـر الاواصـر الهيدروجينيـة وزيـادة الايونات الحرة.

أما اختلاف التوصيل المولاري باختلاف النسب الوزنية لخليط المذيب فيفسر وفـق نوع الايونات المتوفرة في المحلول حيـث لوحظ ان محاليل الكومـارين فـي خلـيط

(70%) من المذيب تمتلك اقـل توصـيل مولاري بسبب التـاثيرات المتبادلـة بـين جزيئات المذيب وجزيئات المـذاب وقلـة الايونات الحرة والمشحونة القـادرة علـى حمل التيار الكهربائي فـي حـين تمتلـك محاليل الخليط بنسبة (50%) اعلى قيمة من التوصيل بسبب وفرة ايونات الهيـدروجين (H^+) الناتجة من وفرة الماء والتي تمتـاز بتوصيل ايوني عالٍ جدا مقارنـة بأيونـات الهيدروكسـيد والايونات الاخرى .

اما بيانات ثابت التجمع لتكوين الـزوج الايوني من قياسات التوصيلية المبينة فـي الجدول (4) لمحاليل الكومارين في النسـب الوزنية الثلاثة مـن خلـيط المـذيب فـي الدرجات الحرارية الخمس تبـين ان قـيم (K_A) تزداد بزيادة نسبة الايثانول في خليط المذيب أي بنقصان ثابت العزل الكهربـائي للوسط. أي ان الاحتمالية الاكبـر لتكـوين الازواج الايونية تتحقق في خليط المـذيب بنسبة 90% من الايثانول الذي يتميز بثابت عزل كهربائي اقل. والاشكال (4-a, b, c) توضح العلاقة بـين ($\log K_A$) ومقلـوب ثابت العزل الكهربـائي ($1/D$) لمحاليـل الكومارين في الدرجات الحرارية الخمـس والتركيز (0.1) مولالي في خليط المـذيب بالنسـب الوزنية الثلاثة.

ان زيادة ثابت الاتحـاد بزيـادة درجـة الحرارة سـببه زيـادة الطاقـة الحركيـة للايونات الحرة في المحلول وزيادة سرعتها وبالتالي تزداد احتمالية اقتـراب الايونـات المتعاكسة الشحنة مـن بعضـها الـبعض وتكوين الازواج الايونية وفق المعادلة الاتية :

$$\underset{\textit{Free Ions}}{M^+ + A^-} \rightleftharpoons \underset{\textit{Ion-Pair}}{IP}$$

حيث ان ثابت التوازن بدلالة الفعالية يمثل:

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_{M^+} + a_{A^-}}$$

الأستنتاجات

ان نتائج ثابت التجمع التي تـم حسـابها تتوافق مع نتائج الخصائص الكهربائية التي تم اجرائها والتي من خلالها تـم التعـرف على قوة التأصر ومدى الترابط الحاصـل ونوعه بين مـادة الكومـارين ذات الفعـل البايولوجي وجزيئات المذيب المتضمنة كلا من جزيئات الماء والايثانول واعطاء فكرة من الناحية الفيزياوية والتـي لا تتـوفر الا نـــــادرا عـــــن هـــــذه المادة ومشتقاتها.

المصادر

1- Franks F., *"Water; A Comprehensive Treatise"*, Vol.6, Chap.6, New York, pp.151,1979.

2- Ganti T.; "X-ray Diffraction*"*, Magyar Fiz. Folyoirat, vol.7, pp. 19-38, 1959.

3- Kazuko M., Yasue M. and Yohji S., "NMR and FT-IR Studies of Hydrogen Bonds in Ethanol-*Water Mixtures"*, J. Phys. Chem. vol.99, pp. 3225-3228, 1995.

4- Zana R. and Eljebar M. J.; J. Phys.Chem.;vol.97,pp.11134,1995.

5- Kamlet M. J. and Taft R. W.; J. Amer. Chem. Soc.; vol.98, pp.377, 1976.

6- Jatkar S. K. K. and Deshpend C. M.; *"Dielectric constant and Diploe moment of coumarin and derivatives"*, J. Indian Chem. Soc., vol.37, pp. 19-24, 1960.

7- Jhon P., Anantakrishnan, Sekharipuram V. and Jacob; *"Dipole moment of coumarin derivatives. I. Apparent moment* *of some methyl coumarin",* Indian. J. Chem.vol.7(3), pp.234-240, 1969.

