العلاقة الرياضية لسرعة تحلل ولزوجة بولي فوسفات الامونيوم في وسط حامضي

حنان حسن فليح العزاوي * إسماعيل خليل الخطيب *

* جامعة الانبار- كلية العلوم- قسم الكيمياء

E-mail: hanan_med_2004 @ yahoo.com

الكلمات المفتاحية : سرعة التفاعل ، اللزوجة ، الحامضية ، درجة الحرارة ، فوسفات الامونيوم.

تاريخ الاستلام:2010/6/13 تاريخ القبول:2010/10/6

المستخلص:

تم دراسة العلاقة بين سرعة تحلل ولزوجة بولي فوسفات الامونيوم في وسط حامضي ولقيم مختلفة من الدالة الحامضية تراوحت بين (0.5-2.50) باستخدام حامض الهيدروكلوريك عند درجات الحرارة (293,313,333,353) مطلقة . قيست كمية الفسفور المتحرر لكل درجة ودالة الحامضية باستخدام طريقة حامض الاسكوربيك كذلك تم قياس اللزوجة باستخدام مقياس اوستولد للزوجة ولنفس الظروف اعلاه . بعد ذلك تم حساب قيم ثوابت سرع التحلل كدالة للزمن ومقارنتها مع تلك المستحصل عليها من حسابات اللزوجة بالاضافة الى حساب قيم طاقات التنشيط في كلا الحالتين بتطبيق معادلة أرينوس . لوحظ ان التفاعل هو من المرتبة الاولى وان قيم ثوابت السرع تزداد بزيادة درجة الحرارة وتقل مع زيادة الدالة الحامضية ويستدل على ذلك أيضا من قيم طاقة التنشيط المستحصل عليه . تم تطوير علاقة رياضية تجريبية بين سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم ولزوجته تحت ظروف التجربة وكانت كما يلي :

$$K=0.0028 \frac{T}{\eta}$$

MATHEMATICAL RELATION BETWEEN DEGRADATION RADATION RATE AND VISCOSITY OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE

Hanan Hasan Flyiah Al-Azawi* **Ismail Khalil AL –Khateeb***

*** University of Anbar - Collage of Science - Chemistry Dept.**

E-mail: Hanan med 2004 @ yahoo.com

Key words: rate constant, viscosity, pH ,temperature, ammonium polyphosphate.

Received:13/6/2010 **Accepted:6/10/2010**

Abstract:

The research is conducted to establish a relationship between degradation rate and viscosity of Ammonium - polyphosphate at acid medium with pH ranged between 0.5 to 2.5 under temperatures of 293,313,333 and 353 k, the concentration of librated phosphorous is estimated by ascorbic acid method while the values of viscosity is measured by Ostwald's method using viscometer .The rate constant of degradation is calculated as a function of time while the activation energy values were estimated Arrhenius equation The results showed that the degradation of ammonium - polyphosphate is a first - order reaction . The rate constants of reaction was increased dramatically with temperature while the viscosity values decreased with temperatures . However, the rate constant is highly affected by pH and decreased with decreasing of acidity . Meanwhile , the mathematical model was suggested to describe the relationship between the rate degradation and viscosity of Ammonium - polyphosphate .The modified empirical equation is-:

$$K=0.0028 \frac{T}{\eta}$$

المقدمة:

يستأثر تحلل الفوسفات المكثفة باهتمام متزايد لعدد من الباحثين(1956,Grassie). وتعد البوليمرات ذات السلسلة الطويلة الاكثر اهتماماً(1963,Gimblett)، حيث ان لها القابلية على الذوبان في الماء (1974,Audrieth)، وفي المذيبات العضوية مثل الميثانول والايثانول والبيوتانول والدايوكسان(1970,Bbargava).

فقد تمت دراسة تحلل بولي فوسفات الصوديوم في الاوساط غير المائية، حيث وجد ان ثابت السرعة يختلف باختلاف المذيب مع ثبوت الدالة الحامضية، فعند استخدام محلول (دايوكسان-ماء) كمذيب لوحظ ان قيمة ثابت السرعة تزداد بزيادة محتوى الدايوكسان في المحلول، وبالمقابل يقل ثابت السرعة عند استخدام حامض الفورميك او الخليك مع الماء مقارنة باستخدام الدايوكسان (1952,Van Wazer etal).

تتواجد هذه البوليمرات في الماء على شكل سلسلة خطية وبمعدل عدد وحدات مساوٍ الى 85 وحدة وهي غير ثابتة في المحاليل الحامضية، في حين ان مركب بولي فوسفات الليثيوم لا يذوب في الماء باستخدام الايثانول كمحفز. تتحلل البوليمرات الفوسفاتية الى سلاسل أقصر ويمكن زيادة سرعتها باستخدام عوامل مساعدة لايونات المعادن مثل البوتاسيوم والصوديوم والكالسيوم والألمنيوم (1957,Thilo etal).

كذلك اهتم عدد من الباحثين بدراسة نواتج تحلل البولي فوسفات باستخدام تقنية NMR وأثبتت هذه التقنية بأنها أكثر فعالية ودقة لدراسة تحلل البولي فوسفات حيث تم ملاحظة نواتج التحلل وملاحظة حركية التحلل عند قيم دالة حامضية تراوحت بين (1-7)، وأوضحت الدراسة وجود عدة قمم لتحلل البولي فوسفات، وتمثل هذه القمم ذرة الفسفور الطرفية والوسطى وذره الفسفور الفردية في جزيئة الاورثوفوسفات وبحسب هذه التقنية اقترح ان تفاعل التحلل يمكن ان يكون المرتبة الصفرية إضافة إلى تفاعل المرتبة الأولى والمعروف من قبل اكثر الباحثين (1957,Thilo etal).

يمكن الاستفادة من تحلل البولي فوسفات في الصناعة باعتبارها مواد عازلة ويصبح توصيلها أفضل عندما تحلل حرارياً ويمكن إضافة مركبات لها لزيادة درجة انصهارها لاستخدامها كموصلات(2009,Kenneth).

كذلك لها أهمية في الزراعة لأنها اقل تفاعلاً مع معادن التربة بالإضافة إلى استخداماتها في الطلاء والمواد الغذائية ومعاجين الأسنان ومانع للتآكل في الأنابيب المستخدمة لنقل المياه (1988,Dalby).

