



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

University of Kassadi Merbah Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة

Faculty of Mathematics and Matériaux Sciences

قسم الكيمياء

Chemistry department

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ما ستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من اعداد الطالبتين: بن عشورة الهام – بن حمزة فريال

بـعـنـوان

الدراسة الحركية للتفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على الإمتزاز

نوقشت علنا يوم: 2022/06/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

جامعة ورقلة	رئيساً	أستاذ تعليم عالي – أ –	الأستاذ بشكي الأزهر
جامعة ورقلة	مناقشاً	أستاذ تعليم عالي – أ –	الأستاذة دقموش مسعودة
جامعة ورقلة	مؤطراً	أستاذ محاضر – أ –	الأستاذ بن منين عبد القادر

السنة الجامعية: 2022/2021

الأهداء

اولا لك الحمد ربي على كثير فضلك وجميل عطائك وجودك، الحمد لله ربي ومهما حمدنا فلن نستوفي حمدك والصلاة والسلام على من لا نبي بعده.

الي ذلك الحرف اللامتناهي من الحب والرفقة والحنان، الي التي بناحنا إرتويت وبدفنتها إحتميت، وبنورها إهتديت وبعصرها إقتديت وبحقها ما وفيت، الي من يشتهي اللسان نطقها، وترفرف العين من وحشتها، والتي كانت تتمنى رؤيتي وأنا احقق هذا النجاح، وشاء الله أن يأتي هذا اليوم، أهدي هذا العمل إلي أمي.

"نصيرة"

الي دراعي الذي به إحتميت، الذي شق لي بحر العلم والتعلم، الي من احترقت شموعه ليضي لنا درب النجاح، ركيزة عمري، وصدر أماني وكبريائي وكرامتي، أي أطال الله في عمره.

"عبد الحميد"

الي من يذكرهم القلب قبل أن يكتب القلم، الي من قاسموني حلو الحياة ومرّها، تحت السقف الواحد إخوتي، **مُجد الساسي، عبد الرحمان، عبد المطلب، فاتح، سامي، سمير.**

وأخواتي، سميحة، وصال، والمازوزية نرمان، الي الكتاكيت أبناء اخي، **ردينة، نورالدين، ولاء الدين، رفيف**، كما لا أنسى زوجة اخي حفظها الله **"زينب"**.

الي من تحييني بسمتها وقيمتني دمعته، الي المسك البيت جدتي **"بيحة"**.

الي كل من يحمل لقب **"بن عشورة"** وعلى رأسهم عمي **"المولدي"** وبناته، **رانيا، شافية، حنان داليا....**

الي كل من يحمل لقب **"محبوب"** وعلى رأسهم أخوالي وخالاتي، **سعيد، سعيدة، خضراء، جميلة،** وزوجة خالي الزهراء، وكل أولادهم.

الي رفقاء دربي صديقاتي التي تقاسمت معهم حلو ومر الأيام الجامعية، **ليندة، فاطمة الزهراء، راوية، سولاف، أمال، وصال، خلود، فتيحة،**

منال....والي زميلتي التي عملت معي بكد وجهد من أجل اتمام هذا العمل **"فريال"**

الي كل من لم يدركهم قلبي، اقول لهم بعدت ولم يبعد عن القلب حبكم.

الأهداء

بسم الله والحمد والشكر لله رب العالمين الذي بنعمته تتم الصالحات الحمد لله الذي بتوفيقه و تسهيل منه جل علاه أكملت مسيرتي العلمية حملت طياتها الكثير من الصعوبات والمشقة والتعب اليوم نقطف ثمارها والصلاة والسلام على سيدنا الحبيب المصطفى صل الله عليه وسلم

أهدي هذا العمل إلى سيدة نساء الكون في عيني وندى روعي وبلسمها، والتي جعل الله الجنة تحت أقدامها، وغمرتني بالحب والحنان، وأشعرتني بالسعادة والأمان، هي حياتي وكل عمري والدتي الغالية "سعاد" حفظها الله.

وإلى النور الذي أثار دري، و السراج الذي لا ينطفئ نوره أبدا، والذي بدل جهد السنين من اجل أن اعتلي سلم النجاح، والذي العزيز "بشار" أطال الله في عمره.

إلى الكواكب المشرقة، والنجوم المتألقة، والنخيل الباسقة، إخواني "مُجد أيمن" و"عماد الدين"، وأخواتي "الدكتورة إشراق" و"فاطمة الزهراء" وفقهم الله.

إلى أولئك الذين يفرحهم نجاحنا، ويحزنهم فشلنا، اهدي هذا البحث إلى أجدادي، وكل من يحمل لقب "بن حمزة" أعمامي و عماتي، وكل من يحمل لقب "بلحسن" أخوالي وخالاتي، وكل أبنائهم وبناتهم بالأخص: ولاء، جهينة، انتصار، سجود، جيهان، منى، أمينة، تيسير، وسجى.

إلى روح عمتي الطاهرة "فاطمة الزهراء" رحمها الله

إلى صديقاتي الأوفياء روميضاء، مبروكة، نور الشرف، وملاك أهدي هذا البحث المتواضع تعبيرا عن امتناني لسنواتنا الطوال التي تخطينا خلالها صعابا كبيرة. وإلى زميلتي التي عملت معي بكل جهد من أجل إتمام هذا العمل "الهام".

النهاية وأخيرا تخرجت وأخيرا رفعت القبعة احتراما لسنين مضت من الدراسة وقد ابتداء الوداع مع كل ابتسامة

فريال



قال رسول الله ﷺ:

(إن أشكرَ الناسَ لله عز وجل أشكرُهم للناس)

أول من يشكر ويمجد أناء الليل و أطراف النهار، هو العلي القهار، الأول والأخر والظاهر والباطن، الذي اغرقنا بنعمه التي لا تحصى، ومنا علينا برزقه الذي لا يفنى، وأنا دروبنا، فله جزيل الحمد و الثناء العظيم، هو الذي انعم علينا اذا أرسل فينا عبده ورسله "مُحَمَّدُ ابن عبد الله" عليه ازكى الصلوات و أطهر التسليم، أرسله بقرآنه المبين، فعلمنا ما لم نعلم، وحثنا على طلب العلم أينما وجد.

لله الحمد كله والشكر كله أن وفقنا وأهمننا الصبر على المشاق التي واجهتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع.

والشكر موصول الي كل معلم أفادنا بعلمه، من أول مراحل الدراسة حتى هذه اللحظة، كما نرفع كلمة شكر الي الأستاذ المشرف " عبد القادر بن منين" الذي ساعدنا على انجاز بحثنا، كما نشكر اعضاء اللجنة المناقشة الأستاذ بشكي الأزهر على ترأسه اللجنة والأستاذة دقموش مسعودة على مناقشتها لهذة الأطروحة.

كما نشكر كل من مدا لنا يد العون من قريب أو بعيد، ونشكر كل أساتذة وقسم الكيمياء

وفي الأخير لا يسعنا إلا أن ندعو الله عز وجل أن يرقنا السداد، والعفاف والغنى وأن يجعلنا هداة مهتدين.

- فهرس المحتويات:

الصفحة	العنوان
I	الإهداء
III	شكر وعرهان
IV	فهرس المحتويات
VII	قائمة الجداول
IX	قائمة الأشكال
X	قائمة المنحنيات
ب	مقدمة عامة
الجانب النظري	
الفصل الأول: دراسة نظرية حول الإمتزاز	
02	I. 1. تمهيد
02	I. 2. تعريف الإمتزاز
02	I. 3. أنواع الإمتزاز
03	I. 4. الامتزاز في المحاليل
04	I. 5. وصف آلية الإمتزاز
04	I. 6. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز
06	I. 7. ايزوثرام الامتزاز
08	I. 8. نماذج الازوتارم
11	I. 9. حركيات الامتزاز
13	I. 10. الدراسة الترموديناميكية
الفصل الثاني: دراسة حركية التفاعلات البسيطة	
15	II. 1. تمهيد
15	II. 2. تعريف التفاعلات البسيطة
15	II. 3. العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل
17	II. 4. دراسة حركية التفاعلات البسيطة

22	5.II. طرق تعيين رتبة التفاعل
الفصل الثالث: دراسة حركية التفاعلات المركبة	
27	1.III. تمهيد
27	2.III. التفاعلات المتوازية
33	3.III. التفاعلات العكوسة
39	4.III. التفاعلات المتتالية
الفصل الرابع: دراسة حركية التفاعلات المعقدة	
43	IV. التفاعلات المعقدة
43	1.IV. التفاعلات المرحلية:
44	2.IV. التفاعلات السلسلية
الجانب التطبيقي	
الفصل الخامس: تطبيقات الكيمياء الحركية على الإمتزاز	
49	V. نمذجة بطريقة R
49	1.V. تعريف نظام R
50	2. V. تعريف معامل الارتباط $r(x, y)$
52	3.V. مفهوم نموذج الانحدار البسيط
53	4.V. اختبار مربع كاي (χ^2)
53	5.V. التباين المشترك $Cov(x, y)$:
54	6.V. الدراسات العلمية
87	7. V. تفسير النتائج.
93	8. V. دراسة حركية الامتزاز
100	الخلاصة العامة
101	الملحقات
103	قائمة المصادر والمراجع

- قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
3	يوضح مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي	(I-1)
4	يوضح الشدة الامتزاز انطلاقا من الثابت n.	(I_2)
51	انواع الارتباط واتجاه العلاقة بشكل الانتشار	(V - 1)
54	النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 500°م	(V - 2)
61	النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م	(V - 3)
67	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C (q(qe)à l'équilibre avec la concentration en solution Ce)</i>	(V - 4)
69	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C (C(Cphénol,ini= 0,01 mol.L-1</i>	(V - 5)
71	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons de boue (et charbons S23 et F22) à 150°C</i>	(V - 6)
73	<i>Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4ClP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas d'un seul polluant en solutio</i>	(V - 7)
76	<i>Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul et en mélange avec 1 à 3 polluants</i>	(V - 8)
79	<i>Quantités de 4ClP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4ClP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants</i>	(V - 9)
82	<i>Quantités de 4AHB en mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et</i>	(V - 10)
85	<i>Quantités de 4NP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4NP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants</i>	(V - 11)
87	تفسير نتائج التباين المشترك عند 500C	(V - 12)
88	تفسير نتائج التباين المشترك عند 700C	(V - 13)
88	تفسير نتائج التباين المشترك تجرية مذكرة (Catherine AYRAL)	(V - 14)
89	تفسير نتائج معامل الارتباط عند 500C	(V - 15)
89	تفسير نتائج معامل الارتباط عند 700C	(V - 16)
89	تفسير نتائج معامل الارتباط تجرية (Catherine AYRAL)	(V - 17)
91	تفسر نتائج معامل مربع كاي عند 500 C	(V - 18)

91	تفسر نتائج معامل مربع كاي عند $C = 700$	(V - 19)
91	تفسير نتائج معامل مربع كاي تجريبية (Catherine AYRAL)	(V - 20)
92	تفسر نتائج معادلة مستقيم الحدار لكل النتائج	(V - 21)
94	يمثل قيم $\ln qe - qt$ والزمن وثابت t السرعة Ki لصبغة CR	(V - 22)
95	يمثل قيم $\ln qe - qt$ والزمن وثابت t السرعة Ki لصبغة MG	(V - 23)
96	يمثل قيم $\ln qe - qt$ والزمن وثابت t السرعة Ki لصبغة FU	(V - 24)
97	يمثل قيم $qe - qt$ و الزمن لصبغة CR	(V - 25)
97	يمثل قيم $qe - qt$ و الزمن لصبغة MG	(V - 26)
98	يمثل قيم $qe - qt$ و الزمن لصبغة FU	(V - 27)

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
7	يوضح أصناف ايزوثارم الامتزاز حسب تصنيف (Giles)	(I-1)
101	نافذة لوحة مراقبة R الإعتيادية	(V-1)
101	التعرف على مسار عمل R	(V-2)
102	نافذة عرض حزم R الموجودة في الحاسوب	(V-3)

- قائمة المنحنيات

الصفحة	العنوان	المنحنى
19	علاقة $\ln(a/a-x)$ بدلالة الزمن t	(II-1)
20	زمن نصف التفاعل الرتبة 0	(II_2)
21	زمن نصف التفاعل الرتبة 2	(II - 3)
28	يوضح تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناجحة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما $k_1 = k_2$ (الخط المتصل) و $k_1 = 2k_2$ (الخط المنقط).	(III - 1)
30	يوضح تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناجحة لتفاعل متوازي توافقي ثلاثي الخطوة	(III - 2)
36	تغير التركيز في تفاعل عكسي بدلالة الزمن	(III - 3)
56	النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 1 نظامي و 1 مم.	(V - 1)
57	معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 1 نظامي و 2 مم	(V - 2)
58	معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 3 نظامي و 1 مم	(V - 3)
60	يمثل معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 3 نظامي و 2 مم	(V - 4)
62	معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م عند 1 نظامي و 1 مم	(V - 5)
63	معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م عند 1 نظامي و 2 مم	(V - 6)
65	معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م عند 3 نظامي و 1 مم	(V - 7)
66	معادلة مستقيم انحدار النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 700°م عند 3 نظامي و 2 مم	(V - 8)
68	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C ($q(q_e$ à l'équilibre avec la concentration en solution C_e)</i>	(V - 9)
70	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C ($C(C_{\text{phénol}},ini= 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$</i>	(V - 10)
72	<i>Capacités d'adsorption en phénol des charbons de boue (et charbons S23 et F22) à 150°C</i>	(V - 11)

74	Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4CIP adsorbées sur le CA seul polluant en solutio	(V - 12)
75	Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas d'un seul polluant en solutio	(V - 13)
77	Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul et en mélange avec 1 à 3 polluants	(V - 14)
78	Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul et en mélange avec 1 à 3 polluant	(V - 15)
80	Quantités de 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4CIP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants	(V - 16)
81	Quantités de 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4CIP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants	(V - 17)
83	Quantités de 4AHB en mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et	(V - 18)
85	Quantités de 4AHB en mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et	(V - 19)
86	Quantités de 4NP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4NP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants	(V - 20)
94	CR $\ln (q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة CR يمثل تغيرات	(V - 21)
95	MG $\ln (q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة MG يمثل تغيرات	(V - 22)
96	FU $\ln (q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة FU يمثل تغيرات	(V - 23)
97	CR $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة CR يمثل تغيرات	(V - 24)
98	MG $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة MG يمثل تغيرات	(V - 25)
98	FU $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة FU يمثل تغيرات	(V - 26)

المقدمة العامة

على الرغم من أن الإمتزاز يعد من التقنيات القديمة فانه يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها، فهو يستخدم في صناعات البترول والاصباغ والصناعات الغذائية كالزيوت والألبان وغيرها من الصناعات التي لا مجال لحصرها هنا وتكفي الإشارة إلى انه تكاد لا توجد صناعة قائمة في الوقت الحاضر على الصعيدين المدني والعسكري خالية من عمليات الإمتزاز وتستخدم عملية الإمتزاز لانجاز العديد من عمليات الفصل [1] خاصة تلك التي يتعذر انجازها أو أن انجازها يكون غير عملي، وغير مجد باستخدام الطرق التقليدية، مثل عملية التقطير أو الامتصاص أو حتى باستخدام النظم ذات الأساس الغشائي [1]. وربما تكون أكثر التطبيقات المعروفة لعملية الإمتزاز شيوعا هي عملية معالجة وتنقية المياه خاصة تلك الناتجة من العمليات الصناعية المختلفة ومياه الصرف الصحي وذلك لازالة أي اثر للمواد الملوثة ذات الخطورة السمية الكبيرة على البيئة والمجتمع فضلا عن معالجة اللون والطعم والرائحة عن التلوث.

وقد توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في الأونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة اليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة كما ونوعا.

وقد سهل هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الإمتزاز وللأغراض المختلفة [1].

وعلى مدى فترة طويلة من الزمن حاول العديد من الباحثين بناء مفهوم وتصور واضح حول الميكانيكية التي تحصل بها عملية الإمتزاز، وفي الحقيقة قاد هذا التطور إلى تصميم وصياغة العديد من المعادلات الرياضية التي تصف عمليات الإمتزاز للاستخدامات المختلفة بصورة شبه تجريبية .

واخيرا اصبح من الممكن حل هذه المعادلات الرياضية ذات العلاقة بالإمتزاز باستخدام التحليل العددي، وقد مكن تطور البرمجيات وتوفر الحاسبات المتطورة الى تحديد ودراسة العوامل المؤثرة على الإمتزاز مباشرة دون الخوض في مجالات مضللة.

يعد التحليل الإحصائي على مر العقود الأخيرة أداة تستخدم في استكشاف وفهم ما يحيط بنا من ظواهر وحل الكثير من الطواهر وحل الكثير من المشاكل واتخاذ القرارات الحيوية بناء على مايتوفر من بيانات وذلك في معظم ان لم يكن في كل المجالات المعاصرة حيث يتركز التحليل الإحصائي على استراتيجية جمع وتنظيم واستكشاف سلوك البيانات وتحليلها

المقدمة العامة

يستخدم النموذج او النماذج المناسبة بهدف الوصول الي المعلومات ومن ثم تقديم المعلومات بالطرق البسيطة المناسبة لأصحاب القرار [2].

ولتحقيق هذا الهدف لا بد من استخدام البرامج الإحصائية المناسبة التي توفر للباحث ما يلزمه من اساليب والنماذج الإحصائية والرياضية لتنفيذ التحليل الإحصائي الإستكشافي والمتقدم بحسب ماتطلبه الدراسة ويعد برنامج R من أهم اقوى هذه البرامج يتمتع بمميزات قد لا تتوفر كلها في الكثير من البرامج الإحصائية الأخرى [2].

إن الغرض من هذا البحث هو دراسة حركية التفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على الإمتزاز ونمذجة النتائج ببرنامج R.

ولتحقيق الأهداف المذكورة سابقا، اعتمدنا على تقديم الموضوع بنحو التالي مقدمة و خمسة فصول وخلاصة عامة كالآتي:

✓ مقدمة

✓ الفصل الأول: دراسة نظرية حول الإمتزاز

✓ الفصل الثاني: دراسة حركية التفاعلات البسيطة

✓ الفصل الثالث: دراسة حركية التفاعلات المركبة

✓ الفصل الرابع: دراسة حركية التفاعلات المعقدة

✓ الفصل الخامس: تطبيقات الكيمياء الحركية على الإمتزاز

✓ خلاصة عامة

الفصل الأول

دراسة نظرية حول الامتزاز

I. 1. تمهيد:

يعتبر الإمتزاز الخطوة الأولى في أي تفاعل كيميائي فإنه لغرض تفهم هذا التفاعل لا بد من البحث عما يحدث عند الإمتزاز وفهم العوامل التي تتحكم فيه وقد توسعت عمليات تطبيق الإمتزاز في الأونة الأخيرة في هذا المجال بسرعة كبيرة جدا بسبب الحاجة المتزايدة إليها وارتفاع المتطلبات البيئية بصورة واسعة وقد سهلت هذه التطبيقات التطور التكنولوجي الكبير في تحضير وتوفير العديد من المواد المازة المتنوعة وساعد هذا الامر بدوره على انجاز الكثير من التطبيقات المهمة في عمليات الإمتزاز وللأغراض المختلفة [5].

I. 2. تعريف الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموما لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع مادة صلبة، تسمى المادة التي يحدث لها الإمتزاز على السطح بالممتزة (Adsorbate)، و يسمى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالماز (Adsorbent) [5]

I. 3. أنواع الإمتزاز:

يصنف الإمتزاز بالاعتماد على نوع و طبيعة القوى التي تربط جزيئات أو ذرات المادة الممتزة بالسطح الماز وتتحدد هذه القوى حسب طبيعة المادة المازة فضلا عن طبيعة السطح الماز من حيث نشاطه الالكتروني، وعليه يمكن أن يصنف الإمتزاز إلى نوعين [5]:

I. 3. 1. الإمتزاز الفيزيائي:

يعرف الإمتزاز الفيزيائي بالإمتزاز الطبيعي أو إمتزاز فاندرفالس (Vander Waals) وهو عبارة عن قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز والذي يكون خاملا بسبب التشبع الالكتروني لذراته نتيجة للأواصر التي ترتبط بها تلك الذرات مع الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها بتكوين عدة طبقات جزئية على سطح الإمتزاز.

I. 3. 2. الإمتزاز الكيميائي:

يعرف بالإمتزاز النشط و يحدث على السطوح النشطة غير المشبعة الكترونيا، إذ تميل فيه السطوح إلى تكوين أواصر كيميائية مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات التي يتم إمتزازها على السطح، و يصاحب هذا النوع من الإمتزاز تكوين طبقة أحادية الجزيئة على السطح الماز. و من أهم ما يميز هذا النوع من الإمتزاز انه يحدث في ظروف معينة ولا يحدث في سطح آخر عند الظروف نفسها. [6].

يمكن التمييز بين نوعي الإمتزاز باستخدام العديد من المعايير المبينة بالجدول التالي:

الامتزاز الكيميائي	الامتزاز الفيزيائي	الخصائص
روابط كيميائية	روابط فاندر فالس	أنواع الروابط
مرتفعة جدا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	ضعيفة نسبيا مقارنة بدرجة غليان المادة الممتزة	درجة الحرارة العلية
تدمير انفرادية الجزيئات	انفرادية الجزيئات محفوظة	انفرادية الجزيئات
صعب	ضعيف	الانتزاز
بطيء جدا	سريع، مستقل عن درجة الحرارة	الحركية
اكبر من 10kcal/mol	اقل من 10kcal/mol	حرارة الإمتزاز
مرتفعة جدا	ضعيفة	الطاقة المطبقة
تكوين أحادي الطبقة	تكوين متعدد و أحادي الطبقة	نوع التكوين

الجدول (I-1): يوضح مقارنة بين الإمتزاز الفيزيائي و الكيميائي [5].

I. 4. الامتزاز في المحاليل :

إن عملية الأمتزاز في نظام (صلب-سائل) تتضمن تماس سطحي بين الطورين الصلب والسائل مع بعضها إذ أن الطور السائل أما أن يكون نقياً أو أن يحتوي على مادة أو أكثر مذابة فيه ، حيث أن العملية المعاكسة للأمتزاز هي الانتزاز (Desorption) وهي عملية انفصال الدقيقة الملتصقة بالسطح الماز و عودتها إلى الطور المنتشر فيه، ويحدث الانتزاز عادة عند ارتفاع درجات الحرارة لحد يكفي لكسر قوى الترابط بين الماز و الممتز. أما عملية تغلغل الممتزة داخل السطح الماز وانتشارها فيه تسمى

الامتصاص (Absorption)، وفي بعض الأحيان يحدث الامتزاز والامتصاص مع بعضهما وفي هذه الحالة يطلق عليه (Sorption) [7].

5.I. وصف آلية الإمتزاز:

يعتبر الامتزاز ظاهرة سطحية ناتجة عن تكثف جزيئات أو أيونات على سطح مادة مازة صلبة سببها قوى إلكتروستاتيكية، فمن المسلم به أن التفاعلات بين العناصر أو الجزيئات لا تتم في كل الاتجاهات حيث نجد قوى متبقية متجهة إلى الخارج. تبقى هذه الظاهرة مستمرة حتى يحدث اتزان بين الطورين، يسمى تركيز المادة الممتزة بتركيز التوازن، والزمن اللازم لهذه العملية فيسمى بزمن التلامس الذي يعطي فكرة على نوع الامتزاز وحركيته، أما من الناحية الطاقوية فتكون هذه الطريقة إما ناشرة أو ماصة للحرارة [6].

