

دراسة حركية وثرموديناميكية لامتزاز بعض الامينات على سطح الخشب

د. موسى عمران كاظم

جامعة الكوفة/كلية التربية للبنات/قسم الكيمياء

الخلاصة

تضمن موضوع البحث دراسة حركية وثرموديناميكية لأمتزاز كل من المركبات العضوية الملوثة للبيئة مثل الأنيلين ، الباراتولودين والبارانايتروأنلين من محاليلها المائية على سطح نشارة الخشب، حيث تم تعيين أيزوثيرمات الامتزاز وأوضح النتائج بأنها كانت من نوع (S2,S3) بحسب تصنيف (Giles) الذي يتفق مع معادلة فرنلدش للامتزاز ، ويتضح من هذه الأيزوثيرمات زيادة كمية الامتزاز مع زيادة التركيز الابتدائي للمادة الممتزة. تم دراسة تأثير درجة الحرارة والدالة الحامضية على كمية الامتزاز لهذه المواد على السطح وكانت كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة وفي المحيط الحامضي (pH = 4) كما ركزت الدراسة على حركية الامتزاز للمركبات الثلاثة وحسبت طاقة التنشيط والقيم الثرموديناميكية (ΔS^* , ΔG^* , ΔH^*) وحساب ثابت معدل الامتزاز (Kad) ووجد انه يزداد بزيادة درجة الحرارة وبالإضافة الى ذلك تم حساب القيم الثرموديناميكية لعملية الامتزاز.

Abstract

The present work was concerned with Kinetic and Thermodynamic studies for adsorption of some pollutant substances such as Aniline, P-Tolidine and P-Nitro aniline on the sawdust surface. The result obtained that the adsorption isotherms on sawdust surface were of types S2 and S3 according to Giles classification with Freundlich equation. From these isotherms, the adsorption capacity increased with the increase the initial concentration. The influence of the temperature and pH value were studied so that adsorption increased with the increase of temperature and in acid medium. The Kinetic and Thermodynamic parameter such as (ΔH^* , ΔG^* , ΔS^*) and (Kad) were measured and the activated energy for adsorption were alculated.

المقدمة

يعدُّ الماء عنصراً من العناصر الأساسية في إدامة الحياة ، لذلك حظيت مشكلة تلوث المياه بأهتمام كبير من قبل الباحثين في العصر الحديث . (1) إذ بدأت هذه المشكلة مع بداية التقدم الصناعي والتقني وأصبحت تتفاقم يوماً بعد يوم . وتشكل المواد العضوية جزءاً مهماً من مكونات مياه الفضلات الصناعية . فالملوثات العضوية ذات خطورة عالية من حيث تأثيرها البعيد المدى . إذ يسبب بعضها أمراضاً سرطانية . (2) (Carcinogenic) ويتفاعل بعضها الآخر مع المركبات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي التي تدخل في تركيب البروتينات والأنزيمات والهرمونات لقد استعملت طرائق عدة لمعالجة الملوثات العضوية الموجودة في المياه الصناعية وإزالتها ومن تلك الطرق الأكسدة الكيميائية (3)، والأكسدة الضوئية (4)، والتبادل الأيوني (5)، والتناضح العكسي (6) (Revers Osmosis)، وطريقة الامتزاز على سطوح بعض المواد ذات الطبيعة المسامية مثل الكربون المنشط (Activated Carbon)، وهلام السيليكا (Silica Gel) وأوكسيد الألمنيوم (Aluminum oxide)، والزيولايت (Zeolite)، والأطيان المسامية. (7-9) وقد أصبح الامتزاز من المحلول بالغ الأهمية ، وعلى الرغم من كثرة البحوث المنشورة في هذا المجال إلا أن معظم الدراسات التي تناولت هذا الموضوع كانت مهتمة بسطوح الكربون المنتظمة غير القطبية . (10-11) غير أن تطور التحليلات الطيفية ، وتطور أساليب دراسة الامتزاز قد ساعد على دراسة الامتزاز على سطوح أخرى لاتقل أهمية عن الكربون ، ومن هذه السطوح الزيولايت ، وأطيان الكاؤولين ، والبنتونايت وغيرها من السطوح. (12-13)

ويعد الامتزاز إحدى الطرائق المستعملة في معالجة ملوثات المياه الصناعية ولاسيما الجزيئات العضوية والمركبات السامة ، والأصبغ التي لا يمكن فصلها بطرائق التصفية كالترشيح والتعقيم وغيرها. (14)

امتزاز المركبات العضوية من المحاليل المائية :

تشمل عملية الامتزاز من المحلول تكوين طبقة جزيئية واحدة ، وتكون في تماس مع سطح المادة المازة ، أما الطبقات الأخرى التي تليها تكون موجودة في داخل المحلول وتكون ضعيفة الارتباط بالطبقة الجزيئية ، أو تكون بسمك عدة جزيئات إذ إن الفعل المتبادل بين المذاب والمادة المازة يقل فقط عند تجاوز سمك الطبقة الواحدة ، لقد تم دراسة امتزاز الكثير من المواد مثل الحوامض الشحمية ، والاسترات ، وعدة أنواع من الأصباغ ، والفينولات على سطوح مواد صلبة مثل الألومينا (Alumina) والسليكا جل (Silica Gel)، وأنواع مختلفة من الكربون في محاليل مائية أو باستعمال مذيبات عضوية. الأجهزة المستعملة والمواد الكيميائية

سجلت أطيف الأشعة المرئية/ فوق البنفسجية (UV.Visible) باستعمال الأجهزة:

UV.Visible, Spectrophotometer Shimadzu UV.Visible, Japan . 1700 A-B- UV.Visible, Spectrophotometer, TR(UV.754), Italy.

2- جهاز قياس الأس الهيدروجيني HANA , PH-meter, 112 Instrument , Romania

3-جهاز الماء المقطر. Gell (Gasell Schaft fur labortechink) MbH , W.Germany.

4- ميزان كهربائي حساس Sartorius median. Electric Balance Germany

5 -فرن كهربائي لتجفيف الأدوات. Oven Memort / Germany.

6-جهاز الهزاز الكهربائي مزود بحمام مائي ، ومسيطر على درجة الحرارة

ShakingIndueator.GCA./Percision Scientific Chicago, U.S.A

7-جهاز الطرد المركزي Centrifuge, Megafuga 1.0/Herouse Sepatech

الجدول (١) المركبات الكيميائية المستعملة وبعض خصائصها الفيزيائية

Substance	Chemical formula	Molecular Weight	M.P. C°	B.P. C°	Source
Aniline	C ₆ H ₇ N	٩٣,١٣	-٦,٣	١٨٤,١٣	Hopkin&Williams
P-Nitro aniline	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	١٣٢,١٣	48.5	331.73	=
P- Toluidin	C ₇ H ₉ N	١٠٧,١٦	٤٣,٧	٢٠٠,٥	=
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ OH	٤٦	-١١٥	٧٨,٥	BDH

تحضير المحاليل القياسية

تم تحضير محاليل المركبات الأيونية المستعملة في هذه الدراسة بإذابة (٠,٥ غرام) من كل مادة في كمية قليلة من الكحول ثم أكمل الحجم إلى ١٠٠٠ مللتر من الماء المقطر وذلك لتحضير محلول بتركيز ٥٠٠ جزء بالمليون ومن هذه المحاليل المركزة تم تحضير المحاليل المخففة لكل مركب بتركيز كانت بين ٥-٣٠ جزء بالمليون بأخذ الحجم الكافي من المحلول المركز وتخفيفه بالماء المقطر، كما تركت هذه المحاليل 24 ساعة كي تتجانس .

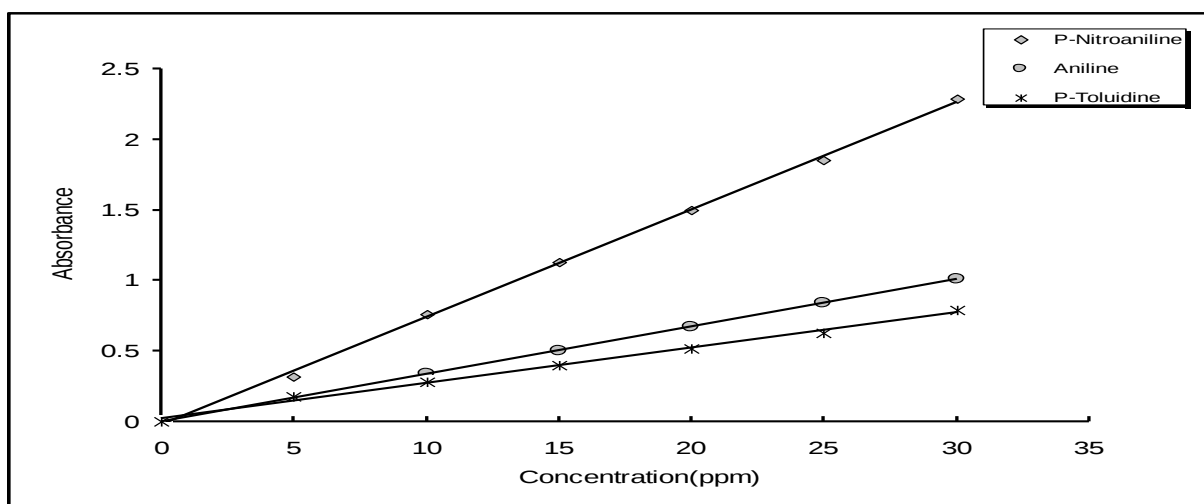
تعيين λ_{max} للمركبات الأيونية ومنحنى المعايرة

لتعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص λ_{max} تم تسجيل طيف الامتصاص لمحاليل المركبات الأيونية باستعمال جهاز مطيف الأشعة المرئية /فوق البنفسجية ضمن المدى ٢٠٠-٨٠٠ نانوميتر باستعمال خلية من الكوارتز طول مقطعها العرضي 1 (cm)، وسجلت قيم الامتصاصية مقابل التركيز عند λ_{max} لكل مركب ثم رسم المنحنى القياسي بين الامتصاصية والتركيز، وبذلك تم الحصول

على منحنى المعايرة كما مبين في الشكل (1)

جدول (2) قيم λ_{max} للمركبات قيد الدراسة.

