مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (4) العدد (1)2020
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic sciences Series Vol. (4) No.(1) 2020

الناقلية الكهربائية وتحولات pH والتبادل البروتوني في محاليل الجملة: حمض الخل – ماء

د. سمير معروف*

(تاريخ الإيداع 10/23 /2019. قُبِل للنشر في 14 /1 /2020)

□ ملخّص □

تم في هذا البحث دراسة تأثير تركيز حمض الخل في الناقلية الكهربائية وعملية الاستقطاب الكهربائي وفي قيم الـ pH على سرعة التبادل البروتوني في محاليل حمض الخل، تم التوصل إلى نتيجة مفادها أنهُ بزيادة كمية الحمض في المحلول تزداد كمية وثبات المركب التفاعلي الذي يزيد من مقاومة وسط المحلول، وبالتالي تناقص قيم الناقلية الكهربائية وقيم pH لهذه المحاليل، كما وجد أن ازدياد درجة الحرارة يؤدي إلى تتناقص قيم الناقلية لها، تتطابق هذه النتائج مع مختلف المعطيات الطيفية التي تناولت هذه المواضيع.

* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة طرطوس

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (4) العدد (1)2020
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic sciences Series Vol. (4) No.(1) 2020

The electrical conductivity of ph and the proton exchange in bluk solution : acetic acid -water

Dr. Sameer Maaroof *

(Received 23/10 /2019. Accepted 14/ 1 /2020)

□ ABSTRACT □

In this research, the effect of concentration in electrical conductivity, electrical polarization and the change of pH values on the velocity of proton exchange in acetic acid solutions were investigated. It was concluded that the increase for acid in the solution increases the quantity and stability of the reactive compound, which increases the resistance of the solution medium, thereby decreasing the electrical conductivity values and pH values of these solutions, and the temperature is consistent with this effect and increasing when the conductivity values decreases.These results corresponded to the various spectral data that addressed these topics.

* Associate professor – chemistry department – college of science –tartous university .

مقدمة:

من المعروف أن المحاليل بشكل عام والسائلة منها بشكل خاص تمتلك أهمية نظرية وتجريبية كبيرة [1]، إن التطور المتواصل لنظرية الحالة السائلة تحقق من خلال الاهتمام الكبير للباحثين بدراسة الجسيمات والذرات المشكلة للمحلول وطبيعة القوى المؤثرة بينها، وبالتالي فإن وجود البنى الخاصة والمختلفة للمحاليل السائلة يؤثر في الكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية والثيرموديناميكية والحركية والطيوف المختلفة لها.

تعد الجمل المشكلة للروابط الهيدروجينية من أهم الجمل التي تظهر هذه المتغيرات والتي تمتلك أهمية كبيرة جداً في مجالي الكيمياء والبيولوجيا [2].

يبدأ التأثير المتبادل بين الجزيئات الحمضية – الأساسية بتشكيل مركب تفاعلي بواسطة نظام الربط الهيدروجيني، ويتعلق مكان وجود البروتون في هذا الجسر الهيدروجيني بالألفة النسبية لبروتون الأساس والشاردة السالبة للحمض، وتعد سرعة هذا الانتقال العامل المميز لعملية انتقال البروتون في هذا الجسر [3].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث لدراسة تأثير وجود الرابطة الهيدروجينية على الناقلية الكهربائية وعملية الاستقطاب الكهربائي وبالتالي على سرعة التبادل البروتوني في محاليل حمض الخل المائية وإثبات التطابق في السلوك بينها وبين معطيات قيم pH والمعطيات الطيفية (الانزياح الكيميائي)، كما تظهر أهمية هذا البحث من خلال الأخذ بعين الاعتبار أن النظرية الكاملة لهذه العمليات لم توضع ولم تتحقق بعد، ولم تلق الدراسة الكيميائية الكافية لكثرة مواد الدراسة، ولعدم وضع نظرية تامة للحالة السائلة حتى الآن.

طريقة العمل:

تم اختيار حمض الخل والمحاليل المائية له بسبب خاصيتها المميزة لاحتوائها على الروابط الهيدروجينية وقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية أخرى مع الماء. يحمل حمض الخل المستخدم ماركة "SURECHEM"، وكمية الشوارد التي يحتويها لا تتجاوز % $2x10^{-5}$ وزناً، وكان تأثيرها على القياسات المأخوذة ضعيف جداً (مهملة)، أما كمية الماء الموجودة فيه فتم التخلص منها بطريقة التجميد [4].

