

## تأثير استخدام MnO<sub>2</sub> كمادة مازة على ثابت التآين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل في الموقع

خليل إبراهيم النعيمي

جامعة الموصل/ كلية التربية

تاريخ القبول: ٢٠١١/١٢/٧

تاريخ الاستلام: ٢٠١١/٤/١٢

### الخلاصه:

درس تأثير ثاني أكسيد المنغنيز كمادة مازة على التوصيل الكهربائي. وكذلك درس ثابت التآين ودرجة التفكك للأيونات الموجبة والسالبة الناتجة من تأين الحوامض كلابيكوليك، مندليك والبنزليك. أظهرت النتائج وجود تأثير واضح لمادة ثاني أكسيد المنغنيز على سلوك الخواص الكهربائية للمحلول الحامضي والتي من المتوقع أن تعطي معلومات لتوضيح ميكانيكيات الامتزاز.

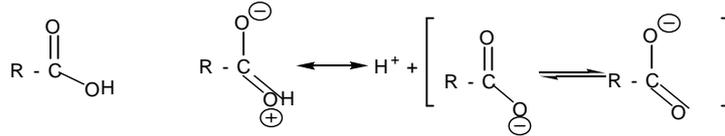
بوكسيلية الأليفاتية

ثابت التآين التوصيل الكهربائي

كلمات مفتاحية : MnO<sub>2</sub>

### المقدمة

وان مجموعة الهيدروكسيل هي مجموعة ذات سالبية كهربائية قوية والتي تسبب في جذب الالكترونات من هيدروجين مجموعة الكربوكسيل. وبصورة عامة تتصف الحوامض العضوية بأنها تضم شحنة موجبة جزئية على أكسجين مجموعة الهيدروكسيل وشحنة سالبة جزئية على أكسجين مجموعة الكربونيل وتعتبر جزئية



للأنيون هو امتزازه على سطح الكربون وتأثيره بعد ذلك على حركة الايونات.

وفي هذه الدراسة استبدل استخدام الكربون المنشط المعالج كيماويا باستخدام ثاني أكسيد المنغنيز وقد كانت نسبة الامتزاز باستخدام الكربون المنشط واطنة، لقد استخدم (MnO<sub>2</sub>) لإزالة المركبات العضوية (4) بعملية الامتزاز حيث أزيل حامض التانيك Tannic acid وكان له امتزاز جيد للايونات الموجبة. أما في دراسة سعة الامتزاز لهذه المركبات في الماء وجد أن الامتزاز في علاقة خطية مع نموذج لانكمير وفرندلج وتبين من خلال هذه الدراسة أن الجزيئات المشحونة بشحنة سالبة امتزاهها ضعيفاً على MnO<sub>2</sub> ومن المحتمل أن يكون السبب هو التداخلات الكهروستاتيكية بينما الجزيئات ذات الشحنة الموجبة تمتز

إن المركبات الحامضية الحاوية على مجموعة هيدروكسي لها خواص الحوامض وكذلك الكحولات (1) ومن المتوقع حصول تداخلات بين كلتا المجموعتين الكربوكسيلية والكحولية عندما تكون متقاربة من بعضها في الجزيئة حيث إن حامض الكلابيكوليك حامضاً قوياً ( $ka = 14.7 \times 10^{-5}$ ) أقوى من حامض الخليك

الحامض الكربوكسيلي قطبية (2) حيث تكون أواصر هيدروجينية مع جزيئات أخرى وان سهولة إعطاء أيون الهيدروجين يؤدي الوصول إلى حالة الاستقرار للجزيئة الحامضية برنين الأنيون أما الحلقة الأروماتية في الجزيئة فأنها تساعد على استقرار الأنيون السالب للمجموعة الكربوكسيلية وزيادة التآين.

لقد لوحظ في دراسة سابقة (3) على نفس الحوامض أن اضافة الكربون المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية له تأثير واضح على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك وثابت التآين للحوامض قيد الدراسة وان الكربون المنشط كمادة صلبة مازة تؤدي إلى حصول تعقيدات في المحلول الحامضي مع وجود تأثير واضح للحلقة الأروماتية على التوصيل الكهربائي وكذلك إمكانية حصول تجاذب كهروستاتيكي بين الأنيون والكاتيون مؤقت وان الحالة المستقرة

$$Kd= 2c/1-$$

= درجة التفكك .

أما التوصيل المكافىء  $eq$  فقد تم حسابها من العلاقة الأتية:  $k=1000k/c=eq$  = التوصيل النوعى  $c$ ، التركيز المكافىء  
أما التوصيل المكافىء عند التخفيف الى المالا نهائية فقد تم حسابها من الرسم البياني للعلاقة بين التوصيل المكافىء والتركيز .

### مناقشة النتائج

أجريت هذه الدراسة الجديدة لمعرفة تأثير ثاني اوكسيد المنغنيز كعامل مساعد وسطي يوتر على التوصيلية الكهربائية للحوامض الثلاثة من ناحية امتزازه لجزيئات أو ايونات الحامض وهذا يؤدي لربما إلى عدم توفير ايونات إضافية في المحلول أو أن الامتزاز سيقصر على الأنيون السالب للجزيئة الحامضية وهذا بطبيعة الحال سيزيد من عدد الايونات الموجبة ( $H^+$ ) الحاملة للتيار الكهربائي في المحلول وهو ايون صغير الحجم سريع الحركة وأن استقرارية الأنيون بالرنين أكثر من استقرارية الحامض بالرنين مع وجود ( $OH$ ) الكحولية التي تقلل من الحامضية والحلقة الأروماتية التي تزيد الحامضية بالسحب الالكتروني وجزيئة الحامض قطبية تؤدي الى تكوين الأواصر الهيدروجينية التي تؤثر على الخواص الفيزيائية للحامض. لقد أظهرت دراسة (8) في نظام حامض السالسليك هيماتيت للامتزاز على سطح الاكاسيد الفلزية ان ايون السالسليت الأحادي الشحنة يتفاعل مع مجموعة ( $OH$ ) السطح لافظاً جزيئة ماء وعند ارتباطه بالسطح سيغطي من (4-6) مواقع لمجموعة ( $OH$  - السطح) مانعة بذلك من تكوين عمليات امتزاز أخرى أما في نظام امتزاز  $MnO_2$  لمركبات عضوية (4) مثل حامض التانيك Tannic acid والهيومك (Humic acids) حيث كان الامتزاز خطياً تبعاً لنموذج فرنديج ولانكمير وأن نموذج الامتزاز يبدو أكثر تعقيداً ووجد أن سعة الامتزاز لمختلف الجزيئات أظهرت أن الجزيئات المشحونة بشحنة سالبة يكون امتزاهها ضعيفاً أو قليلاً على السطح ومن المحتمل أن يكون السبب هو التداخلات الكهروستاتيكية (electrostatic interaction) بينما الجزيئات ذات الشحنة الموجبة تتمز بسهولة أما التداخلات من نوع المجاميع النافرة للماء ( Hydrophobic interaction) تبدو عاملاً ثانوياً في عمل الامتزاز على سطح  $MnO_2$  وأكثر سهولة وأن قياس الجهد الكهروحرركي لدقائق  $MnO_2$  المعلقة هي في علاقة جيدة مع هذه الفرضية أن الحوامض المذكورة أنفاً (حامض تانيك وهيوميك) هي ذات أوزان جزيئية عالية تصل لأكثر من 1000 غم / مول

بسهولة أكثر كما أن قياسات الجهد الكهروحرركي لدقائق  $MnO_2$  المعلقة في علاقة جيدة مع هذه الفرضية.

