# تأثير درجات الحرارة والمذيبات المتنوعة على ثوابت تأين الأحماض الاوكزيمية والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية

عادل سعيد عزوز  مأثر عبد الإله الزبيدي

قسم الكيمياء / كلية التربية

جامعة الموصل

الاستلام  القبول

٠٦ / ١٢ / ٢٠٠٩  ٢٧ / ٠٦ / ٢٠١٠

## Abstract

The study deals with the influence of temperatures and the percentage of ethanol in ethanol-water mixtures on the values of ionization constants of some oxime and phenolic acids derived from aromatic and aliphatic carbonyl compounds. These mixtures having ethanol contents in the range (25-100) percent.

Determination of ionization constant values of acids under study at different temperatures facilitates the evaluation of thermodynamic parameters of acids ionization. The last prove that ionization processes of acids are nonspontaneous ($+\Delta G$), endothermic ($+\Delta H$) and accompanied by an increase of order ($\Delta S = -$). The variation of alcoholic – water ratios seen above, facilitates the a claculation of relative ionization constants ($K_{relative}$) of acid (2) as a representative compound. The study led to a conclusion of a decrease of ionization constants of acids by an increase of alcoholic contents as properly discussed.

## خلاصة

يشتمل البحث على دراسة تأثير درجة الحرارة المختلفة وتغيير مكونات مخاليط المذيبات الكحولية – المائية والتي نسبها محصور ة بين (٢٥–١٠٠)% كحول على ثوابت تأين بعض الأحماض الاوكزيمية – الفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية بالمواصلة الكهربائية.

إن تعيين قيم ثوابت التأين للأحماض تحت الدراسة بدرجات حرارية مختلفة سهل حساب المتغيرات الثرموديناميكية لتفاعل تأين الأحماض ، والتي أثبتت ان عملية التأين غير تلقائية ($+\Delta G$)، ماصة للحرارة ($+\Delta H$) ومصحوبة بزيادة الانتظام ($-\Delta S$). كما ان تغيير النسب المئوية لمخاليط الايثانول – الماء المذكورة ، سهل حساب ثوابت التأين النسبية $K_{relative}$ للأحماض تحت الدراسة وعلى سبيل المثال الحامض بالرقم (٢). توصلت الدراسة أخيراً إلى استنتاج ان زيادة النسب المئوية للكحول في المخاليط يعمل على تقليل قيم ثوابت ال تأين للأحماض والتي اعطي لها التفسير المناسب.

## المقدمة

بالسنوات الأخيرة اهتم الباحثون [1-7] بالعوامل التجريبية المؤثرة على العديد من المتغيرات الفيزيائية مثل تأثير درجة الحرارة على قيم ثوابت توازن [١] البزالدوكزيمات المعوضة والحاوية على مجاميع معوضة في مواقع بارا مثل نايترو ميثوكسي ، N و N – ثنائي المثيل ، كاربوكسي وغيرها . كما اهتمت مجموعة بحثية [2] اخرى على دراسة تأثير درجة الحرا رة على توتومرية اوكزيمات وقواعد شيف المشتقة من ٢– هايدروكسي – ١– نفثال الدهايد . درس تأثير [٣] درجة الحرارة على تكتل مشتقات حامض البنزوايك ومعوضاته بالطر ائق الفيزيائية . اكدت خلاصة الابحاث اعلاه اعتماد ثوابت التأين pKa للبزالدوكزيمات المعوضة ، ثوابت توتومرية K اوكزيمات وقواعد شيف اعلاه وثوابت تكتل مشتقات حامض البنزويك على درجة الحرارة.

كما اهتمت مجاميع بحثية اخرى بدراسة عامل تجريبي اخ ر مثل تغير المذيب على ثوابت توازن التوتومرية [٤] للايمينات المشتقة من ٢– هايدروكسي نفثال الدهايد وثوابت استقرار [٥] معقدات الازو تة المتكونة من تفاعل الالدوكزيمات الاروماتية مع ملح حامض السلفان ليك المؤزوت. دللت النتائج الاخيرة على اعتماد ثوابت توازن التوتومرية على متغيرات تجريبية مثل $E_T^N$ و $\mu 10^{-30}cm$ وثوابت استقرار معقدات الازوته على ثابت العزل الكهربائي للوسط . بدراسة أخرى قام عزوز وجماعته [٦] بدراسة تأثير درجة الحرارة والمذيب الكحولي المائي المختلف النسب على ثوابت التأين pKa لاوكزيمي الفا وبيتا بنزل مونوكزيم بالطريقة المجهادية . خلصت الدراسة الى ان قيم pKa للمركبات الاخيرة تتأثر بالاتجاهيين السالب والموجب وان حامضية الاوكزيم الفا هي اكثر من الايزومر بيتا وان زيادة النسب المئوية للكحول في المذيب الكحولي – المائي للايزومر الفا، يصاحبه نقصان الحامضية.

البحث الحالي هو استمرار للبحوث أعلاه ويعنى بدراسة تأثيري درجة الحرارة مع تغيير نسب الكحول في المذيب الكحولي المائي على قيم ثوابت التأين pKa للأحماض الاوكزيمية

والفينولية المشتقة من المركبات الكاربونيلية الاروماتية والاليفاتية وبأستعمال طريقة المواصلة الكهربائية.

## العملي

المواد الكيمياوية الأولية المستعملة في البحث مجهزة من شركات BDH , Fluka وقد استخدمت مباشرة من دون عملية تنقية إضافية.

**طرائق تحضير الاوكزيمات[٨-٩] وقواعد شيف[8,10]**

تُحضر الاوكزيمات وقواعد شيف بخلط كميات مولارية متكافئة من الالدهايد او الكيتون المناسب مع محلول الهايدروكسيل امين الهايدروكلوريد المتعادل مع قاعدة NaOH والامين الاولي المناسب في الايثانول على الترتيب . تجرى عملية التصعيد الحراري حوالي ساعة . يستخلص الراسب المتكون وتجرى عليه عملية إعادة بلورة بالايثانول. الجدول (١) يوضح التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة.