حُضّرت محاليل مختلفة التركيز لحمض الخل (wt.%)، وتمت عملية قياس قيم الناقلية وpH للمحاليل باستخدام جهاز الناقلية والحموضة المدمج PC PL–700.

عُرضت نتائج قياسات الناقلية وpH للمحاليل بدلالة التركيز عند درجة الحرارة (30^oC) في الجدول (1)، ويبين الجدولين (2 ,3) تأثير درجة الحرارة على هذه القيم، أما الجدول (4) فيوضح قيم تركيز شاردة الهيدروجين في محاليل حمض الخل مختلفة التركيز عند الدرجة (30^oC)، والجدول (5) يبين سرعة التبادل البروتوني في محاليل حمض الخل عند الدرجة (30^oC).

الجدول (1): قيم الناقلية الكهربائية وpH لمحاليل حمض الخل بدلالة التركيز عند الدرجة 30^oC.

C mol /l	1.7	3.4	5.2	7.0	8.8	10.6	12.5	14.3	16.1
الناقلية µs	1142	1075	1000	800	561	342	184	58.4	12
pH	2.26	2.06	1.85	1.62	1.41	1.11	0.81	0.45	0.11

الجدول (2): قيم الناقلية الكهربائية لمحاليل حمض الخل عند درجات حرارة مختلفة.

C mol/l		16.1	14.3	12.5	10.6	8.8	7.0	5.2	3.4	1.7
درجة الحرارة °C	الناقلية µs									
30		1142	1075	1000	800	561	342	184	58.4	12
40		1099	1013	966	780	544	325	175	56	11.5
50		1058	969	923	745	527	314	169	54	11
60		1010	955	910	730	508	307	164	52.5	10.5

الجدول (3): قيم pH لمحاليل حمض الخل عند درجات حرارة مختلفة.

C mol/l		16.1	14.3	12.5	10.6	8.8	7.0	5.2	3.4	1.7
درجة الحرارة °C	pH									
30		2.26	2.06	1.85	1.62	1.41	1.11	0.81	0.45	0.11
40		2.34	2.11	1.91	1.70	1.46	1.20	0.89	0.50	0.20
50		2.37	2.14	1.92	1.75	1.50	1.27	0.94	0.60	0.29
60		2.43	2.19	1.93	1.78	1.54	1.33	0.99	0.64	0.36

الجدول (4): قيم تراكيز شوارد الهيدروجين لمحاليل حمض الخل عند درجة الحرارة 30°C.

C mol /l	1.7	3.4	5.2	7.0	8.8	10.6	12.5	14.3	16.1
$[H^+]x10^{-3}$ mol/l	5.5	8.7	14.2	24	38.9	77.6	154.9	354.8	776.3

الجدول (5): قيم سرعة التبادل البروتوني لمحاليل حمض الخل عند الدرجة 30°C.

C mol /l	1.7	3.4	5.2	7.0	8.8	10.6	12.5	14.3	16.1
$Vx10^9$ $mol.l^{-1}.S^{-1}$	9.96	15.7	28.3	52.2	89.5	201.8	449.2	1135.4	2872.3

المناقشة:

تتم تحت تأثير الحقل الكهربائي الخارجي إمكانية انتقال البروتونات من جزيء لآخر والمرتبط معه بروابط هيدروجينية، وهذا بدوره يعود إلى نقل الشوارد مع اتجاه الحقل الكهربائي (الناقلية الكهربائية)، وبالتالي تغيير اتجاه ثنائي القطب الفعال المتشكل (ثابت العزل الكهربائي).

يتحدد مفهوم الناقلية الكهربائية وقيمتها بعاملين اثنين [6,5]:

1. الجزء البنيوي الناقل، والمتمثل بنقل الشوارد عبر الجسر الهيدروجيني المتشكل (χ_1).
2. الجزء الإيزوتروبي الناقل، والمتمثل بنقل الشوارد وفق آلية الانتشار (χ_2).