	λ_{max}	
	Literature	Observed
Aniline	285	286
P-Nitro aniline	375	380
P- Toluidine	296	285



الشكل (1) منحنيات المعايرة للمركبات قيد الدراسة

تحديد وزن المادة المازة والزمن اللازم لحدوث الاتزان

لتحديد وزن المادة المازة الذي يعطي أعلى كمية امتزاز تم أخذ أوزان مختلفة للسطح الماز ضمن المدى ٠,٠٠٥-٣ غرام ووضعت في تماس مع ٣٠ مللتر من محلول المادة الممتزة وبتركيز ٢٥ جزء بالمليون في قنينة حجمية سعة ٥٠ مللتر وقيست الامتصاصية لها بعد مرور ساعة من وضعها في جهاز الهزاز بدرجة ٢٥ م ٠ وتم اختيار وزن السطح الذي أعطى أقل امتصاصية وكانت قيمته ٠,٠٢ غرام لسطح الخشب

أما فيما يتعلق بتحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح الماز ، والمادة الممتزة تم أخذ عشرين قنينة حجمية سعة ٥٠ مللتر وضع فيها ٣٠ مللتر من تركيز ٢٥ جزء بالمليون لكل مركب أميني في تماس مع ٠,٠٢ غرام من سطح الخشب ووضعت في جهاز الهزاز عند درجة حرارة ٢٥°C ثم سحبت عينات منها في أوقات متتالية وتم قياس امتصاصيتها لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن ، فوجد أن أفضل زمن لحصول الاتزان هو (70) دقيقة لمركب (P-Nitro aniline) و (120) دقيقة بالنسبة لمركبي (Aniline , P-toluidine).

تعيين ايزوثيرمات الامتزاز

لأيجاد ايزوثيرمات الامتزاز تم تحضير ستة محاليل من كل مركب اميني وبتراكيز من ٥-٣٠ جزء بالمليون ثم أخذ ٣٠ مللتر من كل تركيز ، ووضعت في قناني حجمية سعة ٥٠ مللتر في تماس مع الوزن المحدد المذكور أنفاً من السطح الماز، ثم وضعت هذه القناني في جهاز الهزاز بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن وبعد الوصول إلى زمن الاتزان المحدد مسبقاً لكل مادة، تركت المحاليل لتركد بعدها وضعت في أنابيب زجاجية مزودة بغطاء محكم ووضعت في جهاز الطرد المركزي (10) دقائق وبسرعة ٣٠٠٠ دورته بالدقيقة ، ثم تم ترشيح المحاليل باستعمال ورق من نوع (watman42) وحللت العينات باستعمال جهاز الأشعة المرئية /فوق البنفسجية، بعدها تم تحديد تركيز كل محلول عند الاتزان C_e ملغرام/لتر من منحنيات المعايرة ثم حسبت كمية المادة الممتزة Q_e ملغرام/غرام في جميع الحالات وبموجب العلاقة الآتية: (15)

$$Q_e = (C^\circ - C_e) \cdot V_{sol} / M$$

إذ إن:

- Q_e : كمية المادة الممتزة (ملغرام/غرام)
 C° : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (ملغرام/لتر).
 C_e : التركيز المتبقي للمادة الممتزة عند الاتزان (ملغرام/لتر).
 V_{sol} : الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (لتر).
 M : وزن المادة المازة (غرام).

تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

لغرض دراسة تأثير درجة الحرارة في الامتزاز تم دراسة أيزوثيرم الامتزاز لكل من الأنلين والبارانايتروانلين، والباراتولودين بدرجات حرارية مختلفة هي ٣٢٨، ٣١٨، ٣٠٨، ٢٩٨ كلفن. تأثير الدالة الحامضية في الامتزاز:

لدراسة تأثير تغيير الدالة الحامضية للمحلول في الامتزاز تم دراسة امتزاز الأنلين والباراتولودين والبارانايتروانلين على السطوح الثلاثة بالطريقة نفسها المذكورة في اعلاه وعند قيم pH (9,7,4)، وتم تعديل حامضية المحلول باستعمال محاليل دارئة قياسية وباستعمال جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH-meter).

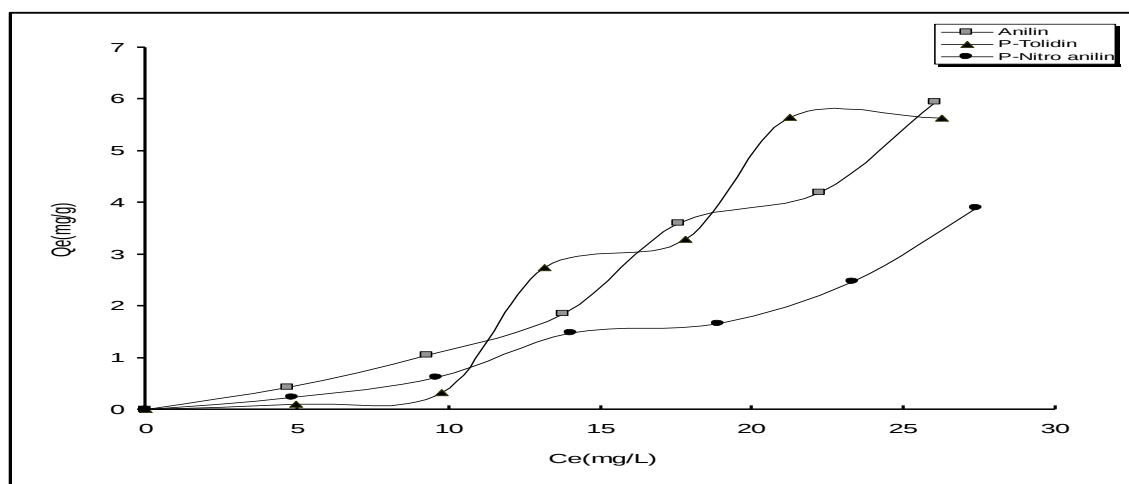
الدراسات الحركية

جميع الدراسات الحركية تم تتبعها بواسطة جهاز مطياف الأشعة المرئية /فوق البنفسجية وذلك بأخذ عشرة دوارق حجمية سعة ٥٠ مللتر ذات تركيز واحد للمحاليل الممتزة، ووضع فيها ٣٠ مللتر من ذلك التركيز في تماس مع الوزن المحدد مسبقا لكل سطح ثم وضعت هذه الدوارق في جهاز الهزاز بدرجة ٢٩٨ كلفن وبعدها سحبت الدوارق في أوقات متتالية، وتم قياس مقدار الامتصاص وهكذا تم متابعة النقصان في شدة الامتصاص في أزمان متعاقبة عند الطول الموجي الأعظم (λ_{max}) لكل مركب ولجميع التراكيز ذات المدى ٣٠-٥ جزء بالمليون

كذلك جرى تقصي تأثير درجة الحرارة في حركية امتزاز المركبات الثلاثة قيد الدراسة وذلك باتباع ما ذكر أنفا ولتركيز واحد للمادة الممتزة هو ٢٠ جزء بالمليون مع الوزن المثبت للسطح وعند أربع درجات حرارية مختلفة هي ٣٢٨، ٣١٨، ٣٠٨، ٢٩٨ كلفن