8- Jeannette T. K., Jamal S. N., Rana A. M.; *"β- coefficients and apparent molal volume of coumarin in (water-ethanol) mixtures at different temperature"*, Iraqi J. of Chem., Vol.28,No.(1), pp.169-175, 2002.

9- Bockris J. O`M. and Raddy A. K. N., *"Modern electrochemistry"*, New York, vol.1, 1970

10- Shedlovesky T.and Kay R. L., J.Phys.Chem.,vol.60,pp.151, 1956.

11- Dip Singh Gill and Madhu Bala Sekhri,J.Chem. Soc., Faraday Trans. I, vol.78, pp.119, 1982.

12- Fuoss R. M. and Shedlovsky T., J. Am. Chem. Soc., vol.71, pp.1496, 1949.

13- Fuoss R. M. and Accascina F., *"Electrolytic Conductance"*, (Interscience, New York), 1959.

14- Shedlovsky T., J. Frankin. Inst., vol.225, pp.739, 1938.

15- Vingradov S. N. and Linnell R. H.; *"Hydrogen Bonding"*, VNR company, New York, pp. 33, 1971.

16- Gordon M. Barrow, *"Physical Chemistry"*, 3rd ed., pp.430,1973.

17- د. جلال محمد صالح *"الكيمياء الكهربائية"*، مطبعة كلية العلوم - جامعة بغداد 1977.

جدول (1-a, b, c) : ثابت العزل الكهربائي (D) لمحاليل الكومارين لعشرة تراكيز ضمن المدى $0.01\text{-}0.1 mol.kg^{-1}$ في خليط (ايثانول – ماء) بالنسب الوزنية 50% (a)،70% (b) و90% (c) و بخمس درجات حرارية ضمن المدى (293.15-313.15 K).

a

C, Mol .kg^{-1}	***D***				
	293.15K	***298.15K***	***303.15K***	***308.15K***	***313.15K***
0.0100	51.32	49.32	47.91	46.39	44.40
0.0200	51.39	49.41	48.09	46.52	44.60
0.0300	51.45	49.51	48.20	46.65	44.73
0.0400	51.50	49.60	48.22	46.77	44.86
0.0500	51.55	49.70	48.31	46.91	45.00
0.0600	51.58	49.80	48.35	47.00	45.28
0.0700	51.62	49.87	48.52	47.16	45.64
0.0800	51.67	49.90	48.64	47.30	45.93
0.0899	51.70	49.93	48.70	47.66	46.10
0.0999	51.73	49.95	48.78	47.75	46.17

b

C, Mol .kg^{-1}	***D***				
	293.15K	***298.15K***	***303.15K***	***308.15K***	***313.15K***
0.0097	39.00	37.92	37.10	36.12	34.80
0.0199	39.15	38.14	37.32	36.53	35.20
0.0307	39.26	38.22	37.53	36.70	35.55
0.0402	39.35	38.25	37.60	36.75	35.72
0.0476	39.42	38.33	37.66	36.85	35.89
0.0600	39.45	38.47	37.70	36.89	35.90
0.0699	39.60	38.55	37.80	36.95	35.99
0.0799	39.67	38.73	37.98	37.16	36.10
0.0999	39.80	38.90	38.00	37.20	36.25

c

C, Mol .kg^{-1}	***D***				
	293.15K	***298.15K***	***303.15K***	***308.15K***	***313.15K***
00.010	29.41	28.71	27.70	26.98	25.92
00.020	29.84	28.91	28.20	27.74	26.67
0.0299	30.51	29.70	28.72	28.12	27.00
0.0399	30.80	29.96	29.22	28.55	27.17
00.050	31.04	30.28	29.42	28.72	27.39
00.060	31.08	30.31	29.38	28.91	27.66
0.0700	31.07	30.30	29.49	28.62	27.45
0.0800	31.20	30.08	29.55	28.68	27.69
0.0898	30.96	29.69	29.22	28.47	27.37

0.1000	30.88	29.69	29.22	28.42	27.40

جدول (2-a, b, c) : الاستقطاب المولاري (P) لمحاليل الكومارين لعشرة تراكيز ضمن المدى $0.01\text{-}0.1 mol.kg^{-1}$ في خليط (ايثانول – ماء) بالنسب الوزنية الثلاثة.