طريقة العمل:

تم تحضير مركب بولي فوسفات الامونيوم من حامض الاورثوفوسفوريك والامونيا وقيست له بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية ووفق الطرق المعتمدة عالمياً (Alkateeb) . تم دراسة حركية التحلل عند ظروف مختلفة من درجات حرارة (293، 313، 333، 353) مطلقة، دالة حامضية ذات قيم (0.50، 2.00، 2.50)، قيست كمية الفسفور المتحرر عند كل دالة حامضية ودرجة حرارة بطريقة حامض الاسكوربيك (1975,WHO)، ولفترات زمنية هي (10، 20، 30، 40، 60) دقيقة. وبعد ذلك تم حساب مرتبة التفاعل وثابت سرعة التحلل طبقاً للمعادلة:

$$lin\frac{P}{P_o} = -Kt$$

كذلك استخدمت معادلة Arrhenius لحساب قيمة طاقة التنشيط:

$$linK = LinA - \frac{Ea}{RT}$$

فقيست لزوجة البوليمر وعند نفس الظروف اعلاه باستخدام مقياس اوستوالد للزوجة وتم استخدام العلاقة :

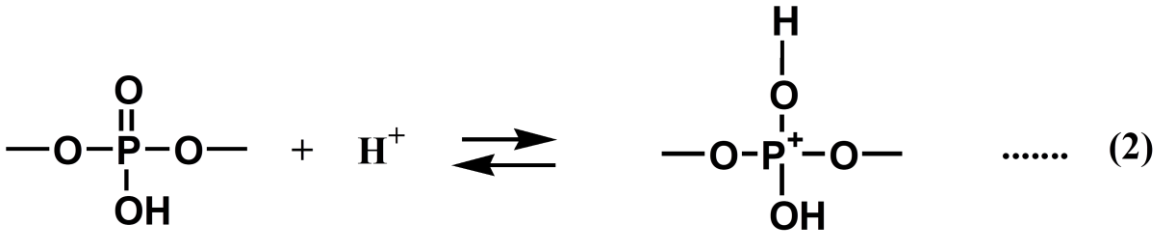
$$l.\eta = linA + \frac{Ea}{RT}$$

لحساب طاقة تنشيط محلول بولي فوسفات الامونيوم.

توضح النتائج المستحصلة من دراسة تأثير درجة الحرارة تزايد بشكل عام مع زيادة درجة الحرارة، اما بالنسبة للدالة الحامضية فان سرعة التحلل تقل بزيادة الدالة الحامضية ولجميع درجات الحرارة مع التأكيد على التفاوت لطبيعة الظروف الحرارية والدالة الحامضية المستخدمة، حيث تبين ان قيم ثوابت السرعة تتأثر بصورة كبيرة بدرجة الحرارة ولكنها تقل بصورة ملحوظة بزيادة الدالة الحامضية ولنفس درجة الحرارة، حيث يتوقع ان تزداد سرعة التفاعل ولمعظم التفاعلات بزيادة درجة الحرارة(1970,Bbargava). اما بالنسبة للدالة الحامضية فقد لوحظ ان البوليمر تنشط عندما تحدث عملية بروتنة للوحدات الطرفية للفوسفات وحسب المعادلة(1998,Hent)

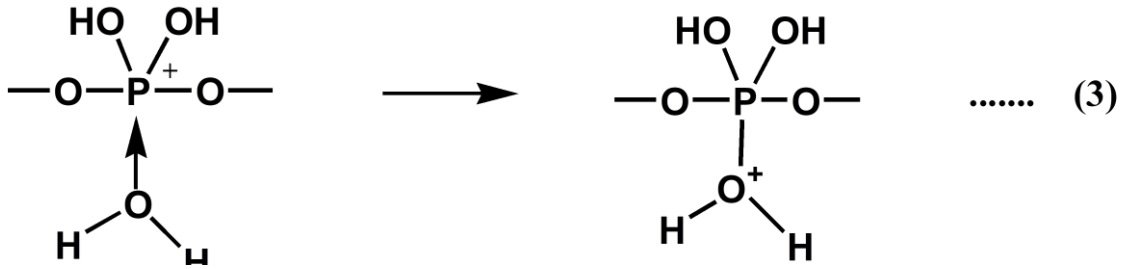
$$(H_{n+2}P_nO_{3n+2})^t + H_2O \underset{k^1a}{\overset{ka}{\rightleftharpoons}} (H_{n+2}P_nO_{3n+2})^t \xrightarrow{kn} (H_{n+1}P_{n-1}O_{3n-2})^t + H_3PO_4 \quad \text{..... (1)}$$

تعتبر ($H_n+2P_nO_{3n}+2$) الحالة الوسيطة وبرمز t الى الوحدات الطرفية، تحدث البروتنة في المحاليل الحامضية للاصرة المزدوجة للاوكسجين الموجودة في الوحدات الطرفية للبوليمر حيث يتم تنشيطها وبالتالي تنشيط البوليمر للهجوم النيوكليوفيلي للماء الذي يؤدي الى



..... (2)

ويكون ايون الفوسفات الناتج من المعادلة أعلاه أكثر جاهزية لتقبل الهجوم النيوكليوفيلي لجزيئه الماء من



..... (3)

ويمكن أن تمثل المعادلة أعلاه الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، وان التحلل يعجل بواسطة الحالة الوسطية الخماسية. وجد ان تفاعل التحلل من المرتبة الأولى لجميع ظروف التفاعل تحت التجربة، الأشكال (1-6)، ويبين (جدول-1) قيم ثوابت سرعة التحلل واللزوجة المستحصلة عليها.