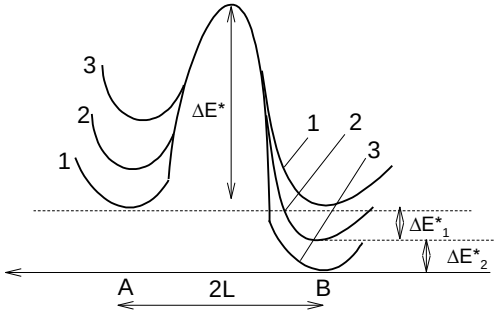
وبالتالي فإن العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة الناقلية الكهربائية هي:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \quad (1)$$

يمكن حساب محتوى الجزء البنيوي بمساعدة نظرية سرعة التفاعل المطلقة، وفي هذه الحالة ينحصر دور الشوارد في تغيير بنية المحلول (تحطيم نظام الربط الهيدروجيني)، ولتوضيح العلاقة بين الخواص الكهربائية للمحاليل وعملية التبادل البروتوني فيها نأخذ التفاعل الآتي:

$$H^+_{(A)} \leftrightarrow H^+_{(B)} \quad (2)$$

حيث: A و B تشيران إلى وضعية البروتون في يسار ويمين الحقل الطاقي المدرج في الشكل (1)، على الترتيب [6].



الشكل (1): منحني الكمون الطاقي لانتقال البروتون في الرابطة الهيدروجينية

1. لدى غياب الحقل الشاردي
2. لدى وجود الحقل الشاردي
3. لدى تأثير الحقل الشاردي والحقل الكهربائي الخارجي معاً

إن التفاعل السابق هو من المرتبة الأولى، وتعطى سرعتهُ بالعلاقة الآتية:

$$V = k_1[H^+] \quad (3)$$

حيث:$[H^+]$ تركيز البروتونات في المحلول، K ثابت سرعة التفاعل، ويعبر عنه بعلاقة ارينوس بالشكل:

$$k_1 = \frac{1}{2} P_0 \frac{KT}{h} e^{\frac{-\Delta E^*}{RT}} \quad (4)$$

حيث: K ثابت بولتزمان، h ثابت بلانك، T درجة الحرارة المطلقة، R ثابت الغازات العام، ΔE^* طاقة تنشيط عملية النقل البروتوني، P_0 عدد الروابط الهيدروجينية المتشكلة في المحلول.

تم حساب قيمة P_o اعتماداً على القيم المدرجة في العمل [7]، وتبين أنها تساوي $P_o=2$، هذا يدل على أن بنية المحلول المتشكل ثنائية الجزيء، تتحول من البنية المغلقة في حالة حمض الخل النقي إلى المفتوحة في محاليله [9, 8].

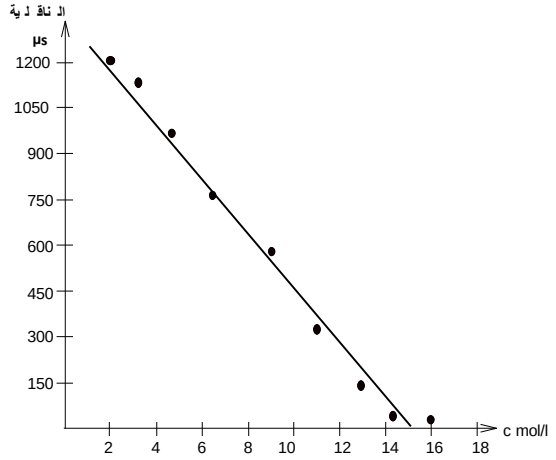
توضح قيم سرعة التبادل البروتوني والمحسوبة من العلاقة (3)، والمدرجة في الجدول (5) أنها تزداد بزيادة تركيز البروتونات لهذه المحاليل، الجدول (4)، وتتناسب طرداً مع تراكيزها.

