

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 43 . العدد 5

1443 هـ . 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير

أ. د. ناصر سعد الدين

رئيس التحرير

أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

سورية . حمص . جامعة البعث . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

. موقع الإنترنت : www.albaath-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة + CD / word من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- إذا كان الباحث طالب دراسات عليا: يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة على النشر في المجلة.

• إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:

- يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده حسب الحال.
- إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث : يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله حتى تاريخه.

• إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :

- يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث , وما يثبت صفته وأنه على رأس عمله.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية):

عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

- 1- مقدمة
- 2- هدف البحث
- 3- مواد وطرق البحث
- 4- النتائج ومناقشتها .
- 5- الاستنتاجات والتوصيات .
- 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
- . كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي . العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
- ج . يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.
- 10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:
آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة . الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة . سنة النشر . وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة . دار النشر وتتبعها فاصلة . الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة .
وفيما يلي مثال على ذلك:

-MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة, اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابية مختزلة) وبعدها فاصلة . أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة.
مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News ,
Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و
التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
44-11	عمران بلال د. ديب باكير د. صالح الرحيل	الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزونيك بالطريقة البولاروغرافية
70- 45	د. فاطمة السيجرية	مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23 على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات معاصر الزيتون
96-71	علي وطفة د. ملهم سالم الحسن	تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف
118-97	عمر محمود نتوف د. محمد عامر	تقريب دوال الفضاء $L[-1,+1]$ باستخدام كثيرات حدود ليجندر و جاكوبي

الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية

طالب الدراسات العليا: عمران بلال

كلية: العلوم - جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخص

تم في هذا البحث دراسة الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار , أن حمض البنزويك يُرجع في الوسط المائي المُعتدل بأربعة إلكترونات عند كمون نصف موجة ($E_{\frac{1}{2}} = -1587 \text{ mV}$). و ينتج مركب الكحول البنزيلي.
- في الوسط الحمضي (HCl) , و القلوي (NaOH) لم تظهر أي قمة لإرجاع حمض البنزويك.

- بينت الدراسة الحركية لتفاعل الإرجاع أنّ التفاعل يجري بالآلية الانتشارية.
- بينت الدراسة البولاروغرافية أنّ وجود الزمر الساحبة , أدى إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى القيم الأقل سلبية حيث تمّ الإرجاع عند كمون نصف موجة ($E_{\frac{1}{2}} = -561.05 \text{ mV}$)

كلمات مفتاحية : بولاروغرافية , حمض البنزويك , مسرى الزئبق , كمون الإرجاع , الإرجاع الكهروكيميائي , الآلية الإنتشارية , الزمر الساحبة.

Electrochemical reduction of the carboxylic group of benzoic acid by polarographic method

Summary

In this paper, the electrochemical reduction of the carboxylic group in the compound of benzoic acid was studied by the polarographic method on the mercury electrode:

- Polarographic study using direct current (DC) method on the mercury electrode showed that benzoic acid reduced four electrons in the mild aqueous medium at a half-wave potential ($E_{\frac{1}{2}} = -1587$ mV), and produces benzyl alcohol.
- In acid (HCl) and alkaline (NaOH) mediums, no peak of benzoic acid was shown.
- The kinetic study of the reduced reaction showed that the reaction takes place by the diffusive mechanism.
- The polarographic study showed that the presence of the pull groups led to the shift of the reduced potential of the carboxylic group to the least negative values, where it was reduced at the half-wave potential ($E_{\frac{1}{2}} = -561.05$ mV).

Key words: polarographic, benzoic acid, mercury electrode, reduced potential, electrochemical reduction, diffusion mechanism, pull groups.

