

## تحليل التداخلات الجزيئية لمحلول ملح كلوريد البوتاسيوم في مذيب N-مثيل مورفولين بالطرق الفيزيائية في درجات حرارة مختلفة

محمد مهدي صالح\* سعاد فاضل العزاوي\*\* صبا محمد خماس\*\*\*

تاريخ قبول النشر 2007/3/22

### الخلاصة:

تم في هذه الدراسة قياس الكثافة، اللزوجة ومعامل الانكسار للمخاليط ثنائية المكون من N-مثيل مورفولين والماء بنسب وزنية مختلفة (25%، 50% و 75%) في درجات حرارة 298.15، 308.15 و 318.15 كلفن. تم حساب الحجم المولاري الفانض،  $V^E$  للزوج الفانضة،  $\eta^E$  ومعامل الانكسار الفانض،  $n^E$  لهذه المخاليط. من النتائج التي تم الحصول عليها لنفس المخاليط والتي تحتوي على ملح كلوريد البوتاسيوم ضمن مدى التركيز (0.0025–0.1 M)، أتضح لنا بأن ملح كلوريد البوتاسيوم يعمل على كسر للتركيب (Structure Breaker) لمخاليط المذيب والماء وفي نفس الوقت يؤدي إلى زيادة التداخل الجزيئي بين أيون الملح والماء وأيون الملح والمذيب، وهذا واضح من قيم معامل B لمعادلة جونز-دول:

$$(\eta_{rel} - 1) / \sqrt{C} = A + B\sqrt{C}$$

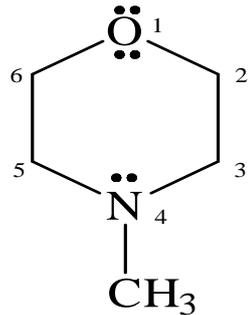
حيث يمثل المعامل A التداخل بين الأيون-الأيون، والمعامل B يمثل التداخل بين الأيون والمذيب، C تركيز كلوريد البوتاسيوم حيث عند زيادة تركيز مذيب N-مثيل مورفولين، نجد إن قيم معامل B تقل مما يدل على ان الملح يعمل على بناء التركيب (Structure Maker) لمخاليط الماء والمذيب.

ومن حسابات طاقة التنشيط للانسياب اللزج  $\Delta G^*$  وجد ان قيمة طاقة التنشيط تكون أعلى في حالة الخليط الذي يحتوي على نسب متساوية من الماء ومذيب N-مثيل مورفولين.

### المقدمة

في استخدامها كمذيبات قطبية لبعض البوليمرات التي لها استخدامات صناعية كثيرة.

المذيب N-مثيل مورفولين (NMM) N-Methylmorpholine أو N-4-Methylmorpholine



من خواص المذيب (NMM):

هو سائل متحرك، ذو رائحة تشبه رائحة الأمونيا.

قابل للامتزاج مع الماء والكحول والايثر (11,10).  
ويؤثر في التداخلات الجزيئية: معقدات انتقال الشحنة، معقدات الاواصر الهيدروجينية وقوى فاندرفالز (12).

لجزء العملي:

يعرف الالكتروليت (Electrolyte) (8-1) بالمذاب الذي يذوب في المذيب (الماء مثلاً) ويتفكك إلى دقائق مشحونة بشحنات موجبة (تسمى الأيونات الموجبة) وأخرى مشحونة بشحنات سالبة (تسمى الأيونات السالبة) مكوناً محلولاً له قابلية التوصيل للكهربائية أعلى من قابلية التوصيل للمذيب نفسه. أما المادة غير الالكتروليتية (Non-) (1, 3, 5) (Electrolyte) فهي المادة المذابة التي تذوب في المذيب (مثل الماء) دون تكوين الأيونات في المحلول، والمحلول الناتج ليس له قابلية التوصيل الكهربائي.

نظراً لأهمية المحاليل الالكتروليتية، تم في هذه الدراسة اختبار مذيب N - مثيل مورفولين (NMM)N-Methylmorpholine في دراسة تأثير المحاليل المائيه على سلوك هذا المذيب.

