

## دراسة السلوك التداخلي للسكروز في محلول الكافيين عند درجات حرارة مختلفة Interventional study of behavior of the Sucrose in caffeine solution at different temperatures

احمد محمد عباس الجبوري  
مدرس مساعد- قسم الكيمياء- كلية التربية ابن الهيثم -جامعة بغداد

### الخلاصة

تم قياس الكثافة ( $\rho$ ) واللزوجة ( $\eta$ ) للسكروز بمدى من التراكيز (0.02-0.1) مول/لتر في محلول 5% كافيين عند درجات حرارة (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن.

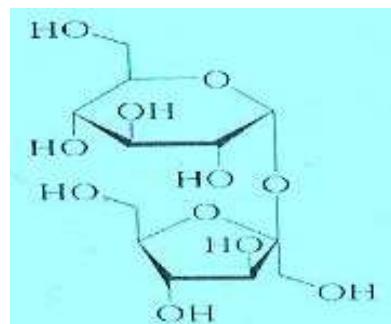
من خلال قياسات الكثافة تم حساب الحجم المولالي الظاهرية ( $\phi_v^*$ ) ومنها حسبت الحجوم المولالية الظاهرية المحددة ( $\phi_v^*$ ) و الميل العملي ( $S_v^*$ ) بالإضافة لحساب حجوم الانتقال ( $\Delta\phi_{tr}^*$ ) للسكروز من الماء إلى محلول 5% كافيين . من خلال قياسات اللزوجة تم تطبيق معادلة جونز ودول اذ حسبت معاملاتها (A و B) وقد أكدت اغلب هذه النتائج على قوّة التأثيرات بين مذاب - مذيب وضعف التأثيرات من نوع مذاب - مذيب مما يدل على ان إضافة السكروروز لمحلول 5% كافيين من النوع المقوى لتركيب المذيب وهذا ما أكدت عليه أيضاً قيم الدوال термодинамيكية لهذا النظام.

### Abstract

The study includes measurements of density( $\rho$ ) and viscosity ( $\eta$ ) of sucrose solution of different concentrations ( range 0.02-0.1) mol . L<sup>-1</sup> in 5% caffeine solutions at different temperatures (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) K. from the density measurements it was calculated Apparent Molal Volumes ( $\phi_v^*$ ) and from this value were calculated Limiting Apparent Molal Volume( $\phi_v^*$ ) and the Experimental slop( $S_v^*$ ), transition volumes ( $\Delta\phi_{tr}^*$ ) for sucrose from water to 5% caffeine solution. From applying of Jones and dole equation of viscosity values it was calculated ( A) and( B) factors which indicate the strong solute – solvent interaction and weak solute – solute interaction .this results confirmed that the addition of sucrose to 5% caffeine solution is from Solvent Structure Maker type, which was confirmed by the thermodynamic functions values of the system

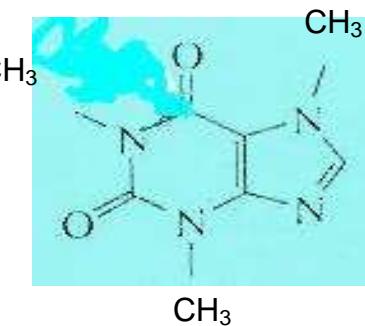
### المقدمة INTRODUCTION

تعد دراسة الخواص الفيزيائية والديناميكية الحرارية للمحاليل الالكترولitiية وغير الالكترولitiية مهمة جداً في فهم سلوك أنواع التدخلات الجزيئية ومن أهم تلك الخواص (η) (Viscosity) (η) والكثافة (ρ) (Density) إذ تعتبر من الخواص المركزة (Intensive properties) التي تعتمد على طبيعة المواد الموجودة في النظام وليس على كميتها لذا يمكن أن تستخدم لوصف الحالة الترموديناميكية للنظام<sup>(1)</sup>. أن أهمية دراسة الكاربوهيدرات / السكريات تكمن في أعطائها معلومات عديدة ومفيدة عن الخواص الفيزيائية والكيمياحية والصناعية فضلاً عن أهميتها في المجالات الغذائية والصيدلانية والصناعات الكيميائية<sup>(2-8)</sup>. كما أكدت الدراسات الترموديناميكية والمطيافية على ان تميؤ الكاربوهيدرات يعتمد على عدد مجاميع الهيدروكسيل وعلى جهد موقع الاصرة الهيدروجينية وعلى المواقع النسبية لمجاميع الهيدروكسيل المجاورة في جزيئات الكاربوهيدرات<sup>(9,10)</sup> ومن الأمثلة عن الكاربوهيدرات هو السكروروز الذي يعتبر من الاوليكوسكريات صيغته الجزيئية<sup>(11)</sup> (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) (β-D-Fructofuraosyl α-D-Glucopyranoside ) وهو يتكون من ارتياط C<sub>1</sub> من الكلوكوز مع C<sub>2</sub> من الفركتوز بأواصر كلايوكسيدية ، عند تميؤ السكروروز الى D-Glucose يكون مصحوب بتغيرات في الاستدارة الضوئية من اليمين (Dextro) الى اليسار (Levo) لذلك يسمى السكروروز احياناً في مثل هذه الحالة بالسكر المقلوب وعملية تحله بانقلاب السكر<sup>(12)</sup>.