**الأجهزة المستعملة**

١. جهاز قياس درجة الانصهار موديل ٥١٠ صنع شركة Buchi.
٢. جهاز المطياف الفوتومتري UV ثنائي المسار والحاوي على حاسوب صنع شركة شيمازو اليابانية موديل ١٦٠١. استخدمت خلايا كوارتز ذات ابعاد ١×١×١ سم $^{٣}$. قيست الاطياف الالكترونية للمركبات المحضرة كافة في مذيبي البنزين والايثانول وبتراكيز $^{-٤}$ ١٠ – $^{-٣}$ ١٠ مولاري.
٣. جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء FTIR صنع شركة Bruker موديل ٢٧– Tensor وتم تهيئة النماذج للقياس اما على شكل اقراص بروميد البوتاسيم الصلب او بشكل محلول بأستخدام البنزين.
٤. جهاز المواصلة الكهربائية نوع Wissen Schaftlich Technigches Werekstatten D 8120 Welhim.

**تعيين المواصلة المكافئة للحوامض الاوكزيمية أو قواعد شيف:**

تم تحضير محلول اصلي للاوكزيم أو قاعدة شيف وبتركيز (0.001N) وبمدى من تراكيز محصور بين N($0.4\times10^{-3}$-$1.8\times10^{-3}$) مثلا . ويتم قياس المواصلة النوعية لكل محلول وبدرجات حرارية مختلفة عند (٢٠، ٣٠، ٤٠، ٥٠، ٦٠)°م. بعدها يتم حساب قيم ثوابت التأين للأحماض عند كل درجة حرارية.

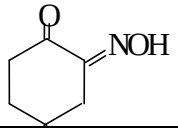
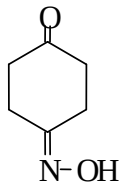
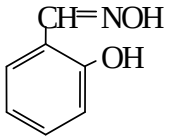
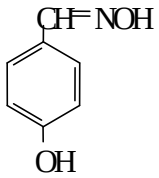
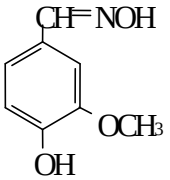
**١- تأثير درجة الحرارة على ثابت التأين (التفكك):**

اعتمدت الطريقة المشار إليها في الفقرة السابقة لدراسة تأثير درجة الحرارة على المواصلة الكهربائية النوعية ومن تأثيرها على ثابت التأين (التفكك) المحاليل المحضرة.

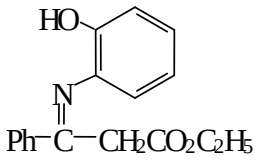
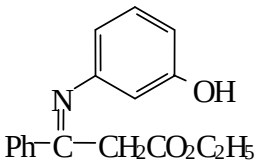
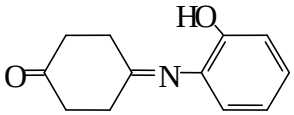
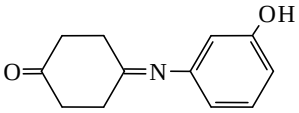
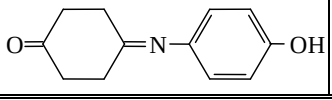
**تأثير المذيب على ثابت التفكك أحماض الاوكزيمات أو قواعد شيف الفينولية:**

لدراسة تأثير المذيب على المواصلة الكهربائية النوعية يثبت تركيز الحامض وتغير مكونات نسب الايثانول بين (٢٥-١٠٠)%. أعيدت القياسات بأربعة درجات حرارية بين (٢٠-٦٠)مْ ثم حسبت قيم ثوابت التأين وكما في الجدول ٥.

**الجدول (١): التسمية والصيغ التركيبية ودرجات الانصهار للمركبات المحضرة**

| Comp. No. | Structure | Nomenclature | Melting point (°C) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Lit. | Pract. |
| 1 | $Ph-C(=N-OH)-CH_2CO_2C_2H_5$ | Ethyl benzoyl acetate oxime | | 142-144 |
| 2 |  | Cyclohexanone oxime-2-one | | 140 |
| 3 |  | Cyclohexanone oxime-4-one | | 162-165 |
| 4 |  | 2-Hydroxy-benzaldoxime | 63 | 61 |
| 5 |  | 4-hydroxy-benzaldoxime | 72 | 94 |
| 6 |  | 3-methoxy-4-hydroxy benzaldoxime | | 138-140 |
| 7 | | 2-Hydroxy-1-naphthyl aldoxime | | 133-140 |

الجدول (١)، يتبع

| Comp. No. | Structure | Nomenclature | Melting point (°C) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Lit. | Pract. |
| 8 |  | Ethyl-3-phenyl-3-(2-hydroxy iminophenyl) propionate | | 159-167 |
| 9 |  | Ethyl-3-phenyl-3-(3-hydroxy iminophenyl) propionate | | 81-93 |
| 10 | | Ethyl-3-phenyl-3-(4-hydroxy phenyl) propionate | | 170-177 |
| 11 |  | 2-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one | | 68-70 |
| 12 |  | 3-Hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one | | 67-77 |
| 13 |  | 4-hydroxy phenyl cyclohexaimino-4-one | | 78-80 |

## النتائج والمناقشة

بالنسبة لتأين حامض ضعيف مثل HA فأنه يحدث تأين جزئي في مزيج الماء – الايثانول ويمكن كتابة معادلة تأينه على النحو التالي:–

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$
$$c(1-\alpha) \qquad \alpha c \qquad \alpha c$$

وقد مهدت مقترحات ارهنيوس الطريقة في كيفية حساب درجة تفكك الالكتروليت ($\alpha$) من القيم العملية والتي حصل عليها من قياسات المواصلة حسب العلاقة[١١] التالية:–

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_O} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(١)$$

ويعبر عن ثابت التأين الستكيومتري لحامض HA بالعلاقة (٢):–

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

استعملت المعادلة (٢) لحساب $K_a$ لكافة الأحماض الأحادية الحامضية باستثناء الحامض (٤).

وبنفس الطريقة لحامض ثنائي الهيدروجين $H_2A$ فإن تأينه يحصل وفق المعادلة:-

$$\underset{c(1-\alpha)}{H_2A} \rightleftharpoons \underset{2\alpha c}{2H^+} + \underset{\alpha c}{A^-}$$

فان ثابت تأينه $K_2$ يعبر عنه بالعلاقة (٣):-

$$\therefore K_2 = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(٣)$$

كما استعملت المعادلة (٣) لحساب $K_a$ للحامض بالرقم (٤) الثنائي الحامضية.