تعطى ناقلية الجزء البنيوي الناقل في المحلول بالعلاقة:

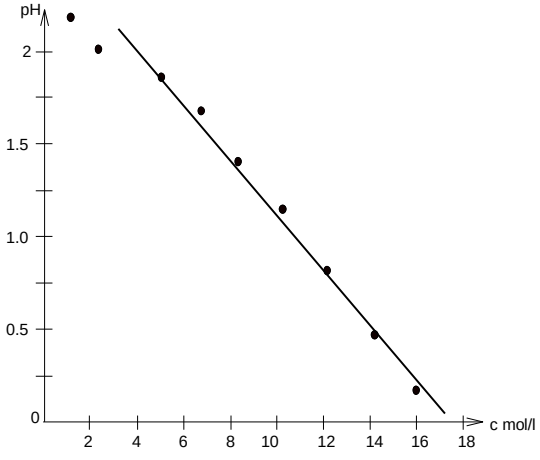
$$\chi_1 = F.d.l\frac{\varphi_0}{KT}.\frac{v}{[H^+]} \quad (5) \quad [6]$$

حيث: F عدد فراداي، d قطر جزيء المحل، φ_0 التدرج الفعال لكمون الحقل الكهربائي.

تبين هذه العلاقة أن الناقلية الكهربائية لمحاليل حمض الخل تتناسب عكساً مع تركيز البروتونات في المحلول (طرداً مع قيم pH)، وهذا يتفق والقيم المدرجة في الجدول (1) والشكلين (2 ,3).



الشكل (2): يبين تغيرات قيم الناقلية الكهربائية بدلالة تغيرات تركيز محاليل حمض الخل عند الدرجة 30°C.



الشكل (3): يبين تغيرات قيم pH لمحاليل حمض الخل بدلالة تغيرات تراكيزها عند الدرجة 30°C.

أما بالنسبة لمفهوم الناقلية الكهربائية الناتج عن الجزء الانتشاري فقد بينت الدراسات المرجعية [6]، أن هذه القيمة صغيرة جداً وهي تتعلق بنوع المحل وتصف محلولاً جميع روابطهِ الهيدروجينية محطمة، أي محلولاً ذو انحلالية لا متناهية.

تسبب إضافة الماء إلى حمص الخل انزياحاً في الإشارة الطيفية لبروتون مجموعة الهيدروكسيل باتجاه الحقل القوي ونقصاناً في قيمة هذا الانزياح لها [10]، ويعود السبب في ذلك لتوسط الكثافة الإلكترونية على بروتون OH بفعل التبادل البروتوني السريع، حيث تعمل جزيئات الماء لتحطيم جزيئات الحمض الثنائية المرتبطة فيما بينها بروابط هيدروجينية، وتشكيل روابط هيدروجينية جديدة بينها وبين جزيئات الحمض طاقتها تقع في المجال (21–34 Kj/mol).

تساوي طاقة هذه الرابطة في الماء القيمة (21 Kj/mol)، بينما في جزيئة الحمض تساوي القيمة (34 Kj/mol) [10]، تتشارك الناقلية الكهربائية والانزياح الكيميائي بخاصية الانزياح باتجاه الحقل الضعيف لكل منهما مع ازدياد تركيز الحمض في المحلول.

إن تغير عدد الشوارد في المحلول يؤدي إلى تغير شكل التماثل للمنحني الطاقي الشكل (1)، وهذا بدوره يؤدي إلى تغير في قيم pH المحلول، الجدول (1).

يقود هذا السلوك إلى نتيجة مفادها أنه عند تشكيل محلول حمض الخل – ماء يتبين ما يلي:

1. تتناقص سرعة التبادل البروتوني عند تحطيم الجسر الهيدروجيني، ويتم الانتقال من حالة بنيوية إلى حالة بنيوية أخرى.
2. إن عملية الاستقطاب للرابطة الهيدروجينية تملك تأثيراً متعاكساً.