كما استخدم  $MnO_2$  لامتزاز صبغة التولودين (5) ولوحظ وجود تأثيرات سلبية بسبب الأوساط الحامضية والقاعدية على عملية الامتزاز. إن ظاهرة التداخلات (6) بسبب وجود قوى تنشط الاتحاد الجزئي بين جزيئات الحامض بوساطة الأواصر الهيدروجينية لوحظت في حامض الخليك وأن امتزاز الحامض على الكاربون المنشط يزداد في حالة التراكيز المخففة إلى حد معين تبدأ بعد ذلك النسبة المئوية للامتزاز بالانخفاض. كما أن عملية التداخل الحاصلة بين المذيب والمذاب عن طريق تكوين الأواصر الهيدروجينية البيئية تسبب في انخفاض الحامضية والتوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لها بسبب تقييد هذه الجزيئات وصغر المساحة التي تتحرك بها لوجود مادة مازة (7) واخيراً فقد تبين من معلومات الامتزاز (8) وجود ارتباط بين الامتزاز والقياسات الكهروحرركية والتي تساعد في إعطاء ميكانيكية عن كيفية ارتباط الأيونات بالسطح الصلب وكذلك في دراسة (9) تم خلالها إجراء قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية لبعض المركبات العضوية (اصباغ) ومقارنة توصيلية المحاليل قبل الامتزاز وبعده ولوحظ زيادة في التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية بعد عملية الامتزاز بسبب امتزاه الجزء الأكبر من الجزيئات العضوية على السطح تاركاً ايونات حرة حاملة للتيار الكهربائي لذا كانت قيم التوصيل الكهربائي عالية بعد الامتزاز واستندت دراسة أخرى (10) على قيم التوصيل الكهربائي العالية بعد الامتزاز دليل على أن الجزء الأكبر من المركبات العضوية قد امتزت على السطح وأكدت ذلك ايضاً بعض الأدبيات (11).

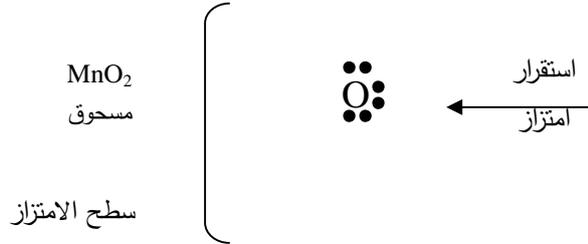
### الجزء العملي

أ. أجريت قياسات التوصيل الكهربائي للمحاليل المائية الحامضية بوجود  $MnO_2$  وعدمه باستخدام جهاز من نوع ( Wissen Schafflich- Technisches week statlen D8120 welhim )  
ب. استخدام جهاز هزاز كهربائي لرج المحاليل المائية الحامضية الحاوية على ثاني اوكسيد المنغنيز وغير الحاوية عليه من نوع ( G .F. L , F. G. BODE & CO Hamburg 90 ) وكان زمن تشغيل الهزاز بأوقات تراوحت بين 30 - 90 دقيقة وبسرعة (100) دورة في الدقيقة.  
ج- أنجزت الرسوم البيانية باستخدام الحاسوب كما تم حسب ثابت التأيّن باستخدام معادلة استولد للحوامض العضوية الضعيفة.

وتم حساب درجة التفكك باستخدام العلاقة الأتية:

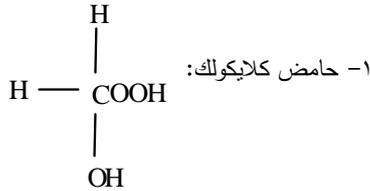


ارتباطه بالجزئية فيحدث له امتزاز بعد انتزاعه من الجزئية وفي نفس الوقت تأينه من الجزئية لقلته استقراره واستقراره بالامتزاز عن السطح الصلب وهنا يحدث انخفاض في التوصيل الكهربائي وأن عملية الامتزاز تزيد من تأين الحامض بصورة أكبر من الحالة الاعتيادية لتأينه وقد يحدث انخفاصاً كثيراً ويكون النموذج بالشكل التالي:



القطبية وثابت العزل العالي له والذي بدوره سيؤثر على حركة الايونات.

ونجد من الضروري دراسة كل حامض لوحده ثم إجراء مقارنة بينهم للوصول إلى العوامل الحقيقية المؤثرة على العملية الكهروحركية للمحلول المائي للحوامض الثلاثة.



يمثل هذا الحامض ايسط صيغة تركيبية للحوامض العضوية الحاوية على مجموعة كحولية في الموقع (Γ) وهو أكثر حامضية من حامض الخليك (2) وعند الرجوع إلى جدول النتائج (1) و(2) نلاحظ أن هناك زيادة في التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض قبل وبعد إضافة MnO<sub>2</sub> بزيادة التركيز مع حصول انخفاض في تركيز الحامض بعد الامتزاز وبالتالي حصول انخفاض في التوصيل الكهربائي.

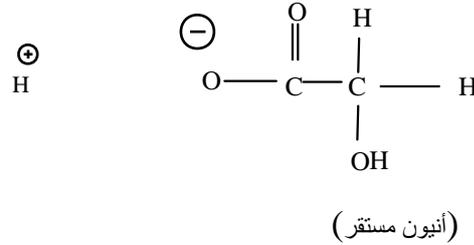
جدول رقم(١) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض الكلايكوليك قبل الأمتزاز

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي ×10 <sup>2</sup> ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي* ×10 <sup>2</sup> ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	التوصيل المكافئ eq ×10 <sup>6</sup> ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عند التخفيف الملائمة ×10 <sup>6</sup> ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	√C
0.05	11	11	22	145.34	0.151	0.223
0.03	9.6	9.6	32		0.22	0.173
0.01	7.9	7.2	72		0.495	0.1
0.005	5.2	5.9	118		0.811	0.070

\* التوصيل النوعي = التوصيل الكهربائي / ثابت الخلية (ثابت الخلية = 1)

فان جزءاً من هذه البروتونات سترتبط حتماً وهنا شغل المواقع سوف يكون منتظماً واحتمالية حجب عدد من المواقع لا يذكر في هذه الحالة. وهنا التوصيل الكهربائي يتأثر نوعاً ما لحصول انخفاضاً في عدد الأيونات وبطيء في حركة الايون السالب .

(٤) الشكل الرابع: في هذا النموذج يكون التجاذب الكهروستاتيكي بين البروتون والسطح الصلب أكثر من



ومن الجدير بالذكر هنا انه ليس جميع الجزئيات سيحصل لها امتزاز وهذا واضح من نسب الامتزاز في جداول النتائج للمركبات وكذلك فان التجاذب الكهربائي بين الكاتيون والأيون قد يكون وقتياً أو طويلاً وهذا يعتمد أيضاً على تركيز المحلول الحامضي وقوة التجاذب بينهما وقوة التجاذب بين الكاتيون والسطح الصلب مع تأثير الجهد الكهروستاتيكي للجسيمات الصلبة لـ MnO<sub>2</sub> المعلقة في المحلول إن كل الاحتمالات المذكورة سابقاً تؤثر على التوصيل الكهربائي ودرجة التفكك للحامض فعلى سبيل المثال فان درجة التفكك وثابت التآين في حامض كلايكوليك تقل بوجود MnO<sub>2</sub> ويعطي احتمال كبير إلى حصول امتزاز لجزئيات الحامض نفسها في حين نلاحظ في حامض مانديليك وبنزيليك تزداد فيهما درجة التفكك مع تطابق جميع الحالات ما عدا وجود حلقة اروماتية أو حلقتين التي يكون لها تأثيرين أولهما زيادة في حجم الجزئية الحامضية ويبدأ تأثير الإعاقة الفراغية وزيادة حامضية الجزئية بسبب زيادة السحب الالكتروني مع الأخذ بنظر الاعتبار تأثير المذيب وهو الماء ذو الخاصية

جدول رقم (2) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحمض الكلايكوليك بعد الأمتزاز

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي × ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	توصيل المكافئ eq × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عند التخفيف الملائمة × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	√c
0.036	9.8	9.8	11	475.31	0.0545	0.189
0.02	8.7	8.7	158		0.087	0.141
0.005	6.9	6.9	298		0.256	0.070
0.001	5.5	5.5	463		1.103	0.0316