( Sucrose )

بعد الكافيين من القلويات صيغته الجزيئية  $C_8H_{10}N_4O_2$  (1,3,7-Trimethylxanthine) (11) يوجد في المنتجات الطبيعية مثل الكاكاو والفاوصوليا وهو معروف كمنبه للقلب والجهاز العصبي وله تأثير في المدررات وفي مجال الأدوية المساعدة للإدمان لذا فهو يستعمل على نطاق واسع في مجال الطب (13)



( Caffeine )

اهتمت والبحوث الدراسات الحديثة بدراسة طبيعة التداخل بين المذاب والمذيب فقد قام كل من Gupta و Singh (14) بقياس الكثافة واللزوجة للسكروز في محليل هاليدات العناصر القلوية عند درجات حرارية مختلفة وفي دراسة أخرى قام الباحث Ali وجماعته (15) بدراسة الخواص الفيزائية لكبريتات المغنيسيوم في مزيج الفورمamide والاثلين كلوكول عند درجة حرارة الغرفة وفي دراسة أخرى (16) تضمنت قياس اللزوجة والكثافة لمحلول فيتامين الثiamin هيدروكلورايد المائية والملحية عند درجات الحرارة (293.15 , 303.15 , 313.15 ) كلفن وتوضيح مدى انطباق معادلة جونز ودول على هذه المحاليل . وفي دراسة ثانية (17) تضمنت دراسة السلوك الحجمي واللزوجي لبعض الأحماض الأمينية في المحاليل المائية لرباعي مثيل بروميد الامونيوم عند درجات حرارة مختلفة إذ تم حساب الحجم المولالي الظاهري وحجوم الانتقال ومعاملات معادلة جونز ودول بالإضافة إلى طاقة التشتيت اللزوجي لهذه المحاليل.

## الجزء العلمي EXPERIMENTAL PART

### المواد Materials

استخدم ماء مقطر غير ايوني أعيد تقطيره مرتين وتوصيلته الكهربائية conductivity ( conductivit ) بحدود  $0.6 \times 10^{-6}$  كـما تم استعمال السكروز ( Fluka / puri > 99 / S.D.Fine Chemical ) (11) m.p = 185 / m.wt = 342.313 و الكافيين (11) m.p = 238 / m.wt = 194.191 (11) حيث حضرت محليل السكروز المستخدمة في البحث بإذابة الكمية المناسبة من السكروز في محلول 5% كافيين لتحضير تراكيز مختلفة صمن المدى (0.1-0.02) مول / لتر باستعمال ميزان حساس من نوع Sartorius و بدقة  $\pm 0.0001$  غرام .

### الأجهزة وطريقة القياس Instrumental

تم قياس محليل السكروز باستعمال قنينة كثافة ( Density bottle ) سعة 10 ملتر وحسب المعادلة الآتية (18) :

$$\text{المصححة الكثافة} = \frac{m_3 + m_4 - m_1}{m_2 + m_4 - m_1} \cdot \rho_w \quad (1)$$

حيث  $m_1$  وزن قنينة الكثافة وهي فارغة ،  $m_2$  وزن قنينة الكثافة مملوءة بالماء المقطر ،  $m_3$  وزن قنينة الكثافة مملوءة بمحلول 5% كافيين + السكروز ،  $m_4$  وزن الهواء المزاح ،  $\rho_w$  كثافة الماء عند درجة الحرارة قيد الدراسة كما قيست اللزوجة الحركية

ل محليل السكروز في محلول 5% كافيين عند درجات الحرارة (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن باستخدام أنبوب اللزوجة (Ubbelohde Viscometer<sup>(19)</sup>) ثابت أنبوب اللزوجة (0.011<sup>(11)</sup>) وذلك من خلال العلاقة الآتية :

$$v = C \cdot t \quad (2)$$

اذ ان  $C$  ثابت أنبوب اللزوجة ,  $t$  زمن انسیاب محلول .

## RESULTS and DISCUSSION النتائج والمناقشة

دونت قيم الكثافة المقاسة عملياً لتركيز السكروز بمدى (0.1-0.02) مول / لتر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن في الجدول (1) يبين قيم الكثافة المقاسة عملياً للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية الجدول (1) يبيّن قيم الكثافة المقاسة عملياً للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن .

$M$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\rho$ (gm/cm <sup>3</sup> )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0	1.0016	0.9999	0.9981	0.9964
0,02	1.0027	1.0008	0.9989	0.9971
0,04	1.0037	1.0019	0.9999	0.9981
0,06	1.0049	1.0027	1.0009	0.9987
0,08	1.0058	1.0037	1.0019	0.9996
0,1	1.0068	1.0048	1.0027	1.0004

نلاحظ من الجدول (1) إن الكثافة تزداد مع زيادة التراكيز المولاريه (0.1-0.02) لمحليل السكروز ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة ويعزى ذلك الى تكسر الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء نفسها في التركيب الجماعي للماء (Bulk Water structure) وتكونين جزيئات الماء في الحالة المكثفة (Dense State). ومن خلال قيم الكثافة تم حساب الحجم المولالي الظاهري من العلاقة الآتية<sup>(20)</sup> :

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (3)$$

$m$  مولالية المذاب ,  $M$  الوزن الجزيئي للسكروز  $\rho$  كثافة محلول السكروز  $\rho_0$  كثافة المذيب (محلول الكافيين ) دونت قيم الحجوم المولالية الظاهرية لمحليل السكروز مع الكافيين عند الدرجات الحرارة (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن في الجدول (2)

الجدول (2) يبيّن قيم الحجوم المولالية الظاهرية ( $\phi_v$ ) للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15, 298.15, 303.15, 308.15) كلفن

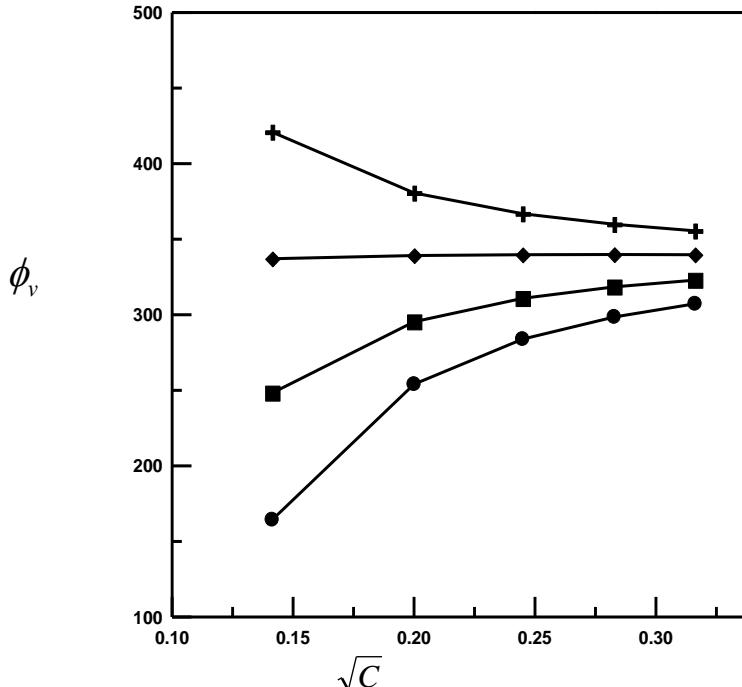
$M$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$(cm^3/mol)$ $\phi_v$			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,02	420.915	337.052	248.218	164.360
0,04	380.571	339.176	295.373	254.031
0,06	366.835	339.713	310.854	283.803
0,08	359.859	339.807	318.454	298.510
0,1	355.520	340.680	322.910	307.248

نلاحظ من الجدول (2) ان قيم الحجوم المولالية الظاهرية تعطي خط مستقيم عند الرسم مقابل التراكيز المولاريه للسكروز اذ نجد ان الحجوم المولالية الظاهرية للسكروز تقل مع زيادة التركيز المولاري للسكروز عند الدرجات الحرارة الأوسطي (293.15) كلفن بينما تزداد مع زيادة التركيز المولالي عند الدرجات الحرارية الأعلى (308.15-303.15-298.15) كلفن وذلك لكون الطاقة في درجات الحرارة الواطئة غير كافية لإدخال

جزيئات السكروز بين جزيئات المذيب (ماء + 5% كافيين) لكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي تعمل على ضغط الحجم المولالي الظاهري  $(S_v^*)$  مما يقترح ضعف التأثيرات من نوع مذاب – مذيب بزيادة درجة الحرارة . عند الرسم ما بين الحجوم المولالية الظاهرية و الجذر التربيعي للتركيز المولاري حسب معادلة  $(22)$  Masson

$$\phi_v = \phi_v^* + S_v^* \sqrt{C} \quad (4)$$

حيث ان  $\phi_v^*$  = الحجم المولالي الظاهري المحدد  $S_v^*$  = الميل العملي . وبالاعتماد على معادلة Masson تم رسم  $\phi_v$  مقابل  $\sqrt{C}$  كما في الإشكال (1) وبطريقة المربعات الصغرى ( Least Squares Method ) تم حساب  $\phi_v^*$  و  $S_v^*$  حيث دونت في الجدول (3)



الشكل (1) يوضح الحجم المولالي الظاهري ( $\phi_v$ ) للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (+) 293.15 كلفن و (◆) 298.15 كلفن و (■) 303.15 و (●) 308.15 كلفن.