(I - 1)

وتعطي شدة الامتزاز انطلاقاً من الثابت n حيث:

قيم n	نوع الامتزاز
	الامتزاز جيد
$n \leq$	الامتزاز ضعيف

الجدول (I_2): يوضح الشدة الامتزاز انطلاقاً من الثابت n .

6.I. العوامل المؤثرة على ظاهرة الإمتزاز:

1.6.I. تأثير درجة الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة في كل من مدى ومعدل الامتزاز الذي يحدث عنده الامتزاز، إذ يزداد معدل الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض الحرارة، على الرغم من ذلك فان عملية الامتزاز تعد عملية باعثة للحرارة (Exothermic)، و مدى الامتزاز في درجات الحرارة المنخفضة سوف يزداد وينخفض

مع ارتفاع درجة الحرارة [8.7]

2.6.I. تأثير الشدة الايونية:

تتأثر عملية الامتزاز بالشدة الايونية، فقد يقل الامتزاز او يزداد بزيادة الشدة الايونية للالكتروليت المضاف إلى المحلول وذلك بسبب ان الالكتروليتات أكثر ذوبان في المذيب من جزيئات المادة الممتزة، وبالتالي سيؤدي ذلك إلى زيادة الامتزاز [9]. كما قد تؤثر الالكتروليتات القوية على عملية الامتزاز عن طريق تنافسها مع المادة الممتزة بالامتزاز على السطح الماز .

3.6.I. تأثير الدالة الحامضية:

تؤدي تغيير حموضة المحلول (فعالية ايون الهيدروجين) دورة رئيسة في عملية الامتزاز وذلك يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على المادة المميزة والسطح الماز والمذيب. هذا التأثير يظهر من خلال تنافس المادة الممتزة والسطح الماز والمذيب على ايونات (OH-) و (H+) ونتيجة لذلك فانها تؤثر إيجابا او سلبا على عملية الامتزاز وتؤثر أيضا على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز وفي كمية او سعة المادة المميزة على السطح الماز من مركب إلى مركب اخر [10].

4.6.I. طبيعة المادة الممتزة:

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من إذ الخصاص الفيزيائية إذ يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة المميزة، كما عملية الامتزاز تتأثر بالخصائص الكيميائية للمادة المميزة من إذ وجود المجاميع الفعالة والمستقطبة في تركيب المادة الممتزة ومن عدم وجودها، فض لا عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما كانت ذوبانية المادة المميزة في المحلول اقل كلما زادت سعة الامتزاز. هذه العوامل جميعها لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز ، وهذا الاختلاف في الصفات يؤدي الى حدوث الامتزاز لاحد المكونين عوضا عن الاخر أي حدوث امتزاز انتقائي (Selective adsorption) ولاسيما في الأنظمة ذات المكونات المتعددة [11].

5.6.I. طبيعة المادة المازة:

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخصائص الكيميائية و الفيزيائية، وبصورة أساسية على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية للسطح الماز في ما يتعلق بوجود المجاميع القطبية أو المجاميع غير القطبية ووجود المجاميع القاعدية أو الحامضية وتوزيع وحجم المسامات على

السطح تأثير ظاهر في عملية الامتزاز، إذ إن المساحة السطحية لها تأثير كبير في عملية الامتزاز، فكلما المساحة السطحية زادت بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما ازداد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، وهذا يؤدي إلى زيادة في الامتزاز [12.11].

6.6.I. تأثير زمن الاتزان:

هو الزمن الذي يحصل خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة. أو بمعنى آخر هي الفترة

الزمنية التي لا وجود بعدها انخفاض في تركيز المحلول، وهذا الوقت قد يكون ساعات أو أياما أو حتى أسابيع [13].

7.6.I. المساحة السطحية للسطح الماز:

يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية للسطح الماز، وهذا يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على السطح الماز، لذلك يعد من العوامل المهمة في الامتزاز [15.14].

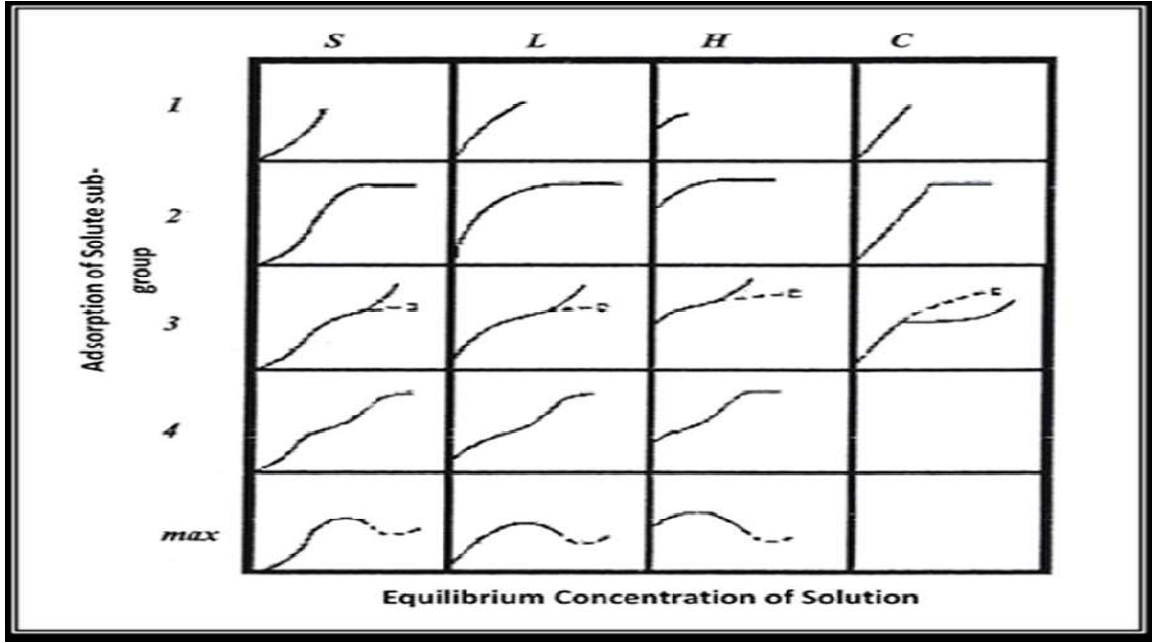
8.6.I. تركيز المادة الممتزة:

مع زيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة، وذلك يؤدي إلى زيادة في سعة الامتزاز بسبب زيادة معدل انتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز [16].

7.I. ايزوثرام الامتزاز:

هو وصف لعملية امتزاز في حالة توازن بين المحلول والطور الصلب للسطح الماز، وتعرف أيضا العلاقة بين كمية المادة الممتزة على سطح والضغط (في حالة الغاز) وتركيز الاتزان (في حالة المحلول) للمادة الممتزة عند درجات حرارة ثابتة ب (ايزوثرام الامتزاز). هنالك اشكال عديدة من ايزوثرام الامتزاز تعددها يفيد في الحصول على معلومات تخص توجه الجزيئات الممتزة على السطح الماز، وتعيين نوع الامتزاز وتعيين سمك طبقة الامتزاز فضلا عن دراسة الترموديناميكية الخاصة بعملية الامتزاز.

استند العالم جيل (Giles) [17] في تصنيف ايزوثيرمات الامتزاز في المحلول على السطح الصلب الى المقاطع الابتدائية إذ صنف إلى أربعة أصناف بالاعتماد على المقاطع الابتدائية، واعتمد على الميل الأولي للامتزاز (Initial slope) وهو (S,L,H,C)، وضمن هذه الأصناف الرئيسة توجد أصناف ثانوية وتعرف ب (1,2,3,4and Max) كما في الشكل:



شكل (I-1): يوضح أصناف ايزوثرم الامتزاز حسب تصنيف (Giles) [18.17].

الصنف (S):

يتخذ الايزوثرم في هذا الصنف شكل (S-Shape) ويكون فيه ارتباط الجزيئات او توجهها بنحو مائل او عمودي على السطح الماز، وهذا أيضا يشير إلى أن للجزيئات امتزازة عالية باتجاه طبقة الامتزاز .

الصنف (L) (Langmuir type):

وهو عائد إلى نموذج لانجمير، وفيه يكون توجه الجزيئات بصورة افقية إذ يكون محور الجزيئة بنحو موازي للسطح الماز.

الصنف (H) (High adsorption affinity):

يخص هذا الصنف الامتزاز ذا الانجذاب العالي، ويمثل الالفة الالكترونية او الجاذبية العالية ما بين الممتز والماز كما في المحاليل المخففة، كما يشابه امتزاز مركبات ذات كتلة جزيئية عالية مثل البوليمرات والبروتينات.

الصنف (C) (Partition constant):

يحدث في هذا الصنف امتزاز كيميائي، إذ يوجد حاجز ثابت ما بين المحلول مع السطح الماز من جهة وبين المادة الممتزة من جهة أخرى.

8.I نماذج الايزوتارم (Isothermal models):

يوجد العديد من نماذج الايزوتارم المطبقة لوصف عملية الإمتزاز نستعرض أهمها فيما يلي:

1.8.I. إيزوتارم الإمتزاز لانجمير (Langmuir):

هذا النموذج اقترح سنة 1918م استنادا للفرضيات التالية:

- السطح تكون متجانسة طاقيوية.
 - كل موقع نشط يمتز وحدة واحدة.
 - فعالية موقع معين لا تتأثر بالمواقع المجاورة.
 - المركبات الممتزة لا تتفاعل فيما بينها.
 - الإمتزاز بطبقة واحدة على سطح الماز.
- معادلة لانجمير تكتب كما يلي [19]:

$$(I - 2)$$

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/l)

q_m : الكمية العظمى للإمتزاز (mg/g).

K_L : ثابت اتزان لانجمير (mg/l).

و بإجراء تعديلات في مواضع متغيرات المعادلة تصبح المعادلة:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I - 3)$$

هذا النموذج مميز بعامل اتزان R_L

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I - 4)$$

$R_L = 0$: تفاعل غير عكوس.

$0 < R_L < 1$: التفاعل ملائم تيرموديناميكيا.

$R_L = 1$: إمتزاز خطي.

$R_L > 1$: التفاعل غير ملائم تيرموديناميكيا [20].

2.8.I. إيزوثرام الامتزاز لفريندلش (Freundlich):

هذا النموذج اقترح سنة 1924م، يشير إلى سطح غير متجانس أين المواقع النشطة متكافئة طاقيوة، إمكانية التجاذب بين

الجزيئات الممتزة لا تؤدي إلى التنبؤ بالحدود العظمى للإمتزاز، هذا النموذج قليل النجاعة بالنسبة للتراكيز الكبيرة، تعطى المعادلة

لهذا النموذج كما يلي [21]:

$$(I - 5)$$

حيث:

q_e : كمية المادة الممتزة (mg/g).

C_e : التركيز عند الاتزان (mg/l).

K, n : ثوابت فريندلش العددية.

بأخذ لوغاريتم الطرفين تصبح المعادلة بالشكل الآتي:

$$(I - 6)$$

3.8.I. ايزوتارم تيمكن (Temkin isotherm):

يعتبر نموذج تيمكن أن حرارة امتزاز الجزيئات في الطبقة تقل بشكل خطي مع التغطية بسبب التفاعلات بين المميزات والسطح الماز [21]، تعطي معادلته الخطية بالعلاقة التالية:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (I-7)$$

حيث A هو ثابت ربط التوازن و B ثابت تيمكن [22].

4.8.I. ايزوتارم دوبينين رادوشكيفيتش (Dubinin-Radushkevich model):

لا يفترض هذا النموذج سطحا متجانسا أو قدرة امتزاز ثابتة مثل نموذج لانجمير، تعتمد نظريته في ملء حجم المسامات الدقيقة على حقيقة أن قدرة الامتزاز متغيرة وأن الطاقة الحرة للامتزاز ترتبط بدرجة ملء المسامات [23]. تعطي معادلته بالعلاقة التالية:

$$(I-8)$$

حيث β ثابت متعلق بطاقة الامتزاز E و ϵ ثابت (Polanyi) تعطي علاقتها على التوالي:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (I-9)$$

$$(I-10)$$

حيث R ثابت الغازات المثالية (8,314J.mol.K) و T درجة الحرارة المطلقة [24].

9.I. حركيات الامتزاز:

تفيد دراسة حركيات الإمتزاز في معرفة حالة الارتباط الخاصة بالدقائق المتمزة على السطح، والفائدة هذه تبرر اجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الإمتزاز لانظمتها المختلفة. حيث تتاثر احتمالية الالتصاق بعدة عوامل هي:

1. اذا كانت عملية الإمتزاز تحتاج الى طاقة تنشيط فان الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تقتصر على تلك التي تمتلك طاقة تنشيط.
2. تعيق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الإمتزاز على السطوح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للإمتزاز. وهذا يعني أن تراكيب معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الإمتزاز.
3. تكتسب احتمالية الالتصاق، قيما مختلفة على السطح غير المتجانس تبعا لاختلاف مواقع الإمتزاز
4. لا بد للجزيئة المصطدمة بالسطح أن تجد موقعا ملائما ليتم امتزازها عليه. وينطبق هذا بصورة خاصة على الإمتزاز الكيميائي حيث تحتاج العملية مثل هذه المواقع، والمواقع المعينة هنا هي تلك التي تكون غير مشغولة بالإمتزاز والتي لها القدرة على امتزاز الدقائق عليها [25].

هناك عدة نماذج حركية يمكن استعمالها للتعبير عن ثوابت سرعة المذاب على الصلب منها:

1.9.I. النموذج الحركي شبه الرتبة الأولى (Lagergren):

في هذه الحالة تكون سرعة الامتزاز تتناسب طرذا مع (qt - qa) [19]:

$$(I - 11)$$

حيث أن :

q_t : سعة الإمتزاز عند اللحظة أبوحدة (mg/g).

q_e : سعة الإمتزاز عند التوازن بوحدة (mg/g).

k_1 : ثابت السرعة لحركية شبه الرتبة الأولى min1

التكامل تنتج العلاقة الخطية لهذا النموذج وهي:

$$(I - 12)$$

2.9.I. النموذج الحركي شبه الرتبة الثانية:

تكون معادلة النموذج الحركي للنظام الثاني على الشكل التالي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I - 13})$$

k_2 : ثابت السرعة من الدرجة الثانية لرد فعل الامتزاز و هو مكتوب على الشكل الخطي التالي [26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 - q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I - 14})$$

3.9.I. نموذج إيلوفيتش (Elovich model):

يشير نموذج إيلوفيتش إلى أن الإمتزاز الكيميائي (التفاعل الكيميائي) ربما يكون الآلية التي تتحكم في معدل الإمتزاز، يمكن تطبيق

هذا النموذج في المحلول السائل والشكل الخطي لمعادلة إيلوفيتش هو:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I - 15})$$

حيث α معدل الإمتزاز الأولى (mg/g.h) و β ثابت الإمتزاز (Desorption) [27]

و. نموذج الإنتشار داخل الجسيمات (Intraparticle diffusion model):

تم استخدام هذا النموذج على أساس النظرية التي اقترحها وير وموريس (Weber and Morris) لتحديد آلية الانتشار، وفقا

لهذه النظرية تتغير الكمية الممتزة تناسبيا تقريبا مع الجذر التربيعي لوقت الاتصال t حسب العلاقة التالية:

$$(\text{I - 16})$$

حيث I التقاطع و $K_{id}\sqrt{t} + 1$ ثابت معدل الإنتشار داخل الجسيمات [19]

10.I. الدراسة الترموديناميكية (Thermodynamic study):

تعكس المقادير الترموديناميكية والطبيعة التلقائية لعملية الإمتزاز، يمكن حساب هذه المقادير المتمثلة في الطاقة الحرة (ΔG°),

الأنثاليبي (ΔH°) و الأنثروبي (ΔS) باستخدام توابت التوازن المتغيرة مع درجة الحرارة [28]، و تعطى علاقة ثابت التوازن K_C

كما يلي:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (I - 17)$$

يمثل C_{Ae} و C_e على التوالي تركيز الممتز في المحلول عند التوازن (mg/L) والكمية الممتزة على السطح الماز لكل لتر من المحلول

(mg/L). تحسب المقادير الترموديناميكية باستعمال العلاقات التالية [28]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (I - 18)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I - 19)$$

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (I - 20)$$

الفصل الثاني

دراسة حركية التفاعلات البسيطة

1.II تمهيد:

إن العملية الكيميائية التي يتم بموجبها تحول المواد المتفاعلة إلى نواتج التفاعل هي موضوع دراسة الحركة الكيميائية، والتي تهتم بتحديد سرعة التفاعل والشروط التي تؤثر في هذه السرعة. ويمكن القول ان التفاعل الكيميائي هو موضوع دراسة في عدة فروع في الكيمياء مثل الاصطناع الكيميائي والكيمياء التحليلية والترموموديناميك الكيميائي فمثلا تستخدم الكيمياء التحليلية التفاعلات للتعرف على المركبات وكذلك فإن الحركة الكيميائية لها طريقتها الخاصة بالنسبة للتفاعل فهي تدرس التفاعل كعملية تحول مع الزمن تبعاً لآلية معينة وبتراتيب تميز العملية [38].

2.II تعريف التفاعلات البسيطة (التفاعلات التامة أو تفاعلات غير عكوسة):

هي تفاعلات تحدث في اتجاه واحد حيث لا تستطيع المواد الناتجة من التفاعل أن يتحد بعضها مع الآخر مرة ثانية لتكوين المواد الداخلة في التفاعل تحت ظروف التجربة الطبيعية.

تتم التفاعلات الغير عكوسة عندما يكون تغير الطاقة الحرة كبيراً (أكبر من 30 كيلوجول/مول)، بالتالي يكون ثابت التوازن الكيميائي لها كبير ($\log K$ أكبر من 3)، بالتالي فإن التفاعل عملياً يسير باتجاه واحد [34].

3.II العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

دراسة سرعة التفاعل الكيميائي ضمن علم يُعرف باسم الحركة الكيميائية، بحيث تتغير سرعة التفاعل بناءً على تغير ظروفه، ويتم قياسه من خلال فحص عدد المولات المتفاعلة التي تختفي في مدة زمنية معينة، أو بفحص عدد المولات التي تنتج عن التفاعل في مدة زمنية معينة ويتحكم في سرعة التفاعل مجموعة من العوامل، ومن أبرزها ما يلي [35]:

1.3.II طبيعة المواد المتفاعلة :

يختلف الوقت اللازم لإنهاء التفاعلات الكيميائية المختلفة، بالاعتماد على صفات المواد المتفاعلة وكذلك الناتجة [36].

2.3.II. التركيز :

كلما زاد تركيز المواد الداخلة في التفاعل كان التفاعل أسرع؛ لأنها تكون قوية بما فيه الكفاية حتى تتصادم مع الجزيئات والأيونات الأخرى، وبالتالي ينتج ما يسمى بالنواتج أو المواد الناتجة، فهذا في النهاية يعتمد على عدد جزيئات المتفاعلة في وحدة معينة من الحجم [36].

3.3.II. درجة الحرارة :

كلما كانت درجة الحرارة أكبر كانت الطاقة التي تمتلكها المواد المتفاعلة والناتجة أكبر، وبالتالي فإن حركتها وقدرتها على الاصطدام بالجزيئات والأيونات أكبر، وهذا بدوره يعطي مواد ناتجة أكبر، وبشكل عام فإن زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات يؤدي إلى مضاعفة سرعة التفاعل مرتين، وهذا الأمر يشمل معظم التفاعلات الكيميائية [36].

4.3.II. الضغط:

يؤدي زيادة الضغط في التفاعل إلى تحسين احتمالية تفاعل المواد المتفاعلة معاً، وبالتالي زيادة معدل التفاعل، ويعدّ هذا العامل مهماً في التفاعلات التي تحتوي غازات، على عكس تفاعلات المواد الصلبة والسائلة، حيث لا يعتبر حينها عاملاً مهماً.

5.3.II. عملية التحريك :

هي الخطوة التي يتم فيها تحريك المواد المتفاعلة حتى تتصادم، وتزيد بالتالي سرعة التفاعل [36].

6.4.II. مساحة السطح في التفاعلات متغيرة الخواص :

يقصد بالتفاعل الكيميائي متغير الخواص أي الذي يتألف من ماد صلبة وغازية أو صلبة وسائلة، وفي هذه الحالة فإن سطح المادة الصلبة، هو الذي يجري عليه التفاعل، والذي يحدد عدد المواد المتفاعلة عليه هو مساحته، والذي يحدد المساحة من ناحية أخرى هو حجم الدقيقة الصلبة، وتكون العلاقة عكسية [36].

7.5.II. العامل المساعد ومدى تأثيره في سرعة التفاعل :

يُعرف بالحافز وهو عبارة عن مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي، ولكن بدون أن يتم استهلاكها، أي أنه يمكن إضافته لزيادة السرعة وإعادة استرجاعه بعد الانتهاء من التفاعل واستخدامه في تفاعل آخر جديد، وتسمى الطاقة التي تحتاجها التفاعلات بطاقة التنشيط، ومبدأ عمل العامل هو التقليل من كمية هذه الطاقة التي يحتاجها التفاعل، بشرط ألا يؤثر ذلك على المواد الناتجة عن التفاعل [37].

كذلك يكون تفاعلا كيميائيا غير عكوسيا عندما تغادر أحد المكونات نظام التفاعل. فمثلا تفاعل ينتج ثاني أكسيد الكربون (غازي) الذي يتطاير مغادرا التفاعل [34]:



4.II. دراسة حركية التفاعلات البسيطة:

يمثل قانون السرعة لتفاعل من الشكل [38]: $aA + bB + cC \rightarrow P$

اصطلاحا بعلاقة تفاضلية تأخذ الشكل التالي:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = Kf([A], [B], \dots) \quad (\text{II -1})$$

سنهتم هنا بالميزات الرياضية للتابع $f([A], [B], \dots)$ إلى الشكل التكاملي، وسنعد الحالات البسيطة التي يمثل فيها قانون السرعة بالشكل التالي:

$$v = k[A]^x [B]^y [C]^z \quad (\text{II -2})$$

حيث تمثل x و y و z المراتب الجزئية للتفاعل بالنسبة للمواد A و B و C على التوالي، ومجموعها يساوي المرتبة الكلية للتفاعل $n = x + y + z$ و k ثابت سرعة التفاعل.

1.4.II. التفاعل من الرتبة الاولى :

أ. معادلة الحركة:

يحدث التفاعل حركيا من المرتبة الأولى إذا كانت سرعته تتعلق فقط بتركيز مادة واحدة، A مرفوع إلى قوة تساوي الواحد. يتم ذلك إذا كان هناك فقط مادة متفاعلة واحدة أو كان هناك مواد أخرى ولكن بتركيز عال بالنسبة للمادة A أو أنها لا تؤثر فيسرعة التفاعل.

