

دراسة حركية، وآلية مقترحة لتفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض البروبيون بوجود شوارد الحديد الثلاثي وغياب الأوكسجين.

الدكتور حسن سلمان جريكوس*

(تاريخ الإيداع 2 / 8 / 2009. قُبل للنشر في 11 / 11 / 2009)

□ ملخص □

في هذا العمل بحثنا في تفاعل الأوكسدة الكيميائية الضوئية لحمض البروبيون بوجود شوارد الحديد الثلاثي في الوسط المائي، وغياب الأوكسجين. وتم تنفيذ جميع التجارب في المفاعل الضوئي باستخدام ضوء متعدد الألوان Polychromatic light طول موجته أكبر من 330 نانومتر ($\lambda > 330\text{nm}$). ناقشنا النتائج التجريبية من وجهة نظر حركية، أخذين بعين الاعتبار أن المعقد الأحادي الكربوكسيل $[(\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}))^{2+}]$ من بروبيونات الحديد الثلاثي هو المكون الوحيد الفعال ضوئياً في الجملة $(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-)$. وبناءً عليه، اقترحنا آلية للتفاعل المشار إليه أعلاه، وحددنا السرعة الافتراضية للتفاعل الإجمالي، بالاعتماد على الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ككل.

الكلمات المفتاحية: دراسة حركية- آلية مقترحة- أوكسدة كيميائية ضوئية- بروبيونات الحديد الثلاثي- مكون فعال ضوئياً.

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Kinetics-Study and Suggested Mechanism for Anaerobic Photo-Oxidation for Propionic Acid By Ferric Ions (Feⁱⁱⁱ).

Dr. Hasan S. Grikos *

(Received 2 / 8 / 2009. Accepted 11 / 11 /2009)

□ ABSTRACT □

In this work we studied the photochemical oxidation of propionic acid in the presence of iron(III)-ions in aqueous medium under anaerobic conditions.

All experiments have been carried out with a photoreactor, using polychromatic light ($\lambda > 330nm$). We discussed the experimental results from mechanistic standpoint, assuming that the complex $[(Fe(C_2H_5COO)]^{2+}$ is the only photoactive species in the Fe³⁺ - propionate ion system.

Thus, we investigated the reaction mechanism, and suggested a proposed rate for the overall reaction, on depending of the rate determining step.

Key words: Kinetics-Study, Suggested mechanism, Photochemical oxidation Fe³⁺-propionate, photoactive species.

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

إلى جانب الطرق المعروفة لأكسدة الحموض الكربوكسيلية، ونزع ثنائي أكسيد الكربون منها Decarboxylation؛ كالطرق الحرارية Thermal methods والكهروكيميائية Electrochemical، يعرف العالم اليوم طرقاً كيميائية ضوئية Photochemical وأخرى كيميائية كهروضوئية Photoelectrochemical. وتتمثل آلية تفاعل أكسدة شوارد الكربوكسيلات، على نحوٍ عامٍ، بالمعادلة الآتية [1]:



وكما هو معلوم، يتطلّب التحطّم الضوئيّ اللاوساطي Non-catalytic photolysis للحموض الكربوكسيلية استخدام ضوء فوق بنفسجيّ، لا يزيد طول موجته (λ) عن 240 nm. ولكنّ وجود شوارد معدنيّة، مثل شوارد الحديد الثلاثيّ (Fe^{3+}) أو اليورانيوم السداسيّ (UO_2^{2+}) أو غيرها، في الوسط المائيّ الحاوي على الحمض الكربوكسيليّ يغيّر من قواعد تفاعل الأكسدة؛ ويجعل في كثير من الأحيان تفاعلات تحطّم الحموض الكربوكسيلية ونزع ثنائي أكسيد الكربون منها تتمّ باستخدام ضوء فوق بنفسجيّ أو مرئيّ، يتراوح طوله الموجيّ ما بين 300-700 nm؛ وذلك بسبب تشكّل معقدات من كربوكسيلات المعدن ($\text{M}^{n+}, \text{RCOO}^-$) ذات فعالية ضوئية في المجالين المرئيّ وفوق البنفسجيّ [2]. وهذا ما يفسح المجال لاستخدام طاقة الشمس الضوئية وتحويلها إلى طاقة كيميائية [3].