اظهرت نتائج قياسات اللزوجة لتحلل البوليمر وبدرجات حرارة ودالة حامضية مختلفة ان القيم المستحصل تقل بزيادة درجة الحرارة لأن الجزيئة عليها يجب ان تكسب طاقة قبل ان تبدأ بالحركة والانتقال من مكان الى اخر. ويلاحظ ان ميل الجزيئة للحركة او سيولة السائل تكون في تناسب مع العامل الاسي، ومن المعروف ان اللزوجة هي مقاومة السائل للجريان وهي تتناسب عكسياً مع السيوله، عندئذ يمكن تطبيق المعادلة التالية:

$$\eta = A\exp(\frac{Ea}{RT}).....(4)$$

ويوضح (جدول-1) ايضاً قيم ثوابت السرعة مع زيادة درجة الحرارة والمستحصل عليها تحت نفس ظروف التجربة وحسب معادلة اربنيوس:

$$K = A\exp(\frac{-Ea}{RT}).....(5)$$

تكوين الحالة الوسطية، ويكون انتقال الشحنة من وحدات الفوسفات الطرفية اسهل لوجود مجاميع OH. كذلك لوحظ في المحلول امكانية حدوث توازن سريع بين الفوسفات وايون الهيدروجين حسب المعادلة التالية:

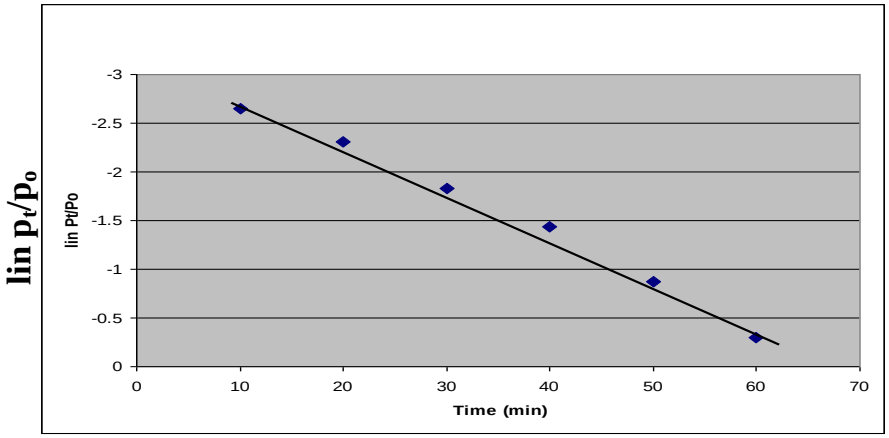
الفوسفات وحسب المعادلة التالية:

حيث يلاحظ تقارب قيم اللزوجة مع قيم ثوابت السرعة المحصل عليها لكن بالاتجاه المعاكس وذلك بسبب زيادة سيوله السائل ، لوحظ كذلك تقارب قيم طاقات التنشيط المقاسة في كلا الطرفين لكن باتجاهين متعاكسين، حيث تمثل طاقة التنشيط المقاسة بالاعتماد على قيم ثوابت السرع اقل طاقة لازمة لحدوث التفاعل والتي من المعروف انها تقل مع زيادة درجة الحرارة اما قيم طاقة التنشيط المحصل عليها من قياسات اللزوجة والتي تمثل احتمالية اكتساب هذه الطاقة من قبل الجزيئة والمعطى بواسطة توزيع بولتمان وحسب معادلة (4)، فتمثل طاقة التنشيط للسائل وعندئذ يكون ميل الجزيئة للحركة او سيوله السائل في تناسب مع عامل بولتزمان الاسي ($e^{E\alpha/RT}$)، وبما ان اللزوجة هي في تناسب عكسي مع السيولة فعند نطبق معادلة (4) ورسم العلاقة بين Lin.η و1/T للحصول على قيم طاقة التنشيط، نلاحظ انها تزداد بزيادة درجة الحرارة لانها تمثل الطاقة المكتسبة من قبل الجزيئات للحركة فكلما زادت الطاقة زادت الحركة وبالتالي زيادة سيوله السائل والتي تعني تفكك البوليمر وطبقا للنتائج اعلاه ولغرض تحديد العلاقة الرياضية بين تحلل ولزوجة بولي فوسفات الامونيوم فقد تم استنتاج المعادلة التالية:

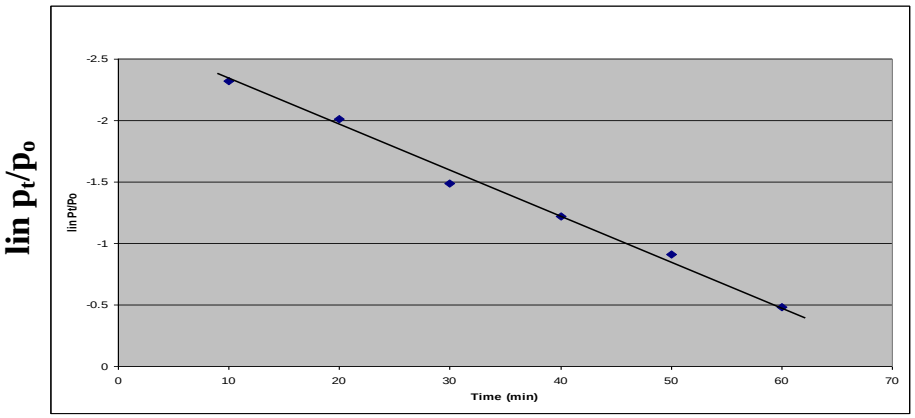
$$K = 0.0028\times\frac{T}{\eta}$$

جدول-1 : يبين قيم ثوابت السرع واللزوجة عند درجات حرارية وpH مختلفة

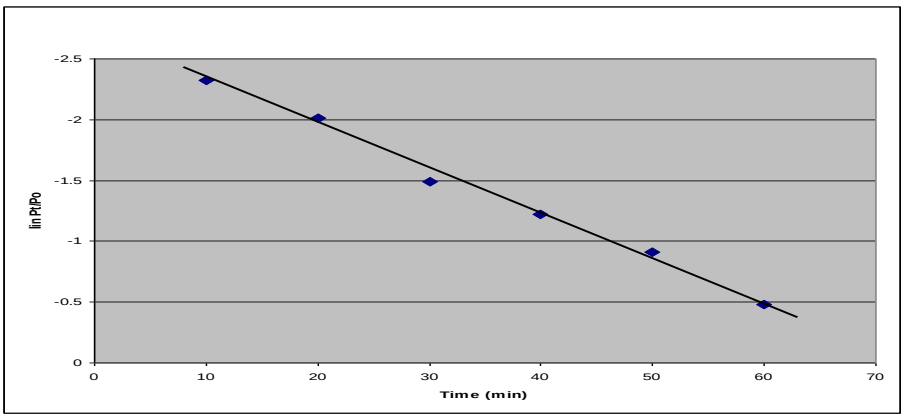
Temperature, k	pH	Rate Constant, S^{-1}	Viscosity
293	0.50	0.730×10^{-3}	1.080×10^{-3}
	2.00	0.608×10^{-3}	1.1366×10^{-3}
	2.50	0.542×10^{-3}	1.249×10^{-3}
313	0.50	0.827×10^{-3}	1.001×10^{-3}
	2.00	0.813×10^{-3}	1.024×10^{-3}
	2.50	0.811×10^{-3}	1.043×10^{-3}
333	0.50	1.073×10^{-3}	0.776×10^{-3}
	2.00	1.055×10^{-3}	0.783×10^{-3}
	2.50	1.002×10^{-3}	0.829×10^{-3}
353	0.50	1.152×10^{-3}	0.758×10^{-3}
	2.00	1.082×10^{-3}	0.811×10^{-3}
	2.50	1.074×10^{-3}	0.831×10^{-3}