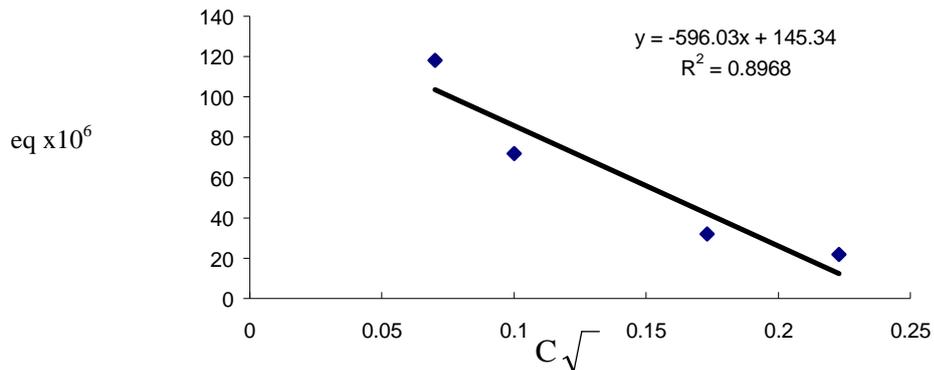
لأعلى تركيز وعلى الرغم من هذه النسبة العالية ووجود تأثير للامتزاز على التوصيل الكهربائي إلا انه كان جزئياً حيث كان الفرق في التوصيل الكهربائي عند أعلى نسبة امتزاز هو  $(2 \times 10^2 \text{ ohm}^{-1})$  وهذا يؤكد على أن الامتزاز قد حصل كثيراً على الايونات البطيئة الحركة قليلة التوصيل وهو الايون السالب وجزئياً أو لربما لا يوجد امتزاز للايون الموجب ولهذا كان الفرق قليلاً واعتماد التوصيل الكهربائي بصورة كبيرة على الايون الموجب ومن الجدير ذكره هو إن عملية التوصيل الكهربائي تعتمد بصورة كبيرة على حركة الايونات الحاملة للتيار الكهربائي وخصوصاً عند زيادة التركيز مثل التداخلات الكهروستاتيكية وتداخلات المذاب - المذيب لتكوين الأواصر الهيدروجينية فضلاً عن تكوين المزدوجات الأيونية ووجود جسيمات MnO<sub>2</sub> الصلبة المعقدة داخل المحلول كذلك يؤثر بصورة مباشرة على حركة الايونات وبالتالي على التوصيل الكهربائي.

يتبين من الجدول (1) و (2) أن قيم التوصيل المكافئ تزداد بانخفاض التركيز وهذا متوقع ولكن قيمته بعد الامتزاز أعلى بكثير من قيمة قبل الامتزاز ونعتقد إن سبب ذلك هو عملية الامتزاز التي أدت إلى انخفاض تركيز الحامض كما أن زيادة درجة التفكك للحامض تؤدي إلى زيادة التوصيل المكافئ وكذلك فإن التوصيل المكافئ عند التخفيف إلى الملائمة قد ازداد بمقدار ثلاثة أضعاف.

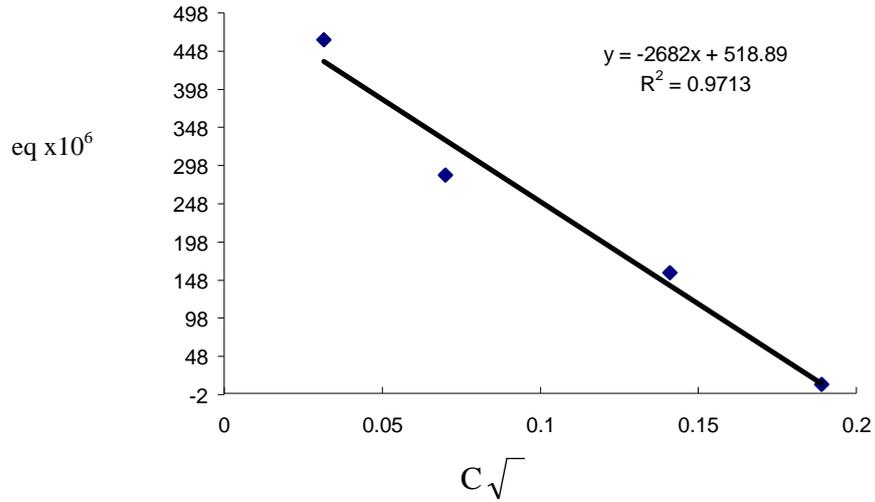
إن الانخفاض في التوصيل الكهربائي يشير إلى انخفاض في عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي وهذا الانخفاض سببه أمرين الأول، قد يكون هناك امتزاز لجزيئات الحامض فقط وبطبيعة الحال سيؤثر هذا على عدد الايونات الناتجة من عملية التآين، والثاني هو حصول عملية تآين للجزيئات الحامضية وتكوين الايونات وحصول امتزاز لجزء منها المشارك في التوصيل الكهربائي سواء ايونات موجبة (H<sup>+</sup>) وهذا اقل احتمالاً أو ايونات سالبة (أنيون) وهو الأكثر احتمالاً بسبب حجم الايون وبطيء سرعته وقد أظهرت دراسة سابقة (8) على حامض السالسليك وهو حامض ارومائي يحتوي على (OH) فينولي في الموقع أورثو ليست كحولية حصول امتزاز للايون الموجب أكثر من الايون السالب على سطح MnO<sub>2</sub> وحامض كلايكوليك يختلف عن الحامض المذكور أنفاً في خواصه الفيزيائية ولهذا يكون امتزاز الانيون السالب هو الأكثر احتمالاً وبينت نفس الدراسة أن الايون السالب يمتز على السطح الصلب للاكاسيد الفلزية متفاعلاً مع (surface-OH) مجاميع تلتف جزئية ماء واحدة و الجزئية الكبيرة لايون السالسليت تغطي مساحة تتراوح بين 4-6 مواقع سطح (surface-OH) مانعة امتزاز جزيئات أخرى.

تشير نسب الامتزاز لحامض كلايكوليك إلى حصول امتزاز تراوحت نسبته 20% لأقل تركيز و 72%

$$\Lambda_0 = (475.31 - 145.34) \times 10^6 = 329.97$$



( ) : يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحمض الكلايكوليك



( ) : يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحمض الكلايكوليك بعد

الايونات الحرة والتخفيف الحاصل للمحلول من (0.05M) إلى ( 0.001/M) المفترض إعطاء حرية أكثر للايونات في الحركة حيث انخفض التوصيل الكهربائي من 2ohm- إلى (  $5.9 \times 10$  ) إلى (  $5.5 \times 10$  ) هذا يعني إن عملية الامتزاز لم تؤثر كثيراً على عدد الايونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي على الرغم من انخفاض التركيز والذي كانت نسبة الامتزاز فيه 20% وان الامتزاز قد حصل على الأنيون السالب ، وأن الانخفاض قد حصل على جزيئات الحامض في المحلول بعد تحوله إلى كاتيون وانيون ونسبة كبيرة ولهذا قل تركيز الحامض بحالته الجزيئية والكتايون قام بعملية التوصيل الكهربائي و لم ينخفض التوصيل الكهربائي بصورة ملحوظة والذي يؤيد ذلك هو الزيادة الواضحة في درجة التفكك للحامض مع حصول امتزاز لجزيئية الحامض بشكلها الأنيوني وقد يكون هذا التفسير مناسباً لهذا الحالة.

أما ثابت التأين قبل الامتزاز والذي يمثل عدد الايونات الحرة والمقيدة في المحلول فانه يزداد مع انخفاض التركيز وهذه الحالة معروفة في الأديبات حيث إن عملية التخفيف تؤدي إلى تباعد الايونات عن بعضها وهذا يقلل من قوة التجاذب الكهروستاتيكي بين الايونات عندئذ سيؤدي إلى زيادة عدد الايونات الحرة التي تقوم بالتوصيل الكهربائي.

أما بعد إضافة MnO2 فقد حصل انخفاضاً واضحاً وكبيراً في ثابت التأين بالمقارنة مع قيمه قبل الامتزاز وفي التراكيز كافة، كما انه يزداد بانخفاض التراكيز ويمكن تفسير الحالة الأولى بالشكل التالي حيث إن النقصان الكبير الحاصل في ثابت التأين كان سببه حصول امتزاز للأنيون السالب للحامض والذي كان قبل الامتزاز ايون بطيء الحركة بسبب كبر حجمه ويعتبر ايون مقيد نوعاً ما بسبب التجاذب

إن درجة التفكك (  $\Gamma$  ) قبل الامتزاز تزداد (9) بإنخفاض التركيز أي زيادة الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي بسبب التخفيف حيث تتباعد الايونات عن بعضها ويقل تأثير العوامل التي تعيق حركة الايونات أما درجة التفكك بعد الامتزاز فان قيمها اقل ماعدا القيمة الأخيرة فقد كانت أكثر و يعزى ذلك إلى زيادة عدد الايونات الحرة في المحلول ونلاحظ من النتائج أيضاً إن النسبة المئوية للامتزاز تنخفض مع انخفاض التركيز.