والجدير بالملاحظة أنّ معظم الدراسات التي اهتمت بتفاعلات الأكسدة الضوئية المتجانسة للحموض الكربوكسيلية Homogeneous photochemical oxidation اشتراطت وجود المستقبلات الضوئية Photoreceivers؛ ممثلة بشوارد معدنية مثل: Fe^{3+} ، Cu^{2+} و UO_2^{2+} ... إلخ، إلى جانب الحمض الكربوكسيليّ في الوسط المائيّ وغياب الأكسجين من هذا الوسط [4]. كما أنّها اعتمدت على استخدام ضوء أحاديّ اللون Monochromatic light ذي طول موجة محدّد؛ وذلك بهدف تحديد شدّة الضوء المستخدم، واللجوء إلى قانون بيير-لامبيرت لمعرفة المردود الكومويّ للتفاعل الضوئيّ الحاصل.

أمّا الأعمال التي بحثت في آليات تفاعل النزع الكيميائيّ الضوئيّ لثنائي أكسيد الكربون من الحموض الكربوكسيلية في الوسط المتجانس فكانت قليلة جداً؛ وقد اقتصرّت على بعض الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية. واستكمالاً للأبحاث التي أجريناها سابقاً في هذا المجال، سنجعل اليوم حمض البروبيون داخل دائرة اهتمامنا؛ لنبحث في تفاصيل آلية الأكسدة الضوئية لهذا الحمض بوجود شوارد الحديد الثلاثيّ في الوسط المائيّ، وذلك بمعزل عن أكسجين الهواء.

أهمية البحث وأهدافه:

مما لا شك فيه أنّ بعض المياه المهذورة الملوثة صناعياً غالباً ما تكون سامة؛ نظراً لاحتوائها على مواد عضوية بتركيز مرتفعة، ومن بين هذه المواد الحموض الكربوكسيلية. ولاستصلاح هذه المياه وتخليصها من سُميتها يتمّ اللجوء أحياناً إلى استخدام طرق كيميائية حيوية، لا تؤدي بالضرورة إلى النتيجة المرجوة، وقد يكمن الحلّ باللجوء إلى استخدام

طرق كيميائية ضوئية. وبهذا تتجلى أهمية تفاعل الأكسدة الكيميائية الضوئية للحموض الكربوكسيلية في تنقية المياه الملوثة صناعياً.

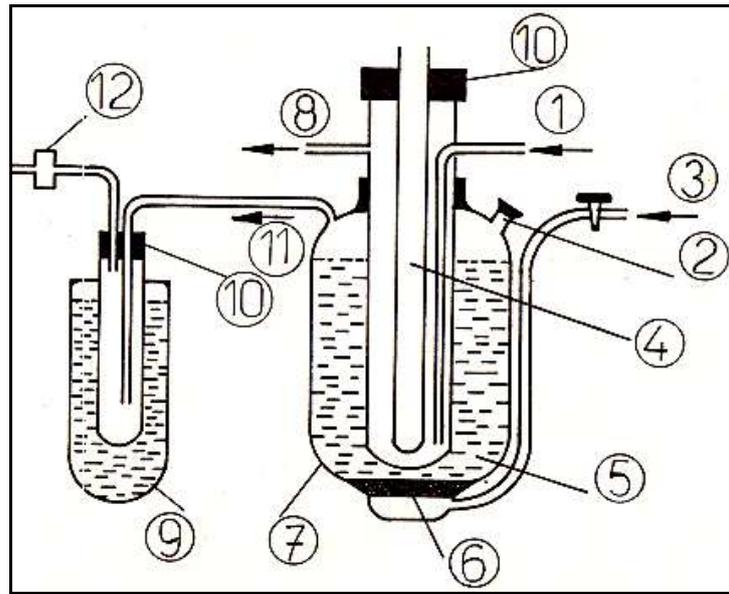
من ناحية ثانية، يُعدّ الاستخدام المباشر لضوء الشمس في تفاعل التحطّم الكيميائي الضوئي للحموض الكربوكسيلية في الوسط المائي على غاية من الأهمية؛ كونه يفتح مجالاً جديداً للاستفادة من طاقة الشمس وتحويلها إلى طاقة كيميائية.