أيزوثيرم الامتزاز

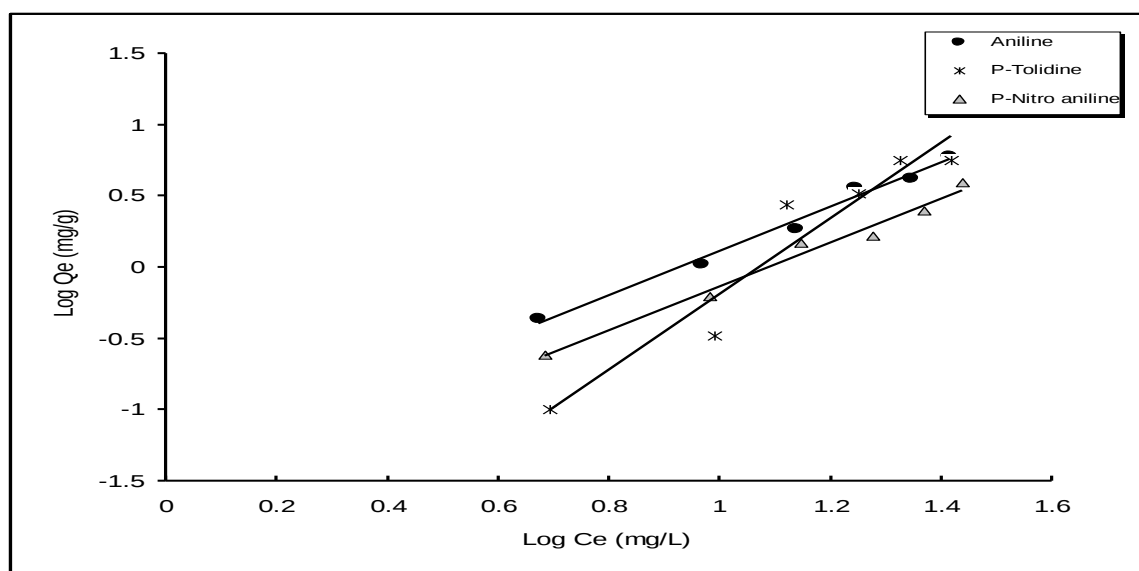
تم دراسة امتزاز الأنلين، والباراتولودين، والبارانايتروانلين على سطح الخشب. وتم الحصول على أيزوثيرمات الامتزاز كما في الشكل (2) وعند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن ودالة حامضية (pH=7) من الرسم يتضح أن الشكل العام لأيزوثيرمات الامتزاز هي من نوع (S3, S2) بحسب تصنيف Giles، الذي يستند الى أساسيات فرنديش للامتزاز. مما يشير الى أن سطح المادة المازة هو سطح غير متجانس. إذ تنشأ على هذا السطح قوى فيزيائية مختلفة منها قوى التآصر الهيدروجيني Hydrogen bonding الذي يحدث بين المجموعات الوظيفية الفعالة في المركبات الأمينية الممتزة ومجاميع الهيدروكسيل الموجودة على السطح (16) وقوى فاندر فالز.



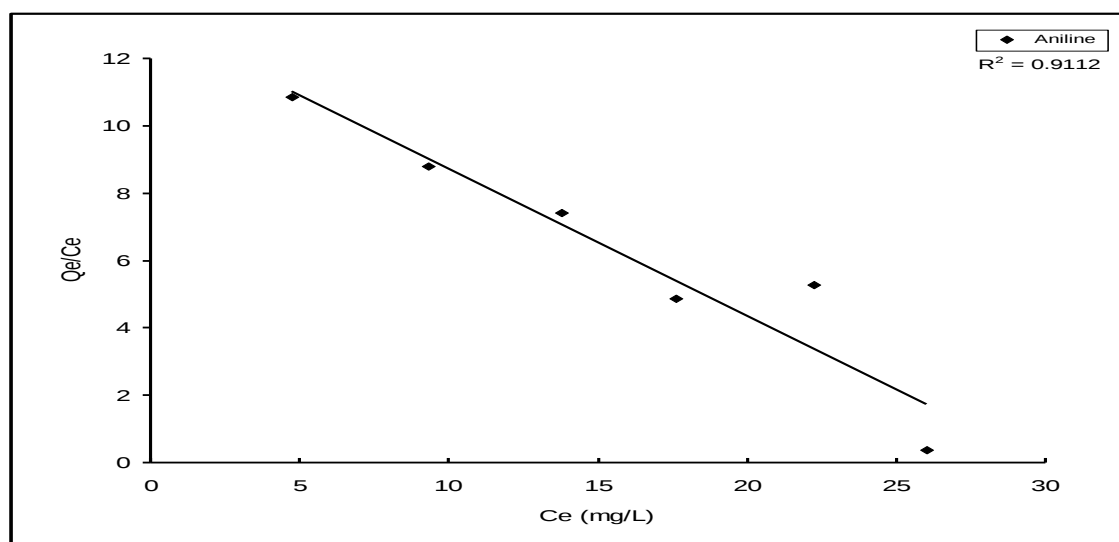
الشكل (2) امتزاز المركبات الأمينية المستعملة بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و pH=7

جرت معاملة بيانات امتزاز المركبات الأمينية الثلاثة على وفق الصيغة الخطية لمعادلة فرنديلش اللوغارتمية ، والشكل (3) يبين مدى تطابق امتزاز المركبات الثلاثة لمعادلة فرنديلش ، وعند رسم العلاقة بين Q_e لوغاريتم مقابل $\log C_e$ نحصل على خط مستقيم. وجرت معالجة بيانات امتزاز المركبات الأمينية الثلاثة في ضوء العلاقة الخطية لمعادلة لانكماير وعند رسم قيم (C_e/Q_e) مقابل (C_e) نحصل على علاقة خطية كما في الشكل (4) على وفق المعادلة الآتية: (17)

$$C_e/Q_e = 1/a + (b/a) C_e$$



الشكل (3) مستقيمات فرنديلش لامتزاز المركبات الأمينية بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن



الشكل (4) مستقيم لانكماير لامتزاز الأنيلين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

تم حساب ثوابت فرنديلش التجريبية ومعامل الارتباط من معطيات هذه المستقيمات وكما هو يتضح من الجدول (2).

الجدول (2) قيم ثوابت فرنديلش للمركبات المستعملة.

Compound	Kf	n	R2
Aniline	1.434	0.6471	0.9879
P-Tolidine	2.843	0.3769	0.924
P-Nitro aniline	1.686	0.6462	0.9823

تأثير المجموعات المعوضة في امتزاز المركبات الأمينية

تمت دراسة أثر المجموعات المعوضة في الحلقة الأروماتية في امتزازها على سطح الخشب ووجد أن سعة امتزازها يزداد على وفق الترتيب الآتي :



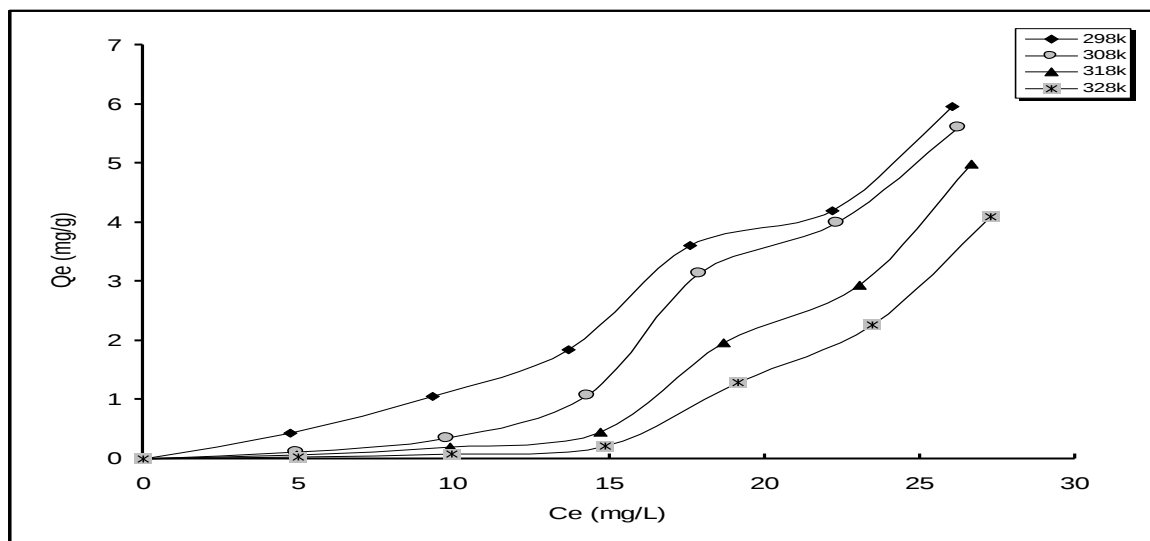
أن عدم وجود مجموعة معوضة على حلقة الأنيلين يجعلها مستقرة أكثر حيث يكون توجه الجزيئة عمودياً Perpendicular Orientation على السطح ومن ثم احتلالها مساحة سطحية صغيرة في حين يكون التعويض بمجموعة دافعة للإلكترونات ($-\text{CH}_3$) تعمل هذه المجموعة على تقليل الألفة الالكترونية للحلقة مما يقلل من أستقرارية المعقد المتكون على السطح ومن ثم نقصان قليل في سعة امتزازه ، أما التعويض بمجموعة ساحبة للإلكترونات ($-\text{NO}_2$) فإنه يؤدي إلى نقصان أكثر في الامتزاز ويرجع سبب ذلك إلى التأثير الحثي لمجموعة النايترو إذ تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية على ذرة النتروجين وزيادتها على ذرتي الأوكسجين .أي زيادة السالبة الكهربائية لذرتي أوكسجين مجموعة النايترو ومن ثم تسبب تنافر مع مواقع السطح السالبة مما يؤدي إلى جعل المعقد المتكون مع السطح أقل استقراراً ، وكذلك أن مجموعة النايترو تميل إلى تكوين تآصر هيدروجيني مع الماء التي تزيد من قابلية ارتباط الجزيئة بالماء والذوبان فيه أكثر من ميلها إلى الارتباط بالسطح. (18)