يمثل التفاعل في هذه الحالة بالشكل التالي [35]: $A \rightarrow B$ أو $A \rightarrow P$ أو $A \rightarrow B + \dots$

تناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة A مرفوعا الى اس واحد وتكتب المعادلة الرياضية التي تمثل معدل اختفاء المادة A مع الزمن كالتالي:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad \text{(II -3)}$$

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)k \quad \text{(II -4)}$$

وبهذا سيكون

$$k \text{ concentration} = \frac{\text{concentration}}{\text{time}}$$

لذا فإنه لجميع العمليات أحادية الرتبة تكون وحدة الثابت k هي $time^{-1}$

بعزل المتغيرات في العلاقة ينتج مايلي:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kdt \quad \text{(II -5)}$$

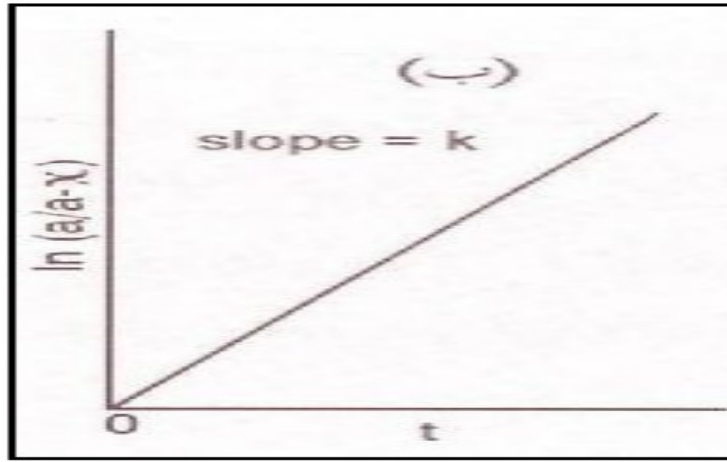
$$\text{(II -6)}$$

عند اجراء التكامل نحصل على ما يلي:

$$- \int_{(CA)_0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = k \int_0^t dt \ln \frac{CA_0}{CA} = kt \quad (\text{II-7})$$

$$\implies \int_{x=0}^x \frac{dx}{(a-x)} = k \int_0^t dt \ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (\text{II-8})$$

عند رسم العلاقة بين $\ln(a/a-x)$ والزمن t حسب المعادلة نحصل على خط مستقيم ميله يساوي k



منحنى: (II-1) علاقة $\ln(a/a-x)$ بدلالة الزمن t

للعلاقة الخطية للمعادلة (II-8) لتفاعل من الرتبة الأولى بدلالة تركيز المادة الناتجة.

ب. زمن نصف التفاعل:

يعرف زمن نصف التفاعل لأي تفاعل بأنه الزمن اللازم لكي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية أي عندما

$$x = a/2$$

بتعويض x بقيمة $a/2$ عند الزمن t بقيمة $t_{1/2}$ في المعادلة نحصل على:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-a/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (\text{II-9})$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (\text{II-10})$$

II.2.4. التفاعلات من الرتبة صفر:

تكتب عبارة السرعة بالشكل التالي:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad \text{(II -11)}$$

بإجراء التكامل نحصل على

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad \text{(II -12)}$$

$$[A] = -k.t + [A]_0 \quad \text{(II -13)}$$

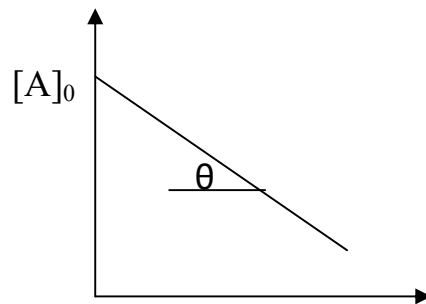
زمن نصف التفاعل:

$$t = t_{1/2} \quad [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad \text{(II -14)}$$

إذن

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2.k} \quad \text{(II -15)}$$

$$\text{tg } \theta = -k$$



المنحنى: (II -2) زمن نصف التفاعل الرتبة 0

3.4.II. التفاعلات من الرتبة الثانية:

تكتب عبارة السرعة بالشكل

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^2 \quad (\text{II -16})$$

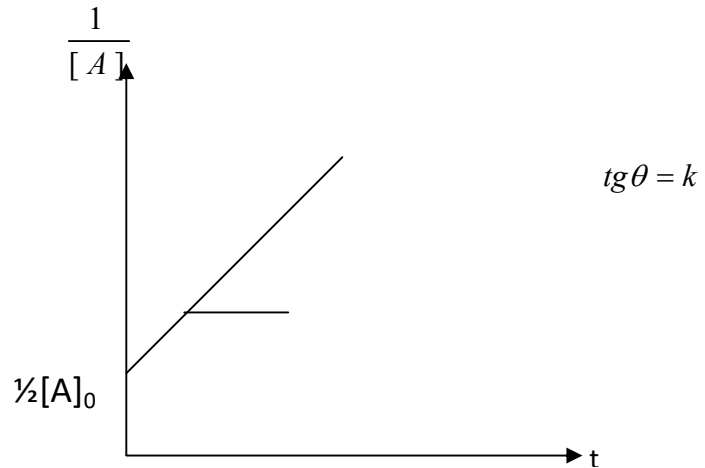
بإجراء التكامل

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k.dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k.t \quad (\text{II -17})$$

$$\frac{1}{[A]} = k.t + \frac{1}{[A]_0} \quad (\text{II -18})$$

زمن نصف التفاعل

$$t_{1/2} = \frac{1}{k.[A]_0} \quad (\text{II -19})$$



منحنى: (II -3) زمن نصف التفاعل الرتبة 2

4.4.II. الحالة العامة: الرتبة = n

$$-\frac{d[A]}{dt} = k.[A]^n \quad (\text{II -20})$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (\text{II -21})$$

$$n \neq 1$$

زمن نصف التفاعل : $t_{1/2}$

$$t = t_{1/2} \quad [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad (\text{II -22})$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{(2^{n-1} - 1)}{[A]_0^{n-1}} \quad (\text{II -23})$$

5.II. طرق تعيين رتبة التفاعل [39]:

تفاعل له رتبة وسرعة v تكتب علاقتها كالتالي:

$$[v = k \prod_{i=1}^n \text{المتفاعل}]^{\alpha_i}$$

1.5.II. طريقة التكامل:

(a) البيانية:

الرتبة 0 : نرسم المنحنى $[A] = f(t)$

نجده مستقيما ميله > 0 يساوي إلى $-k$

الرتبة 1: نرسم المنحنى $\ln[A] = f(t)$

نجده مستقيما ميله $0 >$ و يساوي إلى $-k$

الرتبة 2: نرسم المنحنى: $1/[A] = f(t)$

نجده مستقيما ميله $0 <$ و يساوي إلى k

(b) الحسابية:

مثال: في حالة الرتبة 1

$$k = \frac{-\ln \frac{[A]_i}{[A]_0}}{t_i} \quad (\text{II -24})$$

نقوم بحساب k :

$$n, \dots, 1=i$$

إذا وجدنا قيم k متقاربة أو متساوية نعلم أن الرتبة = 1

2.5.II. طريقة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

* إذا كان زمن نصف التفاعل لا يتعلق بالتركيز البدائي فإن الرتبة = 1.

- حيث نعيد التجربة عدة مرات بتراكيز بدائية مختلفة، نجد أنه عن نفس الزمن يصبح التركيز نصف التركيز البدائي في كل تجربة.

* أما إذا كانت الرتبة $\neq 1$ فإن:

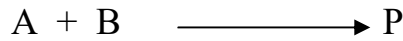
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} = K [A]_0^{1-n} \quad (\text{II -25})$$

$$\ln t_{1/2} = \ln K + (1-n) \ln [A]_0 \quad (\text{II -26})$$

نرسم:

$$\ln t_{1/2} = f([A]_0) \quad \text{من الميل نستنتج } n$$

3.5.II. طريقة التثبيت (تثبيت تراكيز المتفاعلات):



$$v = [A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{II -27})$$

أولاً: نقوم بتثبيت [A]

$$v = k[A]^\alpha [A]^\beta = k' [B]^\beta \quad (\text{II -28})$$

ونعين β بالطريقة المناسبة.

ثانياً: نقوم بتثبيت [B]

$$v = (k[B]^\beta) [A]^\alpha = k'' [A]^\alpha \quad (\text{II -29})$$

ونعين α بالطريقة المناسبة

بحيث الرتبة الكلية $\beta + \alpha =$

4.5.II. طريقة Van't Hoff:

$$v = k [A]^n \quad (\text{II -30})$$

$$\ln v = \ln k + n \ln [A] \quad (\text{II -31})$$

نرسم الميل: $\ln v = f(\ln[A])$ من الميل نعين n حيث وحدة k $\text{mole}^{1-n}/\text{l}^{1-n} \cdot \text{s}$.

5.4.II. طريقة التباعد:



$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad \text{(II -32)}$$

- في حالة وجود أحد المتفاعلات بكثرة (فائض) تنحل رتبة التفاعل بالنسبة لهذا الأخير وتصبح 0.

لتعيين α مثلا: نجري التفاعل بوجود فائض من β ، رتبة تصبح $\beta=0$ ن فالسرعة إذن تكون:

$$v = k[A]^\beta [B]^0 = k [A]^\alpha \quad \text{(II -33)}$$

ونعين قيمة α بالطريقة المناسبة، ونعيد نفس العملية بالنسبة لتعيين β .

الفصل الثالث

دراسة حركية التفاعلات المركبة

1.III. تمهيد:

سنبحث في هذا الفصل عن بعض التفاعلات المعقدة وهي التفاعلات المتوازية والتفاعلات المتتالية والتفاعلات العكوسة،

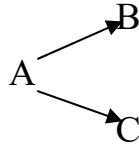
2.III. التفاعلات المتوازية:

1.2.III. التفاعلات المتوازية التوأمية:

سنركز على الحالات البسيطة فقط والتي تكون جميع التفاعلات المتوازية لا عكوسة، وسنكتفي بالحالات التالية:

أ- التفاعل المتوازي التوأمي بخطوات من المرتبة الأولى [40]: عندما يحدث التفاعل في اتجاهين فقط وليس

هناك في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة A:



يكون معدل اختفاء المادة المتفاعلة هو:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = k_T[A] \quad \text{(III -1)}$$

حيث $k_T = k_1 + k_2$ ، ويعطي تكامل هذه العلاقة ما يلي:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t = k_T t \quad \text{(III -2)}$$

ومنه يكون (A) من هو:

$$\text{(III -3)}$$

لاحظ أن العلاقة (III -2) تمثل علاقة تفاعل من الرتبة الأولى تام، ولكن ثابت سرعته يساوي مجموع ثابتي السرعة التفاعلين

$$k_T = k_1 + k_2, \text{ المتوازن،}$$

. يكون تشكل المادة B في التفاعل الأول هو:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{(III -4)}$$

وبالتعويض عن (A) وفق العلاقة (III-3) ينتج معنا:

$$(III-5)$$

ويعطي تكاملها بعد العلم أن $[B]_0 = 0$ ما يلي:

$$(III-6)$$

وبالمثل يكون تشكل المادة C في التفاعل الثاني هو $d[C]/dt = k_2[A]$ وبالتعويض [A] وفق العلاقة (III-3)

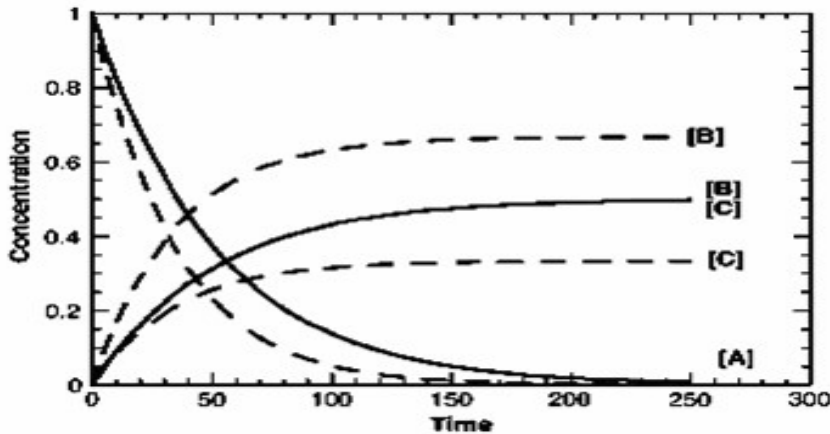
ينتج معنا:

$$(III-7)$$

ونجد من العلاقتين (III-6) و (III-7) أن:

$$(III-8)$$

أي أن نسبة المادتين الناتجتين في تفاعل متوازي توأمي بفرعين تكون مساوية إلى نسبة ثابتي السرعة للتفاعلين المتوازيين، وبالتالي يمكن حساب k_1 و k_2 بسهولة. تتغير [A] وفق العلاقة (III-3) بشكل أسّي دوما تبعا لقيمة k_1 بينما تكون تغيرات [B] و [C] تبعا لقيم k_1 و k_2 ، كما يوضح الشكل:



منحنى (III-1): يوضح تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي من المرتبة الأولى عندما $k_1 = k_2$ (الخط

المتصل) و $k_1 = 2k_2$ (الخط المنقط).

إذا حدث التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الأولى بثلاث خطوات:

فإن سرعة اختفاء A تعطى بالعلاقة التالية:

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A] = k_T[A] \quad (\text{III -9})$$

وتكاملها يكون:

$$\ln \frac{[A]^\circ}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)t = k_T t \quad (\text{III -10})$$

ومن ثم يكون تركيز A في أي زمن هو:

$$(\text{III -11})$$

. ينتج B من التفاعل المتوازي الأول ويكون معدل تشكله كما $k_T = k_1 + k_2 + k_3$ حيث في العلاقة

$$(\text{III -5})$$

وتكاملها يعطي:

$$(\text{III -12})$$

وعندما لا يوجد في بداية التفاعل إلا المادة المتفاعلة، أي $(B). = 0$ ، فإن هذه العلاقة تؤول إلى العلاقة، **(III -6)**

أي:

$$(\text{III -13})$$

وبالمثل يكون من أجل (C) و (D) وبافتراض أن $(C). = 0$ و $(D) = 0$ نحصل على ما يلي:

$$[D] = \frac{k_2[A]^\circ}{k_T} (1 - e^{-k_T t}) \quad (\text{III -14})$$

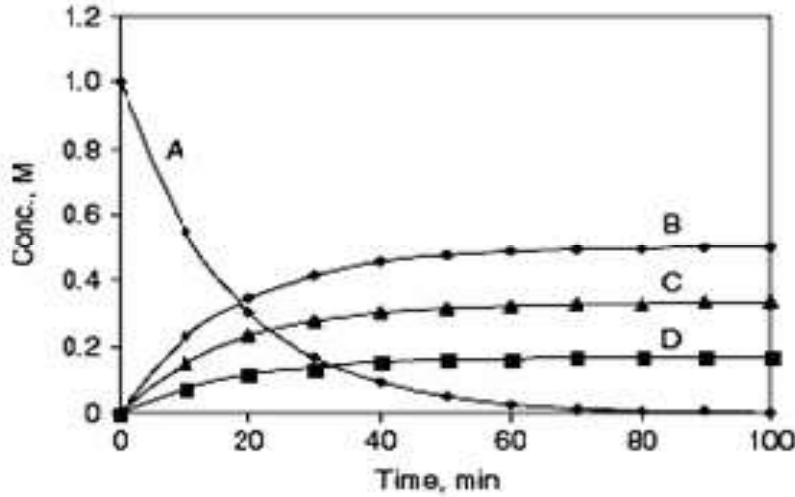
$$(\text{III -15})$$

ونحصل من العلاقات **(III -13)** و **(III -14)** و **(III -15)** على ما يلي:

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_2}{k_3} \quad \text{و} \quad \frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_3} \quad \text{و} \quad \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{16-III})$$

وبالتالي يمكن حساب ثوابت السرعة للتفاعلات المتوازية k_1 و k_2 و k_3 بسهولة. يوضح الشكل: تغيرات تراكيز A و B و C و D و

عندما $[A]_0 = 1.0M$ و $k_1 = 0.03 \text{ min}^{-1}$ و $k_2 = 0.02$ و $k_3 = 0.01$ وليس هناك مواد ناتجة في البداية



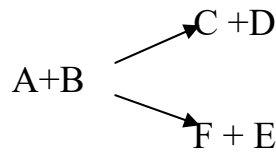
منحنى (III-2): يوضح تغيرات تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعل متوازي توأمي ثلاثي الخطوة .

ويجب التذكير أن $[A]_0 = [A] + [B] + [C] + [D]$ عند كل الأزمنة وأن نسبة التراكيز لنواتج التفاعل

$$[B]: [C]: [D] \text{ تكون مساوية إلى نسب ثوابت السرعة } k_1 \text{ و } k_2 \text{ و } k_3$$

ب- التفاعل المتوازي التوأمي من المرتبة الثانية [41]:

• إذا كان التفاعل المتوازي كما فيالتمثيل التالي:



وبفرض أن $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ وتراكيز المواد الناتجة الأولية معدومة، وبعد مرور زمن قدره t يستهلك مقدار X من M

المادة A و B ويتشكل في التفاعل الأول كمية X_1M من المادتين C و D، وفي التفاعل الثاني تتشكل كمية $X_2 M$ من

المادتين F و E، ويكون دوما $X = X_1 + X_2$ ، وتكون سرعة التفاعل من الشكل:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} + \frac{d[F]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[A][B] \quad \text{(III-17)}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A][B] + k_T[A][B] \quad \text{(III-18)}$$

وتكامل هذه العلاقة يكون من الشكل التالي:

$$k_T T = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{III -19})$$

هذه العلاقة ماثلة لعلاقة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية التام إلا أن ثابت سرعته هو: $k_T = k_1 + k_2$

يكون تشكل المادتين C و F هو:

$$d[C]/dt = k_1 [A] [B] \quad (\text{III -20})$$

$$d[A]_0/dt = k_2 [A] [B] \quad (\text{III -21})$$

وينتج من العلاقتين (III -20) و (III -21) ما يلي:

$$\Rightarrow \frac{[C]}{[F]} = \frac{k_1 d[C]}{k_2 d[F]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{III -22})$$

ومن المعادلتين (III -19) و (III -22) يمكن إيجاد k_1 و k_2 .

إذا كانت $[A]_0 = [B]_0$ فإن العلاقة (III-18) تؤول إلى الشكل:

$$(\text{III -23})$$

وتكاملها يكون من الشكل:

$$k_T t = (k_1 + k_2) = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{(A)_0} \quad (\text{III -24})$$

وتصبح العلاقتان (III -20) و (III -21) بالشكل التالي:

$$d[C]/dt = k_1 [A]^2, \quad d[F]/dt = k_2 [A]^2 \quad (\text{III -25})$$

ونسبة تراكيز المواد الناتجة بالفرعين تعطي أيضا بالعلاقة (III -22)

إذا كان التفاعلات الأول والثاني من المرتبة n (بشرط n+1) فإنه يكون:

$$-d[A]/dt = dx/dt = (k_1 + k_2)(A) = k_T [A]^2 \quad (\text{III -26})$$

وتكاملها يكون من الشكل :

$$k_T t = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{[A]^{(n-1)}} - \frac{1}{([A]_0)^{(n-1)}} \right] \quad \text{(III -27)}$$

2.2.II. التفاعلات المتوازية المتنافسة:

وبفرض أنه لا يوجد في بداية التفاعل إلا المواد المتفاعلة بتركيز أولية $[A]_0 = a$ و $[B]_0 = b$ و $[C]_0 = c$ ، فإنه في اللحظة t يتشكل من الناتج D مقدار y من التفاعل الأول ويستهلك في الوقت ذاته المقدار عينه من A و B ، ويتشكل من الناتج F المقدار z في التفاعل الثاني ويستهلك من A و C المقدار نفسه، ومن ثم تصبح التراكيز في اللحظة t كما يلي:

$$[A] = a - x \quad [C] = c - z \quad [F] = z \quad [D] = y \quad [B] = b - y$$

حيث $x = y + z$. تعطى علاقة سرعة تشكل النواتج بالعلاقتين التاليتين :

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 (a - x)^n (b - y)^m = k_1 [A]^n [B]^m \quad \text{(III -28)}$$

$$\text{(III -29)}$$

حيث تمثل k_1 و k_2 ثابتي سرعة التفاعل الأول والثاني على التوالي، و n المرتبة الجزئية للمادة A و m المرتبة الجزئية للمادة B من أجل التفاعل الأول، و n' المرتبة الجزئية للمادة A و m المرتبة الجزئية للمادة C من أجل التفاعل الثاني.

وتكون سرعة استهلاك المادة المشتركة A هي:

$$\text{(III -30)}$$

نستطيع أن نكتب من العلاقات III - 28 و III - 29 و III - 30 ما يلي:

$$\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1}{k_2} [A]^{(n-n')} \frac{[B]^m}{[C]^m} \quad \text{(III -31)}$$

$$-\frac{d[A]}{d[D]} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1[A]^n[B]^m + k_2[A]^n[C]^m}{k_1[A]^n[B]^m} \quad \text{(III -32)}$$

$$-\frac{d[A]}{d[F]} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1[A]^n[B]^m + k_2[A]^n[C]^m}{k_2[A]^n[C]^m} \quad \text{(III -33)}$$

يمكن تبسيط الحالة بفرض أن $n = n'$ ، فتؤول العلاقات (III -33) إلى الشكل التالي:

$$\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1[B]^m}{k_2[C]^m} = \frac{k_1(b-y)^m}{k_2(c-z)^m} \quad \text{(III -34)}$$

$$-\frac{d[A]}{d[D]} = \frac{dx}{dy} = \frac{k_1[B]^m + k_2[C]^m}{k_1(C)^m} = \frac{k_1(b-y)^m + k_2(c-z)^m}{k_1(b-y)^m} \quad \text{(III -35)}$$

$$-\frac{d[A]}{d[F]} = \frac{dx}{dz} = \frac{k_1[B]^m + k_2[C]^m}{k_2[C]^m} = \frac{k_1(b-y)^m + k_2(c-z)^m}{k_2(c-z)^m} \quad \text{(III -36)}$$

نخلص من كل ما تقدم إلى أنه من أجل أي تفاعل متواز يمكن فرض أية مرتبة للتفاعلات المتوازية، فإذا بقيت نسبة ثوابت السرعة التفاعلات المتوازية ثابتة طوال سير التفاعل فإن الفرضية تكون صحيحة، أما في خلاف ذلك فنفسر مراتب أخرى حتى نحصل على قيمة ثابتة للنسبة k_1/k_2 .

3.III التفاعلات العكوسة

هي تفاعلات تتم في الاتجاهين $R \rightleftharpoons P$ ، في هذا النوع من التفاعلات لا نستطيع التفريق بين النواتج والمتفاعلات [43]:

- تنفك المتفاعلات جزئياً.

- التفاعلات (الاتجاهات) يتمان في أن واحد ويتوقفان عند التوازن.