الجدول (3) يبين قيم  $\phi_v^*$  و  $S_v^*$  للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15).

Temperature /K	$(cm^{3/2}/mol^{3/2}) S_v^*$	$\phi_v^* (cm^3/mol)$
293.15	-215.122	421.86
298.15	14.578	335.63
303.15	45.35	200.7
308.15	94.96	173.137

نلاحظ من الجدول (3) إن قيم  $S_v^*$  سالبة في درجات الحرارة الواطئة مما يدل على ضعف التأثيرات من نوع مذاب – مذاب لكن مع زيادة درجة الحرارة تبدأ هذه التأثيرات بالزيادة هذا من جهة ومن جهة أخرى نلاحظ أن قيم  $\phi_v^*$  موجبة مما يدل على قوة التأثيرات من نوع مذاب – مذيب ( سكروز + محلول الكافيين ) والسبب يعود الى امكانية التناصر الضمني بين جزيئات السكروز ( الاحتواه على أكثر من مجموعة فعالة ) إلى حد ما مع تكسير التناصر الهيدروجيني بين السكروز و محلول الكافيين عند زيادة درجات الحرارة أي نقصان  $\phi_v^*$  مع زيادة درجة الحرارة وهذا يتوافق مع ما أكدت عليه قيم  $S_v^*$ .

كما تم حساب حجم الانتقال (Transfer Volume) للسكروز من الماء<sup>(14)</sup> إلى محلول الكافيين من خلال المعادلة الآتية<sup>(23)</sup>:

$$\Delta\phi_{tr}^{\circ} = \phi_{v(H_2O+Caffein)}^{\circ} - \phi_{v(H_2O)}^{\circ} \quad (5)$$

فتم الحصول على قيمة  $\Delta\phi_{tr}^{\circ}$  للسكروز (17.71 - 264.23) عند الدرجات الحرارية (303.15-293.15) كلفن على التوالي حيث نلاحظها سالبة وتنقص مع زيادة درجة الحرارة إذ يمكن تفسيرها وفق المعادلة المقترنة من قبل Nabarajan وجماعته<sup>(21)</sup>

$$\phi_v^{\circ} = V_{vow} + V_v + V_s \quad (6)$$

حيث نلاحظ ان الحجم المولالي الظاهري المحدد للسكروز ينتج من حجم فاندرفالز ( $V_{vow}$ ) وحجم الفجوات ( $V_v$ ) والحجم الناتج من الانقباض الكهربائي (Shrinkage Volume) ( $V_s$ ) الذي سببه الانقباض الكهربائي للمذيب بسبب وجود المجاميع المحبة للماء في السكريوز كما إن وجود الكافيين في الماء يزيد من الانقباض الكهربائي المتسبب بواسطة السكريوز الذي يؤدي إلى زيادة ( $V_s$ ) وبالتالي إلى نقصان قيم  $\phi_v^{\circ}$  ومن ثم نقصان  $\Delta\phi_{tr}^{\circ}$  زيادة درجة الحرارة.

يمكن حساب الحجم المولالي الجزيئي من المعادلة الآتية<sup>(24)</sup>

$$V_{1.2} = \frac{1000 + m M_2}{\rho} \quad (7)$$

مولالية المذاب,  $M_2$  الوزن الجزيئي للمذاب,  $\rho$  كثافة محلول (السكروز + محلول 5% كافيين) حيث دونت قيم  $V_{1.2}$  في الجدول (4).