تأثير درجة الحرارة في الامتزاز

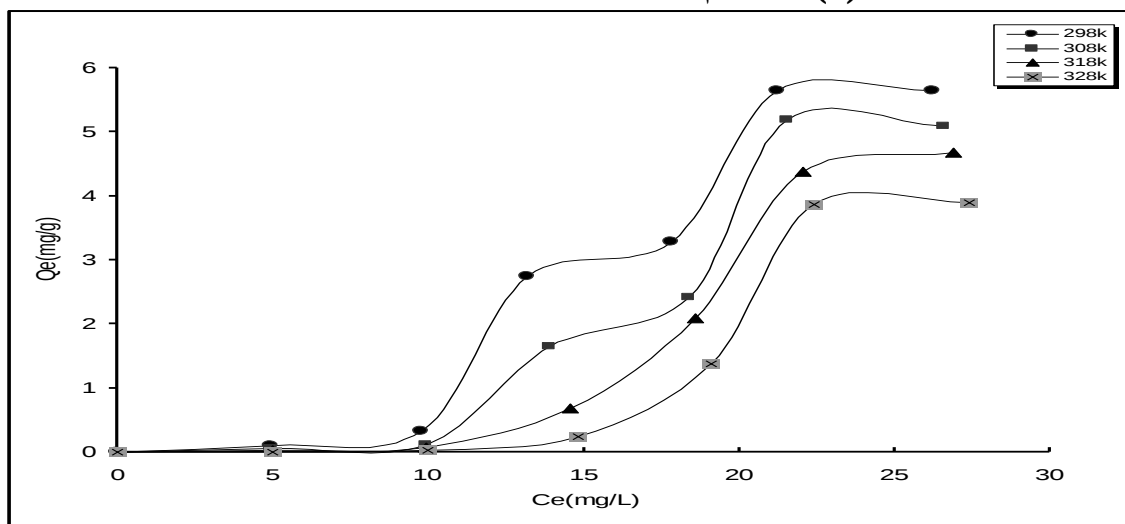
تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في امتزاز المركبات الأمينية الثلاثة على سطح الخشب ،وفي المدى الحراري التجريبي ٣٢٨، ٢٩٨ كلفن ، والأشكال (7)، (6)، (5) تبين أيزوثيرمات الامتزاز المتعلقة بتلك الدرجات الحرارية .

يتبين من النتائج التجريبية أن امتزاز هذه المركبات يقل بزيادة درجة الحرارة أي إن عملية الامتزاز فيها باعثة للحرارة Exothermic process وهذا ما يتفق مع المتطلبات الترموديناميكية لعملية الامتزاز إذ إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات الممتزة على السطح الماز مما يؤدي

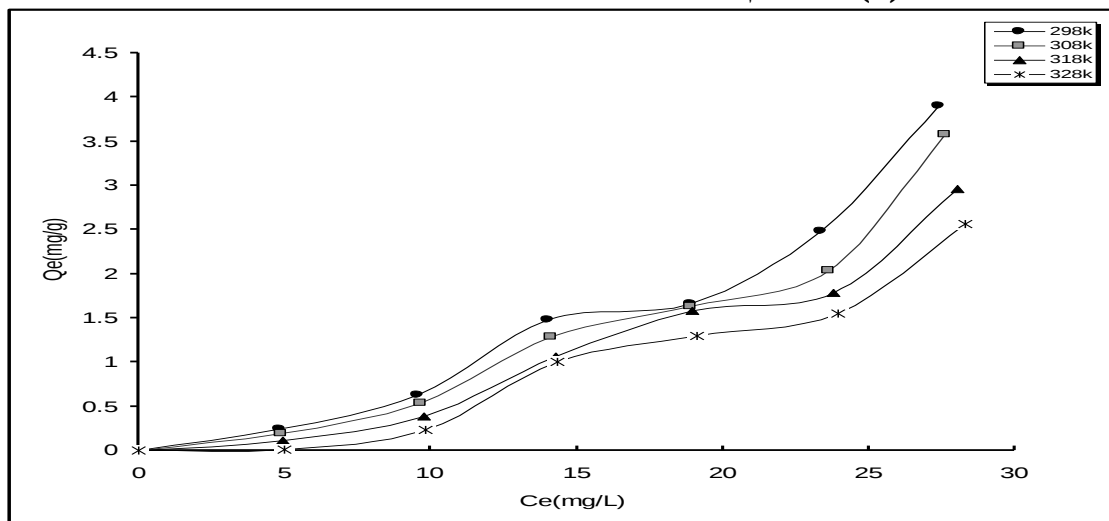
إلى زيادة احتمالية انفصالها عن السطح الماز وعودتها في داخل المحلول (19) فضلاً عن أن درجة الحرارة تؤثر في ذوبانية المادة الممتزة فإذا زادت الذوبانية بارتفاع درجة الحرارة أدى ذلك إلى نقصان الامتزاز . (20)



الشكل (5) أيزوثيرم امتزاز الأنلين عند درجات حرارية مختلفة .



الشكل (6) أيزوثيرم امتزاز الباراتولودين عند درجات حرارية مختلفة .



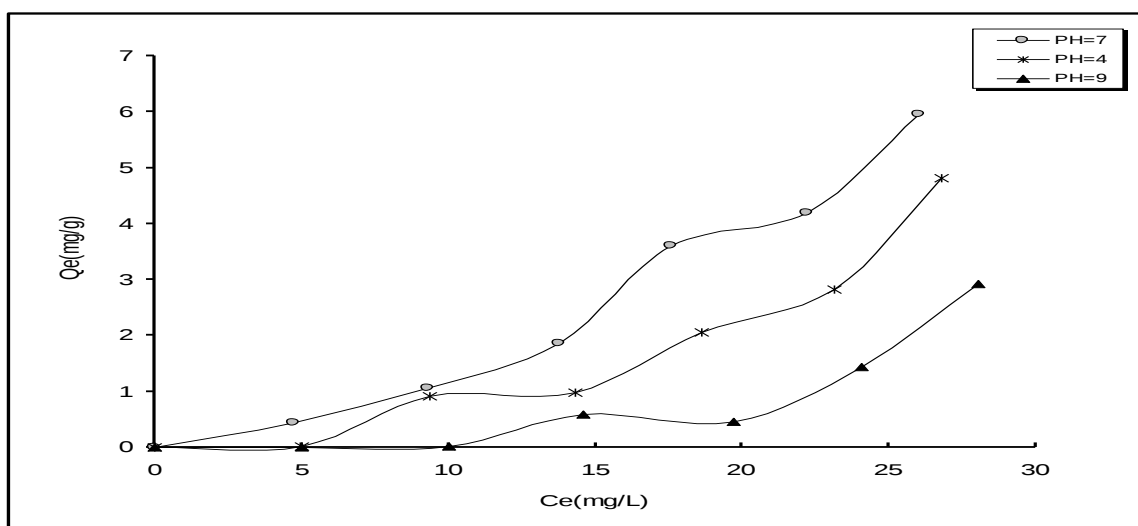
الشكل (7) أيزوثيرم امتزاز البارانايتروأنلين عند درجات حرارية مختلفة .

تأثير الدالة الحامضية في ايزوثيرم الامتزاز

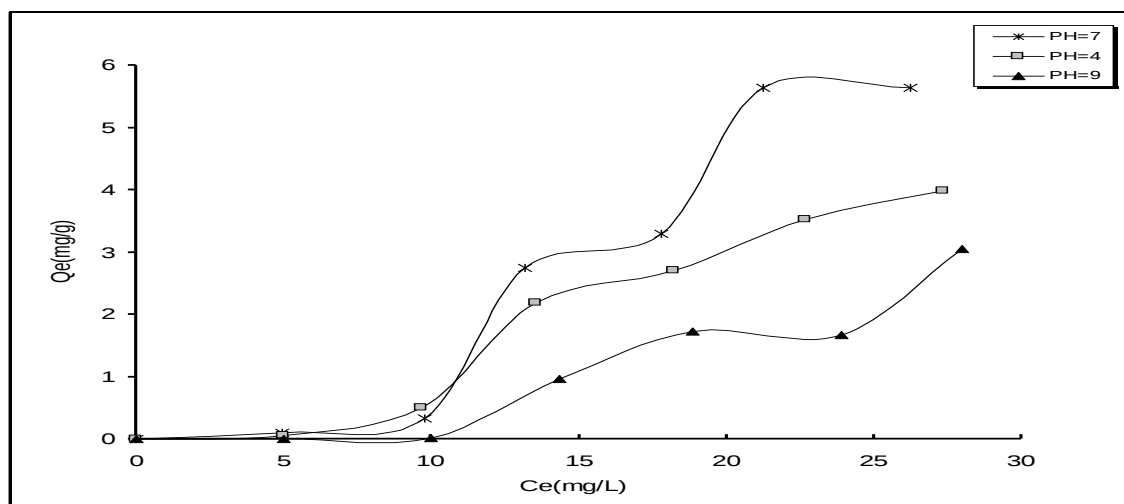
جرت دراسة أثر الدالة الحامضية في امتزاز المركبات الأمينية المستعملة في هذه الدراسة على سطح الخشب عند قيم مختلفة للحامضية ($pH=4,7,9$) وكانت النتائج موضحة بالأشكال (8),(9),(10). وأظهرت النتائج أن كمية الامتزاز لمركبات الأنلين ، والباراتولودين ، والبارانايتروأنلين تكون أعلى قيمة لها عندما يكون المحلول متعادلاً ($pH=7$)، وتقل كمية الامتزاز عندما يكون المحلول حامضياً ($pH=4$)، وتقل أكثر عندما يكون المحلول قاعدياً ($pH=9$) على وفق الترتيب الآتي :