الجدول (٢) يوضح قيم $\Lambda$، $\Lambda_o$، $\alpha$ و $K_a$ للحامض بالرقم (٢) كنموذج للدراسة وبدرجات حرارية مختلفة.

**الجدول (٢): التوصيلات المكافئة، درجات التأين وثوابت التأين للحامض (٢) بدرجات حرارية مختلفة**

| t (°C) | Conc. × $10^3$ (N) | $\Lambda$ | $\Lambda_o$ | $\alpha$ | $K_a \times 10^9$ (M) | $K_{av} \times 10^9$ (M) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 1.5 | 1.92 | 369.18 | 0.00520 | 40.77 | 255.99 |
| | 1 | 3.68 | | 0.00997 | 100.40 | |
| | 0.8 | 6.13 | | 0.01659 | 223.89 | |
| | 0.6 | 8.67 | | 0.02348 | 338.74 | |
| | 0.4 | 13.75 | | 0.03724 | 576.18 | |
| 30 | 1.5 | 2.11 | 412.87 | 0.00510 | 39.22 | 245.34 |
| | 1 | 4.2 | | 0.01017 | 104.49 | |
| | 0.8 | 6.73 | | 0.01629 | 215.81 | |
| | 0.6 | 9.5 | | 0.02300 | 324.87 | |
| | 0.4 | 14.93 | | 0.03615 | 542.33 | |
| 40 | 1.5 | 2.53 | 455.64 | 0.00556 | 46.63 | 313.97 |
| | 1 | 5.4 | | 0.01185 | 142.11 | |
| | 0.8 | 8.44 | | 0.01851 | 279.27 | |
| | 0.6 | 12.08 | | 0.02652 | 433.48 | |
| | 0.4 | 18.25 | | 0.04005 | 668.37 | |
| 50 | 1.5 | 2.85 | 548.93 | 0.00520 | 40.77 | 333.13 |
| | 1 | 6.75 | | 0.01230 | 153.17 | |
| | 0.8 | 10.88 | | 0.01981 | 320.29 | |
| | 0.6 | 15.17 | | 0.02763 | 471.07 | |
| | 0.4 | 22.18 | | 0.04040 | 680.35 | |
| 60 | 1.5 | 3.4 | 633.75 | 0.00536 | 43.33 | 397.79 |
| | 1 | 8.4 | | 0.01325 | 177.92 | |
| | 0.8 | 13.75 | | 0.02170 | 385.07 | |
| | 0.6 | 19.17 | | 0.03024 | 565.78 | |
| | 0.4 | 28 | | 0.04418 | 816.84 | |

**تأثير درجة الحرارة:**

بطريقة مشابها كما ورد اعلاه ، تم حساب ثوابت التأين للاحماض الاوكزيمية والفينولية المحضرة في هذه الدراسة وفي خمسة درجات حرارية مختلفة أي المدى الذي يتراوح بين (٢٩٣-٣٣٣) مطلقة وكما موضح في الجدول (٣) التي تظهر عموما ارتفاعا تدريجيا بقيم ثو ابت التأين عند ارتفاع درجة الحرارة. ان ارتفاع قيم ثوابت التأين للاحماض المختلفة والواردة في هذه الدراسة بزيادة درجة الحرارة شجعنا على دراسة هذا التفاعل من الناحية الثرموديناميكية، أي استخراج المتغيرات الثرموديناميكية وهي كل من التغير في طاقة جبس الحرة $\Delta G$ والتغير بحرارة التأين للتفاعل $\Delta H$ والتغير بالانتروبي $\Delta S$.

حسب قيم $\Delta H$ أي حرارة التأين للتفاعل ومن معادلة فانت هوف التكاملية [1] وبالرقم (٤) وفي كافة الدرجات الحرارية والمتمثلة بـ:

$$\ln Ka = \text{constant} - \frac{\Delta H}{RT} \quad .....(4)$$

اذ:

$K_a$ = ثابت التأين.

R= ثابت الغاز= ٨.٣١٤ جول.مطلقة$^{-١}$.مول$^{-١}$.

T= درجة الحرارة المطلقة.

وطبقا لهذه المعادلة سنحصل على خط مستقيم بميل سالب $(-\Delta H/R)$ عند رسم العلاقة بين lnk ضد مقلوب درجة الحرارة (1/T) لقد حسبت قيم $\Delta H$ لكل المركبات المحضرة باستخدام هذه الطريقة وبوساطة استخدام البرامج الجاهزة في الحاسبة الالكتر ونية (نظام (Excel)) وتمثل الاشكال (١-٢) نموذجاً للرسومات التي حصل عليها بالطريقة المذكورة وهي جميعها خطوط مستقيمة وبمعامل ارتباط Correlation coefficient عالٍ أي يقترب من الواحد.

ان القيم الموجبة لكافة انثالبيات التأين $(\Delta H)$ دلالة على ان تفاعل التأين هو ماص للحرارة. هذه النتيجة متوقعة تماما من الناحية النظرية، حيث ان امتصاص الحرارة لدى الحامض يؤدي إلى كسر الاصرة الكيميائية وانفصال الجزيئة الحامضية إلى ايونات موجبة وسالبة (أي حدوث عملية تأين) والموضحة في معادلتي التأين للاحماض اعلاه.

اما التغير من قيم طاقة جبس الحرة $\Delta G$ للتفاعل فقد حسب ايضا من كافة درجات الحرارة الخمسة ايضا ومن المعادلة[١٢] بالرقم (٥) أي:

$$\Delta G = -RT \, Lnk_a ..... (5)$$

ان كافة إشارات $\Delta G$ الموجبة لدليل على ان تفاعل التأين هو غير تلقائي أيضاً جاءت هذه النتيجة متوقعة أيضاً لان الأحماض العضوية الاوكزيمية أو الفينولية الواردة في هذه الدراسة تحوي على أواصر تساهمية هذا يجعل صعوبة تأينها بالمقارنة مع الأواصر الايونية، بذلك يجعل تفاعل التأين غير تلقائي اما $\overline{\Delta S}$ لتفاعل التأين فهو قد حسب من معادلة (6) وفي خمسة درجات حرارية:-

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad ..... (٦)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T}$$