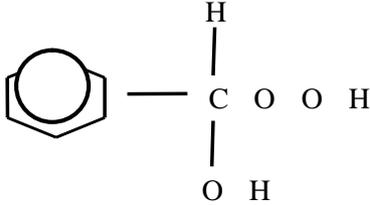
إن مقدار درجة التفكك (  $\Gamma$  ) ينخفض بدرجة واضحة ومحسوسة بالرغم من وجود انخفاض في التركيز بسبب امتزاز جزيئات الحامض ونعتقد إن سبب الانخفاض في مقدار (  $\Gamma$  ) هو حصول تقييد لبعض الايونات الحرة بسبب وجود الجسيمات الصلبة لـ MnO2 والعاقلة في المحلول والتي ربما تكون عامل مساعد في امتزاز بعض ايونات (H+) على السطح بالتجاذب الكهروستاتيكي لصغر حجمه، أو إعاقة حركتها داخل المحلول وتقييدها بعملية التجاذب الكهروستاتيكي بين الأزواج الأيونية واستقطاب هذه الايونات من قبل المذيب ومنعها من حرية الحركة أو تكوين الايون المركزي وغلاف الاماهه وكما بينت بعض النظريات (11) الخاصة بالتوصيل الكهربائي كل الذي ذكر أنفا يؤدي إلى إعاقة حركة الايونات بمعنى آخر نقصان في عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي.

أما القيمة العالية الأخيرة لدرجة التفكك بعد عملية الامتزاز فتشير إلى زيادة عدد الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي وبالرجوع إلى الجدول (1) و(2) نلاحظ إن مقدار التوصيل الكهربائي لم يحصل له تغييراً كبيراً بالمقارنة مع التوصيل الكهربائي قبل الامتزاز بالرغم من زيادة عدد

ذلك هو نسبة الامتزاز العالية (70%) في التركيز الأول وكلما انخفضت نسبة الامتزاز ازداد ثابت التآين .

٢- حامض مانديليك الصيغة التركيبية لهذا مشابه لحامض كلايكولك ما عدا احتوائه على حلقة بدل (H) وهذا بطبيعة الحال سيؤثر على سلوك في المحلول المائي من تآين وامتزاز وبالرجوع إلى

جدول النتائج (3) و(4)



جدول رقم(٣) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض المانديليك قبل الأمتزاز

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي × ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	التوصيل المكافئ × eq ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عندالتخفيف × هـاية o ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	c√	
0.05	12.0	12.0	24.0	79.7	0.301	0.00648	0.223
0.03	10	10	33.3		0.417	0.00894	0.173
0.01	5.2	5.2	52.0		0.652	0.012216	0.1
0.005	3.2	3.2	64.0		0.803	0.016365	0.070

جدول رقم(٤) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحامض المانديليك بعد الأمتزاز

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي × ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	التوصيل المكافئ × eq ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عندالتخفيف × المالنهائة o ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	c√	
0.02	11.0	11.0	17.2	74.924	0.804	0.06628	0.141
0.016	9.5	9.5	33.3		0.866	0.08954	0.126
0.008	4.9	4.9	52.0		0.894	0.06031	0.089
0.004	2.5	2.5	61.1		0.913	0.0383	0.063

تجعل عملية التآين بالاتجاه الطردي وبالتالي الحصول على ايونات إضافية حاملة للتيار الكهربائي:



إلا أن التوصيل الكهربائي للتركيز الثالث والرابع

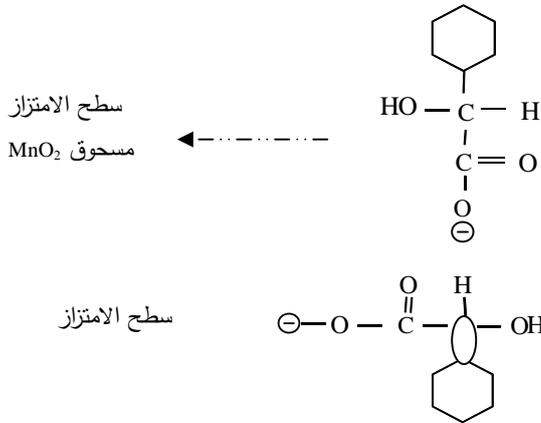
اقل مما هو موجود في حامض كلايكولك قبل وبعد الامتزاز وهذا الاختلاف سببه الامتزاز حيث تظهر النسب المئوية للامتزاز في التركيز الأول 40 % وهي نسبة إذا قورنت مع حامض كلايكولك 72% فإنها قليلة وهذا الانخفاض في الامتزاز يقابله زيادة في التوصيل الكهربائي وهذا يشير إلى أن امتزاز الأنيون السالب قليل وأن زيادة في التوصيل الكهربائي هو ربما بسبب مشاركة بعض الأنيونات الغير ممتزة مع الكاتيون مع احتمالية لوجود تداخلات جزئية بعد التآين تقلل من الامتزاز ولا تؤثر على التوصيل الكهربائي كما إن انخفاض نسبة الامتزاز هو بسبب الإعاقة الفراغية حيث

الأنيوني والتااصر الهيدروجيني وتوصيلته قليلة وبعد الامتزاز يتحول الأنيون السالب من ايون مقيد بطيء الحركة إلى ايون ممتز على السطح الصلب لـ MnO2 وانسحابه من محلول أدى إلى انخفاض في قيمة التآين وأن قيمة ثابت التآين المنخفضة تمثل الايونات الحرة في المحلول (ايو H+) ولربما جزء جداً قليل من الأنيون السالب والذي يؤ

نلاحظ أن التوصيل الكهربائي لهذا الحامض يزداد بزيادة التركيز قبل وبعد الامتزاز ولكن قيمته قبل الامتزاز اكبر من قيمته بعد الامتزاز وسبب ذلك هو انخفاض تركيز الحامض بعد الامتزاز وبالمقارنة مع حامض كلايكولك فإن قيم التوصيل الكهربائي له اقل من قيم التوصيل الكهربائي لحامض مانديليك عند التركيز الأول والثاني قبل وبعد الامتزاز وهذا يشير إلى وجود عدد اكبر من الايونات الحرة الحاملة للتيار الكهربائي مع زيادة تآين الحامض بالرغم من انخفاض التركيز بعد الامتزاز بشكل واضح وهذا يعني زيادة في امتزاز الايون الحامضي أي زيادة في عملية التآين وزيادة عدد الايونات الحرة وأن زيادة عملية التآين لربما تشير إلى أن الايون الحامضي قد امتز وليس الجزئية الحامضية لان عملية الامتزاز تعمل على سحب الايونات من المحلول بحيث

حدث تقييد لبعض الايونات الحاملة للتيار الكهربائي ومن المتوقع أن تكون هذه الايونات هي (H+) عن طريق تكوين الأزواج الأيونية بالتجاذب الكهروستاتيكي المؤقت بين الكاتيون والأنيون السالب الغير ممتاز مما يؤدي إلى انخفاض في التوصيل الكهربائي للمحلول المائي للحامض وعند مقارنة الانخفاض في تركيز المحلول المائي للحامض بعد الامتزاز كحامض مانديليك نلاحظ إن الانخفاض حصل في التركيزين الأول والثاني بعد الامتزاز بصورة واضحة وعند مقارنة هذه التراكم مع التركيز الأول والثاني لحامض كلايكولك بعد الامتزاز نلاحظ هناك اختلاف واضح ومن المفترض إن هذا الانخفاض من المتوقع إن يعطي امتزاز كبير لجزيئات الحامض ولكن هذا لم يحصل لان نسب الامتزاز للتركيزين الأول والثاني كانت اقل بكثير بالمقارنة مع حامض كلايكولك حيث كانت 72 % و 66% بينما لحامض مانديليك 40 % و 53 % .

ونعتقد أن جزيئة الحامض عند امتزازها ستشغل أكثر من موقع وتحجب مواقع أخرى لا يحصل فيها امتزاز بحيث قد يشكل تركيباً بشكل مظلة (٨) بالشكل التالي وحتى عند الامتزاز عن طريق الايونات ايضا، سيحجب مواقع امتزاز كما في ايون السالسليت.