1.3.III. عبارة سرعة التفاعل العكوسي:

	R	\rightleftharpoons	P
$t = 0$	a		0
t	a-x		x
t_{eq} (التوازن)	a-x _e		x _e

نعبر عن السرعة كالتالي :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^\alpha - k_{-1}.x^\beta \quad \text{(III -37)}$$

α : رتبة التفاعل المباشر

β : رتبة التفاعل العكس

عند التوازن:

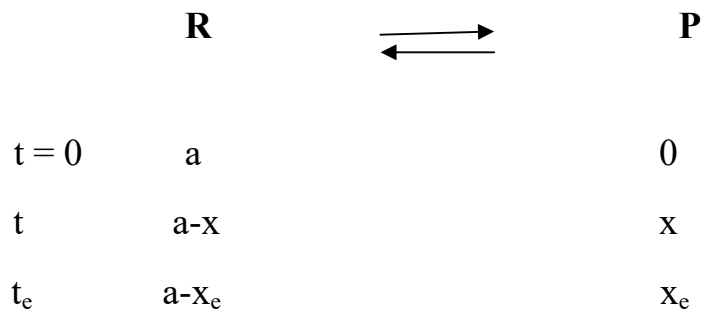
$$\frac{dx}{dt} = 0 = k_1(a-x_e)^\alpha - k_{-1}x_e^\beta \quad \text{(III -38)}$$

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)^\alpha}{x_e^\beta} \quad \text{(III -39)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^\beta} [(a-x)^\alpha .x_e^\beta - (a-x_e)^\alpha .x^\beta] \quad \text{(III -40)}$$

2.3.III. دراسة بعض الحالات

1.2.3.III. الاتجاهان من الرتبة أولى [43]:



بافتراض ان a تعبر عن تركيز المادة A عند الزمن $t = 0$ و x تركيز المادة B عند الزمن $t = t$ و x_e تركيز المادة B عند حالة التوازن.

إن بالإمكان كتابة معادلة السرعة للتفاعل أعلاه عند الزمن t كما يلي:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}.x \quad \text{(III -41)}$$

ان $k_1(a - x)$ تمثل سرعة التفاعل بالاتجاه الامامي بينما $k_{-1}(x)$ تشير الى سرعة التفاعل في الاتجاه العكسي وعند التوازن حيث تتساوى السرعتان لتصبح المعادلة (III-41) بالشكل الاتي:

$$0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}.x_e \quad \text{(III -42)}$$

$$k_{-1} = k_1 \frac{a - x_e}{x_e} \quad \text{(III -43)}$$

بالتعويض عن قيمة k_{-1} من المعادلة (III - 43) في المعادلة (III-41) نحصل على:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_1 \frac{a - x_e}{x_e}.x \quad \text{(III -44)}$$

وان:

$$\frac{k_1}{x_e} [(a - x).x_e - (a - x_e).x] \quad \text{(III -45)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e}.a.(x_e - x) \quad \text{(III -46)}$$

-بتكامل المعادل (III -46) ضمن حدود الزمن من التركيز من $t \rightarrow \theta$ والتركيز $X_e \rightarrow \theta$.

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1.a}{x_e} \int_0^t dt \quad \text{(III -47)}$$

اذا نستنتج:

$$-\ln (X_e - x) \frac{k_1 a t}{x_e} + C \quad \text{(III -48)}$$

$$\text{(III -49)}$$

وبتعويض عن المقدار $\frac{K_1 a}{X_e}$ من المعادلة (III -43) في المعادلة (III -49) نحصل على:

$$t = \frac{1}{(K_1 + K_{-1})} \ln \frac{X_e}{X_e - x} \quad \text{(III -50)}$$

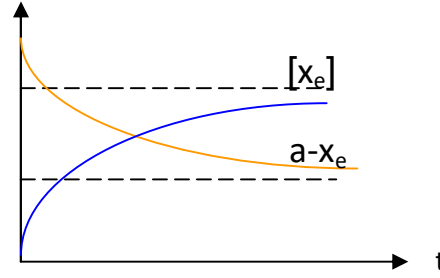
المعادلة (III -50) تمثل معادلة السرعة لتفاعل عكسي من الرتبة الأحادية ويمكن رسم قيم $\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right)$ مقابل الزمن (t) لنحصل على خط مستقيم ميله $(K_1 + K_{-1})$ وكذلك يمكن حساب النسبة $(K_1 + K_{-1})$ من المعادلة

(III -43) ليصبح لدينا زوج من المعادلات يمكن بواسطتها حساب K_1 و K_{-1}

يمكننا تعيين زمن نصف التفاعل (III -50) عند حالة التوازن عندما يكون $t_{1/2}$ اذن:

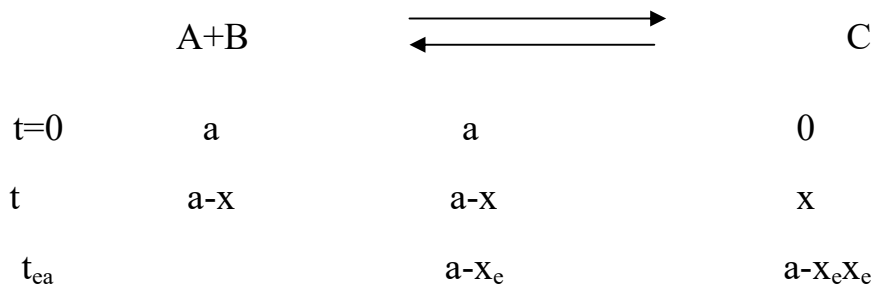
$$t_{1/2} = \frac{0.692}{K_1 + K_{-1}} \quad \text{(III -51)}$$

والشكل الموالي: يوضح تغير التركيز في التفاعل العكسي للمواد المتفاعلة والناجحة مع الزمن (t):



منحنى (III -3) تغير التركيز في تفاعل عكسي بدلالة الزمن

III.2.2.3. المباشر من الرتبة الثانية والمعاكس من الرتبة الأولى [44]:



معادلة السرعة لهذا التفاعل تكون:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x)^2 - k_{-1}x \quad \text{(III -52)}$$

عند التوازن يكون معدل السرعة $\frac{dx}{dt} = 0$ إذن:

$$0 = k_1 (a-x_e)^2 - k_{-1} x_e \quad \text{(III -53)}$$

وأما:

$$k_{-1} = k_1 (a-x_e)^2/x_e \quad \text{(III -54)}$$

بالتعويض عن قيمة k_{-1} من المعادلة (III -54) في المعادلة (III -53)

نحصل على

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^2 - k_1 \frac{(a-x_e)^2}{x_e} .x \quad \text{(III -55)}$$

$$\frac{k_1}{x_e} [(a-x)^2 .x_e - (a-x_e)^2 .x] \quad \text{(III -56)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (x_e - x) \left(\frac{a^2}{x_e} - x \right) \quad \text{(III -57)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x) \left(\frac{a^2}{x_e} - x \right)} = k_1 \int_0^t dt \quad \text{(III -58)}$$

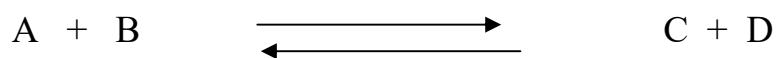
بعد تكامل المعادلة (III -55) نحصل على:

$$k_1 t = \frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e(a^2 - x . x_e)}{a^2(x_e - x)} \quad \text{(III -59)}$$

كذلك يمكننا تعيين ثابت السرعة k_1 من ميل المستقيم (III -59) وكذلك ثابت k_{-1} بعد التعويض عن قيمة k_1 في المعادلة

$$\text{(III -54)}$$

III-3-2-3- الاتجاهين من الرتبة الثانية:



$t = 0$	a	a	0	0
t	$a-x$	$a-x$	x	x
t_{eq}	$a-x_e$	$a-x_e$	x_e	x_e

معادلة سرعة لهذا التقدم تكون:

$$dx/dt = k_1 \cdot (a-x)^2 - k_{-1} \cdot x^2 \quad \text{(III -60)}$$

عند التوازن $dx/dt = 0$

$$dx/dt = 0 = k_1 \cdot (a-x_e)^2 - k_{-1} \cdot x_e^2 \quad \text{(III -61)}$$

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a-x_e)^2}{x_e^2} \quad \text{(III -62)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2} [(a-x)^2 \cdot x_e^2 - (a-x_e)^2 \cdot x^2] \quad \text{(III -63)}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2} [(a-x) \cdot x_e + (a-x_e) \cdot x] [(a-x) \cdot x_e - (a-x_e) \cdot x] \quad \text{(III -64)}$$

بتعويض في المعادلة (III -62)

نستنتج:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{x_e^2} (a \cdot x_e - (2 \cdot x_e - a) \cdot x)(a(x_e - x)) \quad \text{(III -65)}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a \cdot x_e - (2 \cdot x_e - a) \cdot x)(x_e - x)} = \int_0^t \frac{k_1 \cdot a}{x_e^2} dt \quad \text{(III -66)}$$

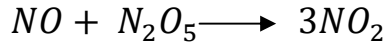
وبعد التكامل حصلنا على:

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a(a-x_e)} \ln \frac{aX_e + x(a-2X_e)}{a(X_e-x)} \quad \text{(III -67)}$$

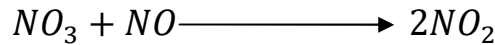
4.III. التفاعلات المتتالية:

لهذا النوع من التفاعلات أهمية كبيرة في مركبة الغازات، أو غالبا ما يحدث إن المواد المتفاعلة لا تتحد مع بعضها بصورة مباشرة لإعطاء الناتج النهائي ولكنها قد تعطي مادة وسطية مستقرة أيضا لبعض الوقت والتي بدورها تتفاعل إما مع نفسها أو مع المواد المتفاعلة التكوين الناتج النهائي وهذا السلوك قد يكون محددة في خطوة واحدة كما يحدث من خلال الانحلال الإشعاعي الناتج من تفاعلات نووية أحادية الجزيئية [45].

او قد يمتد ليشمل تفاعلا مكون من عدة خطوات تتكون فيها نواتج وسطية تختفي بعد انتهاء التفاعل مثل :



والذي تحدث ميكانيكية في خطوتين رئيسيتين يتكون في احدهما NO كمادة وسطية .



يمكن تصنيفها ضمن ما يأتي :

1- تفاعلات متتالية من المرتبة الأولى .

2- تفاعلات متتالية من المرتبة الثانية .

3- تفاعلات متتالية من المرتبة الثالثة .

ولمعالجة الصنف الأول يمكن كتابة ميكانيكية لهذا النوع وفق المعادلات الآتية : $A \xrightarrow{k} B$ حيث إن المادة المتفاعلة A قد

تحولت إلى الناتج C عبر تكوين C $\xrightarrow{k_2} B$ عام المركب الوسطي B ، إما المعادلات السرعة فهي:

$$(III -68)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] - k_2[B] \quad (III -69)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = K [B] \quad (III -70)$$

فإذا كانت المادة المتفاعلة

$[A]$ موجودة عند البدء بتركيز مقداره $[A]_0$ فإنه يمكن إجراء تكامل للمعادلة (III-68) لتصبح

$$(III-71)$$

وبعد التعويض في المعادلة (III-69) تؤدي إلى :

$$(III-72)$$

التي يمكن إجراء التكامل عليها ليحسب

من خلالها تركيز المادة B كما في المعادلة (III-73)

$$B = \frac{K_1}{K_2 - K_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (III-73)$$

وإذا كانت المادة $[A]$ موجودة لوحدها عند بدء التفاعل وتركيزه $[A]_0$ فإنه $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

عند أي لحظة زمنية ، وعليه فإن :

$$[C] = [A]_0 \left(-\frac{k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (III-74)$$

وباستخدام مبدأ التقريب يمكن اختزال المعادلة (III-74) إلى :

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (III-75)$$

والتي يظهر فيها اعتماد تكوين المركب الناتج C على ثابت السرعة البطيء وهو k_1 ، ويمكن إعادة كتابة المعادلة بصيغتها

التفاضلية لتبين كيفية تغير سرعة تكوين المركب C ، أي أنه سرعة تكوين المركب C يعتمد على السرعة البطيئة لتكوين المركب

الوسطي B وليس على سرعة تحوله السريع إلى الناتج C

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A] \quad (III-76)$$

ولهذا السبب فإنه الخطوة B $A \longrightarrow B$ تدعى الخطوة البطيئة

مثال : نفترض أن هناك صناعة ما تستخدم مادة A لتصنيع المادة B ، غير ان المادة B تتحلل إلى مادة عديمة الفائدة C وفي كل مرحلة من مراحل التصنيع كان التفاعل من المرتبة الأولى . هل تستطيع أن تبين عند إي وقت من الأوقات تكون المادة B في أعلى تركيز لها ؟

المعادلة هي التي تحدد مقدار تركيز المادة B والتي هي:

$$(77-III)$$

وعند إجراء التفاضل له $\frac{d[B]}{dt}$ هذه المعادلة تساوي صفر عندما سيكون

$$(78-III)$$

بإدخال لوغاريتم الطرفين:

$$(79-III)$$

$$Lnk_1 - Lnk_2 t = Lnk_2 - k_2 t$$

$$Ln \frac{k_1}{k_2} = (k_1 - k_2) t \quad (80-III)$$

$$(81-III)$$

وعليه فإن الزمن اللازم لأعلى تركيز المادة B سيكون

$$t = Ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) / (k_1 - k_2) \quad (82-III)$$

الفصل الرابع

دراسة حركية التفاعلات المعقدة

IV. التفاعلات المعقدة:

هي سلسلة من التفاعلات التي تشمل على عدة خطوات في تفاعلها ويحدث هذا النوع من التفاعلات بميكانيكية معينة [47]. وتشمل نوعان تفاعلات مرحلية وتفاعلات سلسلية.

1.IV التفاعلات المرحلية:

هي تفاعلات تنتج عن عدد محدد من التفاعلات العنصر، ويصل التفاعل الى نهايته عند نهاية كل المتفاعلات الوسيطة، والتفاعل النهائي هو مجموع التفاعلات المشكلة لهذا التفاعل [46].

1.1.IV الطرق التجريبية لقياس سرعة التفاعل:

(1) طريقة غير مستمرة:

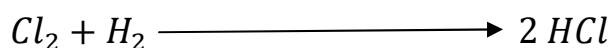
- أ- طريقة أخذ العينات.
- ب- طريقة الأنايب الملحومة

(2) طرق مستمرة:

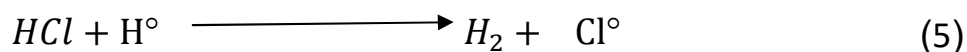
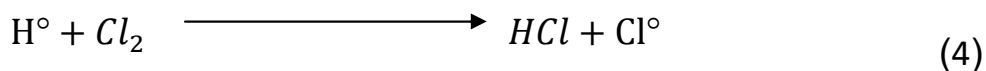
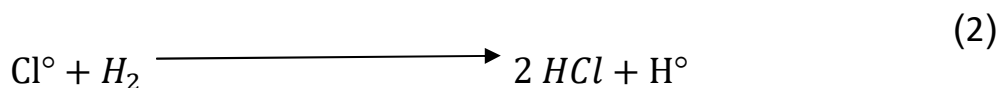
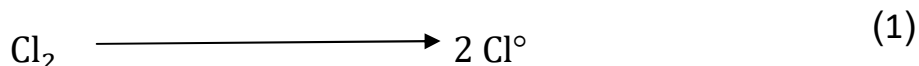
- أ- طريقة الناقلية.
- ب- الطريقة الكمونية.
- ج- الطريقة الطبقية.
- د- الطبيعة الاسقاطية: يشترط فيها أن يكون المركب فعال ضوئيا.
- هـ- قياس الضغط.

2.IV. التفاعلات السلسلية:

إن هذه التفاعلات تحدث بسلسلة من الخطوات المتعاقبة لإعطاء الناتج النهائي وتتم هذه التفاعلات بتأثير الضوء أو الإشعاع أو الحرارة [46.47]. حيث تنتج بعض المواد الوسيطة خلال خطوات التفاعل وهذه المواد الوسيطة مسؤولة عن استمرار التفاعل وتسمى حاملات السلسلة (Chain Carriers) كالجذور الحرة (Free Radicals) التي تمتلك طاقة عالية تجعلها شديدة الفعالية إذ تحتوي هذه الجذور الحرة على إلكترون واحد على الأقل ومن التفاعلات المتسلسلة البسيطة تعرض مزيج من الكلور والهيدروجين إلى كمية من الضوء كما هو في التفاعلات الآتية:



وتشتمل ميكانيكية هذا التفاعل على الخطوات الآتية [46.47]:



الملاحظ في هذا النوع من التفاعلات أنها تبقى مستمرة طالما كانت هناك ذرات حرة أو جذور حرة حاملة للسلسلة. وتوقف هذه التفاعلات عندما تصطدم الجذور الحرة (Free Radical) بجدران الوعاء الذي يحوي على التفاعل والذي يخفض من سرعة هذه الجذور الحرة أو عندما تصطدم بأي سطح لمادة صلبة. وكذلك يمكن إيقاف التفاعل نتيجة زيادة الضغط (أي بزيادة التصادم المتكرر) أو بإضافة مادة كيميائية الخليط التفاعل مثل: أكسيد النيتروجين (NO) التي تتفاعل مع هذه الجذور أو الذرات الحرة المتولدة مما يؤدي إلى خفض تركيز هذه الذرات أو الجذور الحرة يؤدي بالتالي إلى توقف التفاعل.

وتتميز جميع التفاعلات المتسلسلة ميكانيكية تتضمن ثلاث مراحل هي [46.47]:

1.2.IV. مرحلة بدء التفاعل (**Initiation**): وهي مرحلة بدء تكون السلسلة التي فيها تبدأ تكون الجذور أو الذرات

الحررة حاملة السلسلة نتيجة لتفكك المواد المتفاعلة كما هو في الخطوة

2.2.IV. مرحلة الاتساع أو الانتشار (**Propagation**): وهي مرحلة تفاعل الجذور الحررة أو الذرات الحررة لتكوين جذور

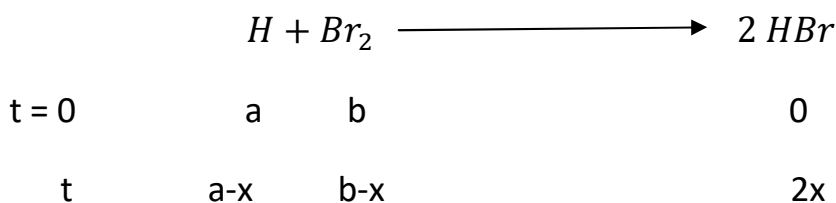
وذررات حررة أخرى (حاملة السلسلة). حيث تشير الخطوات 2، 3، 4 على هذه المرحلة.

3.2.IV. مرحلة النهاية (**Termination**)

وهذه المرحلة التي تمثلها الخطوات 5 في التفاعل المذكور أعلاه حيث يتم فيها تكوين المواد الناتجة المستقرة النهائية حيث تتفاعل

الجذور الحررة أو الذرات الحررة مع نفسها أو مع ذرات وجذور أخرى لينتهي التفاعل.

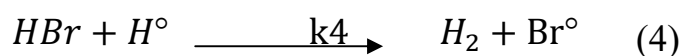
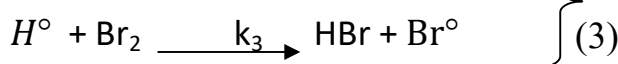
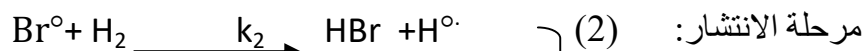
ومن الأمثلة الأخرى على هذه التفاعلات هو تفاعل البروم (Br_2) مع الهيدروجين (H_2) كما في التفاعل الآتي [46.47]:



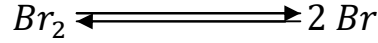
وقد وجد عمليا أن معادلة السرعة لتكوين HBr في هذا التفاعل تساوي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2O][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1+k\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (IV -1)$$

وتكتب ميكانيكية هذا التفاعل بالخطوات الآتية:



نلاحظ من الخطوة (4) والخطوة (1) بأنه يمكن كتابتهما بالشكل الآتي باعتبارهما يعبران عن تفاعل عكسي وكما يأتي:



ويمكن كتابة ثابت التوازن لهذا التفاعل ب:

$$(IV -2)$$

أما بالنسبة إلى معادلة السرعة (1 - IV) لتكوين HBr من التفاعل التسلسل أعلاه فيمكن اشتقاقها كما يأتي: تكتب معادلة السرعة لتكوين HBr بالشكل الآتي:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = K_2 [H_2] [Br^\circ] + K_2 [H^\circ] [Br_2] - K_4 [H^\circ] [HBr] \quad (IV -3)$$

يأتبع ما يسمى بمعالجة الحالة المستقرة (steady state treatment) التي تتضمن اعتبار تركيز المواد الوسيطة المتكونة من الجذور أو الذرات الحرة قليلاً وبالتالي يمكن اعتبار تركيزها ثابتة خلال التفاعل. إذن يكون التغير في تركيز هذه المواد مع الزمن (أي سرعة تكوينها) مساوية الصفر تقريباً وكما هو في معادلات السرعة الخاصة بالجذور الحرة أو الذرات الحرة:

$$(IV -4)$$

$$\frac{d[H]}{dt}$$

وكذلك:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2K_1 [Br_2] - K_2 [Br^\circ] [H_2] + K_3 [H^\circ] [Br_2] - K_4 [H^\circ] [HBr] \quad (IV -5)$$

وبحل المعادلتين (IV -4) و (IV -5) نحصل على:

$$[H^\circ] = \frac{K_2 \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} [H_2] [Br]}{K_3 [Br_2] + K_4 [HBr]} \quad (IV -6)$$

وكذلك:

$$(IV -7)$$

وبعد التعويض عن قيم كل من $[H^\circ]$ و $[Br^\circ]$ من المعادلات (IV -6) في المعادلة (IV -7) نحصل على المعادلة النهائية لتكوين $[HBr]$.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2K_2 \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{1/2} [H_2] [Br]^{1/2}}{1 + \left(\frac{K_4}{K_5}\right) \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (IV -8)$$

المعادلة (IV -8) مطابقة للمعادلة (IV -1) التي وجدت عملياً لهذا التفاعل.

الفصل الخامس

تطبيقات الكيمياء الحركية على الامتزاز

V. مكدجة بطريقة R

1.V. تعريف نظام R:

إن نظام أو بيئة R يعد تركيبة متكاملة من الوسائل البرمجية التي تستخدم في تنفيذ الأوامر الرياضية و التحليلات الإحصائية، بما في ذلك الرسومات البيانية، من خلال التعامل مع البيانات. فهو ببساطة برنامج رياضي إحصائي متوفر عبر الانترنت تحت ما يعرف بالرخصة العمومية العامة (License,(GPL) General Public والتي تعطي الحق بتحميله واستخدامه مجاناً وكذلك إعادة توزيعه للآخرين [50].