$$9 > 7 > 4 = pH$$

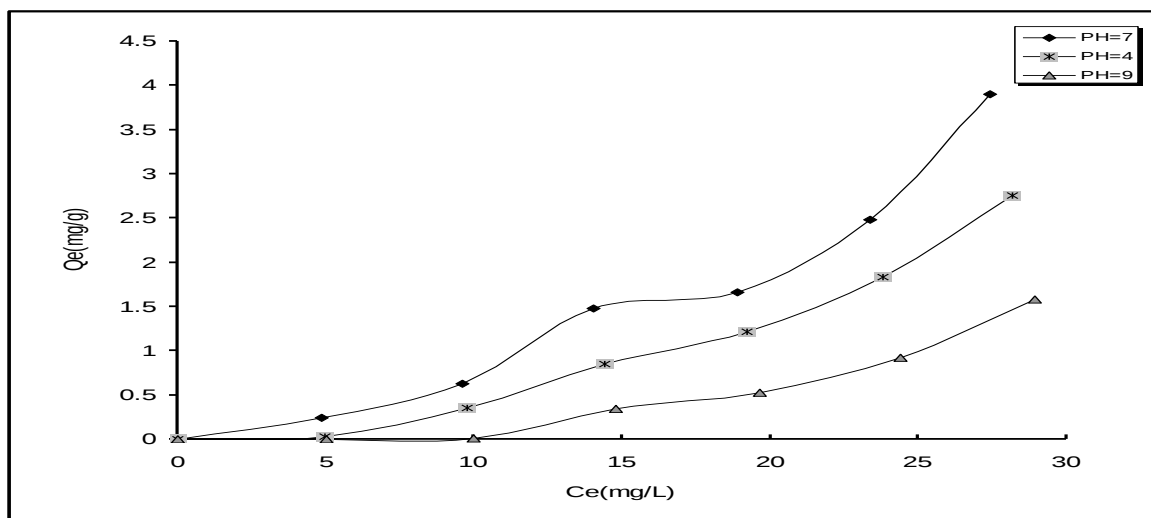
وتفسير ذلك أنه في الوسط المتعادل تكثر احتمالية حدوث التآصر الهيدروجيني بين مجموعة الهيدروكسيل الموجودة على السطح ومجموعة (NH_2) الفعالة أي ميل الجزيئات الأمينية للارتباط بالسطح أكثر من ميلها للارتباط مع جزيئات المذيب . أما في الوسط الحامضي تكتسب مجموعة الأمين بروتون وتتحول الى أيون الأنلينيوم الموجب الشحنة ، والسطح يحمل شحنات موجبة ، وسالبة فيحدث تجاذب الكترولستاتيكي بين الشحنات المختلفة فقط وبذلك تقل كمية الامتزاز، أما في المحلول القاعدي فالتسطح يكتسب شحنات سالبة أكثر بتأثير هذا المحلول ، والجزيئات الأمينية تحمل شحنات سالبة أيضاً فيحدث تنافر الكترولستاتيكي بين الشحنات المتماثلة وبذلك يقل الامتزاز أكثر. (21)



الشكل (8) تأثير حامضية المحلول في امتزاز الأنلين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن.



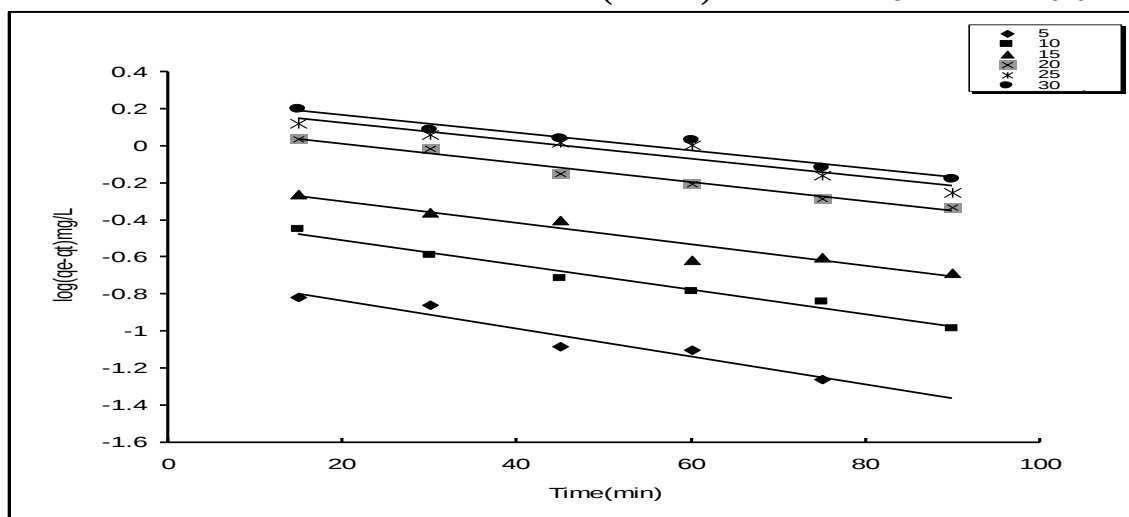
الشكل (9) تأثير حامضية المحلول في امتزاز البارانايتروأولين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن.



الشكل (10) تأثير حامضية المحلول في امتزاز البارانايتروأولين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن.

حركية الامتزاز

تم الاعتماد على معادلة Lagergren لأستخراج ثابت معدل سرعة الامتزاز وكما مر ذكره تعتمد هذه الطريقة على الفرق بين كمية المادة الممتزة عند حالة الأتزان (q_e) وكميتها عند الزمن t (q_t). جرى معاملة النتائج التي تم الحصول عليها على وفق هذه المعادلة، إذ تم حساب قيمة K_{ad} من ميل العلاقة الخطية المرسومة بين قيم لوغاريتم ($q_e - q_t$) مقابل الزمن t في الأشكال (11), (12), (13) والموضحة في الجداول (4, 53) وعند الظروف التجريبية الآتية : تراكيز المادة الممتزة هي (5, 10, 15, 20, 25, 30) جزء بالمليون ووزن المادة المازة الخشب ٠,٠٢ غرام بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن ودالة حامضية . (PH=7)

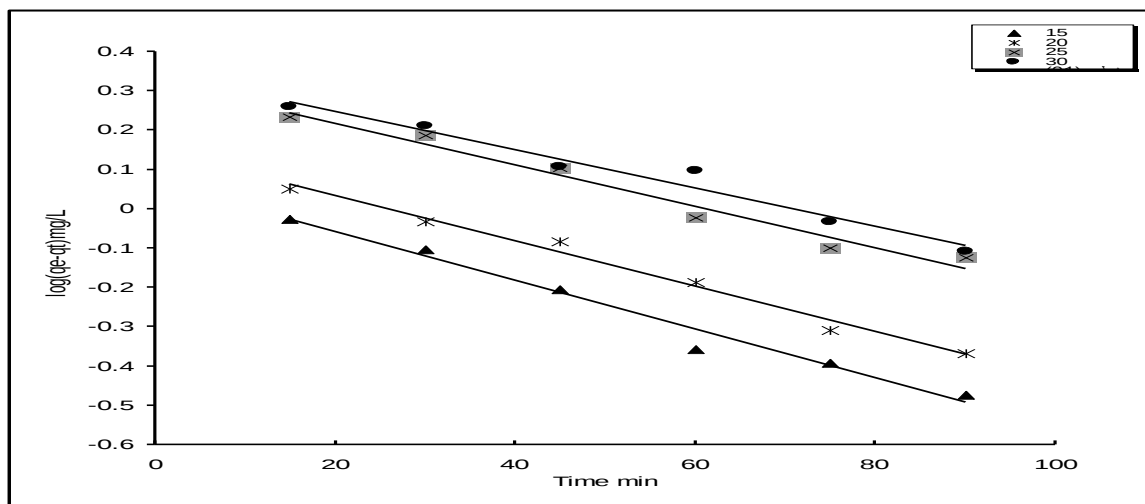


الشكل (11) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز الأنلين بأختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن .

الجدول (4) قيم K_{ad} بتراكيز مختلفة للأنلين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و . pH=7

C0 ppm	$K_{ad} \text{ min}^{-1}$
5	X10-317.5028

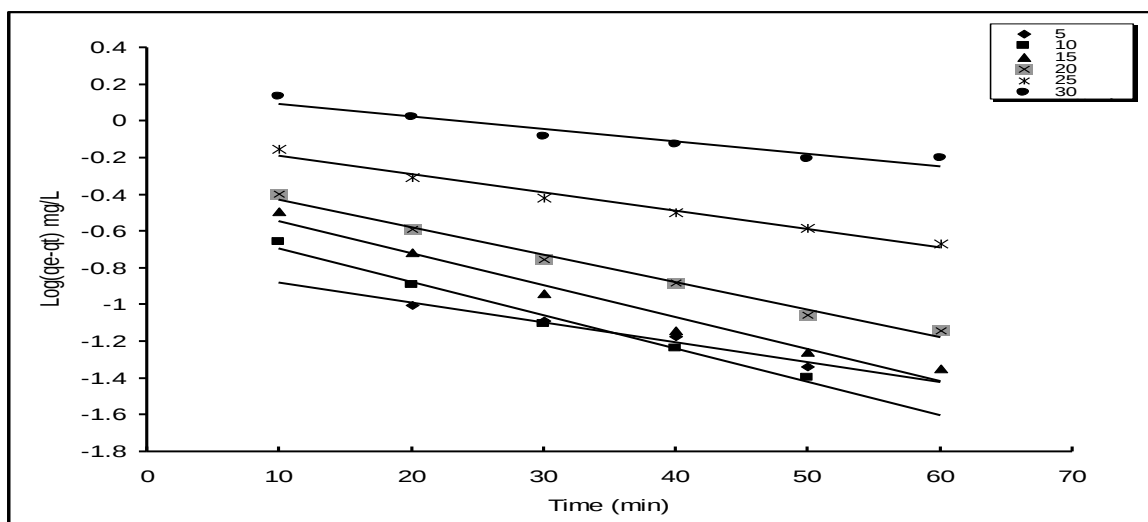
10	X10-315.4301
15	X10-313.3574
20	X10-311.9756
25	X10-311.2847
30	X10-311.0544



الشكل (12) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز الباراتولودين باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و. pH=7

الجدول (5) قيم Kad بتراكيز مختلفة للباراتولودين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و. pH=7

C0 ppm	Kad min-1
15	X10-314.2786
20	X10-313.3574
25	X10-312.2059
30	X10-311.2847



الشكل (13) رسم مستقيمات Lagergren لامتزاز البارانايتروأنلين باختلاف التركيز الابتدائي بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و $pH=7$

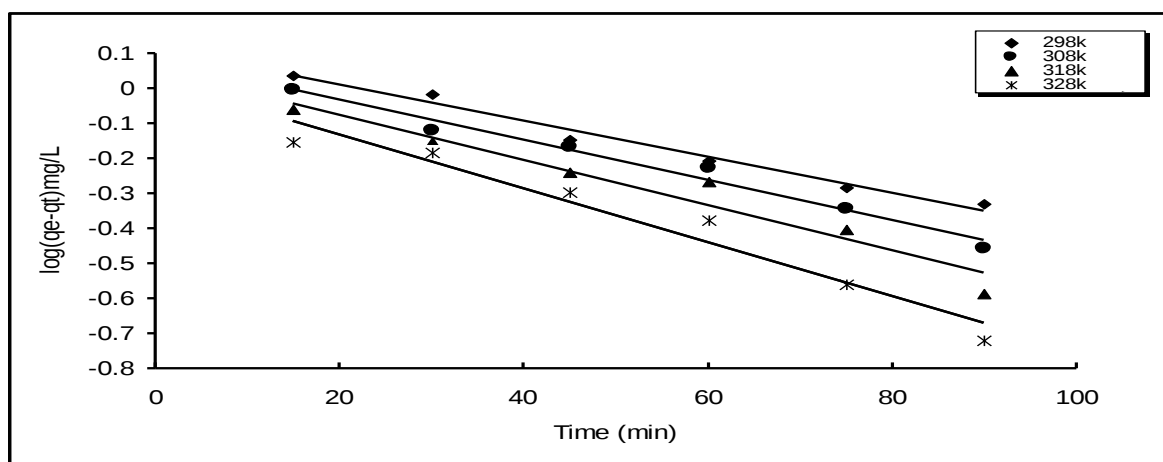
الجدول (6) قيم Kad بتركيزات مختلفة للبارانايتروأنلين بدرجة حرارة ٢٩٨ كلفن و $pH=7$

C0 ppm	Kad min ⁻¹
5	X10-325.1027
10	X10-341.9146
15	X10-340.3025
20	X10-334.545
25	X10-323.03
30	X10-315.6604

إذ يتضح من الأشكال (11)، (12)، (13) مدى تأثير تغيير التركيز في حركية امتزاز المركبات الثلاثة فكلما كان التركيز ضئيلاً لمحللول المركب الأميني زادت قيمة Kad أن قيم ثوابت السرعة المستحصل عليها من تلك المنحنيات هي قيم ظاهرية وليست حقيقية تمثل قيمتها متوسطاً لقيم ثوابت معدل السرعة للعمليات المختلفة المشاركة لعملية الامتزاز كالانتشار السطحي، والانتشار المسامي، والابتزاز. (22)

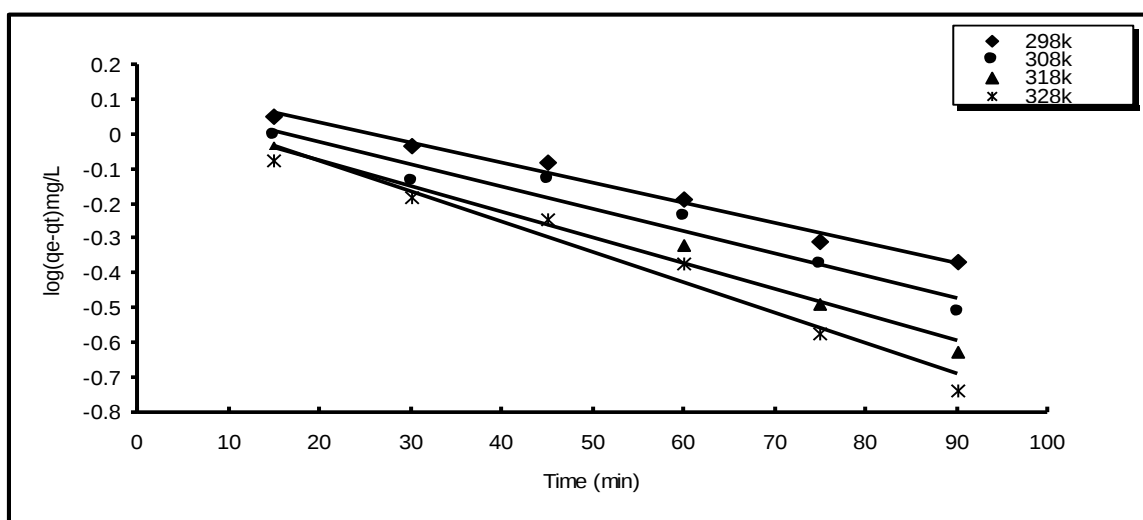
تأثير درجة الحرارة في حركية الامتزاز

جرى تقصي تأثير درجة الحرارة في حركية امتزاز الأنلين، والباراتولودين، والبارانايتروأنلين على سطح الخشب عند أربع درجات حرارية مختلفة هي (328, 318, 308, 298) كلفن وكان وزن المادة المازة (0.02) غرام وتركيز محلول المركبات الأمينية 20 جزء بالمليون ماعدا مركب البارانايتروأنلين 25 جزء بالمليون. ووضحت النتائج في الأشكال (14)، (15)، (16) كما تم حساب قيم Kad من ميل المسلمات فقيم الأس كالأشكال



الشكل (14) مستقيمات Legergren لامتزاز الأنيلين باختلاف درجات الحرارة .
الجدول (7) يوضح تأثير درجة الحرارة في قيم Kad للمركب الأنيلين .

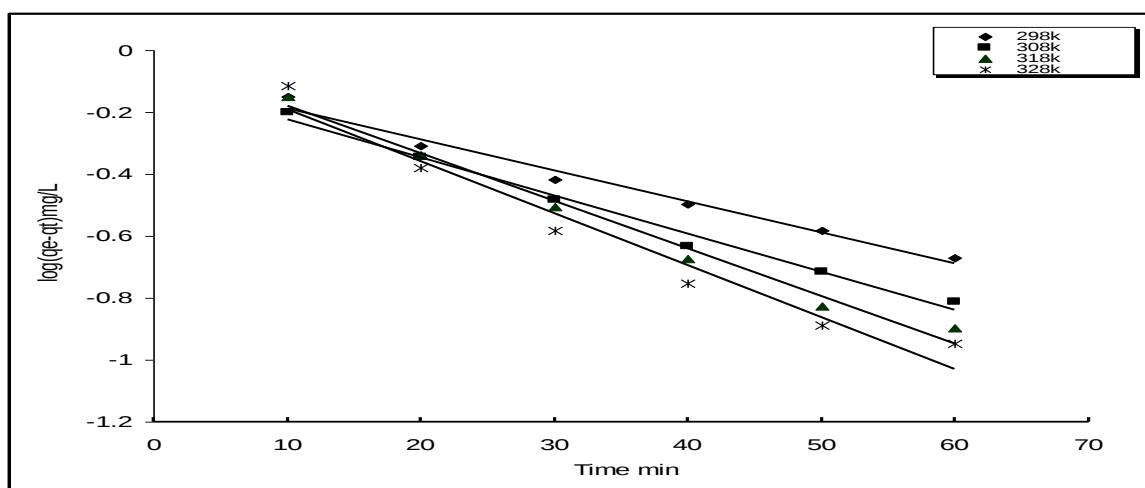
Temperature K	Kad min-1
298	X10-311.9756
308	X10-313.1271
318	X10-314.9695
328	X10-317.7331



الشكل (15) مستقيمات Legergren لامتزاز الباريتولودين باختلاف درجات الحرارة .

الجدول (8) يوضح تأثير درجة الحرارة في قيم Kad للمركب الباريتولودين .