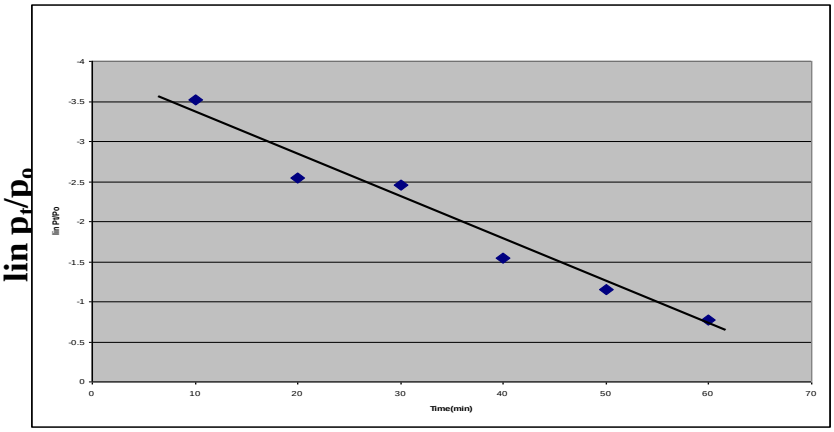
شكل-1: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 293 مطلقة ودالة حامضية (0.50)



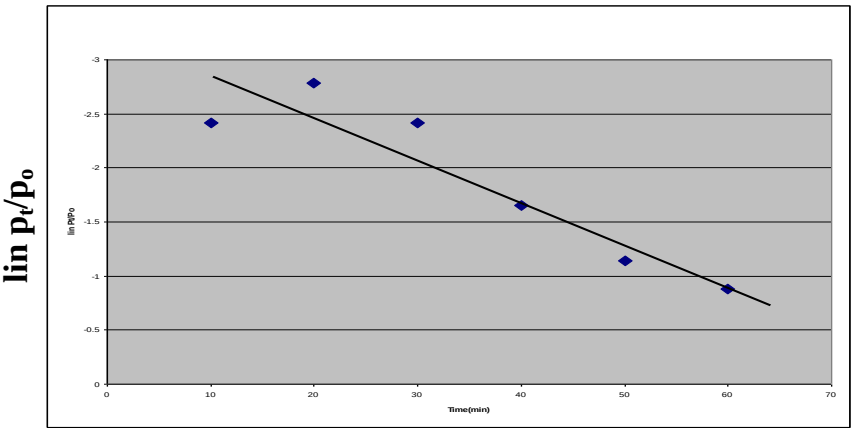
شكل-2: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 293 مطلقة ودالة حامضية (2.0)



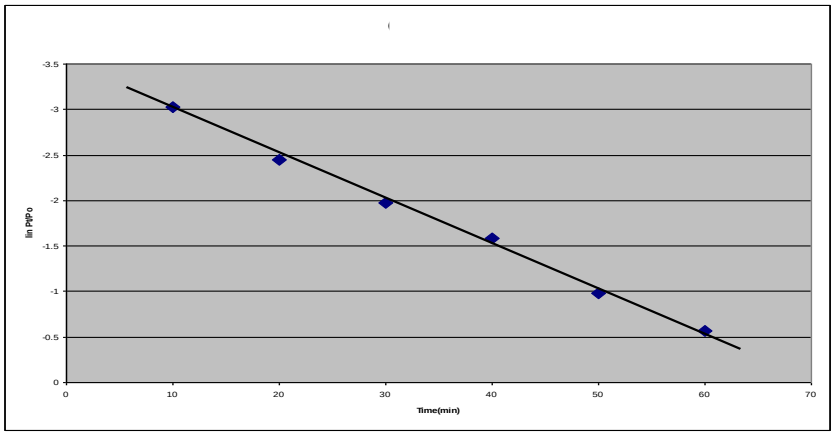
شكل-3: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 293 مطلقة ودالة حامضية (2.0)



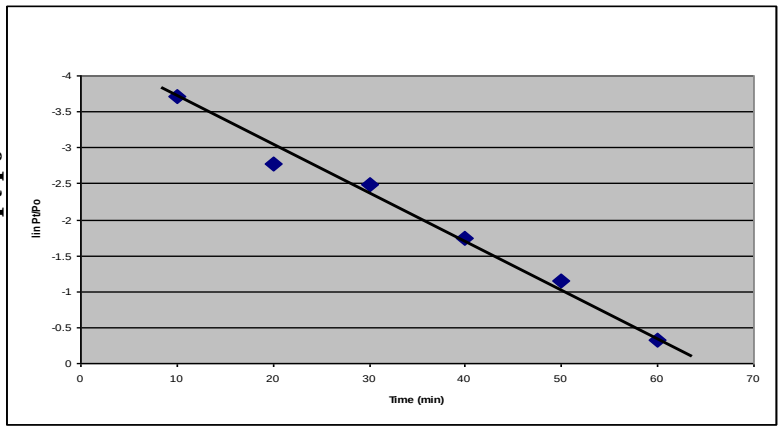
شكل-4: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 313 مطلقة ودالة حامضية (0.50)