جزيئة حامض مانديليك تحجب عدد من مواقع الامتزاز تشبه المظلة

الجزيئية اقل حجبا للمواقع

الايونات إن هذا التناقض قد يكون بسبب وجود الحلقة الاروماتية في حامض مانديليك وانها تؤثر على حامضية المحلول حيث تصبح حالة المحلول معقدة بوجود ايونات جزيئة حامضية غير متאיبة ،مذيب قطبي (الماء)، مادة MnO<sub>2</sub> الصلبة العالقة في المحلول فمذيب الماء مثلاً له تأثير الاستقطاب وتكوين غلاف التميؤ حول الايونات وكل العوامل المذكورة أنفا تؤثر على شئين أولهما الامتزاز وكذلك التوصيل الكهربائي لان حجم الأنيون السالب سيكون كبيراً بوجود الحلقة الاروماتية وكذلك صعوبة حركته داخل المحلول وتشكل الحلقة الاروماتية عاملاً سلبياً بالإعاقة الفراغية على نسبة الامتزاز والتوصيل الكهربائي وحتى في المحاليل

أن حجم الايون السالب لحامض مانديليك اكبر من حامض كلايكولك الذي لربما يشغل حيز من المواقع الفعالة أكثر مما تشغله جزيئات أو ايونات حامض كلايكولك بسبب وجود الحلقة الاروماتية(8) التي تعمل كعامل إعاقة على سطح المادة المازة.

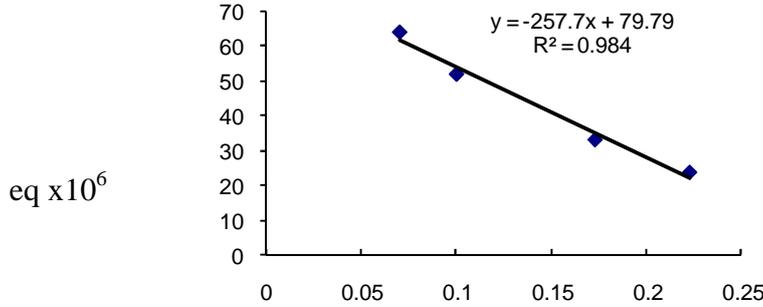
نعندئذ ستكون عدد الجزيئات على السطح اقل كما أن قيم التوصيل الكهربائي لحامض مانديليك في التركيزين الأخيرين هما اقل من حامض كلايكولك قبل الامتزاز وبعده وهذا يشير إلى أن الايونات التي تقوم بعملية التوصيل الكهربائي أقل وهذه الحالة معاكسة للحالة الأولى والملاحظ إن الفرق في تركيز الحامض بعد الامتزاز في التركيزين الأخيرين بالمقارنة مع

تركيزه قبل الامتزاز قليلاً وهذا يمكن ملاحظته في جدول النتائج ولهذا كان الفرق في التوصيل الكهربائي قليلاً ايضاً ومن الجدير بالملاحظة هو أن نسب الامتزاز لحامض كلايكولك تنخفض بانخفاض تركيز الحامض وبصورة منتظمة في حين في حامض مانديليك على العكس من ذلك فهي تزداد ما عدا التركيز الأخير فقد كانت مشابهة للتركيز الأول إن الانخفاض القليل بالتوصيل الكهربائي بعد الامتزاز وانخفاض النسبة المئوية لامتزاز الأنيون السالب يشير إلى

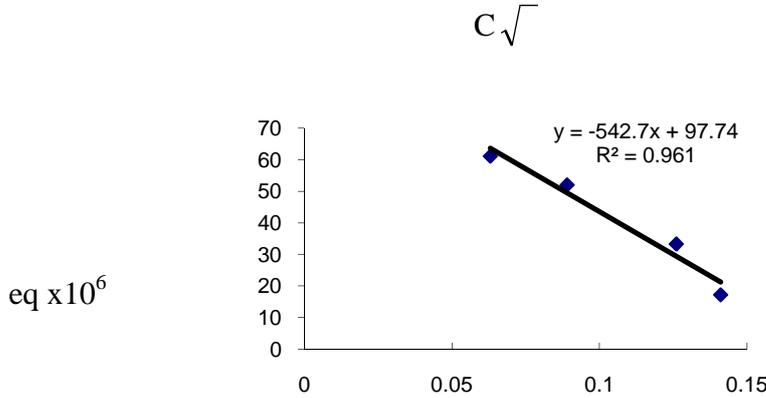
وهذا يدعم استنتاجات السابقة حول تكوين الأزواج الأيونية للايون الموجب والسالب المذكورة أنفا للايونات في المحلول إن تكوين الزوج الأيوني يقلل من المشاركة الفعلية في التوصيلية ويتشتت الزوج الأيوني عند التخفيف والملاحظة الجديرة بالذكر أن النسبة المئوية للامتزاز لحامض كلايكولك تنخفض بانخفاض تركيز المحلول المائي للحامض تدريجياً بينما في حامض مانديليك تكون البداية قليلة و تزداد تدريجياً ثم تنخفض في التركيز الأخير إلى نسبة مئوية مشابهة للنسبة المئوية للتركيز الأول وحتى التوصيل الكهربائي يكون قليلاً على الرغم أن الانخفاض في التركيز يكون ايجابياً على التوصيل و بسبب التخفيف تكون الايونات حرة الحركة

إن التوصيلات المكافئة لحمض كلايكولك هي أكبر من التوصيل المكافئ لحمض مانديليك قبل وبعد الامتزاز ويقوم بقيمة كبيرة وهذا سببه كما ذكر أنفاً. وكما مبين في الشكل (٣) و(٤)

المخففة والتي من المفترض إن يكون هناك تباعد في الأيونات وزاويل بعض التأثيرات الكهروستاتيكية في المحلول الحامضي.



( ٣ ) : يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحمض المانديليك قبل الامتزاز



( ٤ ) : يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحمض المانديليك بعد الامتزاز

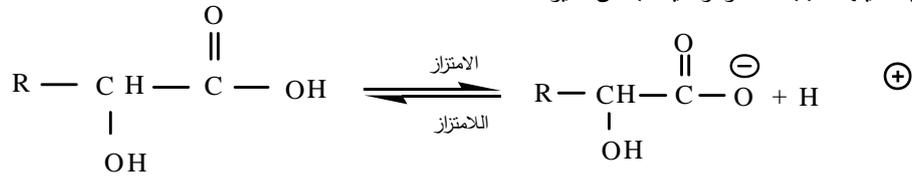
كمادة صلبة فضلاً عن حصول التجمعات الأيونية أو الأواصر الهيدروجينية بوجود الاستقطاب في المحلول أو إعاقة المذيب كل ذلك يتسبب في انخفاض التوصيل الكهربائي ولا بد أن نأخذ في نظر الاعتبار احتمالية امتزاز ايون (H+) ايضاً لصغر حجمه وإشغاله مواقع اقل وكما ذكرنا سابقاً أن وجود الحلقة الاروماتية بسحابتين من الالكترونات تسبب إعاقة لايون الحر بالتجاذب الكهروستاتيكي ايضاً.

وعند مقارنة درجة التفكك بين الحامضين الأول والثاني قبل وبعد الامتزاز نلاحظ أن القيمة لحمض مانديليك أكبر من حامض كلايكولك وفي معظم التركيزات وهذا يسبب الزيادة في تفكك الحامض بوجود الحلقة الاروماتية التي تساعد في استقرار الأنيون السالب وزيادة عدده ايونات (H+) وتظهر النتائج في الجدول (3) ثابت التأين قبل الامتزاز أعلى من قيم التأين لحمض كلايكولك عدا التركيز الأخير والزيادة

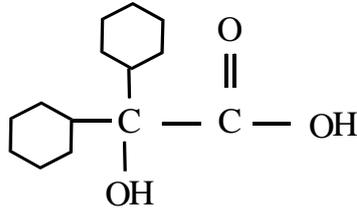
أما قيمة التوصيل المكافئ عند التخفيف لحمض C مانديليك قبل الامتزاز هي أكبر من قيمته بعد الامتزاز ، وهذا يشير إلى أن عدد الأيونات في حامض كلايكولك أكثر من حامض مانديليك لأنها تمثل الموصلة الأيونية المكافئة عند التخفيف اللانهائي للأيون الموجب والسالب ( }<sup>+</sup>, }<sup>-</sup> ) إن قيمة درجة التفكك (α) للحامض بعد الامتزاز أكبر من قيمها قبل الامتزاز وبفرق كبير وعند التركيزات كافة، هذا يعني إن الأيونات الحرة في المحلول الحامضي والتي تقوم بحمل التيار الكهربائي عددها كثير وهنا من المفروض إن تكون الموصلة الكهربائية أكثر بعد الامتزاز إلا أن النتائج تشير إلى انخفاض قليل ومحسوس وهذا يتناقض مع وجود الزيادة القليلة في الأيونات الحرة ويمكن تفسير هذه الحالة بالشكل التالي وهو إن عدد من الأيونات الحرة في المحلول قد تعاق حركتها وتصبح بطيئة جداً أو غير متحركة بسبب الحالة المعقدة للمحلول التي أصبحت أكثر تعقيداً بوجود MnO2