المقدمة

في الكيمياء بشكل عام و الكيمياء العضوية بشكل خاص , تأخذ تفاعلات الأكسدة و الإرجاع أهمية كبرى كونها من الطرائق الرئيسية في اصطناع المركبات العضوية إلا أن هذه التفاعلات تمر بعدة مراحل و تحتاج إلى تطبيق شروط قاسية من حرارة و ضغط و زمن تفاعل طويل و الحاجة في إجرائها إلى الحفازات المناسبة هذه النظرة قد تغيرت بدءاً من العام 1922م عندما اكتشف ياروسلاف هيروفسكي الطريقة البولاروغرافية (علم الاستقطاب) كأحدى طرائق التحليل الكهركيميائي حيث تم استبدال الحفازات بالمساري و من خلال تطبيق كمونات محددة بالطرائق الفولتومترية يمكن الحصول على مركبات جديدة و مغايرة في بنيتها لبنية المادة الأولية , كما تمكننا الطرائق الفولتومترية من تحديد الآلية التي تتم وفقها عملية الأكسدة و الإرجاع.

1 - المجموعات العضوية الفعالة قطبياً :

بما أنا طرائق التحليل الكهركيميائي تعتمد على دراسة مركبات قابلة للأكسدة و الإرجاع , فكانت المركبات العضوية الحاوية على زمرة الكربونيل (C=O) و المركبات الحاوية على زمرة النترو (NO₂) من أهم المركبات المدروسة في عمليات الأكسدة و الإرجاع الكهركيميائي , حيث تتميز زمرة الكربونيل بكونها غير مشبعة من جهة , و مستقطبة من جهة أخرى , الأمر الذي جعلها تدخل في تفاعلات الإرجاع الكهركيميائي بسهولة [1-3].

2 - البولاروغرافية (علم الاستقطاب) :

هي من طرائق التحليل الكهركيميائي, يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل [4] , و مصطلح Voltametry آتٍ من

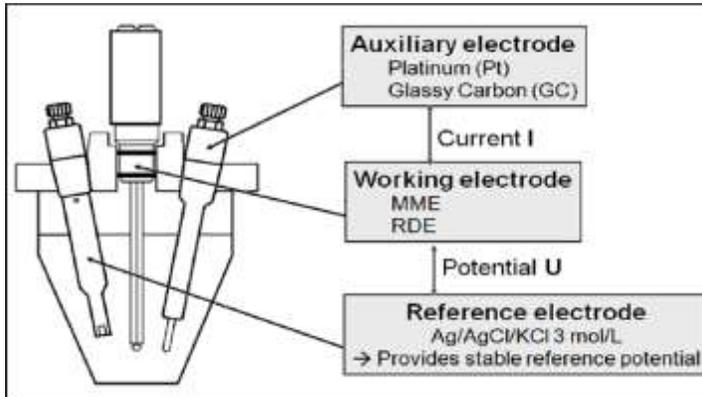
(Volt – amper – metry) أي المتغيرات في هذه الطريقة هي الكمون (E) و التيار (I) و يتراوح مدى التركيز المقاس بين (10^{-2} – 10^{-6} M) و الخطأ النسبي بحدود (2%) [4].

إن انخفاض التكاليف و السرعة و الحساسية العالية , تجعل الطرائق الاستقطابية في مقدمة الطرائق التحليلية المعروفة على الرغم من انتقائيتها المحدودة [5]

3 - البولاروغراف :

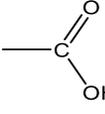
يتكون البولاروغراف من الخلية البولاروغرافية (الدارة الكهربائية اللازمة للحصول على منحنى التيار - كمون) تحوي الخلية البولاروغرافية على ثلاثة مساري : [5]

- 1- مسرى صغير مستقطب مثل مسرى الزئبق القطار (DME) يدعى (المسرى العامل),حيث يُغمر الأنبوب الشعري للمسرى في محلول العينة المدروسة.
- 2- المسرى المرجعي (غير المستقطب) , وهو عادة يكون مسرى الكالوميل المشبع
- 3- المسرى المساعد (العداد) , لزيادة و ضبط مقدار التيار المار في المسرى العامل , ويكون عادة من مادة خاملة مثل البلاتين أو الجرافيت. (الشكل 1)