يعد مذيب N - مثيل مورفولين (9) أحد المشتقات المهمة للمورفولين المستخدم في استخلاص المركبات الهيدروكاربونية العطرية مثل البنزين،

التيولوين، الزيلينات من بعض المقاطع النفطية مثل البترول، قسح الكيمياء/ علوم بنات / جامعة بغداد  
\*\* رئيسة باحثين وزارة العلوم والتكنولوجيا  
\*\*\*مدارلنفثمسلاوالكفسار لكينيا المهلم بنواج لكلموعن بعهدده  
الهيدروكاربونات العطرية ذات أهمية صناعية كبيرة. وتكمن أيضاً أهمية مذيب المورفولين ومشتقاته

- 25 % وزناً N-مثيل مورفولين + 75 %  
% وزناً ماء.
  - 50 % وزناً N-مثيل مورفولين + 50 %  
% وزناً ماء.
  - 75 % وزناً N-مثيل مورفولين + 25 %  
% وزناً ماء.
- 2-3-2 حضرت سلسلة من التراكيز لملاح كلوريد البوتاسيوم في المخاليط المحضرة المنوه عنها سلفاً تتراوح بين (0.0025–0.1 M).

### النتائج والمناقشة:

1-3 المخاليط الثنائية لمذيب N-مثيل مورفولين والماء:

درست الخصائص الفيزيوكيميائية الكثافة ( $\rho$ )، اللزوجة ( $\eta$ ) ومعامل الانكسار ( $n_D$ ) لخلائط N-مثيل مورفولين (NMM) مع الماء التي تحتوي على مذيب N-مثيل مورفولين (25%، 50% و 75%) وزناً في درجات حرارية مختلفة 298.15، 308.15 و 318.15 كلفن. كما في جدول (1-3)، ومن النتائج المستحصلة تم ملاحظة ازدياد كثافة مخاليط N-مثيل مورفولين والماء بزيادة النسبة الوزنية للماء فيها وتقل بارتفاع درجة الحرارة. أما بالنسبة للزوج . يتضح بأنه كلما زاد تركيز المذيب N-مثيل مورفولين تزداد اللزوجة إلى أن تصل إلى القمة في تركيز حوالي 61% ثم تبدأ اللزوجة بالانخفاض مع زيادة تركيز المذيب إلى أن تصل إلى لزوجة الماء النقي. وكذلك تقل قيمة اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة، إن معامل الانكسار يزداد بزيادة نسبة مذيب N-مثيل مورفولين وكذلك يقل بارتفاع درجة الحرارة. ويمكن تفسير النتائج المستحصلة على أن قوة التداخل الجزيئي بين الماء والمذيب هي أقوى بكثير من قوى التداخل بين جزيئات الماء الناتجة من الروابط الهيدروجينية (Hydrogen Bonding).

تم حساب الحجم المولاري الفائض Excess Molar Volumes  $V^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  الثنائية لمذيب N-مثيل مورفولين والماء وبتراكيز مختلفة وفي ثلاث درجات حرارية مختلفة حسب المعادلة الآتية<sup>(13)</sup>:

$$V^E = [(x_1M_1 + x_2M_2)/\rho - (x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2)] \dots \quad (1.3)$$

حيث أن:

$x_1$  ،  $x_2$  يمثل الكسر المولي للماء و N-مثيل مورفولين على التوالي.

$M_1$  ،  $M_2$  يمثل الوزن الجزيئي للماء و N-مثيل مورفولين على التوالي.

$\rho_1$  ،  $\rho_2$  ،  $\rho$  تمثل الكثافة للماء و N-مثيل مورفولين وللخليط الثنائي على التوالي.

2-1-1 المواد الأولية Materials

1-1-2-1 ماء مقطر لا أيوني:

إنتاج شركة المنصور العامة توصيلته الكهربائية (Conductivity)  $(1 \times 10^{-6} \text{ s.cm}^{-1})$  مغلي ومبرد.

2-1-2 ملح كلوريد البوتاسيوم Potassium Chloride (KCl):

من شركة Riedel-de Häen بوزن جزيئي  $74.55 \text{ g.mol}^{-1}$  وبدرجة نقاوة أعلى من 99%. جفف الملح في فرن بدرجة حرارة  $110^\circ\text{C}$  لمدة 24 ساعة.