1. 1. V. مميزات نظام R:

يتمتع نظام R بعدة خصائص ومزايا تجعله ي من أفضل البرامج الإحصائية المتوفرة في مجال تحليل البيانات مقارنة بالبرامج الأخرى. ومن أهم هذه المزايا ما سنعرضه في النقاط التالية [50]:

- ✓ برنامج R هو برنامج مجاني متاح لجميع المستخدمين حول العالم عبر الانترنت.
- ✓ يعمل R على كل أنظمة التشغيل المعروفة: مايكروسوفت ويندوز (MS Windows)، لينكس (Linux)،...
- ✓ يحتوي نظام R على تركيبة واسعة من الأدوات و الدوال الرياضية التي تستخدم لإجراء الحسابات على معظم الأنظمة الرياضية مثل المصفوفات والمتجهات و غيرها
- ✓ إمكانية إجراء حسابات إضافية على نتائج التحليلات الإحصائية المتحصل عليها، وكذلك تعديل الرسومات البيانية بطرق متعددة مرنة.
- ✓ إمكانية استيراد و تصدير ملفات البيانات من و إلى البرامج الإحصائية الأخرى مثل Excel, S-Plus, SPSS, SAS وغيرها
- ✓ يتيح نظام R استخدام مساهمات الآخرين من دوال معرفة أو قواعد بيانات مثل ما يتيح لك المشاركة في تطوير الحزم المتوفرة أو المساهمة بإصدار حزم جديدة

2.1. V ملاحظات حول R:

- لا يتم تنفيذ أي أمر مكتوب في لوحة مراقبة R إلا بعد الضغط على زر الإدخال في لوحة المفاتيح.
 - يمكن اختيار أي مسار عمل آخر غير مسار سطح المكتب، إلا أن الأخير يكون أكثر ملائمة للعمل من حيث البساطة و سرعة الوصول للملفات.
 - توجد أوامر تنفيذية في لغة R لها مخرجات مشاهدة، (مثل أمر (getwd ())، وأخرى يتم تنفيذها دون ظهور مخرجات على النافذة (مثل أمر (dir="*") setwd)، حيث يتم كتابة مسار العمل المراد في الموضع الرمز *).
 - يمكن استخدام الفأرة لتحديد مكان المؤشر الوميض على السطر الذي يتم فيه كتابة الأمر، كما يمكن استخدامها لتظليل الأوامر أو أجزاء منها ونسخها ومن ثمة إعادة استخدامها سواء في نفس السطر أو في سطر جديد.
- من ضمن الأدوات المساعدة إضافة للفأرة، الأسهم الأربعة الموجودة في لوحة المفاتيح، حيث يمكن استخدام السهمين للتنقل يمينا و يسارا في نفس السطر. أما السهم العلوي فيقوم باسترجاع الأوامر السابقة التي تمت كتابتها كلما ضغطت عليه، ويقوم السهم السفلي بالعملية العكسية للسهم العلوي [50].

2. V تعريف معامل الارتباط r(x, y)

هو مفهوم إحصائي يوضح العلاقة بين متغيرين أو أكثر. ونظراً لتعدد أنواع البيانات أو المتغيرات وحتى وحدات القياس في البحث العلمي فقد تعددت أنواع معامل الارتباط وطرق حسابها [52،51].

حيث تتراوح قيمته بين (+1) و (-1)، أي ان $-1 \leq r \leq +1$

وتدل اشارة المعامل الموجبة على العلاقة الطردية

بينما تدل اشارة المعامل السالبة على العلاقة العكسية

والجدول التالي يوضح انواع الارتباط واتجاه العلاقة بشكل الانتشار لكل نوع:

المعنى	قيمة معامل الارتباط
ارتباط طردي تام	+1
ارتباط طردي قوي	من 0.70 الى 0.99
ارتباط طردي متوسط	من 0.50 الى 0.69
ارتباط طردي ضعيف	من 0.01 الى 0.49
لا يوجد ارتباط	0

الجدول (V - 1) انواع الارتباط واتجاه العلاقة بشكل الانتشار

1.2.V أشكال الارتباط:

الارتباط الموجب الطردي: بانه علاقة بين متغيرين (X)، (Y) بحيث اذا تغير احد المتغيرين فإن الاخر يتبعه بنفس

الاتجاه [52،51]

الارتباط السالب العكسي: بانه علاقة بين متغيرين (X)، (Y) بحيث اذا تغير احد المتغيرين فإن الاخر يتبعه في

الاتجاه المضاد

الهدف:

استخدام هذا المعامل يكون لإيجاد العلاقة بين متغيرين، وفحص ما إذا كانت علاقة إيجابية أو سلبية (علاقة طردية أو عكسية)، قوية أو ضعيفة [52،51].

كما تأتي أهمية دراسة الارتباط من دوره في التنبؤ كطريقة من طرق الحصول على المعرفة. فإذا كان الارتباط قويًا بين متغيرين فهذا يعني إمكانية تقدير قيمة أحد المتغيرين عند معرفة القيمة المقابلة للمتغير الآخر بدقة أكبر مما لو كان الارتباط ضعيفًا.

2.2.V أنواع معامل الارتباط

تعدد أنواع معامل الارتباط بحسب تعدد أنواع البيانات أو المتغيرات التي يتم بحث أو تحليل الارتباط فيما بينه.

توجد أربعة أنواع من معاملات الارتباط وهي [52،51]:

معامل ارتباط بيرسون أو Pearson

ومعامل ارتباط سبيرمان أو Spearman

معامل ارتباط فاي أو ϕ

معامل الارتباط الخطي الجزئي

3.V مفهوم نموذج الانحدار البسيط :

نعني بالانحدار وصف العلاقة بين متغيرين أحدهما يمكن أن يفسر الآخر ، في سلسلة من المشاهدات بينهما [60]، يعتبر الانحدار

من الموضوعات الإحصائية التي تتناول أحد المشكلات الهامة و هي مشكلة التنبؤ Prediction فالباحث يهتم بالتنبؤ بمتغير

باستخدام متغير آخر أو أكثر و يسمى المتغير المنبئ بالمتغير المستقل و المتغير المنتبأ به بالمتغير التابع [61]

العبارة " تحليل الانحدار Analyse de régression" نعني بها قياس أو تحديد قيمة أو (متوسط) متغير ما باستخدام متغير

أو متغيرات أخرى [62]، فتكون دراسة لوصف العلاقة بين المتغيرات هي تحليل الانحدار ، فإذا كانت الدراسة لمتغيرين فقط

عرفت بتحليل الانحدار البسيط ، وإذا كانت لأكثر من متغيرين عرفت بتحليل الانحدار المتعدد.

مفهوم الانحدار هو إيجاد معادلة رياضية تعبر عن العلاقة بين المتغيرين (X) و (Y) تستعمل للتنبؤ بالقيمة اللاحقة أو قيمة

مستقبلية ل (X) (أو Y) (حسب المعلوم منهما، وقد تكون هذه المعادلة خطية بدرجة واحدة (أو غير خطية) بأكثر من

درجة [63]. يسمى المتغير Y بالتابع والمتغيرات X بالمتغيرات المستقلة أو المفسرة بمعنى أنها تفسر، إحصائياً، تغير المتغير

التابع. [53 54]

1.3.V الهدف:

تعد هذه الطريقة تقنية لنمذجة وتحليل البيانات العددية.

استغلال العلاقة بين متغيرين للتنبؤ بقيم أحد المتغيرات من خلال قيم المتغير الآخر.

التنبؤ وتقدير واختبار فرضية ونمذجة العلاقات السببية.

4.V. اختبار مربع كاي (χ^2)

يطلق عليه أيضاً اختبار كاي المربع أو اختبار وهو اختبار فرضيات χ^2 إحصائي يكون فيه توزيع عينات إحصائيات الاختبار هو توزيع لمربع كاي، فعندما تكون فرضية العدم صحيحة، أو أي عنصر متقارب صحيحاً، بمعنى أن توزيع العينة (إذا كانت فرضية العدم صحيحة) يمكن أن تجرى وفقاً لأقرب توزيع لمربع كاي، بالقرب الأمثل لجعل حجم العينة كبيراً بما فيه الكفاية [55,56,57].

اختبار مربع كاي هو الصيغة المختصرة أيضاً لاختبار مربع كاي لبيرسون.

ومن الأمثلة على اختبارات مربع كاي عندما يكون توزيع مربع كاي صحيحاً فقط بشكل تقريبي:

- يعرف اختبار مربع كاي لبيرسون أيضاً باسم اختبار جودة التوفيق أو اختبار مربع كاي للاستقلال عندما يكون مذكوراً دون أي سياق أو بدون معدلات أخرى، عادة ما يفهم أنه (الاختبار الدقيق الذي يستخدم بدلاً من χ^2)
- اختبار ماكنيمار، يستخدم في بعض القوائم 2×2 مع الاقتراح
- اختبار مربع كاي للاقتراح الخطي-الخطي
- اختبار الفرضية portmanteau في تحليل السلاسل الزمنية، يختبر وجود الترابط التلقائي

1.4.V. خصائص توزيع مربع كاي:

- 1- انه توزيع غير متماثل.
- 2- انه توزيع غير معرف في الجزء السالب من المستوى.
- 3- انه توزيع يبدأ من الصفر ويستمر إلى ما لا نهاية [55,56,57].

5.V. التباين المشترك ($\text{Cov}(x, y)$):

هو مقياس لكمية تغيير متغيرين مع بعضهما (التباين هو حالة خاصة من التغير؛ يسمى التغير تبايناً عندما يكون المتغيران متساويين). [59,58].

إذا كانت قيمة التباين المشترك:

أكبر من 0 فإنها موجبة تماماً

إذا كانت تساوي 0 لا توجد علاقة

إذا كانت اقل من صفر سالبة تماما

6.V. الدراسات العلمية:

في هذا الجزء سنقوم بدراسة نتائج تجربتين ونمدجتها بلغة R

التجربة الأولى: تجربة بن عشورة اشراق_حميتي كريمة لنيل شهادة الماستر، بعنوان محاولة ازالة صبغة الميثيلين الأزرق من

محلها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج، 30 جوان 2019.

التجربة الثانية: أطروحة لنيل الدكتوراة (Catherine AYRAL)، بعنوان القضاء على الملوثات العطرية عن طريق

الأكسدة التحفيزية على الكربون النشط، 23 افريل 2009

1.6.V. نمذجة النتائج:

تجربة من مذكرة (بن عشورة اشراق، حميتي كريمة) [64]

500°C					
3 نظامي		1 نظامي		لنظامية	الزمن min
2مم	1مم	2مم	1مم	القطر مم	
Ce=0.0683 Qe=9.51	Ce=0.0691 Qe=9.27	Ce=0.0648 Qe=10.56	Ce=0.0236 Qe=9.86		20min
Ce=0.0684 Qe=9.48	Ce=0.0667 Qe=9.99	Ce=0.0665 Qe=10.05	Ce=0.0336 Qe=10.09		30min
Ce=0.0642 Qe=10.72	Ce=0.0643 Qe=10.71	Ce=0.0663 Qe=10.11	Ce=0.0706 Qe=8.83		60min
Ce=0.0624 Qe=11.28	Ce=0.0637 Qe=10.89	Ce=0.0665 Qe=10.05	Ce=0.0686 Qe=9.42		80min
Ce=0.063 Qe=11.09	Ce=0.0634 Qe=10.98	Ce=0.0665 Qe=10.05	Ce=0.069 Qe=9.38		90min

الجدول (2-V) : النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 500°م

التباين المشترك **covariance**:

عند 1 نظامي و 1 مم

```
> medication1<-c(0.0236,0.0336,0.0706,0.0686,0.069)
```

```
> medication2<-c(9.86,10.09,8.83,9.42,9.38)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0092491
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.8400976
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط **Simple Linear Regression**:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

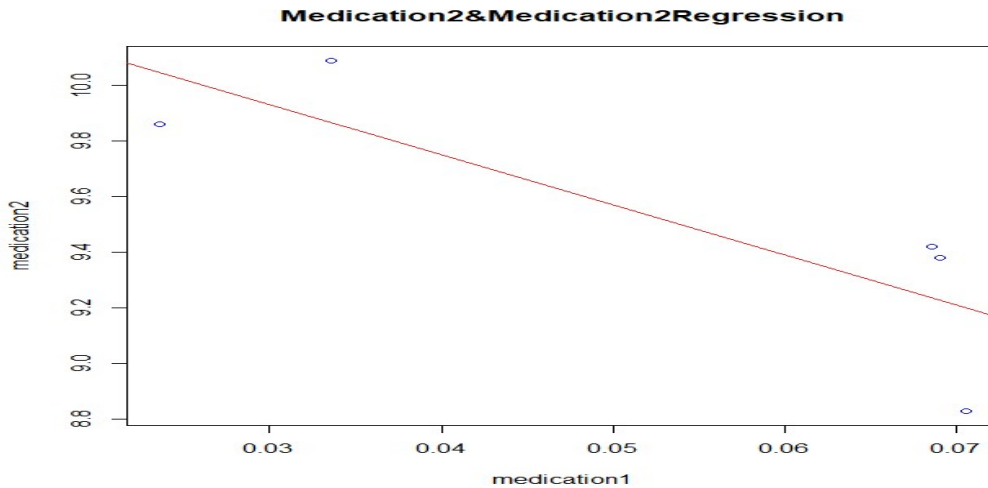
```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

```
(Intercept) 10.4740
```

```
medication1 -18.0487
```



منحنى (V-1) النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°C عند 1 نظامي و 1 مم.

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0236,0.0336,0.0706,0.0686,0.069,9.86,10.09,8.83,9.42,9.38),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.13863, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 1 نظامي و 2 مم

```
> medication1<-c(0.0648,0.0665,0.0663,0.0665,0.0665)
```

```
> medication2<-c(10.56,10.05,10.11,10.05,10.05)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0001656
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -1
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
```

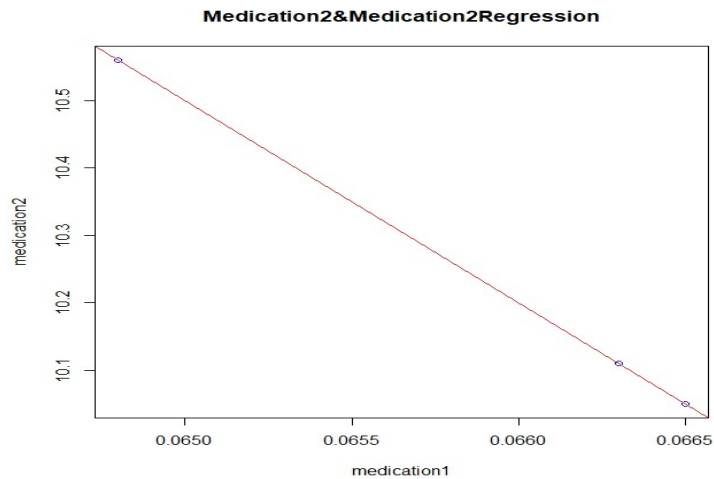
```
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 3.000e+01

medication1 -3.000e+03



منحنى (2-V) معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 1 نظامي و 2مم

مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0648,0.0665,0.0663,0.0665,0.0665,10.56,10.05,10.11,10.05,
```

```
10.05),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

X-squared = 0.00084108, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 3 نظامي و 1 مم

```
> medication1<-c(0.0691,0.0667,0.0643,0.0637,0.0634)
```

```
> medication2<-c(9.27,9.99,10.71,10.89,10.98)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0017604
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medic  
ation1),col="red",cex=1.3,pch=  
16,xlab="medication1",ylab="  
medication2")
```

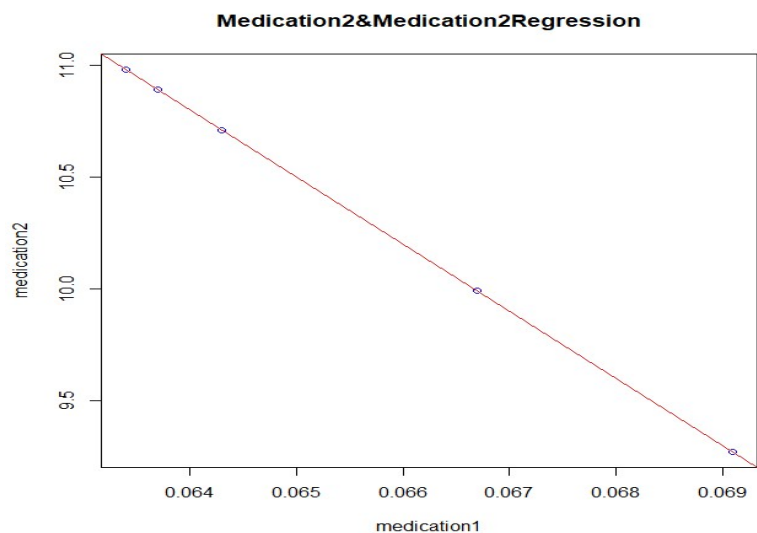
```
> reg_mod <-  
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 3.000e+01

medication1 -3.000e+02



منحنى (3-V) معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500 م عند 3 نظامي و 1 مم

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0691,0.0667,0.0643,0.0637,0.0634,9.27,9.99,10.71,10.89,10.98),
5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0093837, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 3 نظامي و 2 مم

```
> medication1<-c(0.0683,0.0684,0.0642,0.0624,0.063)
```

```
> medication2<-c(9.51,9.48,10.72,11.28,11.09)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] -0.00250245

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.9999561

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medication1",ylab="medication2")
```

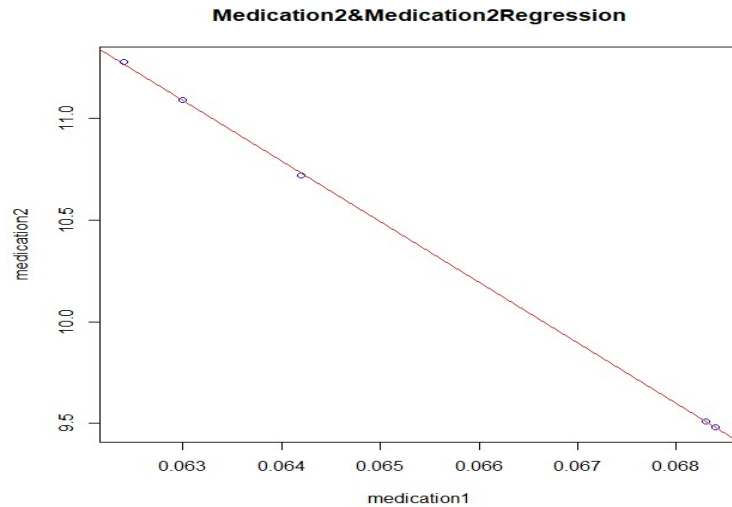
```
> reg_mod <-  
lm(medication2~medication1  
)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 29.9087

medication1 -298.6930



منحنى (V-4) يمثل معادلة مستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 500°م عند 3 نظامي و 2مم

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0683,0.0684,0.0642,0.0624,0.063,9.51,9.48,10.72,11.28,11.09),5  
,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.012906, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

تجربة من مذكرة (بن عشورة اشراق، حميتي كريمة) [64]

700°C					
3 نظامي		1 نظامي		لنظامية	الزمن min
م2م	م1م	م2م	م1م	القطر مم	
Ce=0.061 Qe=11.7	Ce=0.069 Qe=9.3	Ce=0.0493 Qe=15.2	Ce=0.0666 Qe=10.02		20min
Ce=0.063 Qe=11.1	Ce=0.0742 Qe=7.8	Ce=0.0497 Qe=15.09	Ce=0.067 Qe=9.9		30min
Ce=0.044 Qe=16.8	Ce=0.073 Qe=8.1	Ce=0.049 Qe=15.3	Ce= 0.07066 Qe=8.8		60min
Ce=0.039 Qe=18.3	Ce=0.0716 Qe=8.7	Ce=0.0473 Qe=15.8	Ce= 0.06993 Qe=9.02		80min
Ce=0.038 Qe=18.6	Ce=0.0715 Qe=8.7	Ce=0.047 Qe=15.9	Ce=0.07033 Qe=8.9		90min

الجدول (V-3) النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م

التباين المشترك **covariance**:

عند 1 نظامي و 1م

```
> medication1<-c(0.0666,0.067,0.07066,0.06993,0.07033)
```

```
> medication2<-c(10.02,9.9,8.8,9.02,8.9)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.00113424
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.9999998

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat
ion1",ylab="medication2")
```

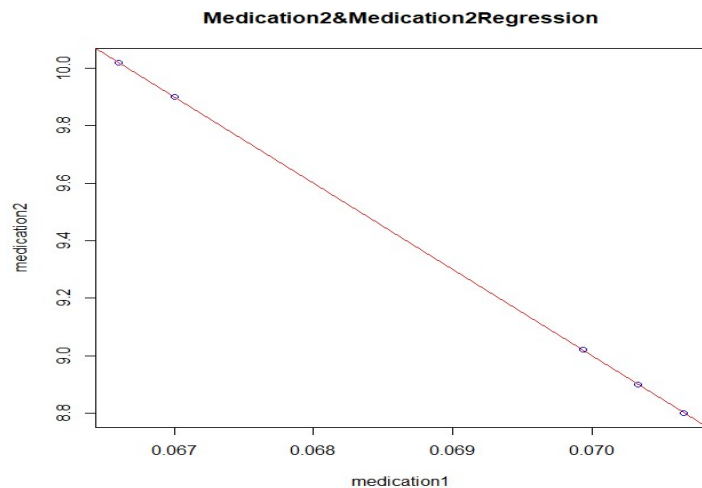
```
> reg_mod <-
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 30.02641

medication1 -300.39488



منحنى (V-5) معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م عند 1 نظامي و

1م

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0666,0.067,0.07066,0.06993,0.07033,10.02,9.9,8.8,9.02,8.9),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0066257, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 1 نظامي و 2 مم

```
> medication1<-c(0.0493,0.0497,0.049,0.0473,0.047)
```

```
> medication2<-c(15.02,15.09,15.3,15.8,15.9)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0004879
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.9811648
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
```

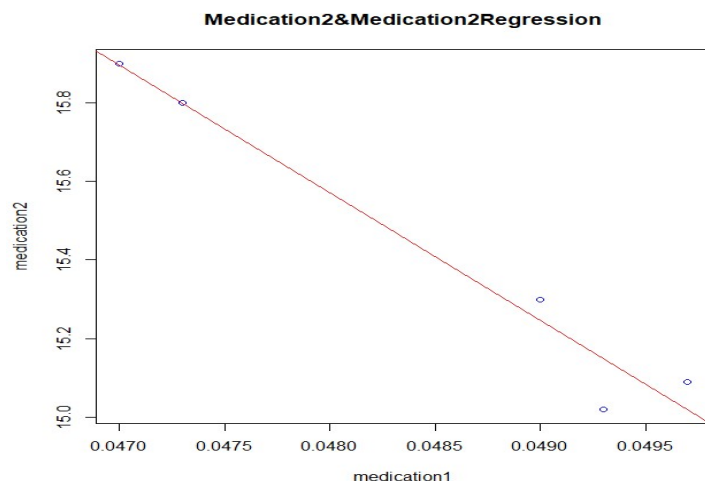
```
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

```
(Intercept) 31.153
```

```
medication1 -324.617
```



منحنى (V-6) معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700° م عند 1 نظامي و 2 مم

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.0493,0.0497,0.049,0.0473,0.047,15.02,15.09,15.3,15.8,15.9),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.001517, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 3 نظامي و 1 مم

```
> medication1<-c(0.069,0.0742,0.073,0.0716,0.0715)
```

```
> medication2<-c(9.3,7.8,8.1,8.7,8.7)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] -0.0011265