Temperature K	Kad min-1
298	X10-313.3574
308	X10-314.7392
318	X10-317.2725
328	X10-320.2664



الشكل (16) مستقيمات Legergren لامتماز البارانايتروأثلين باختلاف درجات الحرارة .

الجدول (9) يوضح تأثير درجة الحرارة في قيم Kad لمركب البارانايتروأثلين .

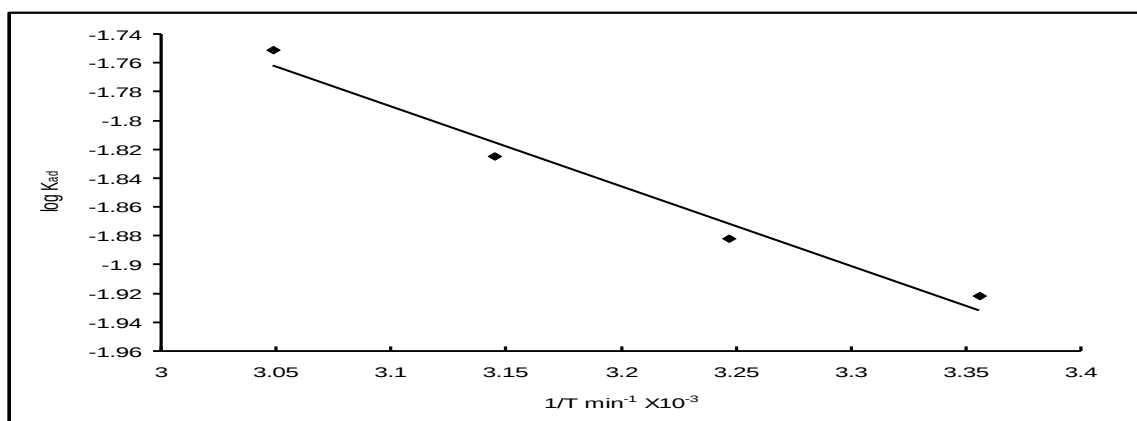
Temperature K	Kad min-1
298	X10-323.03
308	X10-328.3269
318	X10-335.4662
328	X10-338.4601

تشير البيانات المعروضة في الجداول (8)، (7)، (6) إلى أن قيم Kad تزداد بزيادة درجة الحرارة وذلك لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل سرعة التفاعل .
أن التحقق من تأثير درجة الحرارة في عملية الامتماز ينشأ من التعيين الفعلي لطاقة التنشيط بالاعتماد على معادلة أرينيوس Arrhenius Equation وقيم Kad في درجات حرارية مختلفة .
إذ تم تعيين طاقة تنشيط الامتماز للمركبات الثلاثة على سطح الخشب في ضوء معادلة أرينيوس وذلك برسم قيم لوغاريتم Kad مقابل مقلوب درجة الحرارة المطلقة ومن قيمة الميل نحصل على طاقة التنشيط كما في الأشكال (17)، (18)، (19) إذ الميل يساوي :

$$\text{Slope} = -E_a / 2.303R$$

جدول (10) قيم ثابت معدل سرعة الامتماز لمركب الأثلين ضمن المدى الحراري (328,298)كلفن

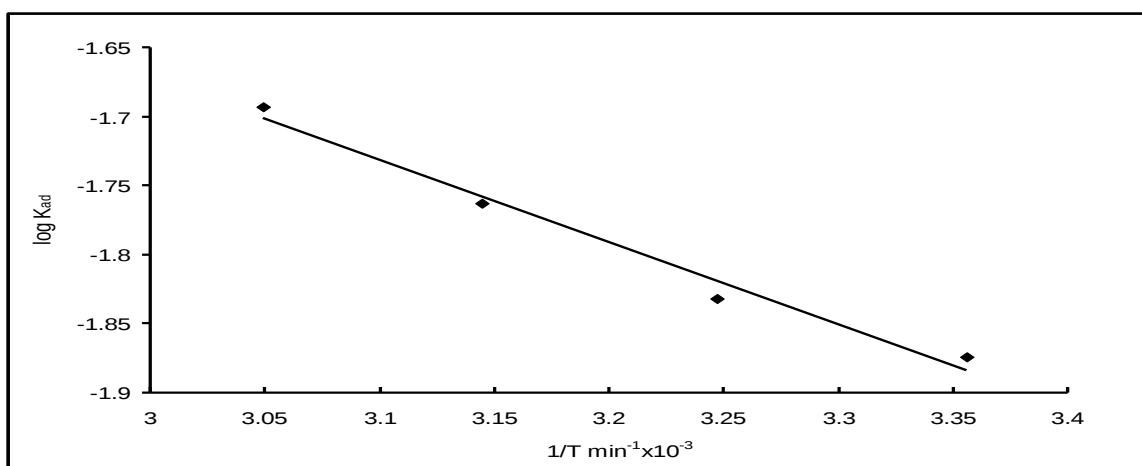
Temperature K	Kad min-1	1/T K-1	LogKad
298	0.0119756	0.0033557	1.9217-
308	0.0131271	0.0032468	1.88183-
318	0.0149695	0.0031447	1.82479-
328	0.0177331	0.0030488	1.75122-



الشكل (17) تأثير درجة الحرارة في قيم Kad للمركب الأثلين .

جدول (11) قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز لمركب الباراتولودين ضمن المدى الحراري (328,298) كلفن.

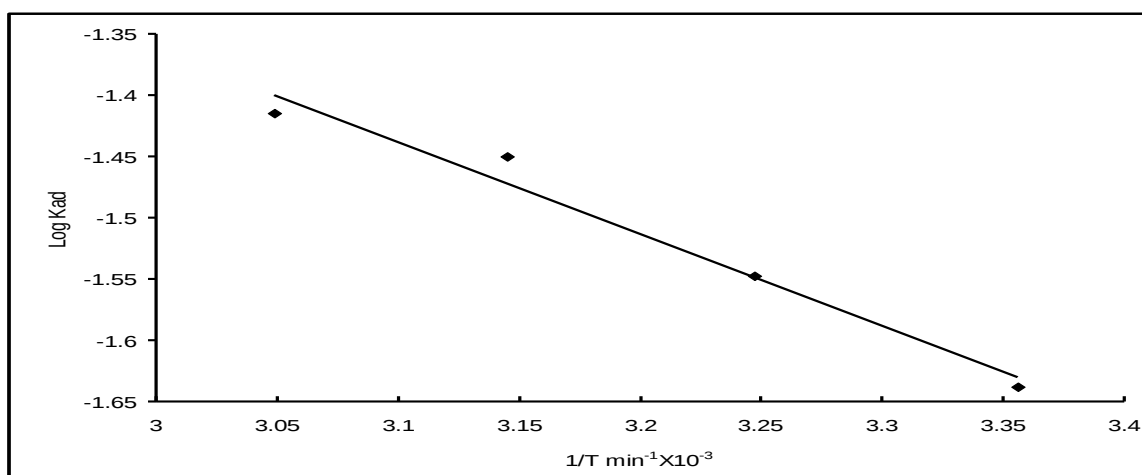
Temperature K	Kad min-1	1/T K-1	LogKad
298	0.0133574	0.0033557	1.87428-
308	0.0147392	0.0032468	1.83153-
318	0.0172725	0.0031447	1.76265-
328	0.0202664	0.0030488	1.69322-



الشكل (18) تأثير درجة الحرارة في قيم Kad للمركب الباراتولودين .

جدول (12) قيم ثابت معدل سرعة الامتزاز لمركب البارانايتروأثلين ضمن المدى الحراري (328,298) كلفن.

Temperature K	Kad min-1	1/T K-1	LogKad
298	0.02303	0.0033557	1.63771-
308	0.0283269	0.0032468	1.5478-
318	0.0354662	0.0031447	1.45019-
328	0.0384601	0.0030488	1.41499-



الشكل (19) تأثير درجة الحرارة في قيم Kad للمركب البارنايتروأنلين .
كانت قيم طاقات التنشيط للمركبات الثلاثة كما هي موضحة في الجدول في أدناه :
جدول (13) قيم طاقات التنشيط .

Compound	Ea (KJ.mol ⁻¹)
Aniline	10.594
P-Tolidine	11.417
P-Nitro aniline	14.387

تشير النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها إلى أن طاقة التنشيط تعتمد على تركيز المادة الممتزة عند الاتزان حيث تزداد الطاقة بزيادة تركيز الاتزان. وهذا يتطابق مع بعض الدراسات (23) و (24) وكذلك أن التفاعل سواء أكان ماصاً للحرارة أم باعثاً لها يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة معدله ، ويستدل على ازدياد معدل التفاعل من قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل (Kad)، فهو يزداد بارتفاع درجة الحرارة ويتناقص بانخفاضها. (25)

حساب قيم الدينامية الحرارية ΔS , ΔG , ΔH

شملت الدراسة حساب قيم الدينامية الحرارية المتمثلة بقيم ΔS , ΔG , ΔH إذ تم حساب قيمة ΔH من رسم العلاقة بين لوغاريتم (Xm) مقابل مقلوب درجة الحرارة (1/T) وأستناداً لمعادلة Vant- Hoff- Arrhenius Equation (26):

$$\text{LogXm} = (- \Delta H / 2.303RT) + \text{Con} \dots\dots\dots(11-3)$$

إذ إن :

LogXm : لوغاريتم أعظم كمية ممتزة (ملغرام/غرام)

Con : ثابت معادلة فانن هوف .