3-1-2 N-مثيل مورفولين (NMM) morpholine:

صيعته الجزيئية  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$  من شركة Merck وزنه الجزيئي 101.15، حفظ المذيب على مناخل جزيئية Molecular Sieves نوع  $4 \text{ \AA}$  وذلك لزيادة نقاوته والتخلص من الرطوبة. تم التأكد من درجة نقاوة المذيب بواسطة التحليل الغاز-السائل الكروماتوكرافي، حيث أظهرت التحاليل بأن درجة النقاوة تزيد على 97%.

2-2 الأجهزة المستخدمة Instruments

1-2-2 جهاز قياس اللزوجة Viscosity Measurement Unit:

استخدم جهاز قياس اللزوجة المجهز من شركة (Schott-Gerate) موديل Avs-300 يحتوي على عداد إلكتروني لقياس زمن الانسياب (Flow Time) ويرتبط بحامل يحتوي على خليتين ضوئيتين. يثبت الحامل داخل حمام مائي نوع (Schott-Gerate CT 1150) مع منظم لدرجة الحرارة بدقة تصل إلى  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  مزود بمحرار قياسي.

2-2-2 جهاز قياس الكثافة Density Measurement Unit:

استخدم حمام مائي نوع LAUDA M<sub>3</sub> mgw المجهز من شركة KRÜSS مع منظم لدرجة الحرارة بدقة تصل إلى  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  وأستخدمت قناني زجاجية (البيكوميترات) ذات حجم ثابت ( $5 \text{ cm}^3$ ) مزودة بسداد ذو أنبوبة شعرية.

3-2-2 جهاز قياس معامل الانكسار Refractive Index Measurement Unit:

استخدم جهاز قياس معامل الانكسار المجهز من شركة KRÜSS مع حمام مائي ومنظم Abbe-Refractometer مع حمام مائي ومنظم لدرجة الحرارة بدقة تصل إلى  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

3-2 تحضير المحاليل الالكتروليئية

2-3-1 حضرت مخاليط مذيب N-مثيل مورفولين مع الماء بنسب وزنية محددة:

298.15، 308.15 و 318.15 كلفن. كما مبين في الجداول من (3-3) الى (5-3).

من تطبيق معادلة جونز-دول (Jones-Dole Equation)<sup>(17)</sup> لعلاقة اللزوجة للمحاليل الالكترووليتية مع تركيز الملح:

$$(\eta_{rel} - 1) / \sqrt{C} = A + B\sqrt{C} \dots (4.3)$$

حيث ان:

A تمثل التداخل الالكتروستاتيكي لايونات المذاب بعضها البعض.

B تمثل التداخل بين المذيب وايونات المذاب .

C تمثل التركيز المولاري.

$\eta_{rel}$  تمثل اللزوجة النسبية..

ومن الجدول (3-6) يمكن ملاحظة زيادة قيمة

المقدار  $(\eta_{rel} - 1) / \sqrt{C}$  بزيادة تركيز ملح كلوريد البوتاسيوم حتى وصول القمة ثم الانحدار بتلك القيم للمخاليط الثنائية الثلاثة ولدرجات الحرارة نفسها. ومن رسم قيمة المقدار

$(\eta_{rel} - 1) / \sqrt{C}$  للتركيز الواطئه جدا لمخ كلوريد البوتاسيوم يتضح وجود علاقة خطية من العلاقة الخطية يمكن حساب معامل A ، معامل B و r معامل الارتباط لكل نسبة مئوية من مذيب N- مثل مورفولين ولكل درجة حرارية أيضاً. كما موضح في جدول (3-7) من هذا نستنتج بأن أيونات ملح كلوريد البوتاسيوم تعمل مرة على كسر التركيب (Structure Breaker) ومرة أخرى على تقوية التركيب (Structure Maker) حسب تركيز مذيب N-ممثل مورفولين في خلاط المذيب-الماء.

ويمكن إيجاد العلاقة بين لزوجة السائل ودرجة الحرارة حسب Eyring Equation<sup>(18)</sup> وبأخذ اللوغاريتم للمعادلة

$$\ln \eta = \ln \frac{hN_A}{V} + \frac{\Delta G^*}{RT} \dots (5.3)$$

حيث h ثابت بلانك (Plank's Constant)،  $N_A$  عدد افوكادرو (Avogadro's Number)، V الحجم المولاري،  $\Delta G^*$  طاقة التنشيط للانسحاب اللزج، R ثابت الغازات و T درجة الحرارة.