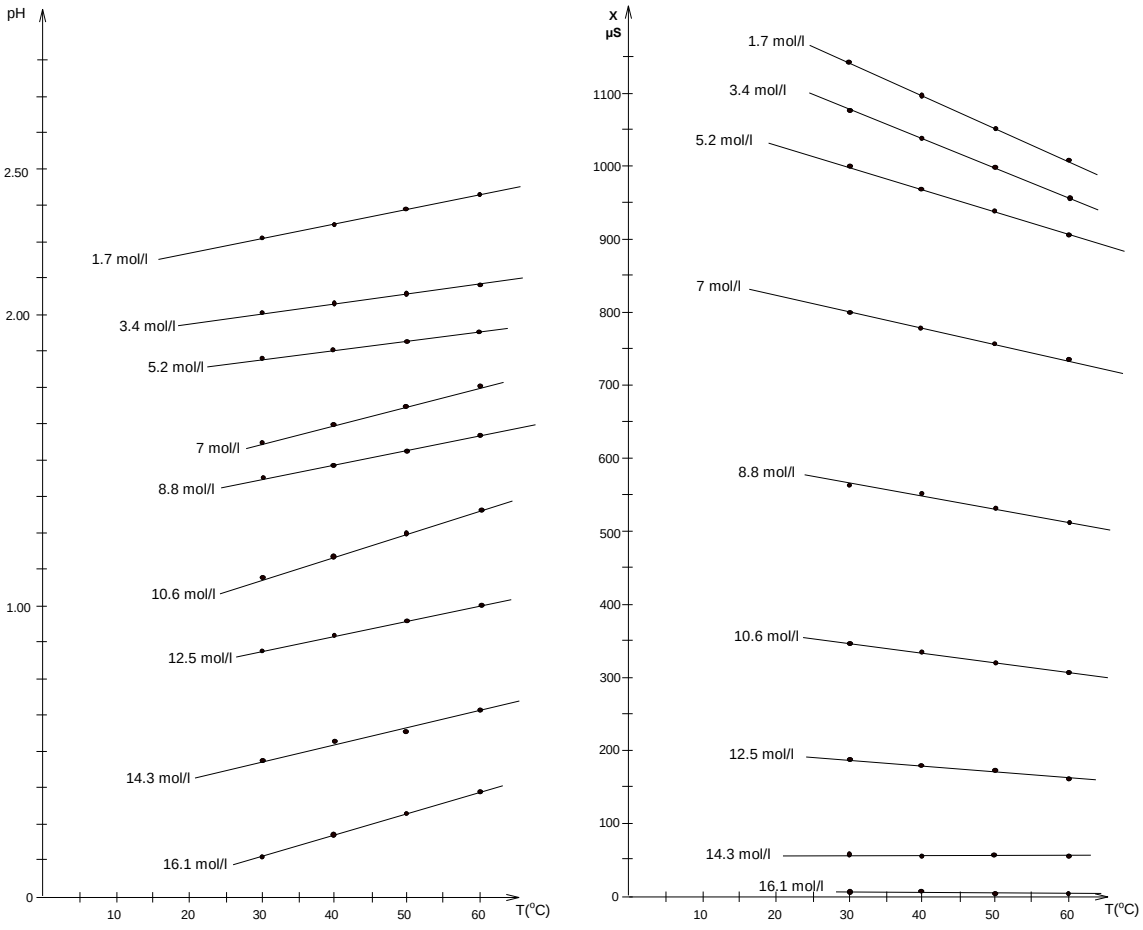
a. تسبب عملية الاستقطاب تناقصاً في عملية التبادل البروتوني.

b. تزيد هذه العملية من سرعة هذا التبادل بسبب زيادة تركيز شوارد الهيدروجين في المحلول، الجدول (4).

يوضح هذا السلوك التجانس الحاصل بين تغيرات الناقلية الكهربائية وتغيرات pH المحلول بالنسبة لتغيرات تراكيز محاليل حمض الخل.

تبين الدراسة أن العلاقة بين ناقلية و pH المحاليل بالنسبة لدرجة حرارتها هي علاقة خطية [11]، يوضح الجدولين (2 ,3) والشكلين (4 ,5) صحة هذه العلاقة، وهنا لا بد من الإشارة إلى أن ميول هذه العلاقة ملحوظة عند قيم التركيز المنخفض للحمض في المحلول وتقع في المجال (4−2)، غير أنها صغيرة جداً عند التركيز المرتفع له وتتناقص حتى القيمة 3.4×10^{-2}، يفسر هذا السلوك على أن بنية المحلول في حالة التراكيز المخفضة أقل ثباتاً وتماسكاً مما هو عليه عند التركيز المرتفع للحمض كما يجعل تأثير درجة الحرارة أكبر.

يعمل الارتفاع في درجة الحرارة إلى زيادة حركة الجزيئات، وتكون أكبر في حالة الماء منها في حالة الحمض مما يؤدي إلى ظهور تأثير الجزء البنيوي الناقل الذي يعمل على تحطيم بنية الحمض الثنائية واستقطابها وتحطيم روابطها الهيدروجينية وتشكيل روابط أخرى مع جزيئة الماء النشطة، هذا يؤدي لزيادة كمية المركب التفاعلي المتشكل وزيادة ثباته لأنهُ كما هو معروف، فإن الارتفاع في درجة الحرارة يعمل على زيادة قيم ثابت التوازن للمحلول المتشكل [13, 12]، وتتحقق هذه النتيجة أيضاً عند زيادة تركيز الحمض في المحلول.