الحررة بعد تفككها بالتجاذب الكهروستاتيكي وهذا الأمر يسبب انخفاض في ثابت التأين ولكن كما وضحنا تواتر أن إنخفاض ثابت التأين يعني سحب للإيونات من المحلول والمتوقع إن تكون الايونات المقيدة عن طريق امتزاجها على  $MnO_2$  وتحويلها من ايونات مقيدة إلى ممتزة وتم تعويضها من المحلول بزيادة درجة تفكك الحامض وهذا السبب أكثر منطقياً.

إن الذي يؤكد استنتاجنا السابق حول زيادة تفكك كل من حامضي كلايكولك ومانديليك بعد الامتزاز بسبب سحب عدد من الايونات بواسطة  $MnO_2$  الذي ساهم في تحويل الجزئيات الحامضية إلى ايونات بعملية الامتزاز وزيادة التفكك بالاتجاه الطردى .



معقدة داخل المحلول تؤثر مباشرة على الايونات الموجبة والسالبة والجزئيات الحامضية.  
٣- حامض بنزليك:



إن الصيغة التركيبية للحامض تشير إلى وجود حلقتين اروماتية بدل (H) وبالتالي فان وجود الحلقة الاروماتية الإضافية ستعمل باتجاهين الأول ايجابي وهو من المفروض زيادة الحامضية بسبب السحب الالكتروني للحلقة الجديدة والثاني هو سلبي من ناحية الإعاقلة الحجمية من قبل المركب في التأثير على الامتزاز بإشغال الحجم لمساحه سطحية اكبر وحجب بعض المواقع الفعالة من الامتزاز وهذا ملاحظ في دراسة سابقة لحامض السالسليك (8) ومن ناحية أخرى فان حركة الأنيون السالب ستكون بطيئة جداً ايضاً. وعند الرجوع إلى جدول النتائج (5)

في القيم متوقعة لان درجة التفكك لحامض مانديليك اكبر ومن المعروف أن ثابت التأين يضم كلاً من الايونات الحررة والمقيدة في المحلول ولهذا تزداد القيمة أما بعد الامتزاز فان ثابت التأين يزداد ثم ينخفض مع زيادة التركيز وهذا واضح بسبب زيادة درجة التفكك بعد الامتزاز وان هذه الزيادة استمرت مع زيادة التركيز .

ولكن انخفاض ثابت التأين مع زيادة درجة التفكك يؤثر الاهتمام وان هناك شيء معين يحصل داخل المحلول يؤدي إلى انخفاض ثابت التأين أي انخفاض في عدد الايونات الحررة أو المقيدة ولأجل معرفة مصير هذه الايونات وما حصل لها فقد ذكرنا أنفاً وجود انخفاض محسوس بالتوصيل الكهربائي بعد الامتزاز بالرغم من زيادة درجة التفكك وقد بينا حينها سبب ذلك وهو تقيد لبعض الايونات

إن للامتزاز تأثير على وجود الايونات أو الجزئيات في المحلول ففي معادلة فرنديخ ولانكماير تظهر أن الامتزاز يزداد بزيادة التركيز في حين معادلة لانكماير تقترح انه عند التراكيز العالية للمادة الممتزة يصل الامتزاز إلى قيمة محددة أي يحصل تشبع لسطح المادة المازة(6)

والتفسير المحتمل لهذه الظاهرة هو سيطرة قوى داخلية كما هو الحال في حامض الخليك حيث تتشظ التداخلات الجزيئية لجزئيات الحامض بواسطة الأصرة الهيدروجينية وهذا يؤدي إلى تواجد كمية محددة من الجزئيات الحامض حرة تتمتع على السطح لذلك يزداد امتزاز حامض الخليك في حالة التراكيز المخففة وكذلك فان حجم دقائق  $MnO_2$  ومساميته (١٣) فضلاً عن انه صلب في الوسط الحامضي . والحوامض قيد الدراسة هي مشتقات لحامض الخليك وهي حوامض أقوى من حامض الخليك لذلك فان حالة التداخلات الجزيئية محتملة في حالة المحلول المائي للحامض وان ذوبان هذه الحوامض في الماء هو ناتج من تكوين الأواصر الهيدروجينية بين الحامض الكربوكسلي والماء إن وجود OH الكحولية الواهبة للالكترونات وقربها بين المجموعة الكربوكسيلية تقلل من الحامضية و إن هذه المجموعة موجودة في كل الحوامض وكل المذكور أنفاً يؤدي إلى وجود حالة

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي × ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	التوصيل المكافئ × eq ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عند التخفيف o × الملائمة ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	c√
0.05	8.2	8.2	16.4	93.161	0.155	0.223
0.03	6.7		22.3		0.211	0.173
0.01	5.8	5.8	58.0		0.549	0.1
0.005	4.1	4.1	82.9		0.776	0.0515

( ) التوصيل الكهربائي للمحلول المائي لحمض البنزليك بع

c mol/dm <sup>3</sup>	التوصيل الكهربائي × ohm <sup>-1</sup>	التوصيل النوعي × ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	التوصيل المكافئ × eq ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	التوصيل عند التخفيف o × الملائمة ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .eq <sup>-1</sup>	ثابت التآين K	c√
0.014	7.4	7.4	24.0	78.114	0.388	0.223
0.008	5.9	5.9	33.3		0.542	0.173
0.005	4.3	4.3	46.0		0.632	0.109
0.004	3.6	3.6	64.0		0.662	0.063

الأواصر البيئية لتسمح للجزئيات الحامضية أما بالتآين أو الامتزاز والثاني هو الأوفر حظاً.

٢- الاحتمال الأخر الذي يمكن توقعه هو حصول امتزاز لجزء من الايونات والايون الأكثر احتمالاً هو الأنيون السالب لكبر حجمه وبطيء حركته وهذا أدى إلى نقصان في التوصيل الذي قد تشارك فيه الايونات السالبة وجزء قليل بعد الامتزاز ودليل ذلك هو إن درجة التفكك بعد الامتزاز اكبر من قيمتها قبل الامتزاز أي هناك توافر للايونات الحرة في المحلول ولكن عند الرجوع إلى قيم ثابت التآين نلاحظ انه قد ازدادت قليلاً في التركيز الأول والثاني أما الثالث والرابع فقد انخفضت والتي من المفروض ان تصبح حالة تخفيف وزيادة التآين ولكن حدث العكس أي بمعنى هناك بعض الايونات قد قيدت بفعل الامتزاز وخصوصاً في التركيزين الأخيرين وهذا الكلام ينسجم من نسب الامتزاز في التركيزين الأخيرين .