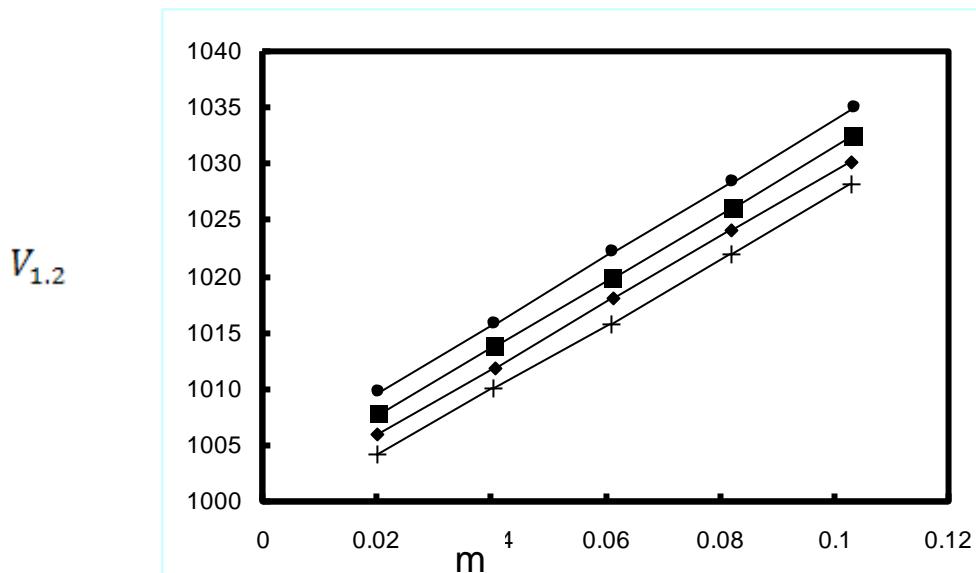
الجدول (4) يبين قيم الحجم المولالي الجزيئي ( $V_{1.2}$ ) للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن.

293.15		298.15		303.15		308.15	
m (mole.kg <sup>-1</sup> )	$V_{1.2}$ (cm <sup>-3</sup> )						
0.0201	1004.2	0.0201	1006.1	0.0202	1007.9	0.0202	1009.8
0.0404	1010.1	0.0405	1011.9	0.0406	1013.9	0.0406	1015.8
0.0610	1015.9	0.0611	1018.1	0.0612	1019.9	0.0613	1022.2
0.0818	1022.1	0.0819	1024.2	0.0821	1026.1	0.0823	1028.5
0.1028	1028.2	0.1030	1030.3	0.1032	1032.5	0.1035	1035.0

نلاحظ من الجدول (4) ان قيم الحجم المولالي الجزيئي تزداد مع زيادة التركيز المولاري للسكروز هذا من جهة ومن جهة ثانية يزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا يتافق مع دراسات سابقة<sup>(25)</sup> حيث نلاحظ إن السكريوز يعمل على تكوين تراكيبي متاصرة للفجوات (Interstitial Accommodation) في تركيب الماء + الكافيين مما يجعل التراكيبي الناتجة من اضافة السكريوز من النوع المعموي لتركيب المذيب (Structure Maker) ولكن الحجم المولاري الجزيئي للجليد اكبر من الحجم المولاري الجزيئي للماء لذلك يتوقع زيادة في الحجم المولاري لل محلالي الناتجة من اضافة السكريوز لمحلول الكافيين وهذا ما يؤكده قيم الحجم المولالي الجزيئي في الجدول (4) التي تزداد مع زيادة التركيز المولالي لتعطي خطوط مستقيمة عند الرسم فيما بينها (كما في الشكل 2) من خلال العلاقة الآتية<sup>(26)</sup>

$$V_{1.2} = V_s^{\circ} + \bar{V}_{2.0} m \quad (8)$$

حيث ان  $V_s^{\circ}$  الحجم المولالي للمذيب,  $\bar{V}_{2.0}$  الحجم المولالي المحدد للمذاب والتي تم الحصول عليها من ميل الخطوط المستقيمة في الشكل (2) وتساوي (303.3, 292.9, 290.3, 295.0) عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن حيث نلاحظ زياتها مع زيادة درجة الحرارة.



الشكل (2) يوضح اعتماد قيم الحجم المولالي الجزئية ( $V_{1.2}$ ) على التركيز المولالي للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (+) 293.15 كلفن و (■) 298.15 كلفن و (◆) 303.15 كلفن و (●) 308.15 كلفن.

كما حسبت اللزوجة المطلقة لمحاليل السكرورز بمدى من التراكيز (0.01-0.02) مول / لتر في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن ودونت في الجدول (5) من العلاقة (11)

$$\eta = \rho \cdot v \quad (9)$$

$\eta$  = اللزوجة المطلقة،  $\rho$  كثافة محلول ،  $v$  اللزوجة الحركية  
الجدول (5) يبين قيم اللزوجة المطلقة للسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن .

$M$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\eta$ (poise)			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0	1.0635	0.9681	0.8613	0.7801
0,02	1,0873	0,9919	0,8868	0,8079
0,04	1,1052	1,0143	0,9155	0,8345
0,06	1,1309	1,0397	0,9413	0,8622
0,08	1,1577	1,0661	0,9703	0,8871
0,1	1,1790	1,0900	0,9950	0,9152

نلاحظ من الجدول (5) ان اللزوجة لمحاليل السكرورز تزداد مع التركيز المولاري وهذا يعود الى انه كلما زاد إشباع محلول جزيئات السكرورز تسببت في حصول أعاقة التي تؤدي إلى نقصان الانسيابية وزيادة اللزوجة هذا من جهة ومن جهة ثانية نلاحظ أن لزوجة محلاليل السكرورز تقل مع زيادة درجة الحرارة وهذا يعود الى ضعف الترابط بين جزيئات السكرورز مع المذيب (الماء + الكافيين ) فتزداد المسافات البينية بين طبقات محلول فيقل الاختلاط او المقاومة ومن ثم تقل اللزوجة وتزداد الانسيابية<sup>(27)</sup>.