الشكل (1) : الخلية البولاروغرافية

هدف البحث :

- 1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية () في مركب حمض البنزويك, باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية)
- 2- دراسة تأثير طبيعة و تركيب المحلول على نواتج وسير عملية الإرجاع.
- 3- دراسة تأثير وجود الزمر الساحبة للإلكترونات كمتبادلات مع الحلقة العطرية , على سير و ناتج العملية المسروية.
- 4- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي من خلال دراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية.
- 5- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

مواد و طرائق البحث :

1 - المحاليل المائية المستخدمة :

حمض البنزويك (BA) , بارا نترو حمض البنزويك (PNBA) , حمض كلور الماء (HCl) , هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) .

تم تحضير جميع المحاليل المستخدمة باستخدام ماء ثنائي التقطير.

2 - الأجهزة المستخدمة :

محطة (فولت - أمبيرومترية) من طراز : (Metrohm computrece 797VA)

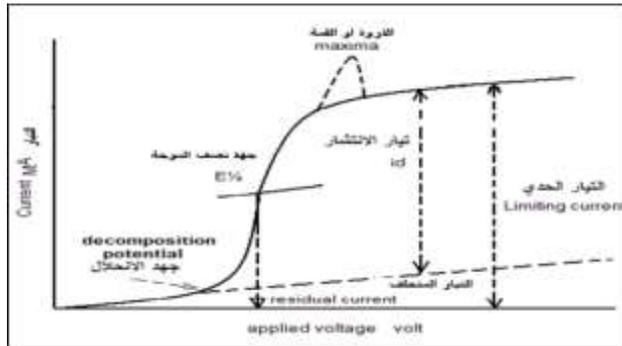


الشكل (2) : المحطة الفولت - أمبيرومترية من طراز : (Metrohm computerce 797VA)

- جهاز الماء المُقَطَّر.
- دوارق , بياشر , ماصات , سلندرات , و زجاجيات مختلفة.

3 - الموجة البولاروغرافية :

عندما نضيف كمية صغيرة من المادة الفعالة كهركيميائياً إلى الكهرليت الداعم الذي طُرد منه الأكسجين في الخلية البولاروغرافية و رسم التمثيل البياني لتغيرات التيار بدلالة الكمون المطبق نلاحظ زيادة في التيار , هذه الزيادة تقابل إرجاع المادة المدروسة , و تُسمى هذه التغيرات في التيار بـ (الموجات) [6] , و يكون للموجة البولاروغرافية شكل حرف (S) و ذلك بطريقة التيار المستمر (DC) :



الشكل (3) : الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) [4]

4 - طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية , [1-7].

شكل المنحنيات البولاروغرافية مرتبط مباشرة بسرعة انتقال الإلكترون , ومن شكل الموجة البولاروغرافية يمكن تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العمليات المسروية و ذلك بالاعتماد على معادلة (نرنست) التالية:

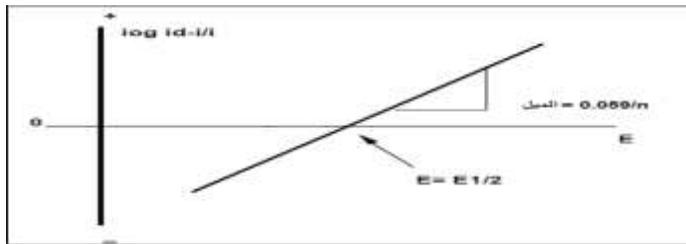
$$(E = E_1 + \frac{0.059}{\alpha n} . \log \frac{i_d - i}{i})$$

E : الكمونات المطبقة , E_1 : كمون نصف الموجة, i : التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة, i_d : التيار الحدي .

n : عدد الإلكترونات المتبادلة في أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية

α : معامل التصحيح (معامل نقل الشحنة)

من خلال رسم العلاقة اللوغارتمية $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة قيم الكمونات المطبقة , نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{0.059}{\alpha n}$ ومنه نحدد (n) عدد الإلكترونات المنتقلة كما هو موضح في الشكل (5) التالي :



الشكل (4) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

4 - خطوات حساب (α) [7],[8].