وتم حساب  $\Delta G^*$  لمخ كلوريد البوتاسيوم في نسب وزنية مختلفة من الماء ومذيب N-ممثل مورفولين، وكما موضح في الجدول (3-8). من النتائج المستحصلة لطاقة التنشيط تكون أكبر في خليط متساوي من المذيب والماء (50% وزناً N-ممثل مورفولين + 50% وزناً ماء) وهذا يفسر لنا بأن

وتم حساب اللزوجة الفائضة Excess Viscosity  $\eta^E/cP$  للمخاليط الثنائية لمذيب N-ممثل مورفولين والماء من المعادلة الآتية<sup>(14)</sup>:

$$\eta^E = \eta - x_1\eta_1 - x_2\eta_2 \dots (2.3)$$

حيث أن:

$\eta_1, \eta_2, \eta$  تمثل لزوجة الماء و N-ممثل مورفولين والخليط الثنائي على التوالي.

تم حساب معامل الانكسار الفاض Excess Refractive Indices  $n^E$  للمخاليط الثنائية لمذيب N-ممثل مورفولين والماء حسب المعادلة الآتية<sup>(15)</sup>:

$$n^E = n - (x_1n_1 + x_2n_2) \dots (3.3)$$

حيث أن:

$n_1, n_2, n$  تمثل معامل الانكسار للماء و N-ممثل مورفولين والخليط الثنائي على التوالي.

من فائض الحجم المولاري،  $V^E$  المستحصل عليه كما مبين في الجدول (3-2) للخلائط الثنائية لمذيب N-ممثل مورفولين والماء ، يمكن ملاحظة وجود انحراف سالب عن المثالية مع حصول انخفاض (Minima) عند الكسر المولي 0.40 لمذيب N-ممثل مورفولين، كما يلاحظ ان التغير بدرجة الحرارة ليس لها تأثير واضح عليه.

يلاحظ ان سلوك مذيب N-ممثل مورفولين مع الماء يختلف عن سلوك نفس المذيب مع الكحول الأثيري كما مبين في المخاليط الثنائية لـ N-ممثل مورفولين، الكحول والماء<sup>(16)</sup>. أي عند إضافة الكحول إلى المذيب، يلاحظ أن المذيب يعمل على زيادة قوة الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الكحول، بينما في حالة الماء يعمل المذيب على تكسير الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء وتكوين روابط جديدة بين الماء وبينه.

أما نتائج اللزوجة الفائضة  $\eta^E$  ومعامل الانكسار الفاض  $n^E$  لنفس الخلائط كما مبين في الجدول (3-2) فقد أعطت انحرافاً موجباً عن المثالية ولكن عند تراكيز أقل.

2-3 المخاليط الثنائية لمذيب N-ممثل مورفولين والماء مع كلوريد البوتاسيوم:

درست الخصائص الفيزيوكيميائية الكثافة، اللزوجة ومعامل الانكسار لخلائط N-ممثل مورفولين (NMM) والماء، بثلاث نسب وزنية من N-ممثل مورفولين (25%، 50% و 75%)، بعد إضافة ملح كلوريد البوتاسيوم ولتسع تراكيز مولارية مختلفة ضمن المدى (0.0025–0.1 M)، أما بالنسبة لتركيز محاليل ملح كلوريد البوتاسيوم في خليط 75% وزناً N-ممثل مورفولين فيكون ضمن المدى (0.0025–0.04 M) بسبب عدم إمكانية ذوبان الملح فيه. تمت القياسات بالدرجات الحرارية

تركيز الماء أو زيادة تركيز المذيب.

الملح يعمل بالتساوي كـ (Structure Breaker) و  
(Structure Maker) بينما تقل في حالة زيادة

Engineering. McGraw-Hill Book Company, Japan :3175.