يهدف بحثنا الحالي إلى اقتراح آلية مفصلة لتفاعل الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون في الوسط المائي بوجود شوارد الحديد الثلاثي وغياب الأكسجين، آخذين بعين الاعتبار أنّ معقد بروبيونات الحديد الأحادي الكربوكسيل $[Fe(C_2H_5CO_2)]^{2+}$ ، هو المكوّن الوحيد الفعال ضوئياً في المحلول الحاوي على معقدات أخرى متعدّدة الكربوكسيل من بروبيونات الحديد الثلاثي.

طرائق البحث ومواده:

تسعى المصابيح المستخدمة كمصادر ضوئية صناعية، مثل مصباح بخار الزئبق العالي الضغط أو مصباح الزينون، ضوءاً متعدّد الألوان Polychromatic light بأطوال موجية (300-800 nm) تنتمي إلى مجال الطيف الشمسي المرئي وفوق البنفسجي، وعليه فإنّ استخدامنا لمثل هذه المصابيح في المخبر سيقدنا إلى نتائج شبيهة إلى حدّ كبير بتلك التي يمكن أن نحصل عليها عند اللجوء إلى الاستخدام المباشر لضوء الشمس.

من هنا كان استخدامنا لمصباح بخار الزئبق العالي الضغط في جميع التجارب الكيميائية الضوئية التي أجريناها في المخبر عند درجة الحرارة (20 °C)، حيث تُبثّ المصباح داخل مفاعل ضوئي Photoreactor مصنوع من زجاج البيركس، حاوٍ على المحلول المراد تشيعه. والشكل (1)، المبيّن أدناه، يُظهر الرسم التخطيطي للمفاعل الضوئي الذي تمّ تصميمه على نحوٍ يسمح بإدخال 500 ml من المواد المتفاعلة السائلة إليه منذ البداية، وتلقيم مواد أخرى فيه أو نقلها منه فيما بعد، فضلاً عن قياس درجة حرارة المزيج التفاعلي في أيّ وقت.



الشكل (1): رسم تخطيطي للمفاعل الضوئي المستخدم

- 1- مدخل ماء التبريد 2- مدخل ومخرج المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل السائلة، ومكان إدخال ميزان الحرارة لقياس حرارة المزيج التفاعلي 3- مدخل الغاز الخامل (الآرغون) 4- لمبة بخار الزئبق عالي الضغط،
- 5- مزيج المواد المتفاعلة السائل 6 - فيلتر صلب مشتمت للغاز 7- حوالة مصنوعة من زجاج البيركس
- 8- مخرج ماء التبريد 9- مصيدة تبريد (ثلج مجروش مع ملح طعام صخري خشن) 10 - سداة مطاطية
- 11- مخرج الغاز الخامل ونواتج التفاعل الغازية 12- صمام يستخدم لأخذ العينات الغازية واختبارها بجهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC.

لقد حرصنا على تنفيذ تجارب هذا البحث بالاعتماد على طرائق واضحة ومحددة، واستخدام تقانات متعددة، بهدف التوصل إلى النتائج المرجوة. فكمية الحديد الثنائي الناتج عن التفاعل الضوئي في الجملة $(Fe^{3+}, C_2H_5COO^-)$ تمّ تحديدها باستخدام طريقة طيفية تعرف بطريقة هاتشارد Hatchard وباركر Barker؛ حيث يستخدم محلول الفينانثرولين (1,10-phenanthroline) لتشكيل المعقد الثابت $[(Fe(phen)_2)^{2+}]$ ، الذي يُمتصّ بشدة عند طول الموجة 510nm [5].