(a) 50%

C, Mol .kg^{-1}	***P***				
	293.15K	***298.15K***	***303.15K***	***308.15K***	***313.15K***
0.0100	33.028	33.028	33.149	33.159	33.142
0.0200	33.054	33.054	33.169	33.193	33.189
0.0300	33.081	33.081	33.186	33.226	33.227
0.0400	33.095	33.095	33.188	33.244	33.247
0.0500	33.111	33.111	33.194	33.264	33.264
0.0600	33.142	33.142	33.214	33.293	33.297
0.0700	33.168	33.168	33.233	33.318	33.322
0.0800	33.195	33.195	33.250	33.340	33.338
0.0899	33.222	33.222	33.266	33.370	33.343
0.0999	33.249	33.249	33.282	33.386	33.338

(b) 70%

C, Mol .kg^{-1}	***P***				
	293.15K	***298.15K***	***303.15K***	***308.15K***	***313.15K***
0.0097	34.201	34.249	34.409	34.459	34.545
0.0199	34.182	34.282	34.415	34.519	34.569
0.0307	34.185	34.308	34.436	34.560	34.608
0.0402	34.175	34.317	34.437	34.580	34.622
0.0476	34.172	34.333	34.442	34.605	34.642
0.0600	34.162	34.359	34.448	34.637	34.656
0.0699	34.160	34.376	34.457	34.666	34.675
0.0799	34.150	34.397	34.469	34.704	34.696
0.0999	34.125	34.421	34.467	34.749	34.734

(c) 90%

C, Mol .kg^{-1}	***P***				
	293.15 K	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
00.010	35.346	35.451	35.501	35.597	35.635
00.020	35.409	35.489	35.584	35.71	35.766
0.0299	35.499	35.598	35.668	35.786	35.832
0.0399	35.531	35.629	35.732	35.845	35.859
00.050	35.560	35.669	35.761	35.870	35.895
00.060	35.583	35.690	35.775	35.913	35.951
0.0700	35.594	35.702	35.800	35.889	35.934
0.0800	35.620	35.688	35.819	35.908	35.978
0.0898	35.608	35.656	35.790	35.892	35.945

0.1000	35.612	35.668	35.800	35.896	35.959

جدول (3-a, b, c) : التوصيل المولاري (Λ) لمحاليل الكومارين لعشرة تراكيز في خليط (ايثانول – ماء) بنسب وزنية ثلاثة.

(a) 50%

C, Mol .kg^{-1}	***Λ , S.cm^2.mol^{-1}***				
	293.15 K	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
0.0100	1.8871	2.1285	2.3918	2.5783	2.6880
0.0200	1.2800	1.2881	1.6227	1.7637	1.8563
0.0300	0.6619	0.7570	0.8228	0.8923	0.9261
0.0400	0.5567	0.6253	0.7240	0.8474	0.9846
0.0500	0.2523	0.3005	0.3554	0.4189	0.4958
0.0600	0.2011	0.2358	0.2796	0.3272	0.3838
0.0700	0.1551	0.1801	0.2146	0.2537	0.3070
0.0800	0.1822	0.2343	0.2809	0.3357	0.3905
0.0899	0.1658	0.2011	0.2353	0.2682	0.3218
0.0999	0.1360	0.1601	0.1864	0.2160	0.2500

(b) 70%

C, Mol .kg^{-1}	***Λ , S.cm^2.mol^{-1}***				
	293.15 K	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
0.0097	0.3660	0.3970	0.4304	0.5234	0.6199
0.0199	0.2818	0.3317	0.3765	0.4224	0.4630
0.0307	0.2666	0.2715	0.3016	0.3284	0.4187
0.0402	0.2237	0.2527	0.2936	0.3453	0.3648
0.0476	0.1852	0.2064	0.2408	0.2789	0.3375
0.0600	0.1542	0.2060	0.2539	0.2590	0.3018
0.0699	0.1447	0.1718	0.2040	0.2353	0.2882
0.0799	0.1441	0.1707	0.2000	0.2325	0.2610
0.0999	0.1866	0.2108	0.2378	0.2748	0.3140