طبقت معادلة جونز ودول على قيم اللزوجة المطلقة لمحاليل السكرورز من خلال المعادلة الآتية (28)

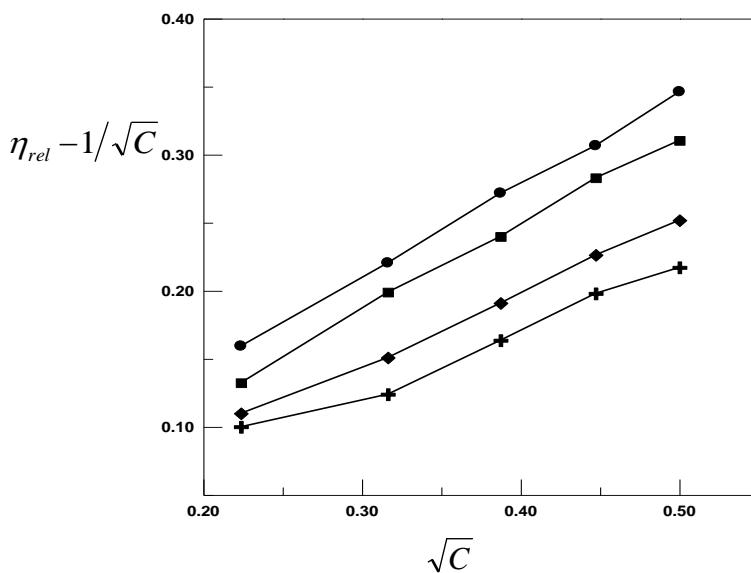
$$\eta_{rel} - 1/\sqrt{C} = A + B\sqrt{C} \quad (10)$$

حيث  $\eta_{rel}$  اللزوجة النسبية لمحلول السكرورز ، A مقاييس لتدخل ايون - ايون ، B مقاييس لتدخل مذاب - مذيب حيث دونت معاملات جونز ودول في الجدول (6)

الجدول (6) حدود معاذلة جونز ودول لسكرورز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15 . 293.15).

$\sqrt{C}$ (mol <sup>1/2</sup> /L <sup>1/2</sup> )	$\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$ (L <sup>1/2</sup> /mol <sup>1/2</sup> )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,1414	0,1000	0,1099	0,1324	0,1593
0,2000	0,1240	0,1509	0,1990	0,2205
0,2449	0,1636	0,1910	0,2398	0,2718
0,2828	0,1980	0,2263	0,2829	0,3067
0,3162	0,2172	0,2518	0,3104	0,3463

كما تم الحصول على قيم A و B (دونت في الجدول 7 ) من تقاطع وميل ( على التوالي ) الخط المستقيم مابين  $\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$  و  $\sqrt{C}$  كما في الشكل (3)



الشكل (3) قيم  $\eta_{rel} - 1/\sqrt{C}$  مقابل  $\sqrt{C}$  للسكرورز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (+) 293.15 كلفن و (◆) 298.15 كلفن و (■) 303.15 و (●) 308.15 كلفن.

الجدول (7) يوضح قيم معاملات معاذلة جونز ودول لسكرورز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) .

T/K	A (L <sup>1/2</sup> /mol <sup>1/2</sup> )	B (L/mol <sup>1</sup> )	R <sup>2</sup>
293.15	0.016	0.446	0.98
298.15	0.010	0.523	0.99
303.15	0.009	0.646	0.99
308.15	0.008	0.672	0.99

نلاحظ من الجدول (7) ان قيم معامل الارتباط ( R<sup>2</sup> ) تساوي 0.99 لأغلب محاليل السكرورز مع الكافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن مما يؤكّد نجاح تطبيق معاذلة جونز ودول على هذه المحاليل كما ونلاحظ ان قيم A قليلة مما يدل على ضعف التأثيرات المترادفة من نوع مذاب - مذاب بينما نلاحظ ان قيم B موجبة وعالية مما يدل على قوة التأثيرات من نوع مذاب - مذيب اذن سلوك السكرورز في محلول 5% كافيين حسب معاذلة جونز ودول تبين زيادة التأثيرات من نوع مذاب - مذيب ونقصان التأثيرات من نوع مذاب - مذاب مع زيادة درجة الحرارة والسبب يعود الى تأثير ايشتين ( 30 . 29 )