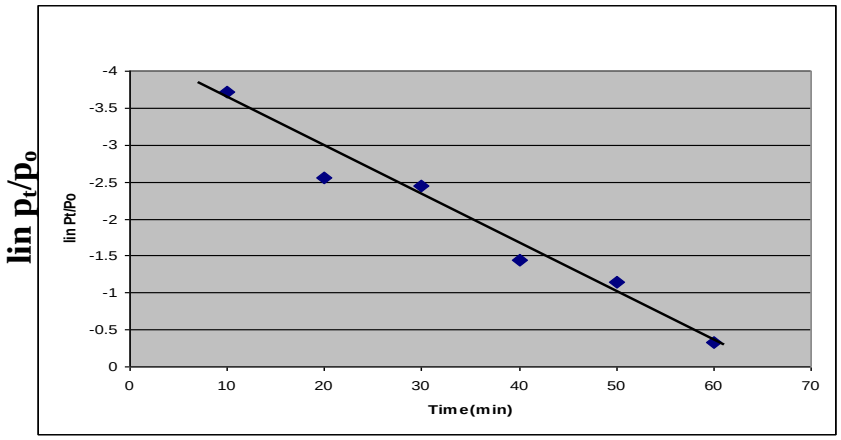
شكل (5) : سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 313 مطلقة ودالة حامضية (2.0)



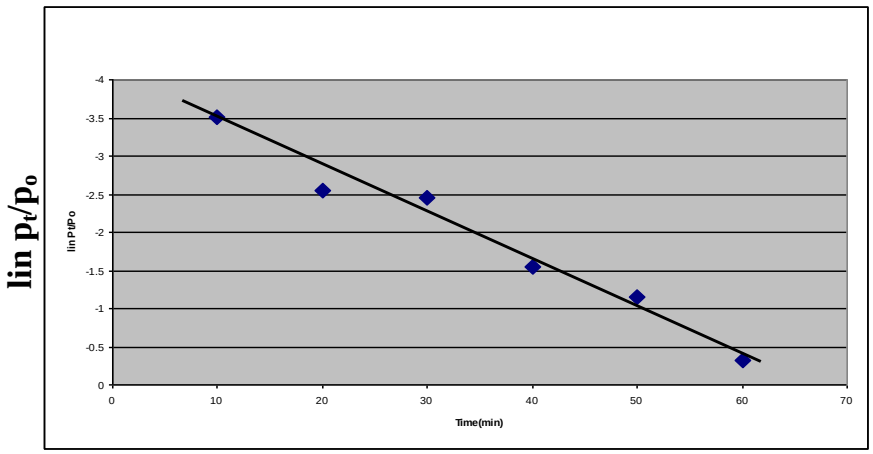
شكل-6: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 313 مطلقة ودالة حامضية (2.50)



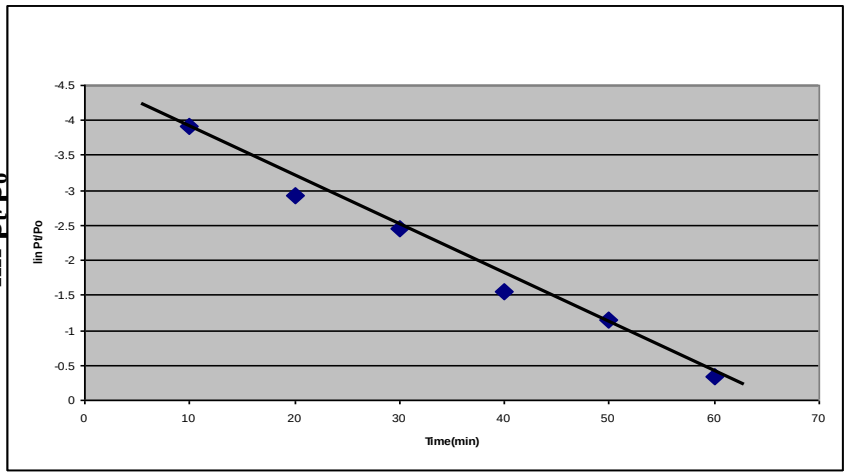
شكل -7: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 333 مطلقة ودالة حامضية (0.5)



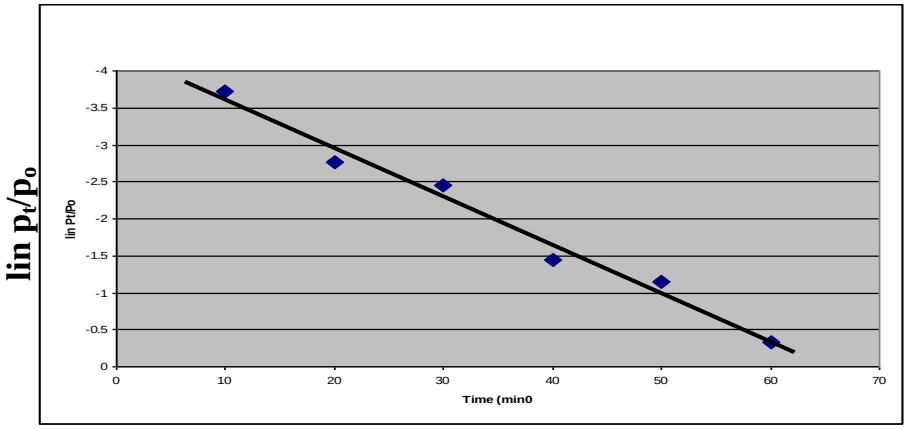
شكل-8: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 333 مطلقة ودالة حامضية (2.0)



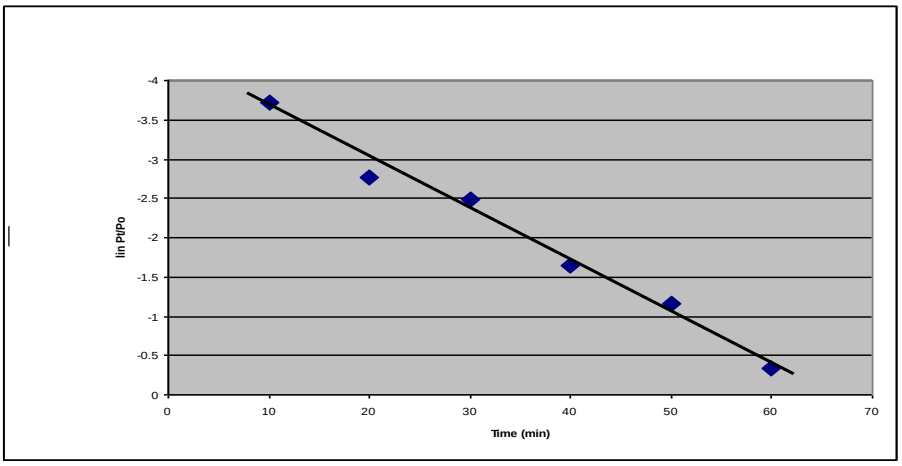
شكل-9: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 333 مطلقة ودالة حامضية (2.50)