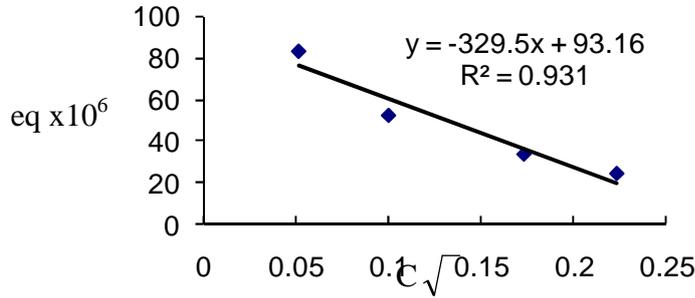
ومن الجدير ذكره هو أن قيم درجة التفكك قبل الامتزاز وبعده هي اقل مما هو موجود في حامضي كلايكولك ومانديليك والذي يؤكد استنتاجاتنا السابقة هو أن درجة التفكك تزداد وبانخفاض التركيز بينما ثابت التآين ينخفض ونؤكد سبب ذلك هو حصول امتزاز لبعض الايونات الحرة في المحلول بعد إضافة MnO2 فضلاً عن امتزاز الايونات الأصلية ومن المفروض أن يزيد ثابت التآين كما حصل في حامضي كلايكولك ومانديليك وتنخفض نسبة الامتزاز بصورة واضحة في حامض كلايكولك وجزئياً في حامض مانديليك وذلك عند التركيز (0.005M) مع انخفاض لثابت التآين له عند التركيز الثالث بعد الامتزاز مع زيادة في نسبة الامتزاز

إن هذه القيم نفسها تنخفض أكثر بعد الامتزاز بوجود MnO2 أي نقصان أكثر في عدد الايونات الحرة وكان من المتوقع كما ذكرنا في بداية الحديث أن تزيد التوصيلية الكهربائية بوجود حلقتين اروماتية لأنها ستزيد من تآين الجزئيات الحامضية إلى ايونات بزيادة استقرارية الأنيون السالب وعند الرجوع إلى النسب المئوية لامتزاز الحامض في مختلف التراكيز نلاحظ زيادة في النسبة المئوية للامتزاز مع استمرار انخفاض التركيز والتي تراوحت من 28 % - 80 % وهذه الحالة ايضاً مخالفة لنسب الامتزاز للحامضين السابقين حيث كانت تنخفض النسب باستمرار في حامض كلايكولك وتزداد ثم تنخفض في حامض مانديليك وهنا توجد عدة احتمالات لامتزاز الحامض والذي بدوره سبب نقصان في عدد الايونات الحرة في المحلول وهي كالآتي:

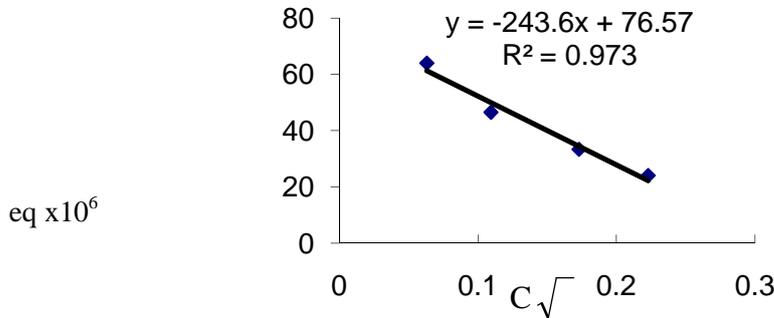
١- إن الاحتمال الأكثر توقعاً طبقاً للنتائج في الجدول ( 6 ) 5, تشير إلى حصول امتزاز لجزئيات الحامض نفسها عن طريق (H) الحامضية واستقرار الجزئية على السطح الصلب المعلق لـ MnO2 في المحلول بالتجاذب الكهروستاتيكي بينهما وقد تكون هذه الحالة الأكثر استقراراً للجزئية الحامضية ولا بد أن نذكر هنا أن الامتزاز لجزئيات الحامض هو بدرجة اكبر من ايوناته بمعنى آخر إن هناك جزئيات يحصل لها تآين وهذه الايونات احتمالية امتزازها ضعيفة جداً والذي يؤكد هذا هو انخفاض التوصيل الكهربائي للمحلول بسبب قلة الجزئيات المتأينة عن طريق امتزازها أولاً وحصول تداخل بين الجزئيات الحامضية نفسها بأواصر هيدروجينية بينية في التراكيز العالية والذي يؤكد ذلك هو زيادة الامتزاز بعملية التخفيف حيث تزال هذه

الانخفاض فيه منتظماً وكل ما ذكر يشير إلى إن وجود الحلقة الاروماتية في الجزئية قد سبب تعقيداً في تصرف الجزئية الحامضية وبخاصة بوجود  $MnO_2$  .

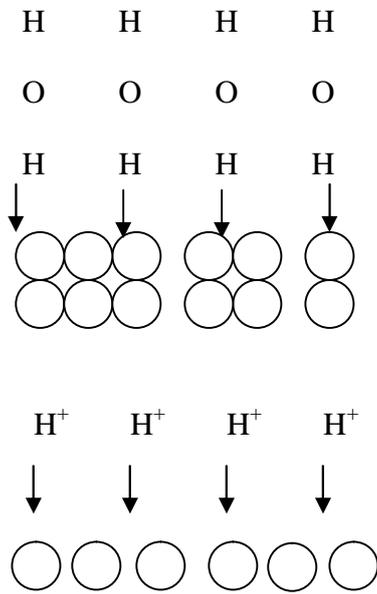
التي وصلت إلى 80 % إن ظاهرة عدم انتظام النسبة المئوية للامتزاز وثابت التآين قد حصلت في حامضي مانديليك وبنزلييك عكس حامض كلايكولك الذي كان فيه



( ): يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض البنزلييك قبل الامتزاز



( ): يوضح علاقة بين التوصيل المكافئ مع الجذر التربيعي للتركيز لحامض البنزلييك بعد الامتزاز

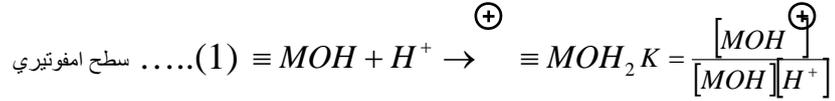


إن كل ما تقدم من تفاصيل وتوقعات أو إمكانية حصول الحالة قيد الدراسة مبنياً على النتائج التي تم الحصول عليها ومن المعروف ان الجسيمات الدقيقة الصلبة والتي تمثل سطح الامتزاز تحتوي على جهد كهروستاتيكي وهذا الجهد بطبيعة الحال سيؤثر على عملية الامتزاز كما أن امتزاز الايونات (كثايونات أو انيونات) سيؤثر على حالة الامتزاز على السطح بين عملية الامتزاز واللامتزاز وإذا أردنا أن نفسر النتائج وفق الأدبيات فان الميكانيكية الأولى التي تحدث بوجود الماء هو ارتباطه مع سطح الاوكسيد بالشكل التالي: لان السطح يكون أكثر جذباً واستقطاباً للجزئيات أو الايونات بوجود الجهد الكهروستاتيكي (جسيمات مشحونة) على السطح وهذا بطبيعة الحال سيؤثر على طبيعة الامتزاز ونوع الايونات التي سترتبط على السطح ونفس الحالة تحدث بوجود محلول حامضي مع جسيمات سطح الامتزاز ومن المحلول القاعدي سيأخذ دورة على سطح الامتزاز

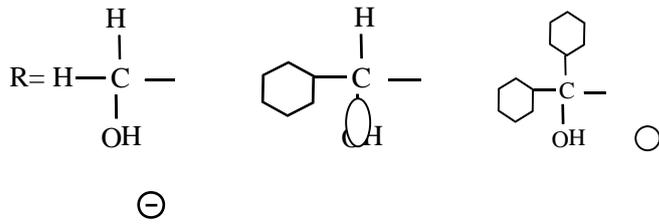
على بعض الدراسات (8) التي تهتم بموضوع نموذج أو موديل السطح المعقد Surface Competition model

والبحث قيد الدراسة يحتوي على محلول مائي للحوامض كلايكولك مانديليك بنزلييك وعند الاعتماد كذلك

الميكانيكية حيث توفر المحيط الحامضي المائي وعند الاعتماد على هذا النظام للاستفادة منه في تفسير التغيرات الحاصلة بالجهد الكهربائي والتوصيل الكهربائي للمحاليل من خلال دراسة جهد السطح بالاعتماد على نظام (SCM) مع الأخذ بنظر الاعتبار شحنة السطح الموجودة بسبب حصول عملية البرتنة وعدم البرتنة لمجامع السطح الامفوتيرية ( MOH groups ) وعند تأين الحوامض الثلاثة تعطي H<sup>+</sup> والأنيون السالب الحاوي على مجموعة OH كحولية والتي تعتبر هذه المجموعة حامضية ضعيفة اضعف من الماء وأن احتمالية تأكسدها أو تأينها هو احتمال ضعيف جداً والاحتمال الأكثر توقعا هو تكوين الأواصر الهيدروجينية وعليه فان وجود السطح بشكل MOH = مع مجموعة الايون الحامضي سيؤدي إلى تفاعله مع السطح لإعطاء الناتج الآتي:



الحره في المحلول ولا بد الأخذ بنظر الاعتبارامكانية تفاعل الأنيون السالب مباشرة مع السطح الفلزي بوجود الشحنة الموجبة عليه بعد ارتباط الماء بالسطح الفلزي وتحوله إلى سطح استقطاب مشحون عن هذه الحالة يكون تأثير الامتزاز على الكتايون وحركته قليلاً وعندئذ سيكون تأثيره على التوصيل الكهربائي قليلاً أيضاً



أما في حالة تفاعل الأنيون والكتايون سوية مع السطح عندئذ نحصل على المعادلة (٤)



متشابهة في نفس الوقت تستخرج من معادلات تفاعل مكتوبة بشكل مختلف والاختلاف الوحيد هو في حالة المعادلة (٣) حيث تنتج جزئية ماء من معقد السطح وحيث إن العملية تحدث بوجود محلول مائي للحامض فان حالة التوازن تبقى متشابهة إلا في حالة تأثير الوسط الحامضي أو الدالة الحامضية (PH) إذا حصل عليه تغيير بعد عملية الامتزاز نتيجة ارتباط الأنيون على السطح الفلز في هذه الحالة إذا

(SCM)والتي تشير إلى نفس ما اشرنا إليه حول امتزاز الجزيئات والجهد الكهروستاتيكي والحركي لسطح الامتزاز والحالة الحجمية للمحلول بوجود الاوكسيد الفلزي (The bulk of the solution) مع الإشارة إلى أهمية التداخلات الكهروستاتيكية حيث يدخل هذا المقدار في معادلة ايزوثيرم لانكماير فضلاً عن تفاعلات السطح النوعية ففي حالة دراسة لحامض السالساك(8) فان الأنيون الناتج من تأين الحامض وهو حامض شبيه

بالحوامض قيد الدراسة ما عدا أنه حامض اروماتي ويسمى بايون السالساكيت يتفاعل مع السطح الذي هو بشكل MOH<sup>+</sup> لافظاً جزئية ماء H<sub>2</sub>O وتفاعل بعد ذلك الأنيون بالسطح الحاوي على شحنة أحادية ( - Surface OH) والحوامض قيد الدراسة ممكن أن تحدث نفس

وهذا بدوره سيؤدي إلى استقطاب الأنيون السالب إلى السطح المشحون بشحنة موجبة وزيادة الانجذاب نحو الارتباط بقوى فاندر فالز (قوى كهروستاتيكية) أو بالتفاعل معه.وهذا بطبيعة الحال سيؤثر على حركة الكاتيون داخل المحلول والتوصيل الكهربائي فضلاً عن تغير الجهد الكهروستاتيكي عن للسطح وعندئذ سيلاحظ تغير واضح في التوصيل الكهربائي بمعنى أخرتغيرواضح على عدد الأيونات

$$K = \frac{[\text{MOHRL}^-]}{[\text{MOH}][\text{RL}^-]}$$

L<sup>-</sup> = COO  
H<sub>2</sub>L حامض هيدروكسي

HL<sup>-</sup> يمثل الأنيون السالب حيث يتفاعل مع السطح

في المعادلة (4) وعند ارتباط الكتايون بالسطح المستقطب سينسحب عدد كبير من الكاتيونات نحو السطح ويتبعها الأنيون أيضاً وهذا سيؤثر كثيراً على التوصيل الكهربائي والجهد الكهروحركي إن التغيرات المذكورة أنفاً على نموذج معقد السطح المطبقة على ارتباط الايونات العضوية على سطح سيعكس ميكانيكية التفاعل على السطح وافترض تراكيب لطبقة السطح الكهربائية المشحونة وميكانيكيات

4. Bernard , ph, chazal and Mazet " Removal of Organic Compound by adsorption on pyrolusite (S - MnO2) , published by Elsevier Science Ltd, 1997.
5. Ahmed . K.A. " study the effect influencing the adsorption of Toluidine blue Dye on to MnO2 Surface " National Journal of Chemistry vol, 30 , 306- 222 (2008).
- . خالد احمد الغنام، خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون " امتزاز الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية ، مجلة التربية والعلم ، المجلد (١٦)، العدد (٣) لسنة ٢٠٠٤.
- . خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون، احمد موفق سعدون، "دراسة امتزاز بعض الحوامض الكاربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيد في الموقع  $^{\Gamma}$  ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة ، مجلد ١٥، عدد (٣) ٢٠١٠.
8. Davor Kovacevic, Ivan Kobal, and Nikola kallay "Adsorption of organic acids on metal oxides , The Umbrella Effect ", CROATICA CHEMICA ACTA, 71, (4) , 1139 - 1153, 1998.
- . هيفاء جاسم (امتزاز بعض الصبغات على سطوح اكاسيد (الحديد، النحاس، الزنك، الالمنيوم) رسالة ماجستير، جامعة الكوفة، ٢٠٠٦.
- . لقاء حسين " امتزاز بعض الصبغات على سطح الكاؤولين العراقي الأبيض " رسالة ماجستير، جامعة الكوفة، ٢٠٠٥.
- . جلال محمد صالح "الكيمياء الكهربائية" الطبعة الثانية، جامعة بغداد، كلية العلوم ، ١٩٩٢.
12. Newton . L.D, and Devaney R.D., " Encyclopedia of Surface and colloidal science , (2004).
- حدث زيادة في الدالة الحامضية سيؤدي إلى انخفاض في جهد دقائق السطح الاوكسيد الفلزي وهذا يؤدي إلى انخفاض في امتزاز الحامض وكما نلاحظ فان حالة المحلول معقدة فضلاً عن تعقيدات سطح الامتزاز نفسه وهذا سيؤثر على عملية التوازن بين التداخل وعدم التداخل في حيز بشكل فيه الاوكسيد الفلزي معظم حجم المحلول وان المساحة التي تشغل من خلال الامتزاز هي في الحقيقة مساحة مشغولة فيزيائياً من قبل الجزيئات أو الايونات الممتدة مع ملاحظة وجود قوى على السطح تسمى قوى الصهر الكهروستاتيكي تمنع ارتباط أيونات أخرى على السطح والتي تشابه شحنتها شحنة السطح الفلزي. وفي حالة توفر نتائج للقياسات الكهروحركية بقياسها أو الحصول عليها من مصادر الأدبيات وبالنسبة للخواص قيد الدراسة غير متوفرة بعينها تفيد في اختيار نوع الميكانيكية التي يرتبط فيها الايون وطبيعة تركيبة سطح الامتزاز (8) هذا يعني الحاجة إلى دراسات معقدة حول الموضوع باستخدام بعض المعادلات الرياضية . بالاعتماد على حجم الايون العضوي الذي يؤثر كهروستاتيكياً على سطح الامتزاز يمنحه مواقع مشحونة أخرى من حصول امتزاز عليها.
1. Melvin J, J. Reid " Organic chemistry " second Edition Oxford & IBH publishing Co, New Delhi 1976.
- . محمد نزار ، خالد محمود، مروان زكريا " الكيمياء العضوية" مطبعة جامعة الموصل ، ١٩٨٨.
- . خليل إبراهيم النعيمي، عمار احمد حمدون ، احمد موفق سعدون " دراسة تأثير الامتزاز على ثوابت التأين والتوصيل الكهربائي لبعض الحوامض الكاربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيد كحولية في الموقع ، باستخدام الفحم المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية المجلة القطرية للكيمياء - المجلد الرابع والثلاثون ١٦٧- ١٨٨ ، ٢٠٠٩.

**EFFECT OF USING MNO2 AS ADSORBANT ON THE IONIZATION CONSTANT AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY FOR SOME ALIPHATIC CARBOXYLIC ACID CONTAINING BY HYDROXYL GROUP ON - POSITION.**

**KHALEEL .J. AL-NIEMI      SAFWAN .A.AL-DBOONE      THUKA. ABD-ALGANE**

E-mail : [saaldboone@yahoo.com](mailto:saaldboone@yahoo.com)

**ABSTRACT:** The effect of manganese dioxide as adsorbed substance on the electrical conductivity were studied. Also the ionization constant and degree of dissociation for cations and anions produced from ionization of glycolic , mandilic , benzilic acids. The data obtained reveal that there are clear influence of MnO<sub>2</sub> on the behaviour of electrical properties of acidic solution ,which may give information to clarify the mechanisms of adsorption.