الحقيقة ان:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad ..... (٧)$$

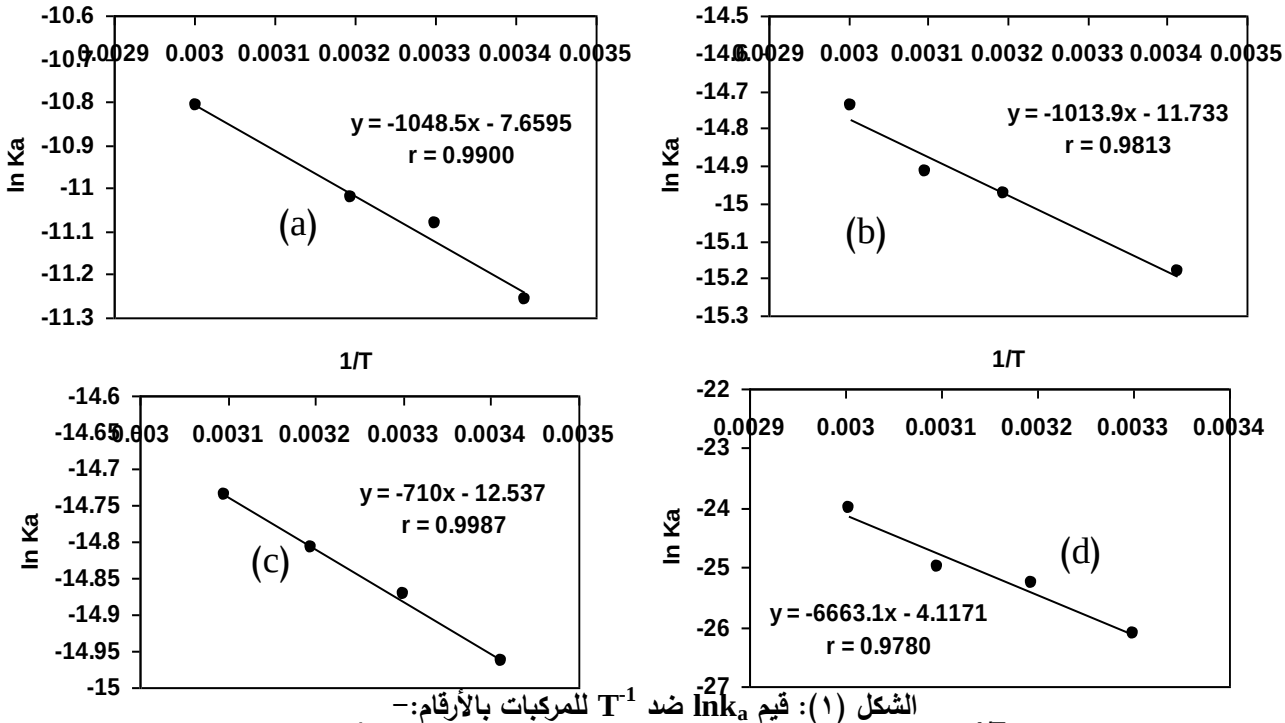
حيث:

$S_2$: انتروبي النواتج لتفاعل التأين.

$S_1$: انتروبي المواد المتفاعلة.

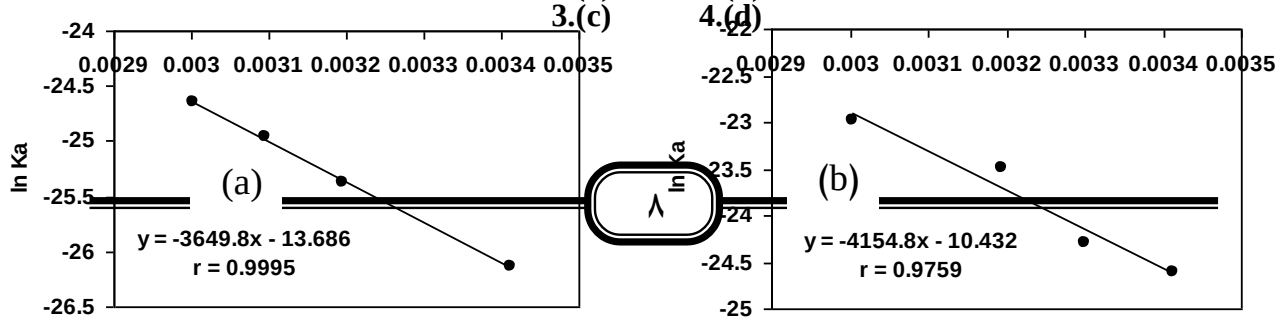
وكما معروف فان الانتروبي هي مقياس العشوائية ونظريا فأن $\overline{\Delta S}$ يجب ان تكون موجبة لان تفاعل تفك ك الحوامض تحت الدراسة يؤدي إلى زيادة العشوائية وهذا الكلام نعتبره منطقيا فيما اذا تجاهلنا تداخلات المذيب مع المواد المتفاعلة والناتجة وعملية كسر وتكوين الأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات . بالرجوع إلى الجدول رقم (٢)، نلحظ ان $\overline{\Delta S}$ تمتلك قيم سالبة ولجميع الأحماض، وذلك يعني ان $S_2$ هي اقل من $S_1$ أو ان المواد الناتجة من تفاعل تفكك الأحماض هي أكثر انتظاما من المواد المتفاعلة.

ذلك يؤيد فكرة تداخلات المذاب والمذيب بدرجة اكبر بين ايونات نواتج تفاعل التأين للحامض في مزيج الكحول المائي . ان فكرة تداخلات الايون السالب ($A^-$) الناتج من ثابت تأين الحامض (HA) أو ($H_2A$) تكون واردة بشكل كبير بسبب زيادة التجاذب الالكتروستاتيكي بين ($A^-$) وجزيئات المذيب الحاوية على جزيئات الماء مثلا أو بفعل الأواصر الهيدروجينية البينية وبالرجوع إلى جدول (٢) الحاوي على قيم سالبة في $\Delta S$ نرى ان هذه الحالة أكثر شيوعا. وهذا يتفق مع دراسات سابقة وعلى أنماط أخرى من الأحماض العضوية[١٣]




**الشكل (١): قيم $\ln k_a$ ضد $T^{-1}$ للمركبات بالأرقام:-**

**1.(a) 2.(b)**
**3.(c) 4.(d)**



**الشكل (٢): قيم $\ln k_a$ ضد $T^{-1}$ للمركبات بالارقام:-**

**5.(a) 6.(b) 7.(c)**

**٢- تأثير المذيب:**

ينقسم تأثير الوسط إلى[١٤]:

**١. التأثير الابتدائي للوسط (Primary medium effect):**

يحدث نتيجة التاثير المتبادل بين الايون والمذيب Ion-solvent interaction

**٢. التاثير الثانوي للوسط (Secondary Medium Effect):**

ويحدث نتيجة التأثير المتبادل بين الايون والايون Ion-Ion interaction ومجموعها (التأثير الابتدائي والثانوي للوسط) يمثل التأثير الكلي للوسط (Total medium effect).