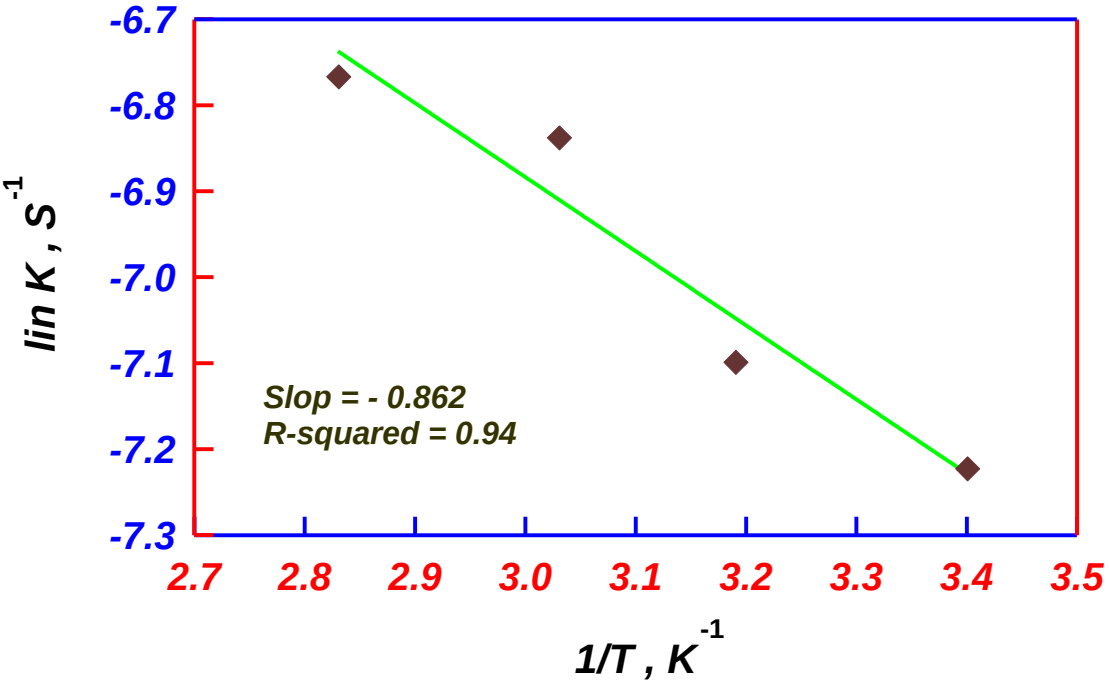
شكل-10: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 353 مطلقة ودالة حامضية (0.50)



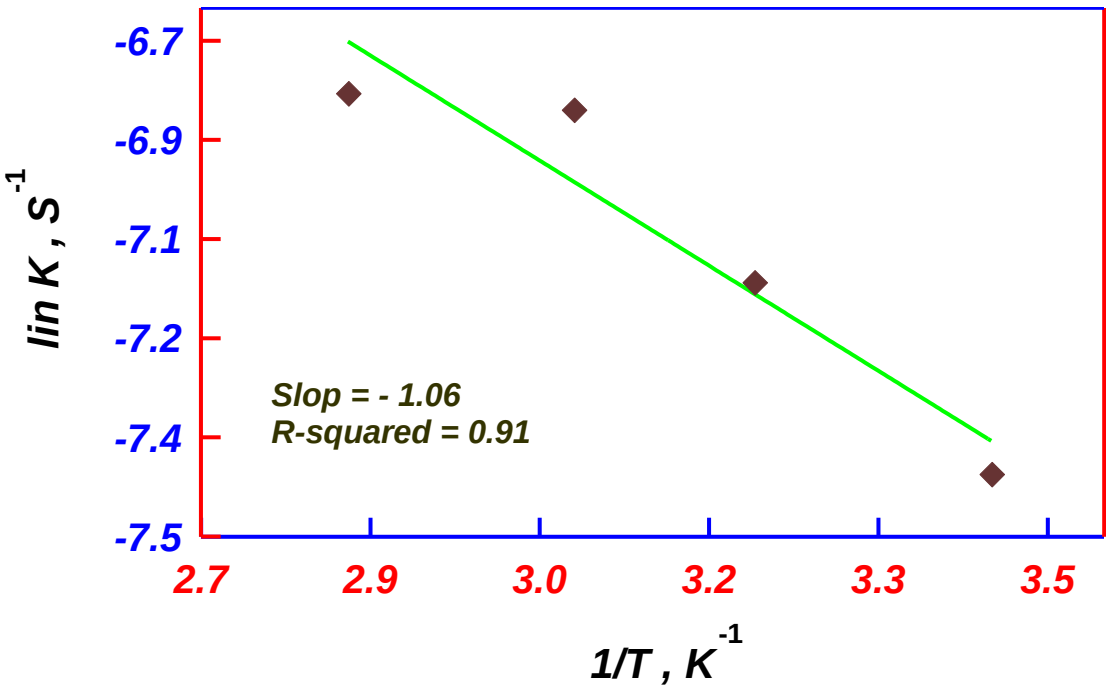
شكل (11) : سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 353 مطلقة ودالة حامضية (2.0)