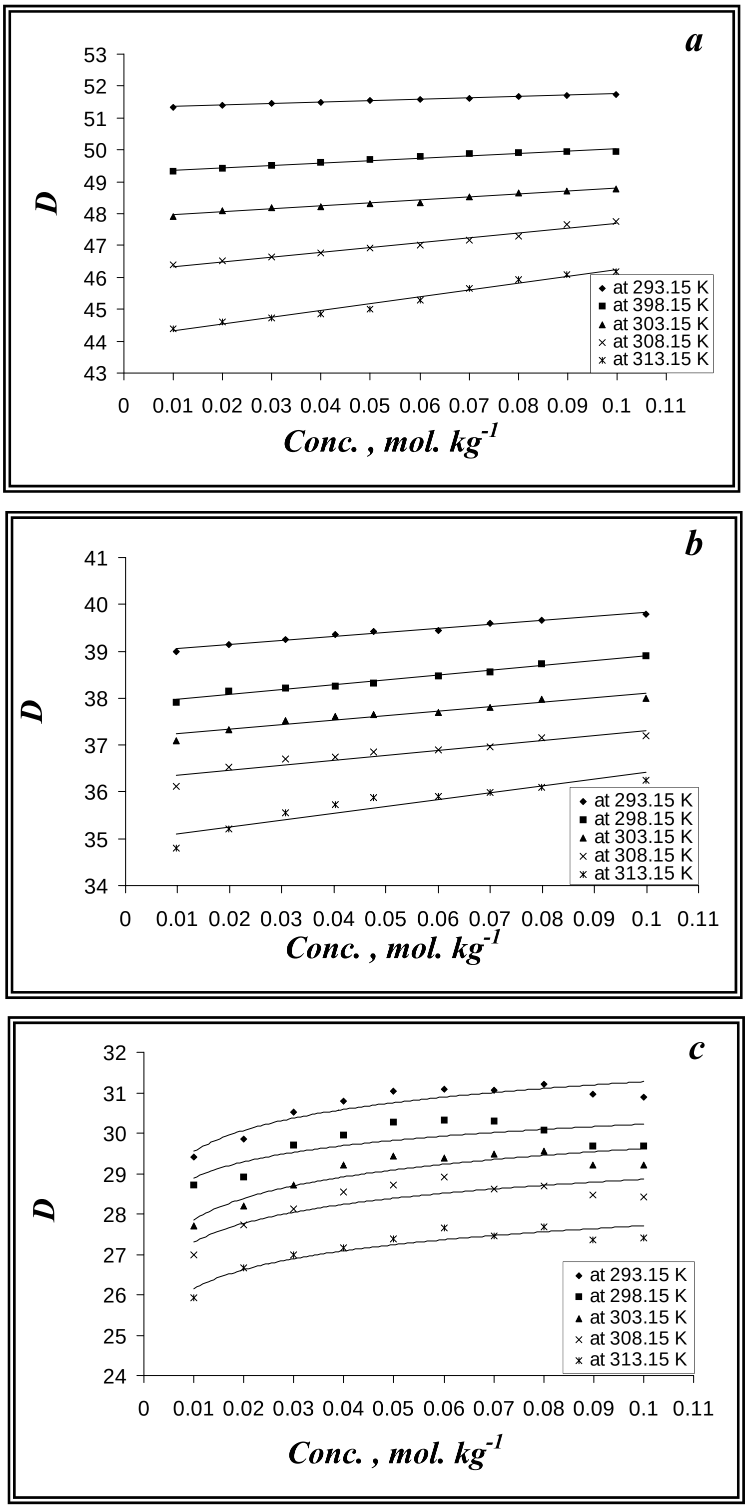
(c) 90%

C, Mol .kg^{-1}	***Λ , S.cm^2.mol^{-1}***				
	293.15 K	***298.15 K***	***303.15 K***	***308.15 K***	***313.15 K***
00.010	0.4257	0.4823	0.5435	0.6060	0.7176
00.020	0.3000	0.3422	0.3852	0.4300	0.5076
0.0299	0.1982	0.2270	0.2554	0.2858	0.3350
0.0399	0.0891	0.1044	0.1167	0.1290	0.1444
00.050	0.0588	0.0686	0.0735	0.0833	0.0980