ولتحديد كمية غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتجة عن أكسدة حمض البروبيون قمنا بتمرير هذا الغاز عبر محلول مشبع من هيدروكسيد الباريوم، فحصلنا على راسب من كربونات الباريوم. وبمعايرة محلول هيدروكسيد الباريوم بمحلول معلوم التركيز من حمض كلور الماء، قبل وبعد إمرار الغاز في محلول الهيدروكسيد، توصلنا إلى حساب كمية غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتجة عن التفاعل.

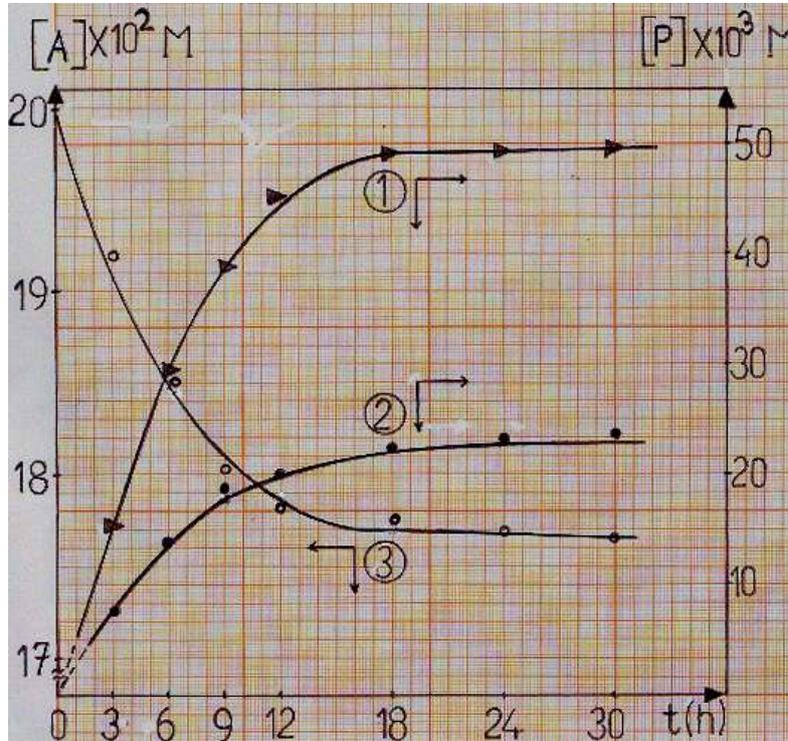
ولكي لا نسمح بدخول أية آثار سائلة من مزيج التفاعل (يمكن أن تحملها معها الغازات الناتجة عن تفاعل الأكسدة الضوئية للحمض الكربوكسيلي) مع عينات النواتج الغازية إلى جهاز الكروماتوغرافيا GC مررنا النواتج الغازية على مصيدة تبريد (ثلج مجروش مع ملح طعام خشن) تصل حرارتها إلى ما دون الصفر المئوي. وبقي أن نشير إلى أنّ تحضير المحاليل المائية لحمض البروبيون (بتراكيز تتراوح ما بين $0.1-1.0\text{M}$)، ولشوارد الحديد الثلاثي (بتراكيز تتراوح ما بين $0.01-0.1\text{M}$) قد تمّ باستخدام حمض البروبيون وملح نترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ من النوع التجاري العادي، كما تمّ استخدام كميات محددة من حمض الكلور $HClO_4$ (VII) التجاري للمحافظة على حموضة الوسط ($P^H \approx 1.0$)؛ التي يكون عندها المردود الكومومي لتفاعل الأكسدة الضوئية الحاصل في الجملة $(Fe^{3+}, C_2H_5COO^-)$ - سواء من حيث تشكّل غاز CO_2 أو شوارد Fe^{2+} - ضمن الشروط التجريبية المطبقة أعظماً.