8. Sienko M., Plane R. 1981.Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill Book Company, Japan :177-182.

9. Awwad A. M., Al-Dujaili A., and Yassen A. 2000. Refractive Indexes Densities and Excess properties of 4(2-hydroxyethyl) morphine +water .,K.J.Chem.Eng. 45 :647-649

10. Merck and Co., Inc., White House Station, 1999.USA.

11. Rose and Rose, 1966.The Condensed Chemical Dictionary, Reinhold Pub., New York .

12. سلومي، عصام جرجيس، 1983 . الكيمياء اللاعضوية، جامعة الموصل.

13. AL-Azzawi S.F, Awwad A.M. 1990.Excess molar volumes, Excess logarithmic viscosities of viscous flow for 2-Ethoxy-ethanol+gamma – Butyrolactone and Sulfolane. Chem.Eng.Data 35: 411-418 .

14. Deimas G., Purves P. and Romain P.Dest . 1975. J. Phys. Chem.,79:1970.

15. Ritzoulis G. Missoplinou D. and Panayioton C. 2000.J. Chem. Eng. Data, 45: 638.

16. Salman H.E. 2001.Ph.D. The sis, Density, Refractive index, dielectric constant, and Excess property of Binary mixtures containing sulfolane and N-methyl morpholine. Saddam University.

17. Jones G ,Dole M., 1929.The viscosity of Aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to Barium chloride, J. Amer Soc. 15:2950.

18. الطيار علي حسون و الطائي علي سلمان . 1991، الكيمياء الفيزيائية ، الطبعة الأولى، دار الحكمة-بغداد.

#### المصادر:

1. Russo S, Silver M. 2000. Introductory Chemistry A Concept Focus. Benjamin.450

2. GerasimoY, Dreving V.,1978. Physical Chemistry, Mir Publishers, Moscow 2:175.

3. Antropov, L.1972. Theoretical Electrochemistry, Mir Publishers, Moscow :230-237.

4. Kroschwitz J.Winokur M,1987.Chemistry: A First Course, McGraw-Hill, Inc.,New York :314-327.

5. Sisler H., Vanderwerf A. and Davidson A. 1960.General Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., The Macmillan Company, New York :1313.

6. Eyring H., Christensen C. J and Johnston H.. 1966.Annual Reviews of Physical Chemistry, Palo Alto, California, 17: 618-634.

7. Breck W.,Brown C and McCowan J. 1983.Chemistry for Science and

## Analysis of the Molecular Interactions of Potassium Chloride Solutions in N-Methylmorpholine by Physical Methods at Different Temperatures

**Mohammad M.Saleh\***    **Soad F.Al.Azzaawi\*\***    **Saba M. Khamase\*\*\***

\* Prof. Dep. of Chemistry ,College of Science for Women, Baghdad University

\*\* Dr., Ministry of Science and Technology

\*\*\* Ass-Lecturer, Dep. of Chemistry, College of Science for Women, Baghdad University

### Abstract:

In this study, the densities,  $\rho$  viscosities,  $\eta$  and refractive index,  $n_D$  were measured for the binary mixtures of N-methylmorpholine and water, in different weight percentages (25%, 50% and 75%) and at three different temperatures 298.15 K, 308.15 K and 318.15 K.

The experimental results of the densities, viscosities and refractive index of the binary mixtures of N-methylmorpholine and water, the excess molar volumes,  $V^E$  excess viscosities,  $\eta^E$  and excess refractive index,  $n^E$  were calculated.

the experimental results of the mixtures containing potassium chloride within the concentration range (0.0025–0.1 M), we have found that the potassium chloride is a structure breaker for the mixtures of water and solvent. At the same time potassium chloride increases the molecular interaction between salt ion with water and with solvent as indicated from B-coefficient values of Jones-Dole equation:

$$(\eta_{rel} - 1) / \sqrt{C} = A + B\sqrt{C}$$

where the A-coefficient indicates the interaction between ion-ion, and B-coefficient indicates the interaction between ion and solvent. The study showed that the increasing the concentration of N-methylmorpholine causes decreasing in B-coefficient value and this prove that the salt is a structure maker for mixtures of water with solvent.

Calculation of the excess activation energy of viscous flow,  $\Delta G^*$ , proved that the highest value of activation energy achieved when the mixture contains equal weight (50% : 50%) of water and solvent N-methylmorpholine.