ان تأثير المذيب Solvent effect له تأثيرات مهمة على العديد من التفاعلات المتوازنة مثل تفكك الأحماض والقواعد، تحولات كيتو- اينول، توازنات الهيئة، التوازنات الايزومرية وغيرها[١٥].

وهناك نوعان من المذيبات[١٦]:

**١) المذيبات البروتونية Protic Solvents:**

وهي المذيبات المحتوية على ذرة هيدروجين متصلة بذرة اوكسجين أو النتروجين وغيرها ولها خواص حامضية مثل الماء (ومع ان للماء افضلية على بقية المذيبات كونه مذيبا مؤينا الا ان عددا من الحوامض والقواعد لا يمكن درساتها في الماء ذلك بسبب عدم ذوبات النماذج غير المتأينة فيه كذلك يمكن اعتبار الميثانول والايثانول والامونيا وحامض الخليك وغيرها من صنف المذيبات البروتينية كما تتميز هذه المذيبات بامتلاكها ثوابت عزل كهربائية مرتفعة نسبيا وهي تعمل على تذاوب (Solvation) الايونات السالبة بقوة الاواصر الهيدروجينية واستقرارية هذه الايونات.

الجدول (٣): المتغيرات الثيرموديناميكية لثوابت تأين الاوكزيمات وقواعد شيف الفينولية في مذيب مزيج من الماء والايثانول

| Comp. No. | Temp. K° | $K_a \times 10^9$(M) | $Lnk_a$ | ΔG J.mol$^{-1}$ | ΔH J.mol$^{-1}$ | ΔS J.mol$^{-1}$.k$^{-1}$ | $\Delta\overline{G}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta\overline{H}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta\overline{S}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1* | 293 | 12926.34 | -11.26 | 27425.17 | 8766.37 | -63.68 | 28489.89 | 2716.66 | -63.68 |
| | 303 | 15412.51 | -11.08 | 27917.96 | 8622.34 | -63.68 | | | |
| | 313 | 16344.85 | -11.02 | 28686.46 | 8754.02 | -63.68 | | | |
| | 323 | 22379.21 | - | - | - | - | | | |
| | 333 | 20222.53 | -10.81 | 29929.98 | 8723.90 | -63.68 | | | |
| 2 | 293 | 256.00 | -15.18 | 36980.53 | 8398.92 | -97.55 | 39205.55 | 8429.10 | -97.55 |
| | 303 | - | | - | - | -97.55 | | | |
| | 313 | 313.97 | -14.98 | 38973.49 | 8440.92 | -97.55 | | | |
| | 323 | 333.13 | -14.92 | 40059.57 | 8551.51 | -97.55 | | | |
| | 333 | 397.79 | -14.74 | 40808.60 | 8325.07 | -97.55 | | | |
| 3 | 293 | 317.89 | -14.96 | 36452.99 | 5912.83 | -104.23 | 38007.34 | 5903.70 | -104.23 |
| | 303 | 348.06 | -14.87 | 37468.61 | 5886.13 | -104.23 | | | |
| | 313 | 371.65 | -14.81 | 38534.57 | 5909.76 | -104.23 | | | |
| | 323 | 399.26 | -14.74 | 39573.21 | 5906.08 | -104.23 | | | |
| | 333 | - | - | - | - | -104.23 | | | |
| 4 | 293 | - | - | - | - | - | 66282.20 | 55397.20 | - 34 |
| | 303 | 0.01 | - 26.12 | 65789.05 | 55417.49 | - 34 | | | |
| | 313 | 0.01 | - 25.27 | 65758.72 | 55044.87 | - 34 | | | |
| | 323 | 0.01 | -25.00 | 67135.55 | 56079.40 | - 34 | | | |
| | 333 | 0.04 | -24.00 | 66445.488 | 55047.0414 | - 34 | | | |
| 5 | 293 | 0.01 | -26.13 | 63658.58 | 30299.97 | -113.85 | 66242.15 | 30321.87 | -113.85 |
| | 303 | - | - | - | - | -113.85 | | | |
| | 313 | 0.01 | -25.37 | 66029.44 | 30393.80 | -113.85 | | | |
| | 323 | 0.01 | -24.97 | 67050.07 | 30275.90 | -113.85 | | | |
| | 333 | 0.02 | -24.64 | 68230.52 | 30317.83 | -113.85 | | | |

* فقط مذاب في الماء.