النتائج والمناقشة:

انطلاقاً من وجهات نظر تجريبية (تحليلية) وأخرى حركية (فيزيائية) درسنا، بشيء من التفصيل، تفاعل الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون في الوسط المائي بوجود شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} وغياب الأوكسجين. وقد لوحظ أنّ التفاعل الكيميائي الضوئي الذي يجري في الجملة $(Fe^{3+}, C_2H_5COO^-)$ أدى إلى تشكّل شوارد الحديد الثنائي على حساب شوارد الحديد الثلاثي؛ مع الإبقاء على: $[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = \text{constant}$. ولوحظ في الوقت ذاته تشكّل غاز ثنائي أكسيد الكربون وتناقص تركيز حمض البروبيون على وتيرة واحدة مع مرور الزمن، كما هو مبين في الجدول الآتي:

تركيز ابتدائية بـ (mol/l)		زمن التفاعل بالساعات	تركيز نهائية بـ (mol/l)		
$[C_2H_5COOH]_0$	$[Fe^{3+}]_0$	$t (h)$	$[C_2H_5COOH]$	$[CO_2]$	$[Fe^{2+}]$
0.2	0.05	0	20×10^{-2}	0	0
		3	19.2×10^{-2}	8×10^{-3}	16×10^{-3}
		6	18.5×10^{-2}	15×10^{-3}	30×10^{-3}
		9	18.1×10^{-2}	19×10^{-3}	38×10^{-3}
		12	17.8×10^{-2}	20×10^{-3}	45×10^{-3}
		18	17.75×10^{-2}	22.5×10^{-3}	48.5×10^{-3}
		24	17.70×10^{-2}	23×10^{-3}	49×10^{-3}
		30	17.65×10^{-2}	23.5×10^{-3}	49.5×10^{-3}

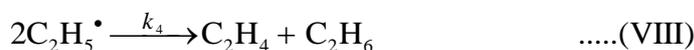
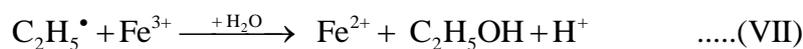
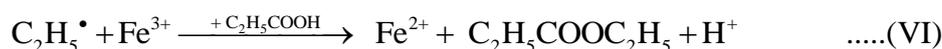
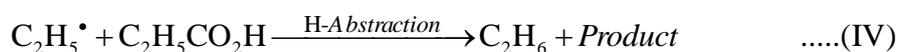
والرسم البياني الموضح في الشكل (2) يبين التغيرات في تراكيز كل من: شوارد الحديد الثنائي (المنحنى 1)، غاز ثنائي أكسيد الكربون (المنحنى 2) و حمض البروبيون (المنحنى 3) في أثناء الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون مع مرور الزمن (وفق النتائج المدونة في الجدول أعلاه).



الشكل (2): تغيرات التراكيز المصاحبة لتفاعل الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون

$[CO_2]$ ؛ ● & $[Fe^{2+}]$ ؛ ▴ & $[A]=[C_2H_5COOH]$ ؛ ○ ، P = Fe^{3+} or CO_2

تشير النتائج التجريبية التي حصلنا عليها إلى أنّ النسبة بين كمية الحديد الثنائي وكمية غاز ثنائي أكسيد الكربون المتشكّلين مع مرور الزمن كانت دوماً أكبر من الواحد ($n_{\text{Fe}^{2+}} / n_{\text{CO}_2} \approx 2$)؛ وذلك من أجل تراكيز ابتدائية مختلفة سواء لحمض البروبيون (0.1-1.0M) أو لشوارد الحديد الثلاثي (0.01-0.1M). وسنأتي على تفسير ذلك عند مناقشتنا للآلية المقترحة لتفاعل الأوكسدة الضوئية في الجملة $(\text{Fe}^{3+}, \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)$. لقد أثبتت الدراسات المتعلقة بالفعالية الضوئية لمعدّات بروبيونات الحديد $\{ \text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)_n ; n = 1-4 \}$ المتشكّلة في الوسط المائيّ أنّه يمكن اعتبار المعدد الأحاديّ الكربوكسيل $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})]^{2+}$ هو المعدد الوحيد الفعّال ضوئياً؛ نظراً لأنّ فعاليته الضوئية أكبر من مجموع الفعاليات الضوئية لبقية معدّات بروبيونات الحديد [2]. وبناءً عليه، يمكننا وضع تصوّر أوليّ حول آلية تفاعل الأوكسدة الكيميائية الضوئية لحمض البروبيون بوجود شوارد الحديد الثلاثي في الوسط المائيّ على النحو الآتي:



ويجمع معادلات التفاعلات الثلاثة الأولى نجد أنّ أكسدة مول واحد من حمض البروبيون (أي تشكّل مول واحد من CO_2) يتطلب إرجاع مول واحد من Fe^{3+} إلى Fe^{2+} . وبصرف النظر عن تفاعل نزع الهيدروجين [التفاعل (IV)]، الذي يؤدي إلى تشكّل القسم الأعظم من غاز الإيثان، وعن تفاعل اختلال التناسب [التفاعل (VIII)]، الذي ينتج عنه مزيج من غازي الإيثان والإيثيلين، تُسهم جذور الإيثيل الحرّة $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ من خلال التفاعلات (V) و (VI) و (VII) في إرجاع شوارد الحديد الثلاثي إلى شوارد حديد ثنائي؛ مما يجعل النسبة $n_{\text{Fe}^{2+}} / n_{\text{CO}_2}$ دوماً تزيد عن الواحد. من ناحية ثانية، يؤكّد عدم تشكّل غاز البوتان كنتاج تفاعليّ على انعدام

إمكانية حدوث تفاعل ديمرة لجذور الإيثيل الحرّة في الشروط المطبّقة [4]. كل ذلك يتوافق تماماً مع نتائج التحليل الكيفي والكمي، ومع ما تمّ تمثّله من هذه النتائج بيانياً من خلال الشكل (2).

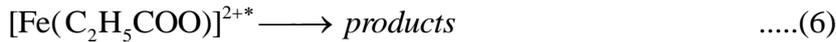
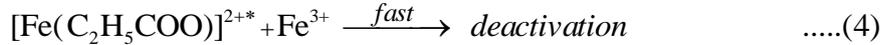
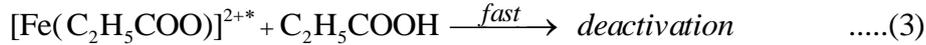
ولاستنتاج المعادلة الحركية لتفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض البروبيون بوجود شوارد الحديد الثلاثي وغياب

الأوكسجين لا بدّ أن ننطلق من شروط محدّدة وواضحة، تتمثل بما يأتي:

- المعقد الأحادي الكربوكسيل $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)]^{2+}$ الموجود في الوسط هو المكوّن الوحيد الفعّال ضوئياً.
- امتصاص المعقد الأحادي الكربوكسيل للضوء ينقله من الحالة الأساسية $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)]^{2+}$ التي سنرمز لها اختصاراً بالرمز R* ، إلى الحالة المثارة $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)]^{2+*}$ التي سنرمز لها اختصاراً بالرمز R* .
- مراحل تخميد Deactivation الحالة المثارة وتكوين النواتج النهائية.

وعليه فإنّ مخطّط تفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض البروبيون بوجود شوارد الحديد الثلاثي وغياب الأوكسجين

سيكون على النحو الآتي:



حيث إنّ الخطوة الأخيرة هي الأبطأ بالمقارنة مع الخطوات التي سبقتها؛ أي أنّها الخطوة المحدّدة لسرعة التفاعل

الكيميائيّ الضوئيّ ككلّ. وهكذا يكون:

$$\nu = \nu_6 = k_6 \cdot [\text{R}^*] \quad \text{.....(7)}$$

حيث: ν السرعة الإجمالية للتفاعل الكيميائيّ الضوئيّ، ν_6 سرعة التفاعل الممثل بالخطوة السادسة والأخيرة،

k_6 ثابت سرعة التفاعل الممثل بالخطوة السادسة، و R^* الرمز المختصر للمكوّن $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})]^{2+*}$.