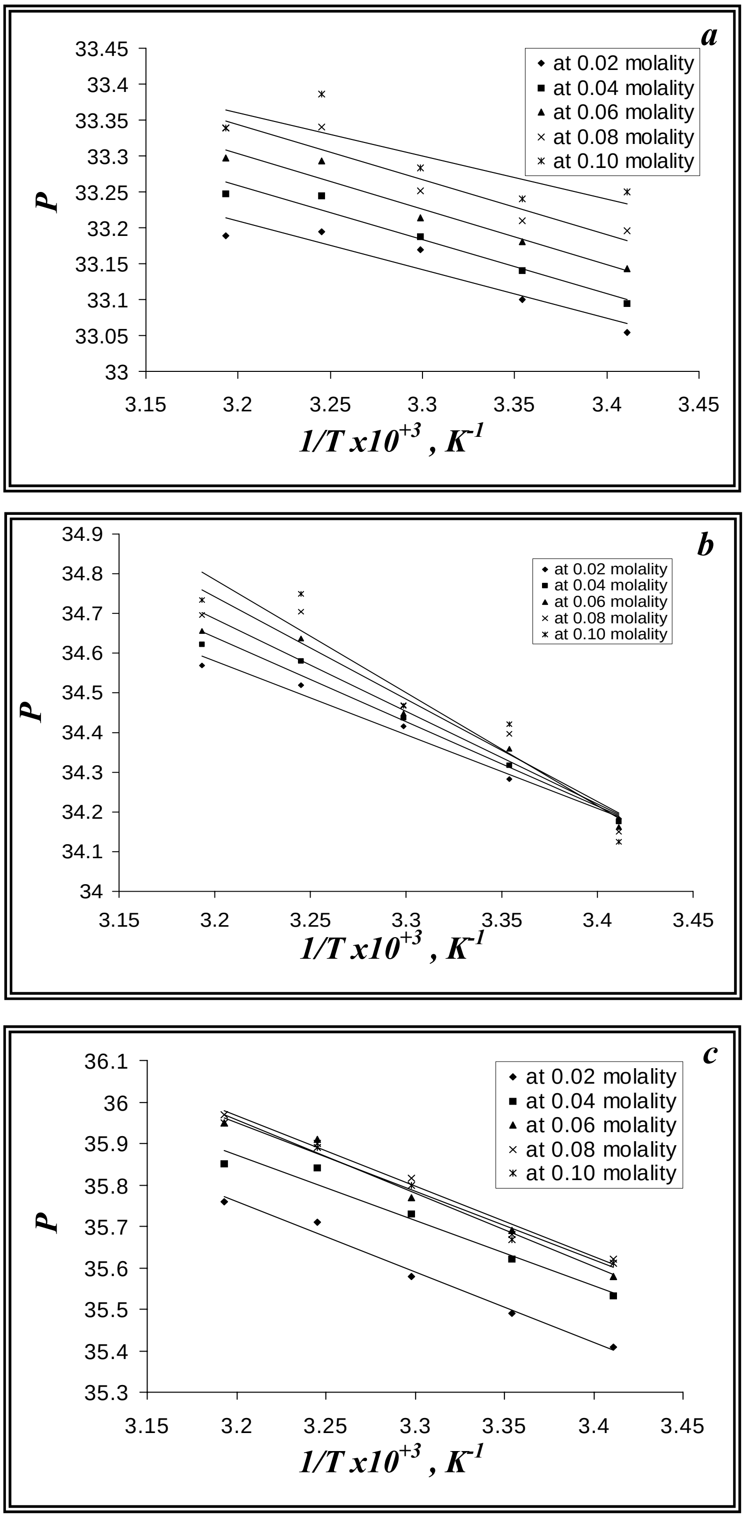
00.060	0.0510	0.0592	0.0694	0.0776	0.0857
0.0700	0.0472	0.0525	0.0577	0.0647	0.0735
0.0800	0.0367	0.0428	0.0474	0.0551	0.0627
0.0898	0.0477	0.0545	0.0613	0.0681	0.0750
0.1000	0.0750	0.0900	0.0960	0.1110	0.1255

جدول (4) : قيم التوصيل المولاري (Λ_o) عند التخفيف الى مالانهاية
وثابت الاتحاد (K_A) لمحاليل الكومارين في خليط المذيب بثلاث
نسب وزنية مختلفة وبخمس درجات حرارية.