ناتج من حجم وشكل دقائق السكروز (حجم كبير) المذابة في المحاليل قيد الدراسة فضلاً عن الحركة التوجيهية  $\eta_{or}$  لجزيئات الماء المستقطبة بتأثير المجال الكهربائي الناتج من المجاميع الهيدروكسيلية المتعددة في تركيب جزيئ السكروز التي تدفع باتجاه تكوين او انصهار هيدروجينية مع الماء او المواقع الفعالة في الكافيين وبالتالي تعمل هذه التأثيرات على تقوية تركيبة المذيب (Structure Solvent Maker) وكما نلاحظ ان التأثيرات من نوع مذاب - مذيب تزداد مع زيادة درجة الحرارة وذلك لكون  $\eta_E$  و  $\eta_{or}$  تزداد مع زيادة درجة الحرارة .

من خلال قيم الزوجة والكثافة حسب طاقة كبس الحرارة المولية لانسياب اللزج  $\Delta G_{1.2}^\circ$  (31) باستعمال المعادلة الآتية (31)

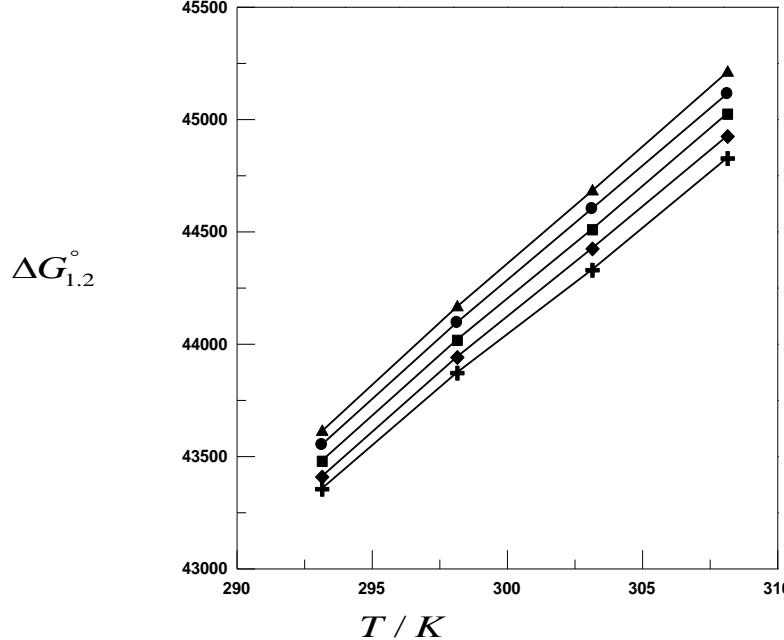
$$\Delta G_{1.2}^\circ = R T L n \frac{V_{1.2} \eta}{h N_A} \quad (11)$$

حيث  $R$  ثابت الغازات ,  $h$  ثابت بلانك ,  $N_A$  ثابت افوكادرو ,  $V_{1.2}$  يمثل حجم مول واحد من المحلول حيث تم حساب قيم  $\Delta H$  و  $\Delta S$  ( الجدول 10 ) بطريقة المربعات الصغرى من الرسم بين  $T$  و  $\Delta G_{1.2}^\circ$  (دونت قيم في الجدول 9) كما في الشكل (4) وذلك وفق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (12)$$

الجدول (8) قيم طاقة كبس الحرارة لانسياب اللزج  $(\Delta G_{1.2}^\circ)$  جول/مول لسكروز في محلول 5% كافيين عند الدرجات الحرارية (15-293.15-298.15-303.15-308.15) كلفن .

M (mol.l <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{1.2}^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )			
	293.15	298.15	303.15	308.15
0,02	43354,8	43871,4	44329,4	44826,4
0,04	43409,0	43941,1	44424,5	44924,7
0,06	43478,9	44017,4	44509,4	45024,3
0,08	43550,8	44094,4	44601,1	45112,9
0,1	43609,8	44163,9	44679,9	45208,7



الشكل (4) طاقة كبس الحرارة المولية لانسياب اللزج  $\Delta G_{1.2}^\circ$  كدالة لدرجة الحرارة لسكروز في محلول 5% كافيين عند التراكيز المولارية (+) 0.02 و (◆) 0.04 و (■) 0.06 و (●) 0.08 و (▲) 0.1 مول لتر<sup>-1</sup>.

الجدول (9) قيم الانترولي  $\Delta S$  والانثالي  $\Delta H$  للانسياب اللزج لسكروز في محلول 5%كافيين عند الدرجات الحرارية (308.15-303.15-298.15-293.15) كلفن.