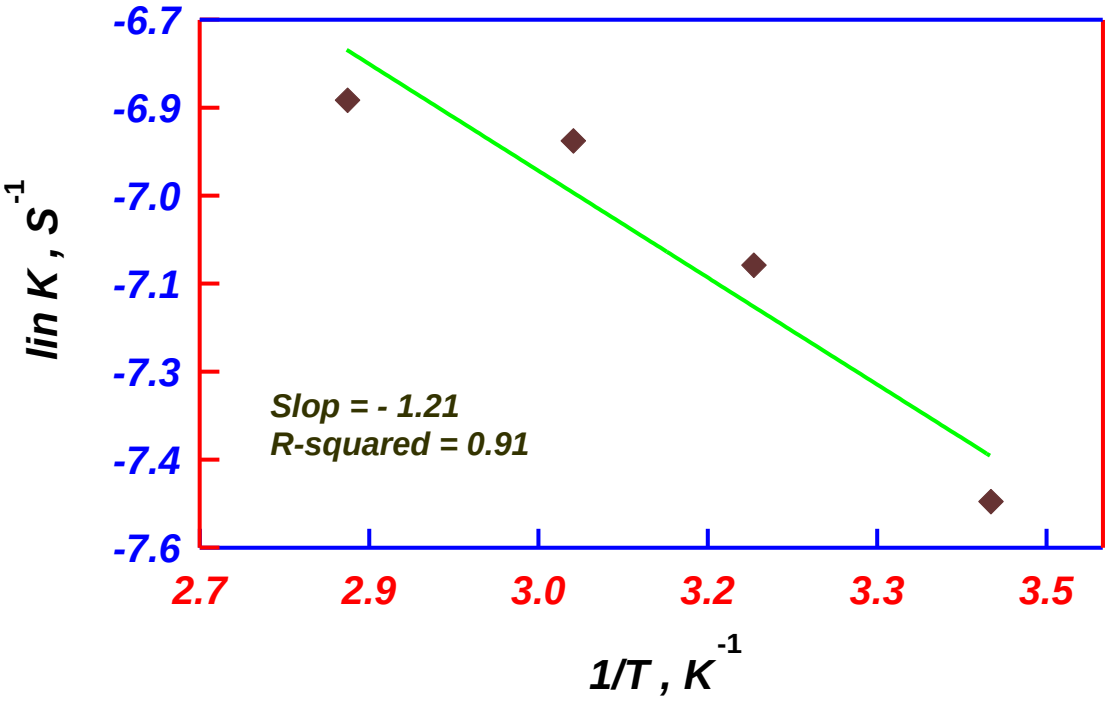
شكل-12: سرعة تحلل بولي فوسفات الامونيوم عند درجة حرارة 353 مطلقة ودالة حامضية (2.50)



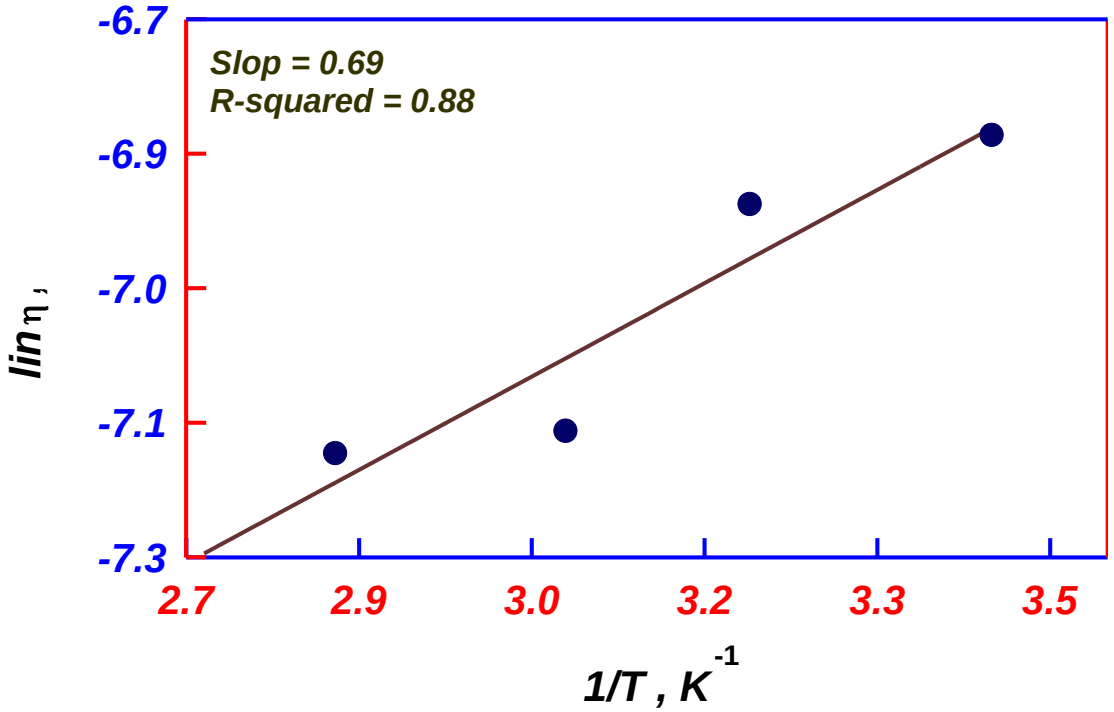
شكل-13 : معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (0.5)