معامل الارتباط :correlation

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.9897218

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medication1",ylab="medication2")
```

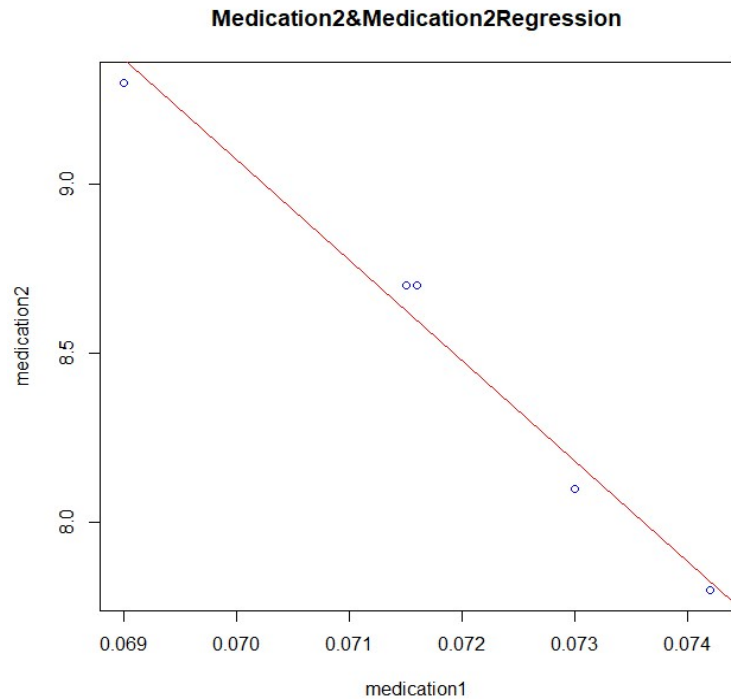
```
> reg_mod <-  
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 29.890

medication1 -297.386



منحنى (V-7) معادلة المستقيم الإنحدار من النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس عند 700°م عند 3 نظامي و 1م

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.069,0.0742,0.073,0.0716,0.0715,9.3,7.8,8.1,8.7,8.7),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0077719, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

عند 3 نظامي و 2م

```
> medication1<-c(0.061,0.063,0.044,0.039,0.038)
```

```
> medication2<-c(11.7,11.1,16.8,18.3,18.6)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.04395
```

معامل الارتباط **correlation**:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -1
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
```

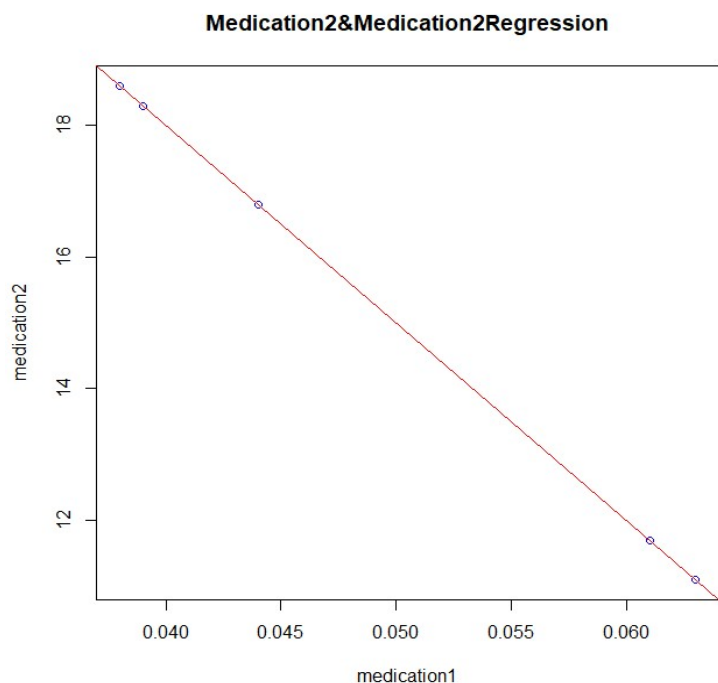
```
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 3.000e+01

medication1 -3.000e+02



منحنى (V-8) معادلة مستقيم انحدار النتائج المتحصل عليها من تأثير زمن التلامس في 700°م عند 3 نظامي و 2م

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.061,0.063,0.044,0.039,0.038,11.7,11.1,16.8,18.3,18.6),5,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.15535, df = 16, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

نتائج تجربة (Catherine AYRAL) [65]

التباين المشترك:

Charbon actif	V_{liq} L	$C_{0,\text{ads}}$ mol.L^{-1}	C_e mol.L^{-1}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$
PICA S23	0,20	0,052	0,025	2,62
PICA L27	0,20	0,054	0,039	1,42
PICA F22	0,20	0,052	0,037	1,51
MERCK 2514	0,18	0,051	0,035	1,41

الجدول (V-4)

Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C
(q_e à l'équilibre avec la concentration en solution C_e)

```
> medication1<-c(0.025,0.039,0.037,0.035)
```

```
> medication2<-c(2.62,1.42,1.51,1.41)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] -0.003513333

معامل الارتباط correlation:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.9602569

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

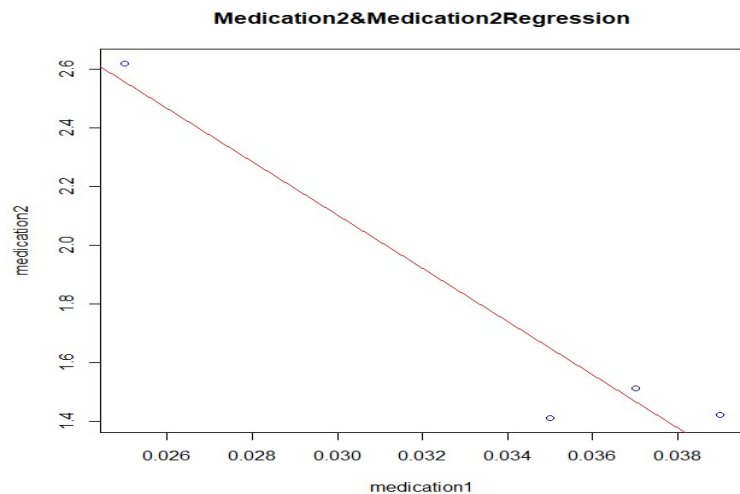
```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 4.8293

medication1 -90.8621



منحنى (V-9) $Capacités\ d'adsorption\ en\ phénol\ des\ charbons\ commerciaux\ à\ 150^{\circ}C$

($q(qe\ à\ l'équilibre\ avec\ la\ concentration\ en\ solution\ Ce)$)

معامل مربع كاي:

```
z=matrix(c(0.025,0.039,0.037,0.035,2.62,1.42,1.51,1.41),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.043082, df = 9, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

Charbon actif	C_e $mol.L^{-1}$	q_e $mol.kg_{CA}^{-1}$
PICA S23	0,0025	0,808
PICA L27	0,0059	0,444
PICA F22	0,0051	0,557

الجدول (V-5)

Capacités d'adsorption en phénol des charbons commerciaux à 150°C

(C(Cphénol),ini= 0,01 mol.L-1

```
> medication1<-c(0.0025,0.0059,0.0051)
```

```
> medication2<-c(0.808,0.444,0.557)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] -0.0003301

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.9967091
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

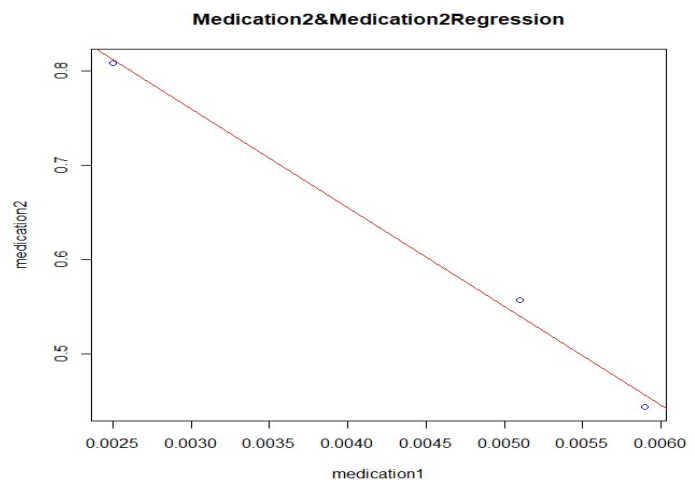
```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 1.07308

medication1 -104.46203



منحنى (V-10) $Capacités\ d'adsorption\ en\ phénol\ des\ charbons\ commerciaux\ à\ 150^{\circ}C$

($C(Cphénol,ini= 0,01\ mol.L^{-1}$

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.0025,0.0059,0.0051,0.808,0.444,0.557),3,3)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0084615, df = 4, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

Charbon actif	C_e $mol.L^{-1}$	q_e $mol.kg_{CA}^{-1}$
C_DMAD	0,043	0,600
C_DRAW	0,046	0,425
SA_DMAD	0,044	0,444
SA_DRAW	0,041	0,863
Hardened SA_DRAW	0,046	0,552
CO ₂ A_DSBS	0,043	0,603
PICA S23	0,0254	2,62
PICA F22	0,0371	1,51

الجدول (V-6)

Capacités d'adsorption en phénol des charbons de boue (et charbons S23 et F22) à 150°C

```
> medication1<-c(0.043,0.046,0.044,0.041,0.046,0.043,0.0254,0.0371)
```

```
> medication2<-c(0.6,0.425,0.444,0.863,0.552,0.603,2.62,1.51)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] -0.005108241

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.9867717
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

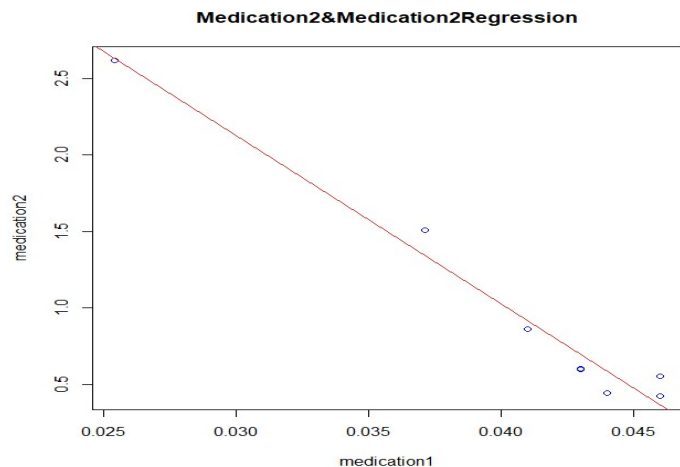
```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 5.4316

medication1 -110.0952



منحنى (V-11)

Capacités d'adsorption en phénol des charbons de boue (et charbons S23 et F22) à 150°C

معامل مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.043,0.046,0.044,0.041,0.046,0.043,0.0254,0.0371,0.6,0.425,
```

```
0.444,0.863,0.552,0.603,2.62,1.51),8,8)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.75206, df = 49, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

OVHC mono-polluant	1ère adsorption (CA neuf)			adsorption sur CA stabilisé		
	$C_{0, pol-ads}$ $kmol.m^{-3}$	C_e $kmol.m^{-3}$	q_e $mol.kg_{CA}^{-1}$	$C_{0, pol-ads}$ $kmol.m^{-3}$	C_e $kmol.m^{-3}$	q'_e $mol.kg_{CA}^{-1}$
Phénol	0,0107	0,0051	0,557	0,0107	0,0090	0,181
4AHB	0,0072	0,0010	0,614	0,0072	0,0042	0,371
4NP	0,0073	0,0006	0,662	0,0069	0,0066	0,157
4CIP	0,0085	0,0012	0,712	0,0074	0,0039	0,333

الجدول (V-7)

Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas d'un seul polluant en solutio

```
> medication1<-c(0.0051,0.0010,0.0006,0.0012)
```

```
> medication2<-c(0.557,0.614,0.662,0.712)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0001066917
```

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.7672507

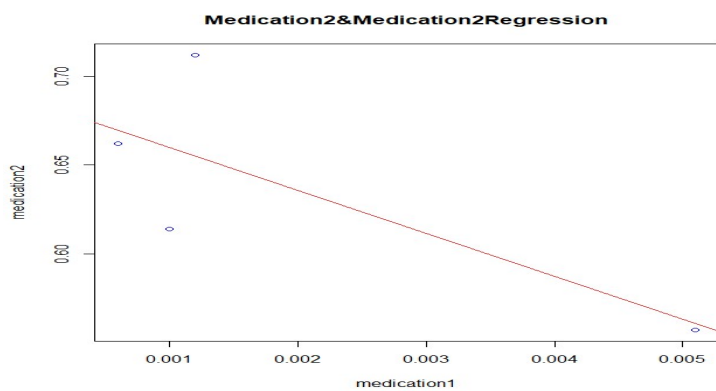
معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R
egression")
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat
ion1",ylab="medication2")
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.68411

medication1 -24.23434



Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et منحنى (V-12)

stabilisé : cas d'un
seul polluant en solutio

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.0051,0.0010,0.0006,0.0012,0.557,0.614,0.662,0.712),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.016866, df = 9, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.0090,0.0042,0.0066,0.0039)
```

```
> medication2<-c(0.181,0.371,0.157,0.333)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.00021725
```

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.8513596
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
```

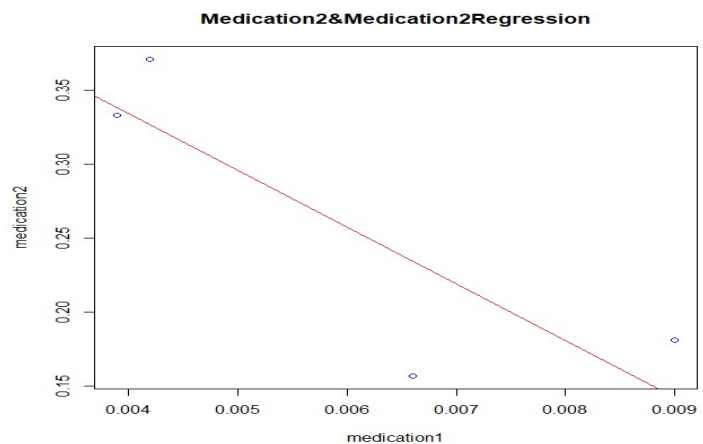
```
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.4878

medication1 -38.3664



منحنى (V-13) Quantités de phénol, 4AHB, 4NP et 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et

stabilisé : cas d'un
seul polluant en solutio

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.0090,0.0042,0.0066,0.0039,0.181,0.371,0.157,0.333),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0237, df = 9, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

Phénol	1ère adsorption (CA neuf)			Adsorption sur CA stabilisé		
	$C_{\text{e, pol-ads}}$ kmol.m^{-3}	C_e kmol.m^{-3}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$	$C_{\text{e, pol-ads}}$ kmol.m^{-3}	C_e kmol.m^{-3}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$
Seul à 1 g.L ⁻¹	0,0107	0,0051	0,557	0,0107	0,0090	0,181
Seul à 5 g.L ⁻¹	-	-	-	0,0525	0,0501	0,274
Mel2_4AHB	0,0106	0,0072	0,338	0,0103	0,0112	-0,048
Mel2_4Cl	0,0110	0,0069	0,410	0,0110	0,0107	0,069
Mel3	0,0107	0,0079	0,277	0,0107	0,0113	0,174
Mel4	0,0103	0,0100	0,029	0,0097	0,0106	-0,066

الجدول (V-8)

Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.051,0.0072,0.0069,0.0079,0.01)
```

```
> medication2<-c(0.557,0.338,0.410,0.277,0.029)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

[1] 0.002351325

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] 0.6278706
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

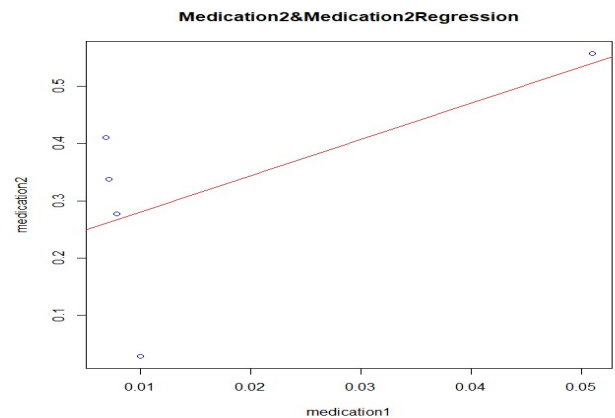
```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.2171

medication1 6.3333



منحنى (V-14) *Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul*

et en mélange avec 1 à 3 polluants

مربع كاي

```
>z=matrix(c(0.051,0.0072,0.0069,0.0079,0.01,0.557,0.338,0.410,0.277,0.029),5  
,5)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

```
X-squared = 0.19509, df = 16, p-value = 1
```

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.009,0.0501,0.0107,0.0113)
> medication2<-c(0.181,0.274,0.069,0.174)
> Cov<-cov(medication1,medication2)
> print(Cov)
```

[1] 0.001302983

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
> print(Cor)
```

[1] 0.780956

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

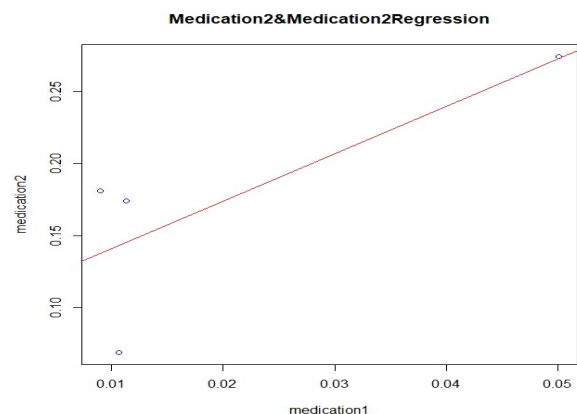
```
plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2Re
gression")
abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicati
on1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.10784

medication1 3.28791



منحنى (V-15)

Quantités de phénol adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du phénol seul et en mélange avec 1 à 3 polluant

مربع كاي:

```
>z=matrix(c(0.009,0.0501,0.0107,0.0113,0.181,0.274,0.069,0.174),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

```
X-squared = 0.039769, df = 9, p-value = 1
```

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

4CIP	1ère adsorption (CA neuf)			Adsorption sur CA stabilisé		
	$C_{0, \text{sol-ads}}$ kmol.m^{-3}	C_e kmol.m^{-3}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$	$C_{0, \text{sol-ads}}$ kmol.m^{-3}	C_e kmol.m^{-3}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$
Seul	0,0085	0,0012	0,712	0,0074	0,0039	0,333
Mel2	0,0078	0,0021	0,573	0,0078	0,0063	0,185
Mel3	0,0078	0,0026	0,512	0,0078	0,0044	0,370
Mel4	0,0078	0,0038	0,394	0,0078	0,0067	0,143

الجدول (V-9)

Quantités de 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4CIP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.0012,0.0021,0.0026,0.0038)
```

```
> medication2<-c(0.712,0.573,0.512,0.394)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0001423583
```

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.9921003
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

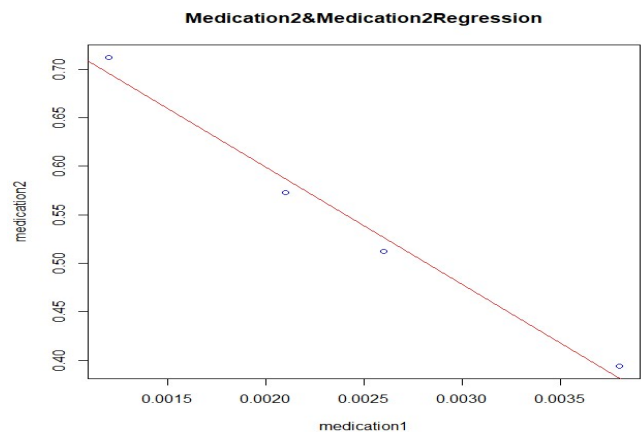
```
> reg_mod <-  
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.84135

medication1 -121.07016



منحنى (V-16)

Quantités de 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4CIP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

مربع كاي

```
> z=matrix(c(0.0012,0.0021,0.0026,0.0038,0.712,0.573,0.512,0.394),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

```
X-squared = 0.0074603, df = 9, p-value = 1
```

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.0039,0.0063,0.0044,0.0067)
```

```
> medication2<-c(0.333,0.185,0.370,0.143)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] -0.0001465917
```

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

```
[1] -0.9589156
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
```

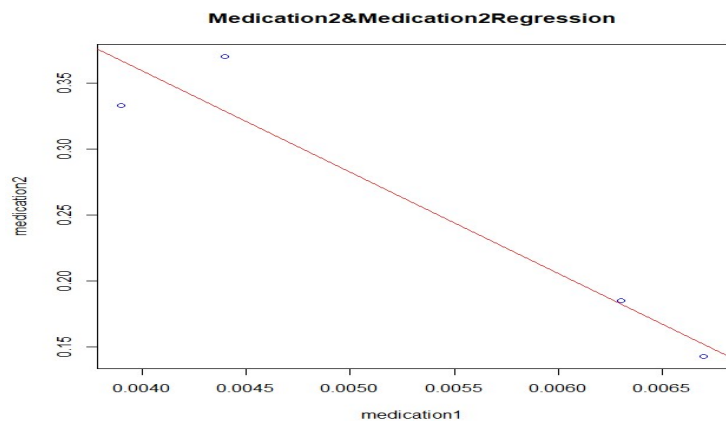
```
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.66662

medication1 -76.78306



منحنى (V-17)

Quantités de 4CIP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4CIP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

معامل مربع كاي:

Z=matri

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.017453, df = 9, p-value = 1

4AHB	1ère adsorption (CA neuf)			Adsorption sur CA stabilisé		
	$C_{0, poll-ads}$ kmol.m ⁻³	C_e kmol.m ⁻³	q_e mol.kg _{CA} ⁻¹	$C_{0, poll-ads}$ kmol.m ⁻³	C_e kmol.m ⁻³	q'_e mol.kg _{CA} ⁻¹
Seul à 1 g.L ⁻¹	0,0072	0,0010	0,614	0,0072	0,0042	0,371
Seul à 5 g.L ⁻¹	-	-	-	0,0363	0,0315	0,546
Mel2	0,0065	0,0023	0,412	0,0073	0,0069	0,090
Mel4	0,0073	0,0035	0,376	0,0070	0,0053	0,196

الجدول (V-10)

Quantités de 4AHB en

mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et

التباين المشترك:

> medication1<-c(0.001,0.0023,0.0035)

> medication2<-c(0.614,0.412,0.376)

> Cov<-cov(medication1,medication2)

> print(Cov)

[1] -0.0001501333

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

[1] -0.9359908

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <- lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

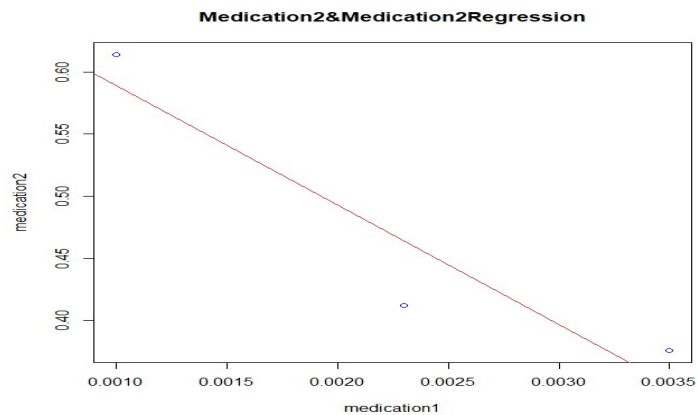
```
> reg_mod <-  
lm(medication2~medication1)
```