<b>M (mol.l<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>
0,02	97.45	14797
0,04	100.6	13921
0,06	102.6	13411
0,08	103.8	13106
0,1	106.2	12460

نلاحظ من الجدول (9) ان قيم  $\Delta H$  موجبة وعالية بينما  $\Delta S$  موجبة وقليلة لمحاليل السكروز بمدى من التراكيز (-0.02-0.1) مول /لتر في محلول 5% كافيين ولكن قيم  $\Delta S$  تزداد مع زيادة التركيز المولاري وذلك لأن قيم  $\Delta S$  لمحاليل السكروز<sup>(32)</sup> تتاثر مع جزيئات الماء من خلال تكوين الأواصر الهيدروجينية في عدة موقع خاصة بمجموعة الهيدروكسيل الموجودة ضمن جزيئه السكروز لذلك كلما زادت عدد المواقع الفعالة في جزيئه السكروز زادت الأواصر الهيدروجينية وبالتالي زيادة قيم  $\Delta S$  اما قيم  $\Delta H$  فانها تقل مع زيادة التركيز المولاري لمحاليل السكروز وذلك لكون قيم  $\Delta H$  تعتمد على تكسر الأواصر الناتجة عن التأثير الصاد للماء والكافيين في السكروز والتي تقل مع زيادة التركيز المولاري وبالتالي نقصان قيم  $\Delta H$ .

## REFERENCES المصادر

1. Fried, V. Blukis, U. and Hameka, H. F. " Physical chemistry ", Macmillan, New York (1974).
2. Goldberg, R. N. and Tewari, Y. B. J. Phys. Chem. Refe. Data, 18, 809(1989).
3. Boerio, G. J. J. Chem. Thermodyn., 23. 403(1991).
4. Putan, R. L. and Boerio, G. J. J. Chem Thermodyn., 25, 607(1993).
5. Goldberg, R. N. and Tewari, Y. B. J. Biol. Chem ., 264. 9897(1989).
6. Goldberg, R. N.; Tewari, Y. B. and Ahluwalia, J. C. J. Biol. Chem., 264, 9901(1989).
7. Tewari, Y. B. and Goldberg, R. N. J. Biophys. chem., 40, 59(1991).
8. Birch, G. G. and Shamil, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 84,2653 (1988).
9. Suggett, A.; Abbott, S. and Lilford, P. j. Sol. Chem ., 5, 17(1976).
10. Dan ford, M. D. J. Am. Chem. Soc., 84, 3965(1962).
11. David, R. L. CRC Hand Book of Chemistry and Physics , CPC Press, Inc (2006).
12. Voet, D. and Voet, G. J.“Biochemistry”, Wiley Press, 3<sup>th</sup>ed., Chapter 11, PP. 363-364(2004).
13. Castronuovo, G.; Elia, V.; Velleca, F. J. Solution Chem ., 25. 971(1996).
14. Gupta, R. and Singh, M. J. Chem. Sci.,117. No.3, pp. 275-282(2005).
15. Ali, A., Nain, A. K., Kumar, N. and Ibrahim, M. J. Chem. Sci., 114. No.5, pp. 495-500(2002).
16. Abbas, A. M. J. Al-Mustansiriya Science., 20, No.4, 49(2009)
17. Ali, A. and Shahjahan, J. Phys. Chem., 222. 1519(2008).
18. James, A. M. and Prichard, E. F. “Practical Physical Chemistry”, Wiley, New York(1974)
19. Lee, R. W. and Teja, As. J. Chem . Eng.data, 35 , 385(1990).
20. Sasahara, K. and Uedaria, H. Colloid and Polym. Sci ., 272,385(1994).
21. Natarajan, R.; Wadi, K. and Caur, H. C. J. Chem . Eng. Data, 35, 87(1990).
22. Masson , D. O. Philos. Mag., 8, 218(1929).
23. Banerjee, T. and Kishore, N. J. solution Chem., 34 , 137(2005).
24. Klofutar, C.; Paljk, S. and Teger, S. G. J. Thermochim. Acta., 196, 401(1992).
25. Lilley, T. H. J. Pure Appli. Chem., 66, 429(1994).
26. Wurzburger, S.; Sartorio, R.; Guarin, G. and Nisi, M. J. chem. Soc., Faraday Trans. , 84, 2279(1988).
27. Silbey , R. J. and Albert, R. A. “Physical Chemistry”, Wiley, New York(2001)
28. Jones, G. and Dole, M. J. Amer. Soc., 51 , 2950(1929).
29. Stokes, R. H. and Mills, R. “Viscosities of Electrolytes and Related Properties” Oxford University Press, Oxford (1965).
30. Kiminsky, M. Z. Electro Chem , 4, 867 (1960).
31. Glasstone, S.; Laidler, K. J.; and Eyring, H. “The Theory of Rate Process ”, 1<sup>st</sup>ed., McGraw- Hill, New York, 480(1941).
32. Feakins, D.; Waghorn, W. E.; and Lawrence, K. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82, 503(1986) .