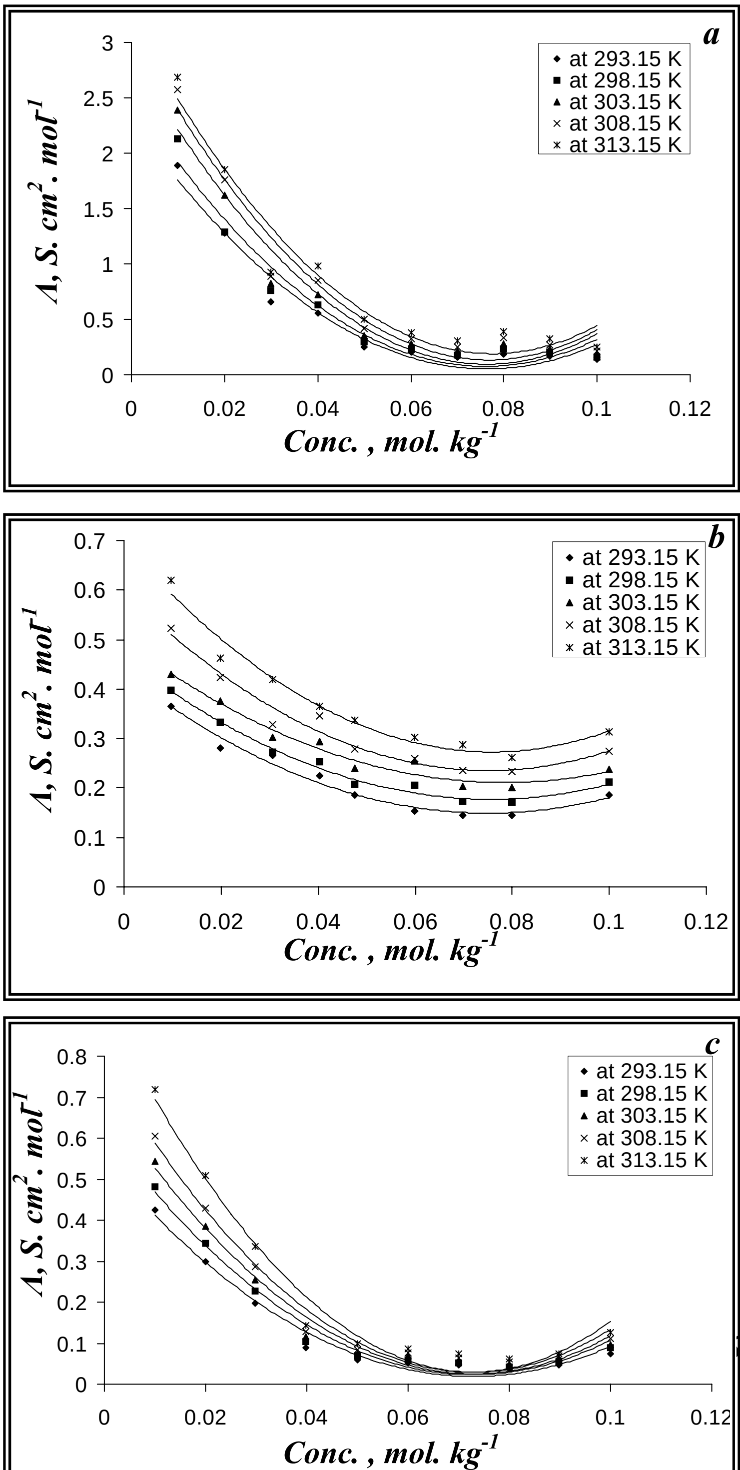
Ethanol by weight (%)	*T, K*	*Λ_o, $S.cm^2.eq^{-1}$*	*K_A*
50	293.15	2.08099	3.20250
	298.15	2.36538	3.37375
	303.15	2.67598	3.50361
	308.15	2.91273	3.72346
	313.15	3.08827	4.07794
70	293.15	0.47643	7.42415
	298.15	0.53200	7.69048
	303.15	0.58989	7.77586
	308.15	0.72348	8.08585
	313.15	0.88279	8.89761
90	293.15	0.68381	16.6457
	298.15	0.79648	17.3264
	303.15	0.91875	17.7895
	308.15	1.04916	18.4197
	313.15	1.27981	19.6357


a
D
Conc. , mol. kg-1
at 293.15 K
at 398.15 K
at 303.15 K
at 308.15 K
at 313.15 K
b
D
Conc. , mol. kg-1
at 293.15 K
at 298.15 K
at 303.15 K
at 308.15 K
at 313.15 K
c
D
Conc. , mol. kg-1
at 293.15 K
at 298.15 K
at 303.15 K
at 308.15 K
at 313.15 K