وبفرض أنّ R^* يبلغ حالة الثبات الأعظميّ *Macrostationary state* مع نهاية التفاعل، عندئذٍ يكون:

$$I_{\text{photo}} = k_3 [\text{R}^*][\text{A}] + k_4 [\text{R}^*][\text{Fe}^{3+}] + k_5 [\text{R}^*][\text{R}] + k_6 [\text{R}^*] \quad \text{.....(8)}$$

حيث: I_{photo} شدّة الضوء الممتصّ، $[\text{A}]$ تركيز الحمض، k_3 و k_4 و k_5 ثوابت سرع التفاعلات الممثلة

بالخطوات 3 و4 و5 ، على الترتيب.

ومع الأخذ بعين التقدير أنّ الفعاليّة الضوئيّة (الامتصاصيّة Absorbance) لمعدّات بروبيونات الحديد ضعيفة

ويمكن إهمالها، باستثناء ما يخصّ المعدّ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})]^{2+}$ الفعّال ضوئياً، يكون:

$$[\text{R}^*] = \frac{k_2 [\text{R}]}{k_3 [\text{A}] + k_4 [\text{Fe}^{3+}] + k_5 [\text{R}] + k_6} \quad \text{.....(9)}$$

حيث: k_2 ثابت سرعة التفاعل الممثّل بالخطوة 2، R الرمز المختصر للمعدّ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})]^{2+}$.

وبأخذ ثابت التوازن K_1 للتفاعل الممثّل بالمعادلة (1) بعين التقدير يكون:

$$[\text{R}] = \frac{K_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{A}]}{[\text{H}^+]} \quad \text{.....(10)}$$

أو:

$$[\text{R}] = K_1' [\text{Fe}^{3+}] [\text{A}]; K_1' = K_1 / [\text{H}^+] \quad \text{.....(11)}$$

وبإهمال تراكيز معدّات بروبيونات الحديد في الوسط باستثناء المعدّ R يكون التركيز الإجمالي لشوارد Fe^{3+}

(سواء البسيطة أو المعقدة)، والذي يرمّز له بـ C_{total} ، واختصاراً بـ C_t ، هو:

$$C_t = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{R}]$$

أي أنّ:

$$C_t = [\text{Fe}^{3+}] + K_1' [\text{Fe}^{3+}] [\text{A}] = [\text{Fe}^{3+}] (1 + K_1' [\text{A}]) \quad \text{.....(12)}$$

وعليه فإنّ:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_t}{(1 + K_1' [\text{A}])} \quad \text{.....(13)}$$

نعوّض في العلاقة (11) فيكون:

$$[\text{R}] = \frac{K_1' [\text{A}] C_t}{(1 + K_1' [\text{A}])} \quad \text{.....(14)}$$

وبتعويض العلاقتين (13) و(14) في العلاقة (9) وتعويض الأخيرة في العلاقة (7) نجد أنّ:

$$\nu = \frac{k_6 k_2 K_1' [\text{A}] C_t}{1 + K_1' [\text{A}]} \left(k_3 [\text{A}] + \frac{k_4 C_t}{1 + K_1' [\text{A}]} + \frac{k_5 K_1' [\text{A}] C_t}{1 + K_1' [\text{A}]} \right) \quad \text{.....(15)}$$

وبما أنّ حمض البروبيون هو حمض ضعيف يتشردّ في الماء وفق المعادلة:



فإن ثابت تشرده K_a يعطى بالعلاقة:

$$K_a = \frac{[C_2H_5COO^-] \cdot [H^+]}{[C_2H_5COOH]} = \frac{\alpha \cdot \alpha}{1-\alpha} = \alpha^2 \quad \text{.....(17)}$$

حيث: α درجة تفكك الحمض الضعيف ويمكن إهمالها أمام الواحد لصغر قيمتها.