الجدول (٣)، يتبع

| Comp. No. | Temp. K° | $K_a \times 10^9$(M) | $Lnk_a$ | ΔG J.mol$^{-1}$ | ΔH J.mol$^{-1}$ | ΔS J.mol$^{-1}$.k$^{-1}$ | $\Delta\overline{G}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta\overline{H}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta\overline{S}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 293 | 0.02 | -24.61 | 59951.40 | 34519.54 | -86.80 | 61473.68 | 34522.85 | -86.80 |
| | 303 | 0.03 | -24.29 | 61192.60 | 34892.76 | -86.80 | | | |
| | 313 | 0.06 | -24.48 | 61104.78 | 33936.96 | -86.80 | | | |
| | 323 | 0.03 | - | - | - | - | | | |
| | 333 | - | -22.99 | 63645.92 | 34742.13 | -86.80 | | | |
| 7 | 293 | 0.01 | -26.01 | 63352.67 | 31881.96 | -107.41 | 65825.22 | 32206.34 | -107.41 |
| | 303 | 0.01 | -25.90 | 65257.27 | 32712.47 | -107.41 | | | |
| | 313 | 0.01 | -25.26 | 65739.00 | 32120.12 | -107.41 | | | |
| | 323 | 0.02 | -24.93 | 66937.77 | 32244.80 | -107.41 | | | |
| | 333 | 0.02 | -24.50 | 67839.40 | 32072.35 | -107.41 | | | |
| 8 | 293 | 71.59 | -16.46 | 40085.24 | 25557.66 | -49.58 | 41199.97 | 25680.74 | -49.58 |
| | 303 | 90.91 | -16.22 | 40851.24 | 25827.83 | -49.58 | | | |
| | 313 | - | - | - | - | - | | | |
| | 323 | 174.62 | -15.56 | 41794.43 | 25779.38 | -49.58 | | | |
| | 333 | 252.34 | -15.20 | 42068.96 | 25558.09 | -49.58 | | | |
| 9 | 293 | 132.57 | -15.84 | 38583.86 | 19372.57 | -65.57 | 39882.30 | 19359.67 | -65.57 |
| | 303 | 172.16 | -15.58 | 39242.24 | 19375.28 | -65.57 | | | |
| | 313 | 225.51 | -15.31 | 39834.82 | 19312.19 | -65.57 | | | |
| | 323 | 280.37 | -15.09 | 40522.72 | 19344.41 | -65.57 | | | |
| | 333 | 341.90 | -14.89 | 41227.87 | 19393.89 | -65.57 | | | |
| 10 | 293 | 134.60 | -15.82 | 38546.88 | 13387.85 | -85.87 | 40514.40 | 13423.36 | -85.87 |
| | 303 | - | - | - | - | - | | | |
| | 313 | 185.63 | -15.50 | 40341.43 | 13465.07 | -85.87 | | | |
| | 323 | 214.43 | -15.36 | 41242.82 | 13507.78 | -85.87 | | | |
| | 333 | 265.66 | -15.14 | 41926.47 | 13332.76 | -85.87 | | | |

الجدول (٣)، يتبع

| Comp. No. | Temp. K° | $K_a \times 10^9$(M) | $Lnk_a$ | $\Delta G$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta H$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta S$ J.mol$^{-1}$.k$^{-1}$ | $\Delta \overline{G}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta \overline{H}$ J.mol$^{-1}$ | $\Delta \overline{S}$ J.mol$^{-1}$K$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 293 | 71.24 | -16.46 | 40097.18 | 16429.23 | -80.78 | 41845.72 | 16562.21 | -80.78 |
| | 303 | 79.10 | -16.36 | 41201.90 | 16726.17 | -80.78 | | | |
| | 313 | 100.22 | -16.12 | 41945.66 | 16662.15 | -80.78 | | | |
| | 323 | 132.82 | -15.84 | 42529.46 | 16438.17 | -80.78 | | | |
| | 333 | 153.00 | -15.70 | 43454.41 | 16555.34 | -80.78 | | | |
| 12 | 293 | 54.10 | -16.74 | 40767.52 | 17357.54 | -79.90 | 42314.82 | 17306.89 | -79.90 |
| | 303 | 69.81 | -16.48 | 41516.67 | 17307.71 | -79.90 | | | |
| | 313 | 89.78 | -16.23 | 42232.02 | 17224.09 | -79.90 | | | |
| | 323 | 109.83 | -16.03 | 43039.85 | 17232.94 | -79.90 | | | |
| | 333 | 137.85 | -15.90 | 44018.03 | 17412.15 | -79.90 | | | |
| 13 | 293 | 98.43 | -16.14 | 39309.30 | 14759.27 | -83.79 | 41141.52 | 14915.72 | -83.79 |
| | 303 | 106.49 | -16.06 | 40452.58 | 15064.67 | -83.79 | | | |
| | 313 | 129.98 | -15.86 | 41268.91 | 15043.12 | -83.79 | | | |
| | 323 | 164.01 | -15.63 | 41962.78 | 14899.10 | -83.79 | | | |
| | 333 | 199.90 | -16.43 | 42714.01 | 14812.44 | -83.79 | | | |

**٢) المذيبات غير البروتونية Aprotic Solvents:**

وهي المذيبات التي لها ثوابت عزل منخفضة نسبيا ولكنها لا تحتوي على ذرة هيدروجين حامضية مثل الاسيتون والاستونتريل.

هذه المذيبات لها القابلية على اذابة المركبات العضوية واللاعضوية وهي تحيط بالايونات الموجبة وترك الايونات السالبة حرة الحركة وذات فعالية عالية ولها خواص قاعدية محبة للنواة (Nucleophilic)[١٤].

لقد اقترح (Koppel) و(Palm) التداخلات المتخصصة وغير المتخصصة بين المذيب والمذاب ويفسر الاخير بالاستقطاب (Polarization) والتأثيرات الاستقطابية (Polarization effect)[١٧] أذ ان كليهما يعتمد على ثابت العزل الكهربائي ومعامل الانكسار للمذيب في حين ان

التداخلات المتخصصة تشمل تداخلات من نوع مانح–مكتسب بين المذيب والمذاب وهي السائدة فيما اذا ما قورنت مع مذيبات ثوابت عزل كهربائي متشابه والجدول (٤) يوضح قيم ثابت العزل الكهربائي للمركبات المحضرة . ومنه يوضح الجدول (٥) تأثير المذيب على ثوابت التأين للاوكزيم بالرقم (٢) في مزيج (الماء – كحول) وفي درجة الحرارية ٢٩٣ مطلقة.