T : درجة الحرارة (كلفن).

R : الثابت العام للغازات .

اذ تم الحصول على علاقة خطية ومن ميل المستقيمات في الشكل (20) يتم حساب قيمة ΔH إذ الميل يساوي :

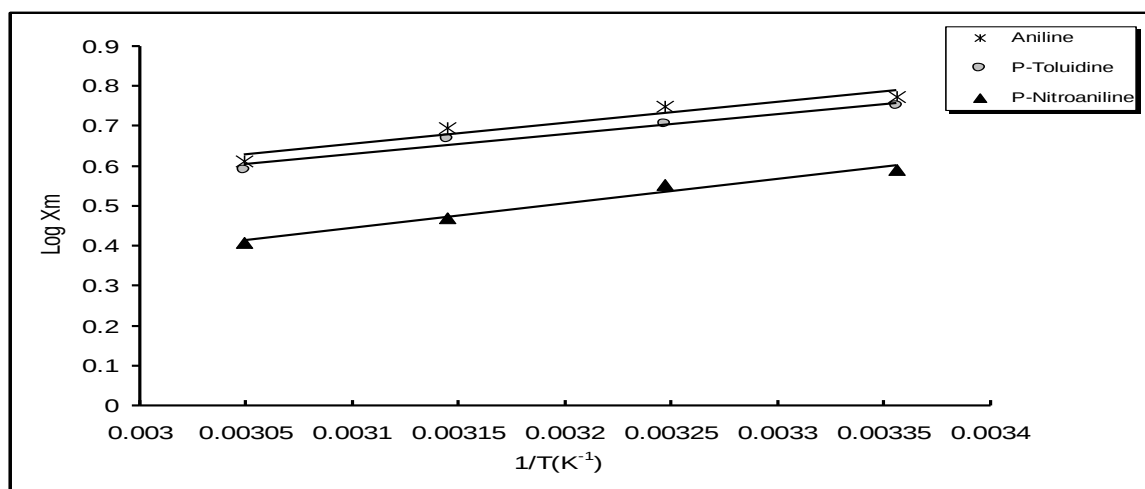
$$\text{Slop} = - \Delta H / 2.303R$$

كما تم حساب قيمة التغير بالطاقة الحرة (ΔG) من المعادلة الآتية: (27)

$$\Delta G = - RT \text{Ln} (Qe/Ce) \dots\dots\dots(12-3)$$

ومن تطبيق معادلة جبس (28) و (29) تم الحصول على قيم التغير بالأنتروبي (ΔS) الموضحة في الجدول (13) والمعادلة هي :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(13-3)$$



الشكل (20) العلاقة بين لو غاريتم X_m ومقلوب درجة الحرارة لامتزاز المركبات الأمينية

الجدول (14) يوضح القيم الثرموديناميكية للمركبات الأمينية على سطح الخشب بدرجة حرارة (298) كلفن.

Compound	$\Delta H(\text{KJ/mol})$	$\Delta G(\text{KJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol.K})$
Aniline	10.049-	3.655	45.987-
P-Toluidine	9.63-	3.808	45.094-
P-Nitro aniline	11.735-	4.831	55.591-

تشير قيم (ΔH) الموجبة إلى أن الامتزاز على سطح أكسيد الألمنيوم الحبيبي عملية ماصة للحرارة أما قيم (ΔH) السالبة تشير إلى أن عملية الامتزاز على سطحي الزيولايت ، والخشب باعثة للحرارة وهي قليلة وتقع قيمتها ضمن قيم حرارة الامتزاز الفيزيائي ، كما أنها تشير إلى انخفاض الفعل المتبادل بين الجزيئات الممتزة ، والسطح مع ازدياد درجة الحرارة نتيجة لانفصال الروابط بين السطح الماز ، والجزيئات الممتزة. (24)

إن قيم (ΔG) الموجبة تشير إلى أن امتزاز المركبات الأمينية على السطوح الثلاثة غير تلقائي Non-Spontaneous ضمن هذه الظروف التجريبية وكما هو مبين في الدراسات السابقة. (30) أما بالنسبة لقيم (ΔS) السالبة فهي مؤشر إلى أن الجزيئات الممتزة تنتظم على السطح نتيجة ارتباطها بالسطح الماز أي أن الجزيئات الممتزة تكون بترتيب مختلف عن هيئتها في المحلول. (27) أما القيمة الموجبة لـ (ΔS) يمكن أن تعزى إلى أن الجزيئات الممتزة والمتداخلة تكون أقل انتظاماً من هيئتها في المحلول عند حصول عمليتي الامتصاص والامتزاز معاً. (31)

المصادر

- 1- السعدي، حسين علي ، ونجم قمر الدهان ، وليث عبد الجليل الحصان ، (علم البيئة المائية (جامعة البصرة ، دار الحكمة ، (1988)
- 2- Boutwell R.K. and Bosch D.K., Cancer Res., 19 ,p. 413 , (1959).
- 3- Peyton G.R., and Glnze W.H., Enviromn. Sci., Technol., Vol. 22(7), p.761, (1988).
- 4- Christensen H., and Corfitzen H., J . Phys. Chem., Vol. 869, p.1588(1982)
- 5- Fujishima A., and Maeda X., J. Electro Chem. Soc. Vol. 128, p.1731, (1981).
- 6- Digiano F.A., and Kong E. J., J. Amr. Waste water Assoc., (JAWWA) Vol.38(5) , p.312 , (1986).
- 7- Anada P.S., and Dasare B. D., Ind. J. Technol., 15 ,p. 22 , (1984).
- 8- Shone R.F., and Mayer G.S., Anal. Chem., 54 ,p. 1164 , (1982).

- 9- Mohammed A.J., Ph. D. Thesis, University of Baghdad , (2002).
- 10- Maltson J.J., Mark H.B., Malbin M.D., Webber W. J., and Crittenden J.C., Jcolloid Interface Sci., 31(1) ,p.116 , (1969).
- 11- Goto S., Hoyashi N., and Goto M., Envirom. Sci. Technol., 20(3) ,p.463, (1986)
- 12- Khan A., Albahri T., and Alhaddad A., Water Res., 31 ,p. 2102 ,(1997).
- 13- Abdo M., Nosier S., Eltawil y., Fadt S., and Elkhairy M., J. Environ . Science and Eng., and Toxic and Hazardous substance control , 32 , 1159, (1997).
- 14- Dains T.G., Albanis T.A., and Kourgica M.G., Environ. Technol., 19, 25,(1998).
- 15- Murrel J.N., and Bucher E.A., properties of Liquids and solution , Jhon Wiley and Sons , NewYork , 255 , (1982) .
- 16- Wedler G., “Chemisorption An Expermental Approach”, Butter worths, publishers, London , (1978).
- 17- Langmuir I., J.Amer. Chem. Soc., 40 , 1361 , (1918) .
- 18- Eli Grushka and Edward J. Kikta , J., “Analytical Chemistry”, 46(11), p.1370 - 1375 , (1974).
- 19- Mckey G., Otterburn M.S., and Sweeney A.G., Wat. Res., 14,15, (1950).
- 20- Gupta G.S., Prasad G., and Singh V.N., Wat., 24(1) , 45 , (1990) .
- 21- ذياب ، رفاه محمد ، دراسة ثرموديناميكية على بعض الأنسجة الصناعية والصوفية ، رسالة ماجستير ، كلية التربية للبنات ، جامعة الكوفة ، (2006)
- 22- Gerasimo V.Y., “Physical Chemistry”, Vol.1 , Mir publishers Moscow , (1974) .
- 23- Giles C.I., and Smith D., J . Colld . Interface Sci., 47 , 111 , (1974) .
- 24- الحجيبي ، سعاد عبد المهدي ، تحضير ودراسة حركية الأمتزاز لـ(3-2-هيدروكسي فنيل (أزو] 5,4-ثنائي فنيل أميدازول، اطروحة ماجستير، كلية التربية للبنات، جامعة الكوفة، (2006)
- 25- مهدي ناجي زكوم ، مقدمة في الكيمياء التحليلية والفيزيائية ، كلية العلوم ، جامعة البصرة، الطبعة الثانية ص 285، (1982).
- 26- Weber J.Jr., and Morris J.C., “Kinetics of Adsorption on carbon from solution” , J. Sant. Engng Div. Am. Soc. Cir. Engrs , Vol.89, p.31, (1963).
- 27- Panday K. K., Gup. Prasad and Singh V.N., Water Res., 19 (7), pp. 869- 873 , (1985) .
- 28- Dancan. J. Shaw, BSC , Introduction to colloid and Surface Chem., 3rd ed (1980) .
- 29- جلال محمد صالح ، كيمياء السطح والعوامل المساعدة ، الطبعة الأولى ، جامعة بغداد ، ص ، 13، 36 ، 68 ، (1980)
- 30- خولة كاني جاسم ، قابلية اطياف الكاولين في أمتزاز التلوين والألنيل وبعض مشتقاتهما ، رسالة ماجستير ، جامعة الكوفة ، . (2003)
- 31- AL-Khudhiry. Abed Z. M., M . Sc . Thesis , University of Baghdad , (2000).