وبكلام آخر فإن: $K_a = [H^+]^2$ ، وبالعودة إلى العلاقة (11) نجد أن:

$$K'_1 = K_a K_1 \cdot [H^+] \quad \text{.....(18)}$$

حيث:

K_1 هو ثابت التوازن للمعدّد الأحاديّ الكربوكسيل R ، وقيمه تساوي تقريباً 30 mol.l^{-1} ؛ وفقاً لبعض الدراسات [6].

K_a هو ثابت تشرّد حمض البروبيون، وتبلغ قيمته $1.77 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ من أجل (PH ≈ 1.0) عند درجة حرارة الغرفة $20^\circ C$.

وبما أننا حافظنا على درجة الحموضة ثابتة ($[H^+] \approx 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$) في تجاربنا (من خلال إضافة كميات

محدّدة من حمض $HClO_4$) فإن $K'_1 = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ، وفقاً للعلاقة (17) . ولما كان تركيز حمض

البروبيون [A] يتغير في المجال 0.1-1.0M فإن الجداء $K'_1[A]$ ، مقدراً بوحدة $\text{mol}^2.l^{-2}$ ، يأخذ قيمه ضمن المجال $(5.3 \times 10^{-5} - 5.3 \times 10^{-4})$.

الاستنتاجات والتوصيات:

- الفعالية الضوئية (الامتصاصية Absorbance) لمعدّات بروبيونات الحديد ضعيفة ويمكن إهمالها، باستثناء ما يخصّ المعدّد $[Fe(C_2H_5COO)]^{2+}$ الفعّال ضوئياً.

- تُسهم جذور الإيتيل الحرّة $C_2H_5^\bullet$ الناتجة عن التحطّم الضوئيّ لحمض البروبيون في إرجاع شوارد الحديد الثلاثي إلى شوارد حديد ثنائي؛ مما يجعل النسبة $n_{Fe^{2+}} / n_{CO_2}$ دوماً تزيد عن الواحد.
- عدم تشكّل غاز البوتان كناتج تفاعليّ يؤكّد على انعدام إمكانية حدوث تفاعل ديمرة لجذور الإيتيل الحرّة في الشروط المطبّقة.

- النتائج التي توصلنا إليها، من خلال طريقة البحث والشروط التجريبية التي وقع عليها اختيارنا، هي على انسجام تامّ مع الآلية المقترحة لتفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض البروبيون في الوسط المائيّ، بوجود شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} .

- تفاعل الأوكسدة الضوئية لحمض البروبيون بوساطة شوارد الحديد الثلاثي لو تمّ بوجود الأوكسجين سيكون أكثر أهمية من الناحية العملية؛ لأنّ التفاعل عندها سيأخذ شكل حلقة وساطية مغلقة، يتمّ من خلالها إعادة أكسدة شوارد

الحديد الثنائي المتشكلة نتيجة الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون بشوارد الحديد الثلاثي، وبذلك تحافظ الأخيرة على تركيزها في الوسط وتعمل على استمرار الأكسدة الضوئية لحمض البروبيون على وتيرة واحدة حتى آخر جزيء منه.

المراجع:

- 1- د. جريكوس، حسن، د. بدوي، محمد عبد الحكيم، الكيمياء الضوئية، مديرية الكتب والمطبوعات، جامعة تشرين، 2006.
- 2- د. جريكوس، حسن، مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 19، العدد 6، 1997، 55-63.
- 3- AUGUSTYNSK, J. *Aspects of Photoelectrochemical and Surface Behaviour of Titanium (IV) Oxide. Structure and Bonding* Vol. 69, 1988, 1-61.
- 4- د. جريكوس، حسن، التحطّم الضوئي المتجانس للحموض الكربوكسيلية في المجال فوق البنفسجيّ - المرئيّ بوجود الشوارد المعدنية وغياب الأكسجين (قيد النشر)، 2009.
- 5- BECKER, O. *Einfuehring in die Photochemie*. 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Willy, Newyork, 1983, 189-192.
- 6- BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; RACHIMOELLAH, M. *Homogeneous and Heterogeneous Photoreactions of Decomposition and Oxidation of Carboxylic Acids*. J. Photochem. 39, 1987, 107-128.