**الجدول (٤): قيم ثابت العزل الكهربائي للمركبات المحضرة في درجات حرارية مختلفة في مزيج (الماء–الكحول)**

| Comp. No. | % للايثانول | (D)ثابت العزل الكهربائي | | | | % للماء |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | |
| 2 | 100 | 25 | 22.20 | 20.87 | 19.55 | 0 |
| | 66.64 | 42.96 | 38.39 | 36.18 | 34.10 | 33.36 |
| | 53.31 | 46.07 | 41.35 | 39.08 | 36.99 | 46.69 |
| | 39.98 | 58.04 | 61.58 | 58.35 | 55.32 | 60.02 |
| | 26.65 | 96.97 | 63.49 | 60.22 | 57.26 | 73.02 |
| 3 | 100 | 25 | 22.20 | 20.87 | 19.55 | 0 |
| | 50 | 50.38 | 45.30 | 42.92 | 40.66 | 50 |
| | 25 | 65.65 | 59.57 | 56.51 | 53.72 | 75 |
| | 20 | 68.66 | 62.41 | 59.22 | 56.40 | 80 |
| | 15 | 71.63 | 65.14 | 61.88 | 58.95 | 85 |
| 5 | 100 | 25 | 22.20 | 20.87 | 19.55 | 0 |
| | 50 | 50.38 | 45.30 | 42.92 | 40.66 | 50 |
| | 40 | 56.49 | 51.08 | 48.36 | 45.80 | 60 |
| | 30 | 62.63 | 56.78 | 53.79 | 51.04 | 70 |
| | 19.99 | 95.47 | 86.81 | 82.47 | 78.56 | 80.01 |
| بقية المركبات | 100 | 25 | 22.20 | 20.87 | 19.55 | 0 |
| | 66.64 | 42.96 | 38.25 | 36.18 | 34.10 | 33.36 |
| | 33.32 | 56.70 | 51.32 | 48.62 | 46.10 | 66.68 |
| | 26.66 | 69.99 | 63.32 | 60.25 | 57.28 | 73.34 |
| | 19.99 | 95.47 | 86.81 | 82.47 | 78.56 | 80.01 |

**الجدول (٥): تأثير المذيب على ثوابت التأين بين الأحماض المختلفة عند درجة حرارة ٢٩٣ مطلقة**

لمركب (٢)

| Comp. No. | $K_a \times 10^9$(M) | % للايثانول | % للماء | D | $K_{relative}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 40.77 | 100 | 0 | 25 | 1.0 |
| | 100.4 | 66.64 | 33.36 | 43 | 0.41 |
| | 223.90 | 53.31 | 46.69 | 46 | 0.18 |
| | 338.74 | 39.98 | 60.02 | 68 | 0.12 |
| | 576.18 | 26.65 | 73.02 | 70 | 0.07 |

يتضح من الجدول (٥) ما يأتي:

١. وجود علاقة طردية تربط بين قيم ثواب ت التأين للأحماض المختلفة مع كلا من النسبة المئوية للماء في المزيج وثابت العزل الكهربائي للمزيج وكما موضح في الشكلين (٣ و ٤)، جاء هذا الكلام مطابقا للعلاقة الآتية:

$$F = \frac{q_1 . q_2}{Dr^2} \quad .....(٨)$$

$q_1$ = شحنة الايون الموجب في الحامض.

$q_2$ = شحنة الايون السالب في الحامض.

D = ثابت العزل الكهربائي للمذيب.

r = المسافة التي تفصل الايون الموجب والسالب.

والتي يتبين وجود علاقة عكسية بين قوة ربط (F) الايون الموجب والسالب في الحامض وثابت العزل الكهربائي (D) بعبارة أخرى يمكن التوصل إلى استنتاج مفاده سهولة تأين الأحماض العضروية في مذيب الماء (D=80) وبالمقارنة مع مخاليط أخرى تحتوي على نسب مئوية مختلفة من الماء والكحول والتي لها ثوابت عزل كهربائية اقل من القيمة المذكورة أعلاه والتي تم حسابها بالاعتماد على الأدبيات[١٧].

٢. يمكن تفسير ما ورد توا في الفقرة (١) بطريقة أخرى حيث ان زيادة النسبة المئوية للكحول في المزيج يصاحبه نقصان في حامضية الحامض تحت الدراسة كما موضح في الجدول (٥)، ذلك من المحتمل ان يحصل اذا كانت جزيئات المذاب في نسب مئوية قليلة من الكحول تعمل على تذويب[١٧] Solvation الايون السالب بدرجة اكبر من تذويب الحامض الأصلي وبالعكس فان زيادة النسبة المئوية للكحول ستعمل على تذويب جزيئات الحامض بدرجة اكبر من تذويب الايون السالب للحامض.

٣. عند حساب ثابت التأين النسبي $K_{relative}$ من خلال العلاقة:

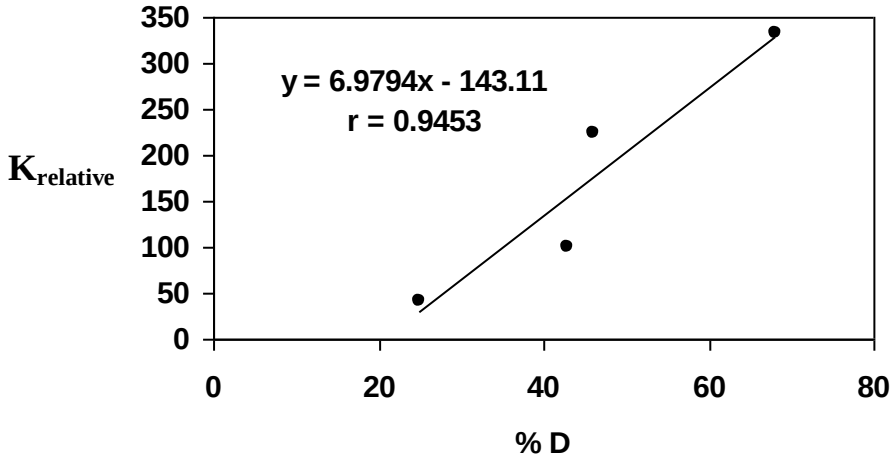
$$K_{relative} = \frac{K_a}{\overline{K}_a} \quad .....(٩)$$

$K_a$ = ثابت تأين الحامض في الايثانول المطلق.

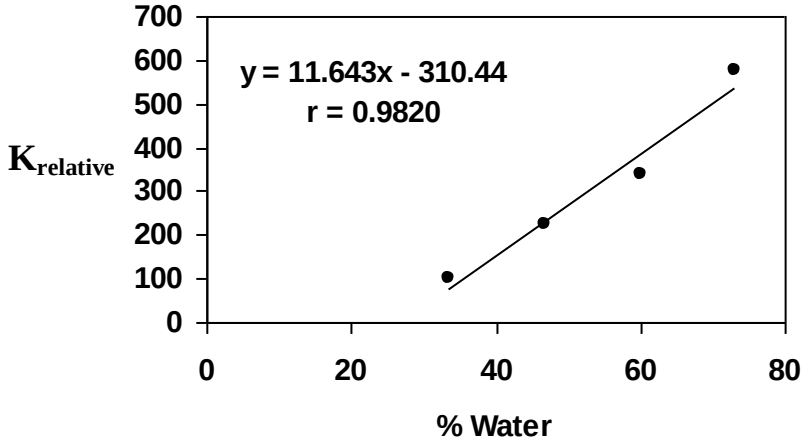
$\overline{K_a}$ = ثابت تأين الحامض في خليط الماء والكحول وبنسب مختلفة.