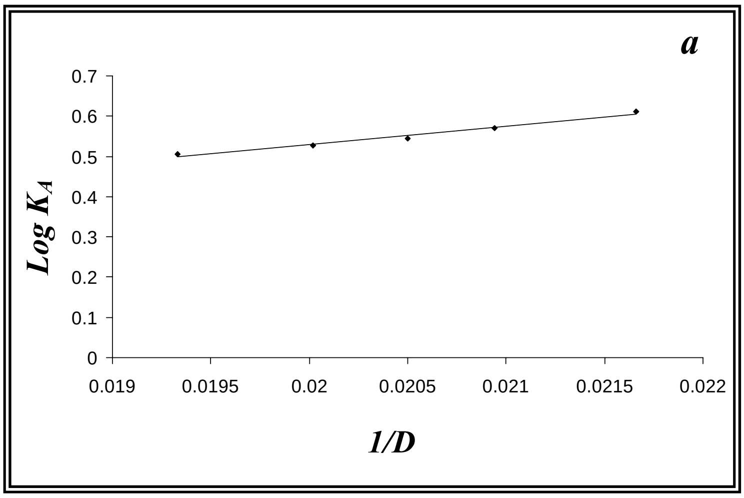
الشكل (1-a, b, c): ثابت العزل الكهربائي للكومارين في خليط (ايثانول – ماء) بالنسب المئوية 50% (a) و 70% (b) و90% (c) لعشرة تراكيز مئوية وخمس درجات حرارية.

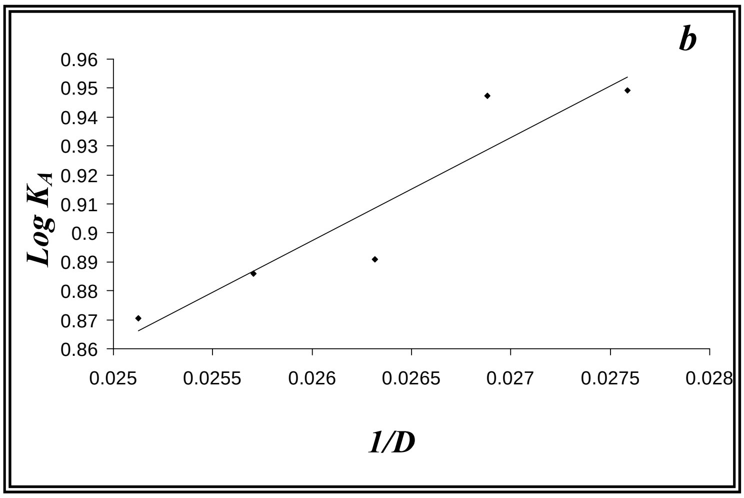


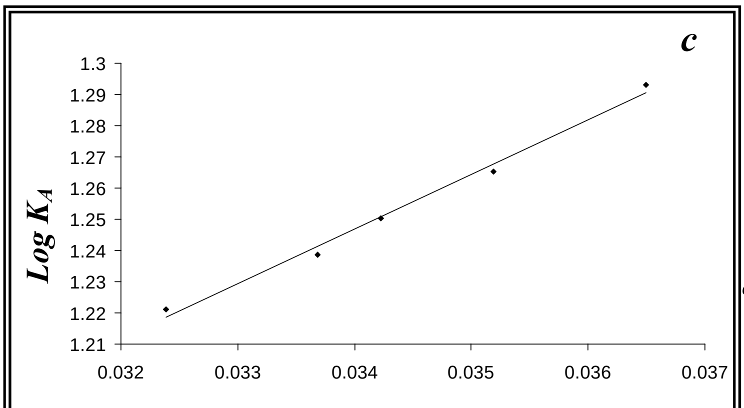
الشكل (2-a, b, c): الاستقطاب المولاري للكومارين في خليط
(ايثانول – ماء) بالنسب المئوية 50% (a) و 70% (b)
و90% (c) لعشرة تراكيز مئوية وخمس درجات حرارية.



الشكل (3-a, b, c): التوصيل المولاري للكومارين في خليط
(ايثانول – ماء) بالنسب المئوية 50% (a) و 70% (b)
و 90% (c) لعشرة تراكيز مئوية وخمس درجات حرارية.







الشكل (4-a, b, c): العلاقة بين ثابت الاتحاد لتكوين الازواج الايونية ومقلوب ثابت العزل لمحاليل الكومارين في خليط المذيب (ايثانول–ماء) بنسبة 50% (a) و 70% (b) و90% (c) للتركيز (0.1 ~) مولالي.