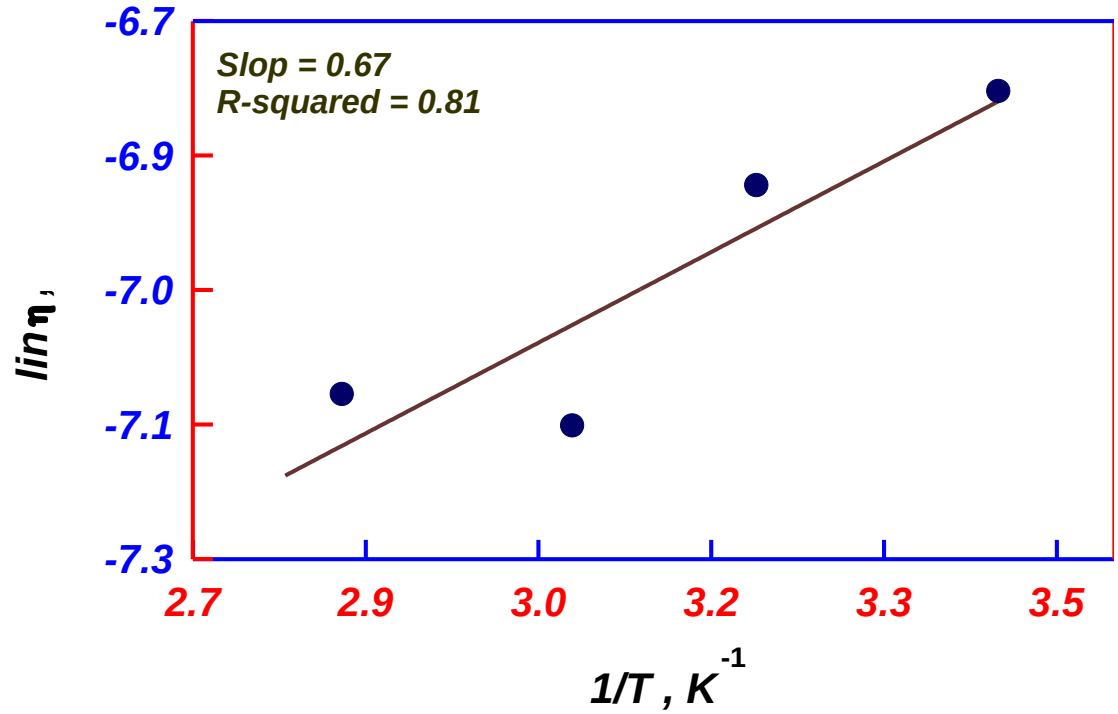
شكل-14: معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (2.0)



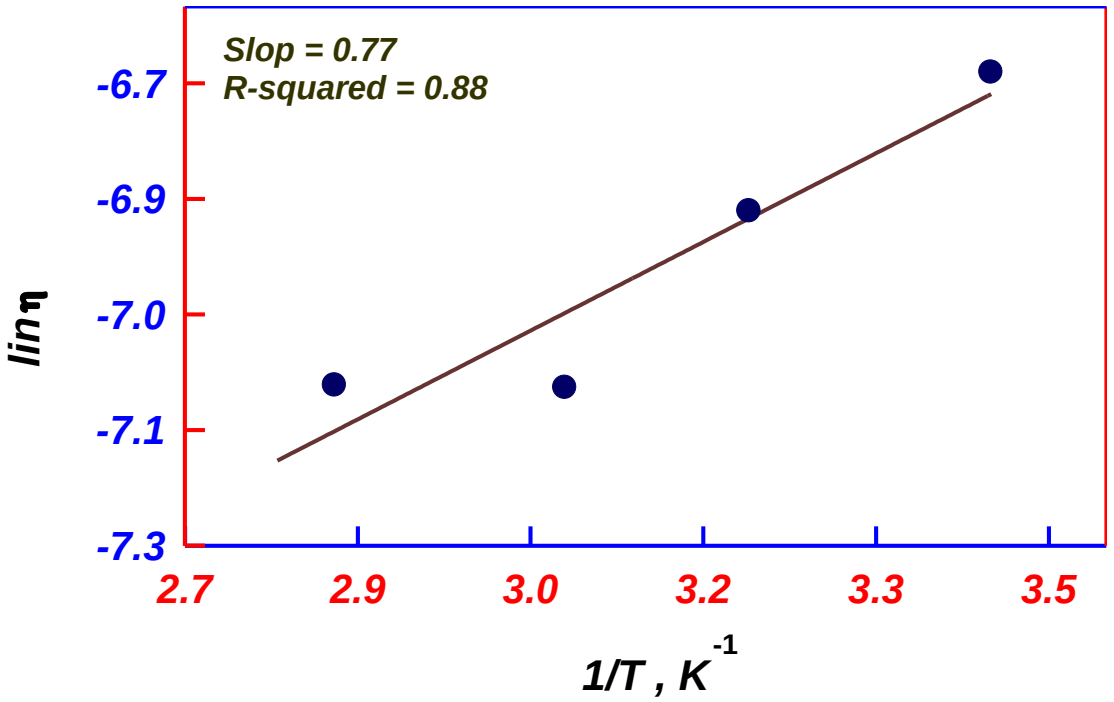
شكل-15: معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (2.5)



شكل-16: معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (0.5)



شكل-17: معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (2.0)



شكل-18: معادلة ارينيوس Arrhenius عند دالة حامضية (2.5)

References:

1-Audrieth ,L .F 1974. The mechanism of hydrolysis of condensed phosphates . The solvent effect on the hydrolysis. Bulletin of the chemical society of japan , V8, p 2048-2050.

2-Bbargava, H. N., Srivastava, D. C. 1970. Degradation of lithium poly phosphate in presence of ethanol . Colloid and polymer Sociesty ,V.255 , p 881-884.

3-Chung ,Y.J; Cha,J.Y.2001. Kinetic analysis on formation of poly (3-hydroxy butyrate) from acetic acid by using eutropha chemically difined condions. Jonal of industial microbiology and biotechnology V.26, P121-126.

4-Dalby,K.N; Halfelder . F. and Kirby.A.J.1998. Kinetics of acid-catalyzed hydrolysis of a poly phosphate in water.Jornal chemical- physical analysis. V.102.P2838-2841.

5-Gimblett, F. G.., 1963. Degradation of lithium poly phosphate in presence of ethanol . V.255 , p 862-864.

6-Grassie, N. , 1956. Degradation of lithium poly phosphate in presence of ethanol . Collid and polymer scince , p 552-555.

7-Ismail, K. A; Mahmoud,S.Y., and Hanan,H.2001.Synthesis and identification of new poly phosphate fertilizers from phosphoric acid. National jornal of chemistry V.2.P.203-214.

8-Kawabe,M.O; Yamagu. I.1970. hydrolysis using 31 P NMR . Chemical Society , V.10 . P 1-25.

9-Keneth , R. T.2009. The study of poly phosphate using 31 NMR-Dickson county high scholl. P1-25.

10-Makato, W. S; Sato,H.S. 1975.Hydrolysis of long-chain poly phosphate P.893-896.

11-McMurry,J.1998. Kinetics of acid catalyzed hydrolysis of poly phosphate in water .Jornal physical . chemical analysis. V.102.P2838-2841.

12-Van wazer, E.J; McCullough, J.F. 1952. The mechanism of the hydrolysis of condensed phosphates . The solvent effect on the hydrolysis. Bulletin of the chemical society of japan , V.47, p 2048-2050.