الشكل (4): تغيرات الناقلية الكهربائية لمحاليل حمض الخل عند درجات حرارة مختلفة.

الشكل (5): تغيرات قيم pH لمحاليل حمض الخل عند درجات حرارة مختلفة

يفسر هذا السلوك لدرجة الحرارة والتركيز وفق عاملين اثنين:

1. يجري التفاعل المباشر (تحطيم البنية الثنائية لجزيئات الحمض)، ويتم تشكيل المركب التفاعلي لجزيئات الماء والحمض بدرجة أكبر من التفاعل العكسي.
2. كلما كانت كمية الحمض أكبر، كلما كانت كمية المركب التفاعلي المتشكل أكبر، وبالتالي تكون بنية المحلول أكثر ثباتاً واستقراراً، وعملية التبادل البروتوني أسرع، وتكون مقاومة المحلول لانتقال الشوارد أكبر، الأمر الذي قيم الناقلية الكهربائية لهذه المحاليل متناقصة.

لقد بينت هذه الدراسة أن مفهوم الناقلية والخواص الاستقطابية المرافقة، وتغيرات pH والدراسة الطيفية [7] لهذه المحاليل أعطت النتيجة نفسها لعملية التبادل البروتوني في محاليل حمض الخل، آخذين بعين الاعتبار أن النظرية الكاملة لهذه العمليات لم تتحقق بعد، كما أنه لا بد من دراسة تأثير الكهرليتات المناسبة، والدور الذي تلعبه في تشكيل هذه المحاليل.

REFERENCE

1- د. يمن السيد سليمان الأتاسي. *كيمياء المحاليل المائية*. المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا ، دمشق. 2011 . 322p . P:96-120

2-ЩАТЕНЩТАИЙ А.И. УКР. ХИМ. Ж. 1956. Н.1.С.3-10 .

3-БРОДСКИЙ А. И. ИЗВ. А.Н.СССР. ОТДЕЛ.ХИМ. 1949. С.3.

4-КОРЯКИН Ю.В. АНГЕЛОВ И.И. *ЧИСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА*. М. ХИМИЯ. 1974. 407С.

5-REZA TAHERIAN . *THE THEORY OF ELECETRICAL CONDUCTIVITY . FACULITY OF CHEMICAL AND MATERIALS ENGINEERING*, SHARHROOD UNIVERSITY. IRAN. 2019. P. 1-18 .

6-ХУБЕЦОВ. С.Б. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, *ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЙ И ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРАХ*. АВТ-Т. ДИСС. МОСКВА 1976. 16С.

7- САМИР МААРУФ. *ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*. ДИСС. МОСКВА. 1990. 185С.

8-WALSTEIN P. BALTZ L.A. J.PHYS.CHEM.1967.71.2271.

9-WOLF A.F. *HANDBOOK OF CHEMISITRY AND PHYSICS*. 1976 . D.220 .

10-ШАХПАРОНОВ М.И. ВВЕДЕНИЕ В СОВРЕМЕННУЮ ТЕОРИЮ РАСТВОРОВ. М. ВЫЩ.ШКОЛА. 1976. 296 С.

11-ЩЕРБАКОВ В.В. СИЛКИНА Н.М. *ЕРМАКОВ В.И. Ж.ФИЗ.ХИМИЙ*. 1976. 50. С. 2718.

12-ИВАНОВА Е.Ф. *ТЕРМОДИНАМИКА И ЧЕСЛА СОЛЬВАТАЦИЙ* 1-1 ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ.АВТ-Т. ДИСС. ХАРЬКОВ.1975. 55 С.

13-CELINAM RENDA , YASHK PATEL , AND OTHERS . THERMODYNAMIC AND CONDUCTIVITY PROPERTIES OF ACETIC ACID – EMIMO AC IONIC LIQUID SOLUTIONS. J.MOLLECULAR LIQUIDS , V.216,APRIL 2016, P. 710-715 .