```
> summary(reg_mod)
```

Coefficients:

(Intercept) 0.68501

medication1 -96.03412



منحنى (V-18)

Quantités de 4AHB en

mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.001,0.0023,0.0035,0.614,0.412,0.376),3,3)
```

Erreur : constante numérique inattendue dans

```
"z=matrix(c(0.001,0.0023,0.00350.614"
```

```
> z=matrix(c(0.001,0.0023,0.00350,614,0.412,0.376),3,3)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

```
X-squared = 8.0665, df = 4, p-value = 0.08917
```

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

التباين المشترك:

```
> medication1<-c(0.0042,0.0315,0.0069,0.0053)
```

```
> medication2<-c(0.371,0.546,0.06,0.196)
```

```
> Cov<-cov(medication1,medication2)
```

```
> print(Cov)
```

```
[1] 0.002054442
```

معامل الارتباط:

```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
```

```
> print(Cor)
```

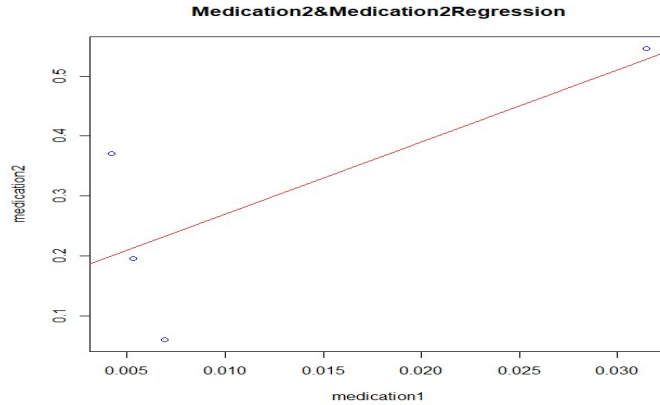
```
[1] 0.7446846
```

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R  
egression")
```

```
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat  
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
lm(medication2~medication1)
> summary(reg_mod)
Coefficients:
(Intercept) 0.1491
medication1 12.0380
```



منحنى (V-19)

Quantités de 4AHB en mélange avec 1 à 3 polluants adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4AHB seul et

معامل مربع كاي

```
> z=matrix(c(0.0042,0.0315,0.0069,0.0053,0.371,0.546,0.06,0.196),4,4)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.039111, df = 9, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

4NP	1ère adsorption (CA neuf)		
	$C_{0, \text{pol-ads}}$ kmol.m^{-3}	C_e kmol.m^{-3}	q_e $\text{mol.kg}_{\text{CA}}^{-1}$
Seul	0,0073	0,0006	0,662
Mel3	0,0061	0,0020	0,408
Mel4	0,0072	0,0025	0,460

الجدول (V-11)

Quantités de 4NP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4NP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

التباين:

```
> medication1<-c(0.0006,0.002,0.0025)
> medication2<-c(0.662,0.408,0.460)
> Cov<-cov(medication1,medication2)
> print(Cov)
```

[1] -0.0001189

معامل الارتباط:

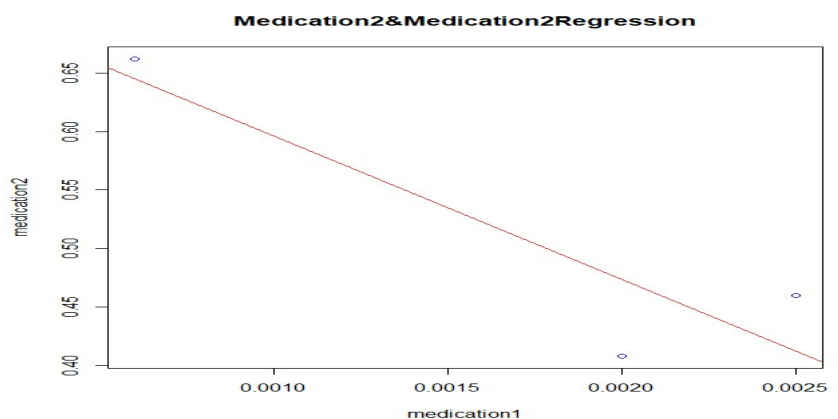
```
> Cor<-cor(medication1,medication2)
> print(Cor)
```

[1] -0.8997285

معادلة المستقيم ذو الانحدار البسيط:

```
>plot(medication1,medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2R
egression")
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="medicat
ion1",ylab="medication2")
```

```
> reg_mod <-
lm(medication2~medication1
)
> summary(reg_mod)
(Intercept) 0.7184
medication1 -122.5773
```



منحنى (V-20)

Quantités de 4NP adsorbées sur le CA F22 neuf et stabilisé : cas du 4NP seul et en mélange avec 1 à 3 polluants

معامل مربع كاي:

```
> z=matrix(c(0.0006,0.002,0.0025,0.662,0.408,0.460),3,3)
```

```
> chisq.test(z)
```

Pearson's Chi-squared test

data: z

X-squared = 0.0041376, df = 4, p-value = 1

Message d'avis :

Dans chisq.test(z) : Chi-squared approximation may be incorrect

7. V. تفسير النتائج.

1. 7.V. تفسير نتائج التباين المشترك covariance:

تفسير نتائج تجرية مذكرة (بن عشورة اشراق، حميتي كريمة) [64]

من الجدول (V-2) عند C 500:

العلاقة	نتيجة التباين المشترك	النظامية والقطر
علاقة سالبة تماما	-0.0092491	1N1mm
علاقة سالبة تماما	-0.0001656	1N2mm
علاقة سالبة تماما	-0.0017604	3N1mm
علاقة سالبة تماما	-0.00250245	3N2mm

الجدول (V-12) تفسير نتائج التباين المشترك عند C 500

من الجدول (V-3) عند C 700:

العلاقة	نتيجة التباين المشترك	النظامية والقطر
علاقة سالبة تماما	-0.00113424	1N1mm

علاقة سالبة تماما	-0.0004879	1N2mm
علاقة سالبة تماما	-0.0011265	3N1mm
علاقة سالبة تماما	-0.04395	3N2mm

الجدول (V-13) تفسير نتائج التباين المشترك عند 700C

تفسير نتائج تجربة مذكرة (Catherine AYRAL) [65]

العلاقة	النتيجة		الجدول
علاقة سالبة تماما	-0.003513333		الجدول (V- 4)
علاقة سالبة تماما	-0.0003301		الجدول (V- 5)
علاقة سالبة تماما	-0.005108241		الجدول (V- 6)
علاقة سالبة تماما	-0.00021725	-0.0001066917	الجدول (V- 7)
علاقة سالبة تماما	علاقة سالبة تماما		
علاقة موجبة تماما	علاقة موجبة تماما	0.001302983	الجدولين (V- 8)
علاقة سالبة تماما	علاقة سالبة تماما	-0.0001465917	الجدولين (V- 9)
علاقة سالبة تماما	علاقة سالبة تماما	-0.0001501333	الجدولين (V- 10)
علاقة سالبة تماما	-0.0001189		الجدول (V- 11)

الجدول (V-14) تفسير نتائج التباين المشترك تجربة مذكرة (Catherine AYRAL)

2.7. V, تفسير نتائج معامل الارتباط **correlation** :

نتائج تجريبية (بن عشورة اشراق، حميتي كريمة) [64]

من الجدول من الجدول (V-2) عند 500 C:

العلاقة	نتيجة معامل الارتباط	النظامية والقطر
علاقة سلبية عكسية	-0.8400976	1N1mm
علاقة سلبية عكسية	-1	1N2mm
علاقة سلبية عكسية	-1	3N1mm
علاقة سلبية عكسية	-0.9999561	3N2mm

الجدول (V-15) تفسير نتائج معامل الارتباط عند 500C

من الجدول من الجدول (V-3) عند 700 C:

العلاقة	نتيجة معامل الارتباط	النظامية والقطر
علاقة سلبية عكسية	-0.9999998	1N1mm
علاقة سلبية عكسية	-0.9811648	1N2mm
علاقة سلبية عكسية	-0.9897218	3N1mm
علاقة سلبية عكسية	-1	3N2mm

الجدول (V-16) تفسير نتائج معامل الارتباط عند 700C

تفسير نتائج معامل الارتباط تجريبية (Catherine AYRAL) [65]

العلاقة	النتيجة	الجدول
علاقة سلبية عكسية	-0.9602569	الجدول (V-4)

علاقة سلبية عسكية		-0.9967091		الجدول (V- 5)
علاقة سلبية عسكية		-0.9867717		الجدول (V- 6)
علاقة سلبية عسكية	علاقة سلبية عسكية	-0.8513596	-0.7672507	الجدول (V- 7)
علاقة موجبة طردية	علاقة موجبة طردية	0.780956	0.6278706	الجدولين (V- 8)
علاقة سلبية عسكية	علاقة سلبية عسكية	-0.9589156	-0.9921003	الجدولين (V- 9)
علاقة موجبة طردية	علاقة سلبية عسكية	0.7446846	-0.9359908	الجدولين (V- 10)
علاقة سلبية عسكية			-0.8997285	الجدول (V- 11)

الجدول (V-17) تفسير نتائج معامل الارتباط تجرية (Catherine AYRAL) [65]

3.7.V. تفسير نتائج معامل مربع كاي

نقارن قيم X المحسوبة بقيم X الجدولية.

(ونأخذ قيمة X الجدولية عند قيمة 0,5 هي X=3,841)

نتائج تجرية (بن عشورة اشراق، حميتي كريمة) [64]

من الجدول (V- 2) عند C: 500:

المقارنة	قيمة X المحسوبة	النظامية والقطر
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة.	0.13863	1N1mm
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.00084108	1N2mm

X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.0093837	3N1mm
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.012906	3N2mm

الجدول (V-18). تفسر نتائج معامل مربع كاي عند C 500

من الجدول (V-3) عند C 700:

المقارنة	قيمة X المحسوبة	النظامية والقطر
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.0066257	1N1mm
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.001517	1N2mm
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.0077719	3N1mm
X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	0.15535	3N2mm

الجدول (V-19) تفسر نتائج معامل مربع كاي عند C 700

تفسير نتائج معامل مربع كاي تجريبية (Catherine AYRAL) [65]

الجدول	قيمة X المحسوبة	المقارنة
الجدول (V-4)	0.043082	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة
الجدول (V-5)	0.0084615	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة
الجدول (V-6)	0.75206	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة
الجدول (V-7)	0.016866	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة

الجدولين (V-8)	0.19509	0.039769	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة
الجدولين (V-9)	0.0074603	0.017453	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة
الجدولين (V-10)	8.0665	0.039111	X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	توجد علاقة بينهما X المحسوبة أقل
الجدول (V-11)	0.0041376		X المحسوبة أقل من X الجدولية إذا لا توجد علاقة	

الجدول (V-20) تفسير نتائج معامل مربع كاي تجرية (Catherine AYRAL) [65]

تفسر نتائج معادلة مستقيم المخدار

التفسير	المنحنى
معامل الإنحدار medication يدل على أنه إذا زاد التركيز تقل الكمية الممتزة ومنه نستنتج أنه لا توجد علاقة بين المتغيرين.	(V-1)،(V-2)،(V-3)،(V-4)، (V-5)،(V-6)،(V-7)،(V-8)، (V-9)،(V-10)،(V-11)،(V-12)، (V-13)،(V-16)،(V-17)،(V-18)، (V-20)
معامل الإنحدار medication يدل على أنه إذا زاد التركيز تزيد الكمية الممتزة ومنه نستنتج أنه توجد علاقة بين المتغيرين.	(V-14)،(V-15)،(V-19)

الجدول (V-21) تفسير نتائج معادلة مستقيم المخدار لكل النتائج

8. V. دراسة حركية الامتزاز:

تمارين :

(من نتائج مذكرة إسرائي مُجد توفيق دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية بكالوريوس كيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم – جامعة بغداد 2008) [66].

معادلة حركية الامتزاز من الشكل:

$$(V-1)$$

من المعادلة نستنتج قيم الثابت k كمايلي:

$$(V-2)$$

ومنه:

$$(V-3)$$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$:

عند $t=t_{1/2}$ يصبح:

$$(V-4)$$

بالتعويض في معادلة الحركة نجد:

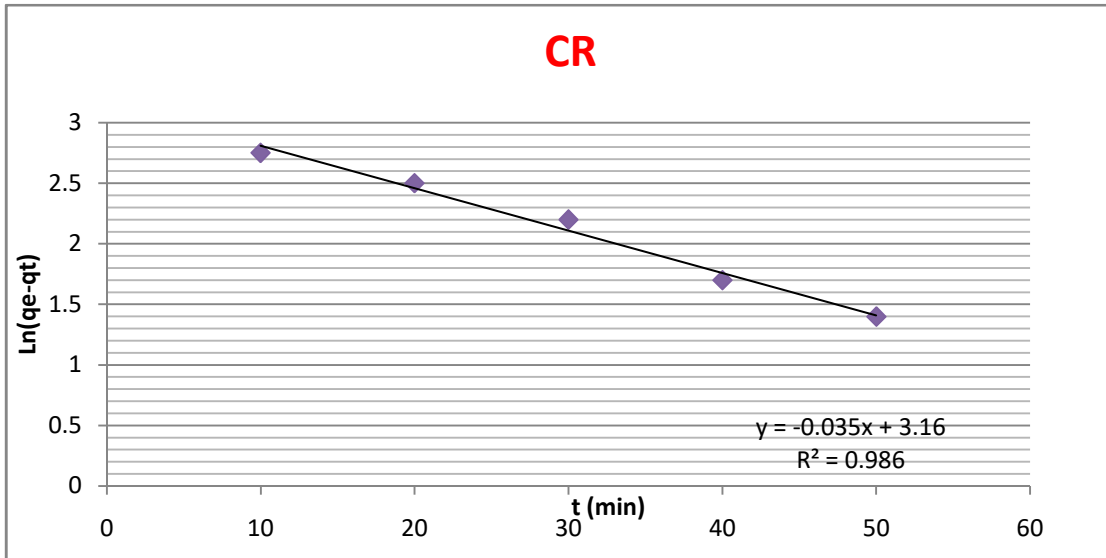
$$\ln\left(\frac{q_{e0}-q_{t0}}{2}\right) = -kt_{1/2} + \ln(q_{e0} - q_{t0}) \quad (V-5)$$

حيث $\ln(q_{e0} - q_{t0})$ هي نقطة تقاطع المنحنى مع محور الترتيب

ومنه:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (V-6)$$

1.8. V دراسة حركية امتزاز صبغة CR على سطح SRP:



منحنى (V-21) يمثل تغيرات $\ln (q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة CR

2.8. V حساب قيم الثابت k_i لصبغة CR:

t (min)	5	10	15	20	25
Ln(q _e -q _t)	2.5	2.4	2.3	2.1	1.9
Ki(min ⁻¹)	0.038	0.029	0.026	0.025	0.0316

الجدول (V-22) يمثل قيم $\ln q_e - q_t$ والزمن وثابت t السرعة K_i لصبغة CR

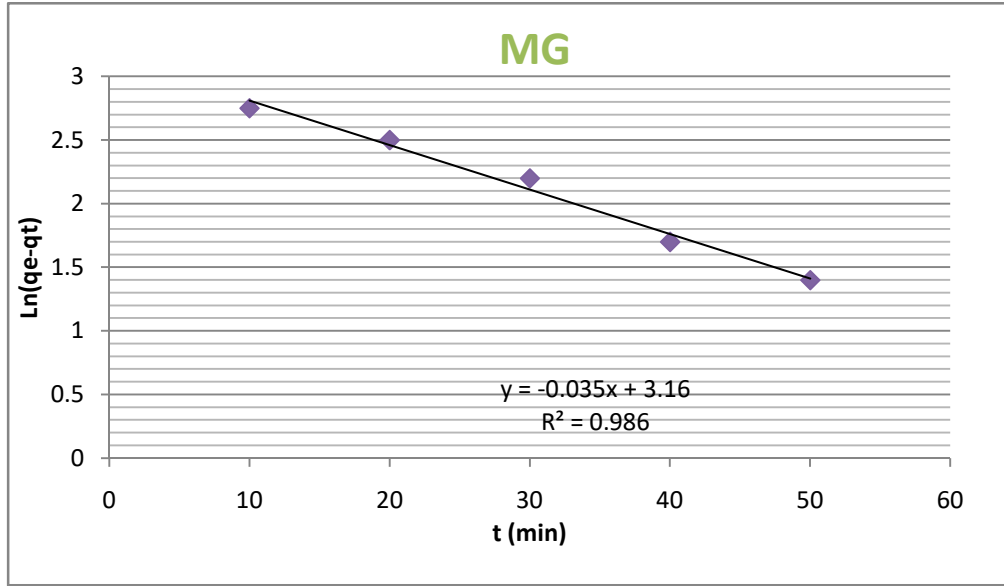
بما أن قيم الثابت k_i متقاربة فان هذا التفاعل من الدرجة الاولى

$$K_{CR} = \sum k_i / 5 = 0.0308 \text{ min}^{-1} \quad (V-7)$$

3.8. V حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لصبغة CR:

$$(V-8)$$

4.8. V. دراسة حركية امتزاز صبغة MG على سطح SRP:



منحنى (V-22) يمثل تغيرات $\ln(q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة MG

5.8. V. حساب قيم الثابت k لصبغة MG:

t (min)	15	30	45	60	75
Ln(qe-qt)	2.3	2.2	2	1.9	1.5
Ki(min ⁻¹)	0.0174	0.0120	0.0124	0.011	0.0128

الجدول (V-23) يمثل قيم $\ln q_e - q_t$ والزمن وثابت t السرعة Ki لصبغة MG

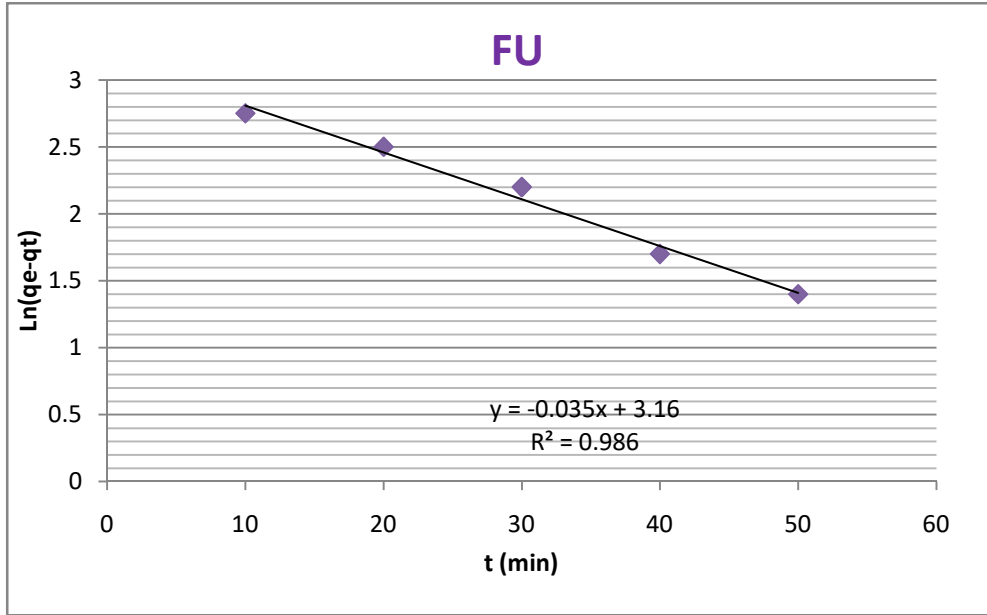
بما أن قيم الثابت k متقاربة فإن هذا التفاعل من الدرجة الاولى

$$K_{MG} = \sum ki/5 = 0.0131 \text{ min}^{-1} \quad (V-9)$$

6.8. V. حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لصبغة MG:

$$(V-10)$$

7.8. V دراسة حركية امتزاز صبغة FU على سطح SRP:



منحنى (V-23) يمثل تغيرات $\ln (q_{e0} - q_{t0})$ بدلالة الزمن لصبغة FU

8.8. V حساب قيم الثابت k لصبغة FU:

t (min)	10	20	30	40	50
Ln(qe-qt)	2.75	2.5	2.2	1.7	1.4
Ki(min ⁻¹)	0.041	0.033	0.032	0.0365	0.0352

الجدول (V-24) يمثل قيم $\ln q_e - q_t$ والزمن وثابت t السرعة Ki لصبغة FU

بما أن قيم الثابت k متقاربة فان هذا التفاعل من الدرجة الاولى

$$K_{MG} = \sum ki/5 = 0.0355 \text{ min}^{-1} \quad (V-11)$$

9.8. V حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ لصبغة FU:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{1}{0.0355} \ln 2 = 19.52 \text{ min} \quad (V-12)$$

بما أن قيم الثابت K ثابتة نستطيع التنبؤ بقيمة $\ln(q_e - q_t)$ عند أي لحظة من الزمن t ومنه أيضا نستطيع استخراج ودراسة علاقة $q_e - q_t$ بدلالة الزمن t كمايلي:

$$(V-13)$$

$$\implies \ln \frac{q_e - q_t}{q_{e0} - q_{t0}} = -kt \quad (V-14)$$

$$\frac{q_e - q_t}{q_{e0} - q_{t0}} = e^{-kt} \quad (V-15)$$

حيث:

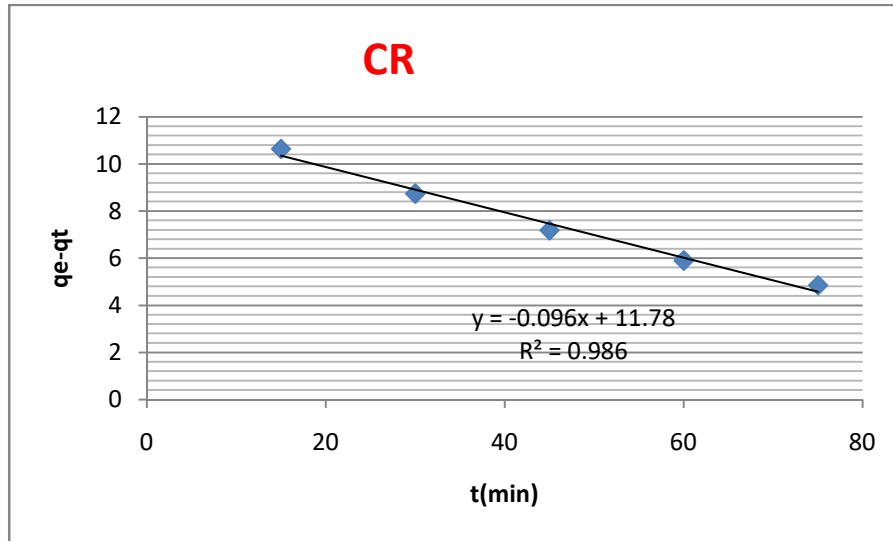
$$q_{e0} - q_{t0} = e^{\ln(q_{e0} - q_{t0})} \quad (V-16)$$

$$(V-17)$$

عند CR حيث: $K_{CR} = 0.0308 \text{min}^{-1}$ و $\ln(q_e - q) = 2.69$

t(min)	5	10	15	20	25
qe-qt	12.629	10.826	9.281	7.956	6.820

الجدول (V-25) يمثل قيم $q_e - q_t$ و الزمن لصبغة CR



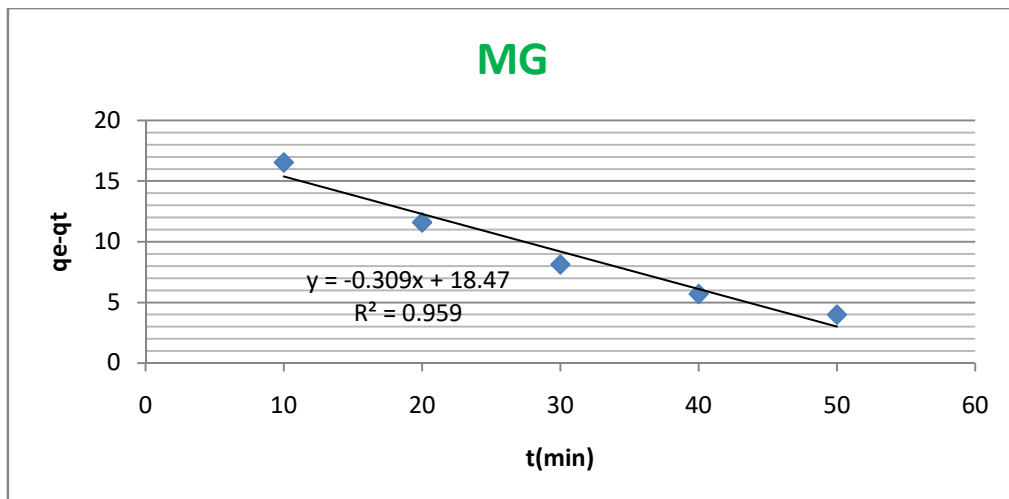
منحنى (V-24) يمثل تغيرات $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة CR

عند MG حيث:

$$\ln(q_e - q_t) = 2.561 \text{ و } k_{MG} = 0.0131 \text{min}^{-1}$$

t(min)	15	30	45	60	75
qe-qt	10.638	8.740	7.181	5.900	4.847

الجدول (V-26) يمثل قيم $q_e - q_t$ و الزمن لصبغة MG

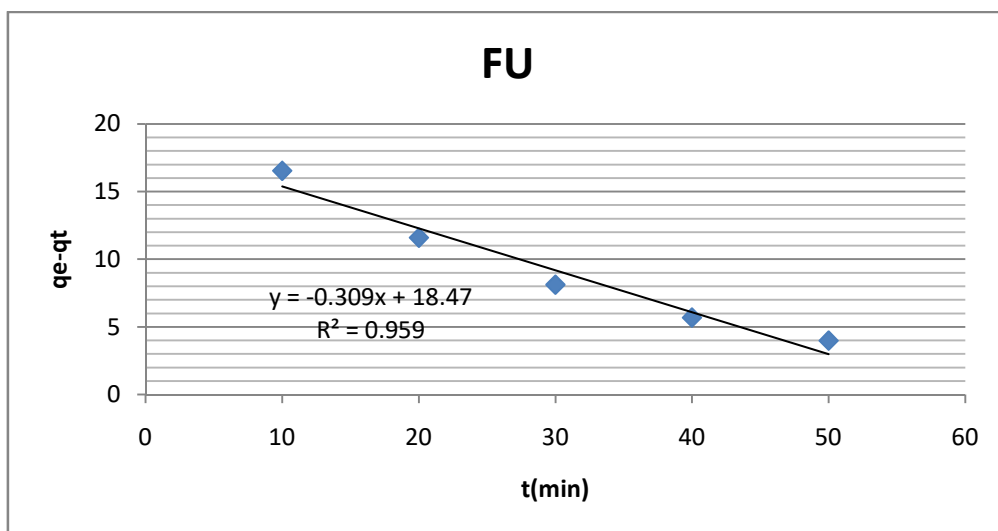


منحنى (V-25) يمثل تغيرات $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة MG

عند FU حيث: $k_{FU} = 0.0355 \text{ min}^{-1}$ و $\ln(q_e - q_t) = 3.16$

t(min)	10	20	30	40	50
qe-qt	16.527	11.588	8.125	5.697	3.994

الجدول (V-27) يمثل قيم $q_e - q_t$ و الزمن لصبغة FU



منحنى (V-26) يمثل تغيرات $q_e - q_t$ بدلالة الزمن لصبغة FU

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

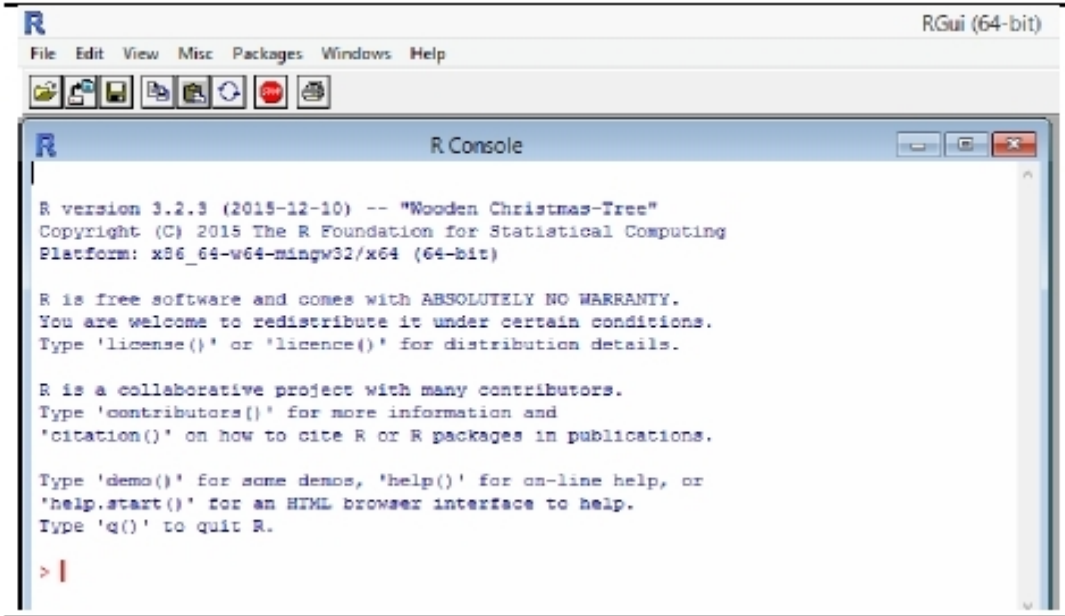
يهدف هذا العمل الي تقييم النظري والتطبيقي لدراسة حركيات التفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على الإمتزاز وأهميتها

- الإمتزاز يمتلك من الأهمية ما يجعل أي صناعة في الوقت الحاضر لا تستغني عنه في تطبيقاتها واستخدامها.
- تكمن اهمية الكيمياء الحركية في معرفة معدل التفاعل والمواد الوسيطة التي تنتج اثناء التفاعل لتصل في نهاية الي الناتج المطلوب.
- من خلال النمذجة ببرنامج R قمنا بحساب التباين المشترك ومعامل ارتباط ومستقيم انحدار البسيط ومربع كاي بحيث كانت النتائج معقولة.
- ومن خلال حل تمارين استنتجنا رتبة التفاعل n من خلال حساب ثابت السرعة k وبتالي هناك علاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات

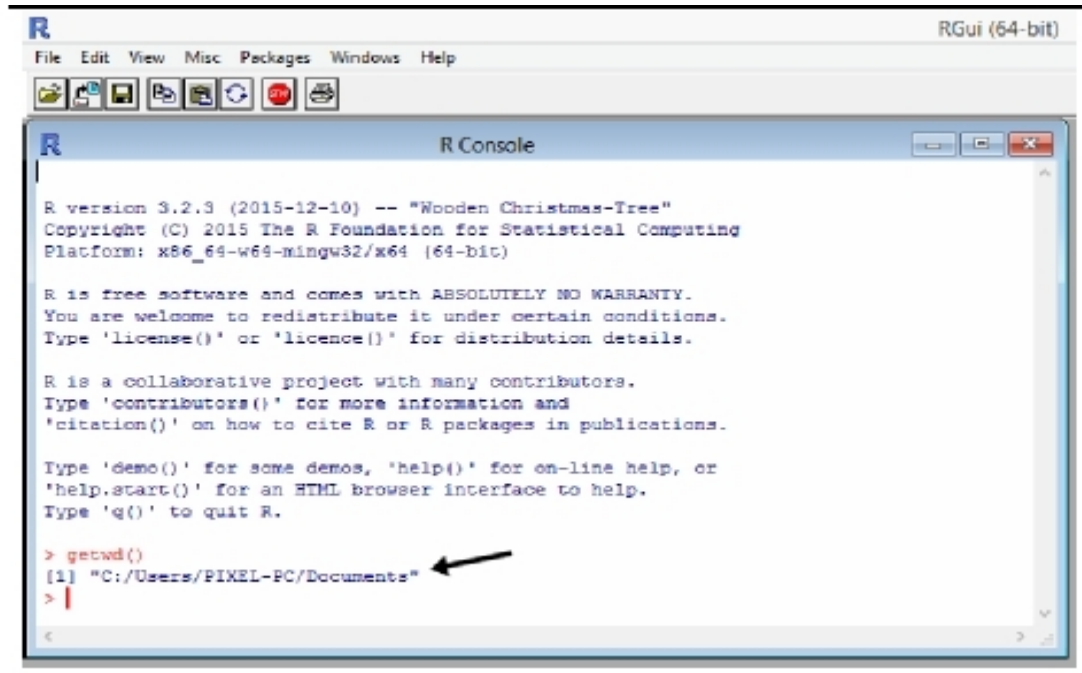
التوصيات:

- العمل في المستقبل على تطبيق تعميم عملية ازالة الملوثات العضوية من الوسط المائي وذلك بعملية الامتزاز
- الكيمياء الحركية لها دور مهم في حياتنا اليومية
- يعتبر برنامج R من اهم لغات البرمجة المستخدمة في مجال علم البيانات سهل الوصول الي الملفات وجعل الرسومات البيانية في متناول المستخدمين

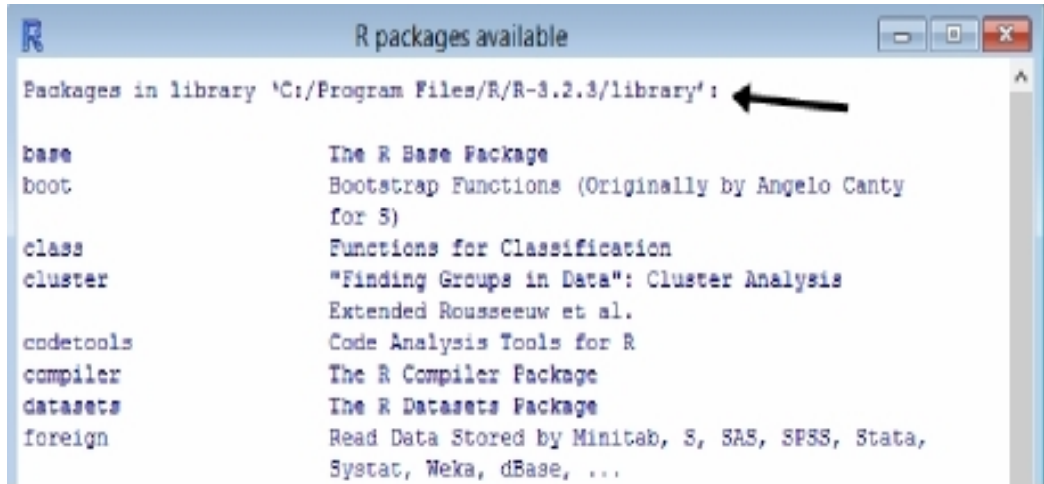
الملحقات



الشكل (V-1) نافذة لوحة مراقبة R الإعتيادية



الشكل (V-2) التعرف على مسار عمل R



الشكل (V-3) نافذة عرض حزم R الموجودة في الحاسوب

المراجع:

1- المراجع باللغة العربية:

- 1- ر. ك. يوسف، (0899)، "تحضير الفحم المنشط من تفاعل المخلفات النفطية الثقيلة مع الفضلات الصناعية الناتجة من تنقية كبريت المشراق"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
- 2- دكتور رامي صلاح محمد جبريل، التحليل الإحصائي باستخدام لغة R، دار الكتب الوطنية بنغازي، ليبيا، الطبعة الأولى 2016.
- 3- زهراء إسماعيل حسن. التخلص من ملوثات المياه بواسطة ظاهرة الإمتزاز. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس علوم الكيمياء العراق: جامعة القادسية، 2017.
- 4- عطية جمال. إزالة التلوث العضوي من مياه الصرف الصحي بمنطقة الوادي باستخدام المعادن الطينية. أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية. ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2018.
- 5- فرح حسين الرمحي. استخدام تقنية الإمتزاز لإزالة الملوثات المائية. بحث مقدم لنيل درجة البكالوريوس علوم الكيمياء العراق: جامعة القادسية، 2018.
- 6- كمرشو عباس. استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر دقلة نور) في معالجة المياه المستعملة الحضرية دراسة مقارنة . أطروحة دكتوراه. كيمياء تحليلية و مراقبة المحيط. ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2017.
- 7- محمد مجدي عبد الله واصل. كيمياء الحفز و السطوح. الطبعة الأولى. مصر: دار النشر للجامعات، 2004.
- 25- أ.د. محمد وجدي واصل. اسس كيمياء السطوح. اكااديمية الحديثة للكتاب الكتاب الجامعي. مكتبة النيل العربية 177، 2007 للنشر والتوزيع ص 10.
- 38- كتاب حركية التفاعلات الكيميائية (الجزء النظري) الدكتور محمد نصوح عليا استاذ الكيمياء الفيزيائية .
- 39- كتاب الكيمياء الحركية والكهربية الدكتور محمد مجدي عبد الله واصل -استاذ الكيمياء الفيزيائية كلية العلوم جامعة الازهر.
- 40- علي الطيار وعلي الطائي، الكيمياء الفيزيائية الحركية، جامعة بغداد، 1989.

قائمة المصادر والمراجع

- 41- محسن البيرماني وجماعته، الكيمياء الفيزيائية الحركية، جامعة بغداد، 1984.
- 42- حسن أحمد شحاته، الكيمياء العامة، كلية العلوم جامعة الأزهر، جامعة جازان، القاهرة، الدار المصرية اللبنانية، الطبعة الأولى، سبتمبر 2009..
- 43- حسن أحمد شحاته ومحمد فكري، أساسيات الكيمياء الفيزيائية، مكتبة الدار العربية للكتاب، دار النهضة، الطبعة الأولى، يناير 2002.
- 44- علي عبد الحسين سعيد، مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية، جامعة البصرة، 1980..
- 45- حسن أحمد شحاته ومحمد فكري، أساسيات الكيمياء الفيزيائية، مكتبة الدار العربية للكتاب، دار النهضة، الطبعة الثانية، يناير 2004
- 47- الدكتور علي محمد الركابي. الكيمياء الفيزيائية الحركية والضوئية. عمان دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة. رقم الايداع 4489/07/32011.
- 49- عدنان ،علي نظام وسيرؤ و س محمديتقمة المياه الطبيعية باستعمال مرشحات فلزات الزيولايت السورية، كلية العلوم ، قسم البيولوجيا، المجلد الخامس، العدد الثاني (2012)
- 51- كتاب مهارات البحث العلمي، د.م. مصطفى فؤاد عبيد، مركز البحوث والدراسات متعدد التخصصات، الطبعة الثانية، إسطنبول، تركيا، 2022م.
- 52- كتاب التحليل المتقدم وتنقيب البيانات، د. م. مصطفى فؤاد عبيد، دار الفكر العربي، القاهرة، جمهورية مصر العربية، الطبعة الأولى، 2017م.
- 60- سمير محمد عبد العزيز ، الاقتصاد القياسي :مدخل في اتخاذ القرارات ، مكتبة الإشعاع للطباعة و النشر والتوزيع ، الاسكندرية،ص2.
- 61- فائق شقير و آخرون ، مقدمة في الإحصاء ، دار المسيرة للنشر والتوزيع والطباعة ، عمان، الطبعة الأولى،، 2000ص.
- 63- عوض منصور وعزام صبري ، مبادئ الإحصاء ، دار الصفاء للنشر والتوزيع ، عمان ، الطبعة الأولى،، 2000ص.

- 64 - بن عشورة اشراق_ حميتي كريمة لنيل شهادة الماستر، بعنوان محاولة ازالة صبغة الميثيلين الأزرق من محلولها المائي باستخدام الفحم المنشط المنتج من مخلفات عظام الدجاج، 30 جوان 2019.
- 66- إسرائ محمد توفيق دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية بكالوريوس كيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم – جامعة بغداد 2008

المراجع باللغة الأجنبية:

- 8- L. D. Benefield, J. F. Jr. Judkins, & B. L. Weand , (1982). “Prentice-Hall”, Englewood, 191.
- 9- A. S. Janet, Sheila, F. M., Wiliam, J. D., & Wendell, (1999). “D. H., Prediction of Aqueous Diffusion Coefficients for Organic Compounds at 25 C. Chemosphere” , Vol:38(10) pp:, 2381-2406.
- 10-A. W. Adamson, (1982). “Physical Chemistry of Surface“,4th edition John Wiley and Sons, New York.
- 11- A. V. Kiselev, & V. V, Khopina, (1969). “Influence of properties of Adsorbent, and of the Surface and Bulk Solutions on Adsorption from Solution”, Transactions of the Faraday Society, 65, 1936-1942.
- 12-V. Warren, & M. J. Hammer, (2005). “Water Supply and Pollution control”, 7th edition. Prentice – hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, pp.42.
- 13-J.A. Scharmke, S. F. Murphy, W. J. Doucette , & W. D. Hintze, (1999). "Chemosphere",38 (10), 2381.
- 14-D. G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry", New York, p33
- 15- M. Robert Clark, (1991). “Evaluation of BAT for VOCs in Drinking Water”, *Journal of Environment Engineering*.

- 16-D.G. Crosby, (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry", New York, p. 33.
- 17-P.W. Atkins, (2002). "Physical Chemistry", 7th edition. Oxford University Press, Oxford.
- 18-H. R. Kruyt, & J.T.G Over Book, (1964). "Introduction to Physical Chemistry". Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91.
- 19- T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellaridis, & T. G. Danis, (2000). "Removal of Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly and Soil in Batch and Column Techniques", Global Nest., The Int. j., 2 ,3, 237-241.
- 20-C. H. Giles, T. H., D Smith J. MacEwan, & N.Nakhwa , (1960). "Studies in Adsorption, Part XI: A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm Mechanisms and In Measurement of Specific surface Area of Solids", J. Chem. Soc.,786: 3973-3993.
- 21- Üner, O., Geçgel, Ü., & Bayrak, Y. Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from Citrullus lanatus rind: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. Water, Air, & Soil Pollution, 227(7), 247. (2016).
- 22- Setiabudi, H. D., Jusoh, R., Suhaimi, S. F. R. M., & Mas'ur. S. F. Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm. kinetics and thermodynamic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63, 363-370. (2016).
- 23- Mardini, F. A. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux: effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers. (2008).

- 24- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm. kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1-2). 52-60. (2010).
- 26- Cochrane, E. L., Lu, S., Gibb, S. W., & Villaescusa, I. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*. 137(1), 198-206. (2006).
- 27- Gusmão, K. A. G., Gurgel. L. V. A., Melo, T. M. S., & Gil, L. F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, 92(3), 967-974. (2012).
- 28- Chebli, D., Bouguettoucha, A., Mekhalef, T., Nacef, S., & Amrane, A. Valorization of an agricultural waste. Stipa tenassicima fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red. *Desalination and Water Treatment*. 54(1). 245-254. (2015).
- 34- Types of Chemical Reactions", Libretxts, 05/06/2019, Retrieved 05/11/2021. Edited.
- 35- John C. Katz Paul M. Treichel, "Chemical reaction" «www.britannica.com, Retrieved 12-6-2018. Edited.
- 36-"Factors That Affect Reaction Rates", chem.libretxts.org,2-7-2014 Retrieved 12-6-2018. Edited.
- 46- J. DRILLAT . E. BORDIER. A. LATTES (Toulouse) j. DUCOM Y. NOEL (ENS). ترجمة الدكتور صلاح يحيياوي. الكيمياء الحرارية و الحركية. ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر 1983

48- Tsai, W.T.; Yang ,J. M ; Lai. Y. H.; Cheng, characterization and adsorption properties of egg shell and egg shell membrane, Bioresour. Technol. 97, PP: 488-493, (2006).

48- Tsai, W.T.; Yang ,J. M ; Lai. Y. H.; Cheng, characterization and adsorption properties of egg shell and egg shell membrane, Bioresour. Technol. 97, PP: 488-493, (2006).

57- Local spectral variability " (مارس 2016) Tomi ،Kinnunen ؛.Md ،Sahidullah ،11-1 :50 ،Digital Signal Processing ،"features for speaker verification 2018 مؤرشف من الأصل في 21 نوفمبر 2015.10.011.dsp.j/10.1016:doi

58- Local spectral variability " (مارس 2016) Tomi ،Kinnunen ؛.Md ،Sahidullah ،11-1 :50 ،Digital Signal Processing ،"features for speaker verification 2018 مؤرشف من الأصل في 21 نوفمبر 2015.10.011.dsp.j/10.1016:doi

59- CA ،Belmont ،Mathematical Statistics and Data Analysis ،(2007)John ،Rice 9-39942-0534-978ISBN ص Cengage Learning Cole/Brooks

62- Charles T Horngren ، comptabilité analytique de gestion ، traduit par: Anoclito J Fernandez ، les éditions H R W ltie ،Montréal ،p820.

66- Catherine AYRAL، Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif، DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE، Le 23 avril 2009

الملخص:

تضمن موضوع بحثنا دراسة حركيات التفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها على الإمتزاز حيث تطرقنا الى دراسة الإمتزاز والعوامل المؤثرة عليه وأهميته وقمنا بدراسة بعض نماذج الايزوتارم ، ودرسنا أيضا حركيات التفاعلات البسيطة والمركبة والمعقدة.

حيث قمنا بالتمذجة بلغة R ثم حساب التباين المشترك، معامل الارتباط، مربع كاي، ومعادلة مستقيم ذو الإنحدار البسيط وفسرنا النتائج المتحصل عليها.

وفي الأخير تطرقنا لتحليل بعض التمارينات التي تتضمن تطبيقات حركية التفاعل على الإمتزاز والتي تندرج تحت موضوع بحثنا هذا.

الكلمات المفتاحية : إمتزاز، ايزوتارم، حركيات التفاعل، برنامج R.

Sommaire:

Le sujet de nos recherches comprenait l'étude de la cinétique des réactions chimiques et leurs applications à l'adsorption, où nous avons traité l'étude de l'adsorption et des facteurs qui l'affectent et son importance, et nous avons étudié certains modèles isotarm, et nous avons également étudié la cinétique de réactions simples, complexes et complexes.

Où nous avons modélisé en langage R puis calculé la covariance, le coefficient de corrélation, le chi carré, et l'équation d'une droite avec régression simple et interprété les résultats obtenus.

Enfin, nous avons abordé l'analyse de quelques exercices incluant des applications de la cinétique de réaction sur l'adsorption, qui relèvent de l'objet de notre recherche.

Mots clés : adsorption, isotherme, cinétique de réaction, programme R.