يتبين من الجدول (٥) يوضح بان كافة قيم ($K_{relative}$) ولجميع الأحماض هي اقل من الواحد والتي تعزز الكلام الوارد أعلاه.

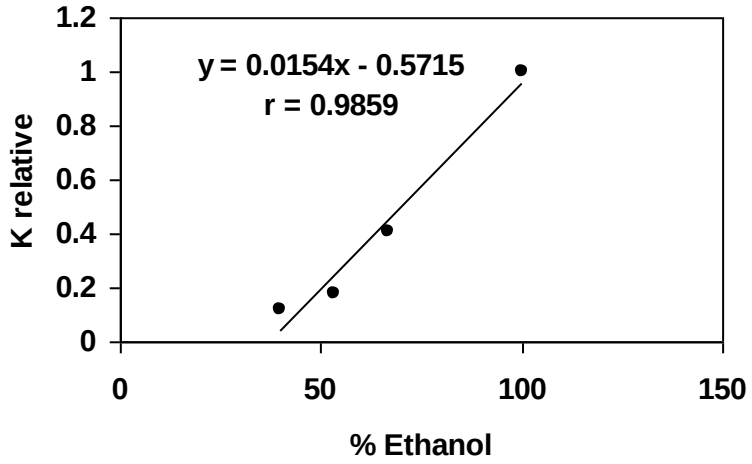
وأخيراً فان رسم علاقة بين $K_{relative}$ ضد النسبة المئوية للكحول في الخليط سيؤدي إلى ظهور علاقة طردية كما موضح في الشكل (٥) لمركب رقم (٢) بوصفه نموذجا.




**الشكل (٣): علاقة ثابت التأين (K) لمركب (٢) ضد ثابت العزل الكهربائي (D) عند ٢٩٣ مطلقة**




**الشكل (٤): العلاقة بين ثابت التأين (K) لمركب (٢) ضد النسبة المئوية للماء عند ٢٩٣ مطلقة**




**الشكل (٥): العلاقة بين ثابت التأين النسبي (K) لمركب (٢) ضد النسبة المئوية للايثانول عند ٢٩٣ مطلقة**

وأخيراً نستنتج ان زيادة النسبة المئوية للكحول يصاحبه نقصان في قيمة ثابت التأين للحامض وزيادة ثابت التأين النسبي الواردة أعلاه.

## الاستنتاجات

١) حسبت ثوابت التأين الأحماض كافة في خمس درجات حرارية (٢٠ و٣٠ و٤٠ و٥٠ و٦٠)°م، ذلك سهل استخراج المتغيرات الثرموديناميكية كافة مثل $\Delta G$ و$\Delta H$ و$\Delta S$. كانت إشارات $\Delta G$ و$\Delta H$ كافة موجبة والتي تؤكد ان عملية التأين غير تلقائية مصحوبة بامتصاص حرارة على التوتيب. اما إشارات $\Delta S$ كافة فكانت سالبة والتي تؤكد تداخلات المذيب مع نواتج التفاعل. زد إلى ذلك ان عملية تكوين وكسر الأواصر الهيدروجينية اثر على إشارة $\Delta S$.

٢) درس تأثير المذيب الحاوي على نسب مئوية مختلفة من الكحول والماء وعلى قيم ثوابت التأين للأحماض المختلفة وتبين ان زيادة النسبة المئوية للماء على المزيج يؤدي إلى زيادة قيمة ثابت التأين بثبوت درجة الحرارة وفي المركب الواحد. ذلك بسببين وهما:

أ. ان زيادة النسبة المئوية للكحول في المزيج يعمل على نقصان قيمة ثابت العزل الكهربائي للوسط[١٣]. ذلك يعني الحاجة إلى طاقة عالية لفصل الايونات الموجبة والسالبة للحامض.

**ب.** ان زيادة النسبة المئوية للايثانول المطلق في الخليط يؤثر على درجة تذويب الجزيئة المتعادلة اكبر بالمقارنة مع الايون السالب.

## References


**1)** A. S. P.Azzouz and N. A.Al-Azzawi, J. Edu.Sci., 1(14), 20, (2002).

**2)** A. S. P. Azzouz, A. A. Rahman and A. G. Taki, Nat. J. Chem.20, 568, (2005).

**3)** A. S. P. Azzouz and M. M. H. Al-Niemi, Z. Phys. Chem., 219, 1591, (2005).

**4)** A. S. P. Azzouz, A. A. Rahman and A. G. Taki, Nat. J. Chem.26, 217, (2007).

**5)** A. S. P. Azzouz and A. N. Obed Agha, J. Edu. Sci., 17(2), 10, (2005).

**6)** A. S. P. Azzouz and M. S. Saeed and Kh. I. Al-Niemi, Nat. J. Chem., 25, 38, (2007).

**7)** Ed. S. Patai, The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley, New York, (1970).

**8)** A. S. P. Azzouz and K. A. Abdulla and Kh. I. Al-Niemi, Microchem. J., 43, 45, 1991.

**9)** A. S. P. Azzouz, Spectroscopy Lett. 28, 1, 1995.

**10)** G. M. Barrow, Physical Chemistry, 5$^{th}$ ed., (1988), McGraw Hill Book Company, Inc. New York, pp.306-313.

**11)** J. Hine, Physical Organic Chemistry, (1962) McGraw-Hill Book Company, London, p.33.

**12)** A. S. P. Azzouz and N. A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 14(4), 90, (2002).

**13)** L. A. J. Al-Sindy, M.Sc Thesis, (1979), Bagdad University.

**14)** U. Mayer, Pure Appl. Chem., 41, 291, (1975).

**15)** F. A. Carey and R. J. Sucndlbery, Advanced Organic Chemistry, (1984) University of Virginia, pp.282-285.

**16)** R. F. Cookson, Chem. Rev., 74, 1, (1974).

**17)** G. Aker, J. Amer Chem. Soc., 54, 4125, (1932).

**18)** R. F. Cookson and G. W. H. Cheeseman, J. Chem. Perkin Trans.2, 392, (1972).

**19)** CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 59$^{th}$ ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, (1978-1979).