- 1- نوجد فوق الكمون (η) و هو الفرق بين كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) و كمونات التفاعل أو (انزياح كمون المسرى عن القيمة التوازنية)

$$D = E_{eq} - E$$

D: فوق الكمون, E_{eq} : كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) , E: الكمون المقاس .

- 2- نحدد قيمة كل من الثابتين (a , b) و هما ثوابت لمعدن ما , من العلاقة :

$$D = a + b \cdot \log (i)$$

تسمى هذه العلاقة بـ علاقة (تافل) و قد حصل عليها عام 1950م عند دراسة تفاعل انطلاق الهيدروجين من المحاليل الحمضية.

نرسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة $\log(i)$ و نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (b) و نقطة تقاطعه مع محور (η) تساوي (a) :

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha nF} , a = - \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln i_0$$

تتفاوت قيمة (a) بشكل كبير من معدن لمعدن آخر و كانت صغيرة جداً للزئبق و الرصاص , قيمة (b) تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة [5].

- 3- نوجد المقدار ($\log i_0$) حيث (i_0) تيار التبادل , من العلاقة : $\log (i_0) = \frac{a}{b}$

4- باستخدام العلاقة :

$$i_0 = n \cdot F \cdot K_s^m \cdot C_0^{(1-\alpha)} \cdot C_0^\alpha \longrightarrow \log (i_0) = \log(\text{const}) + (1 - \alpha) \cdot \log C_0$$

F: ثابت فاراداي و يساوي $(96500 \text{ C.mol}^{-1})$

K_s^m : ثابت سرعة التفاعل المباشر المقاس , C_0^0 : تركيز المادة الأولية في عمق المحلول, C_R^0 : تركيز المادة الناتجة في عمق المحلول .

نرسم التمثيل البياني لتغيرات $(\log i_0)$ بدلالة $(\log C_0)$ و نحصل على خط بياني ميله يساوي $(1 - \alpha)$ و بالتالي الميل $m = (1 - \alpha)$ ومنه نوجد قيمة (α) .

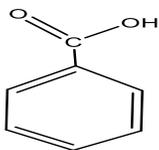
النتائج و المناقشة :

الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار :

1- دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك:

A - في الوسط المائي المعتدل :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي لمركب حمض البنزويك $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH})$:



على مسرى الزئبق القطار و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل , و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة (n) باستخدام معادلة (نرنست) .

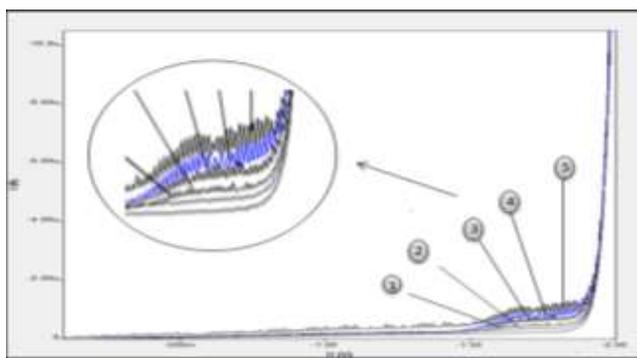
من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) الذي يعبر عن نسبة نقل الإلكترون الزائد في المرحلة المحددة للسرعة .

قمنا بتحضير سلسلة عيارية لحمض البنزويك بالتراكيز الآتية :

$2.43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $9.09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ / $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
وذلك في خلية تحوي على الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) , استُخدم أثناء التحضير ماء ثنائي التقطير , و درسنا الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة , حددنا البارامترات الآتية :

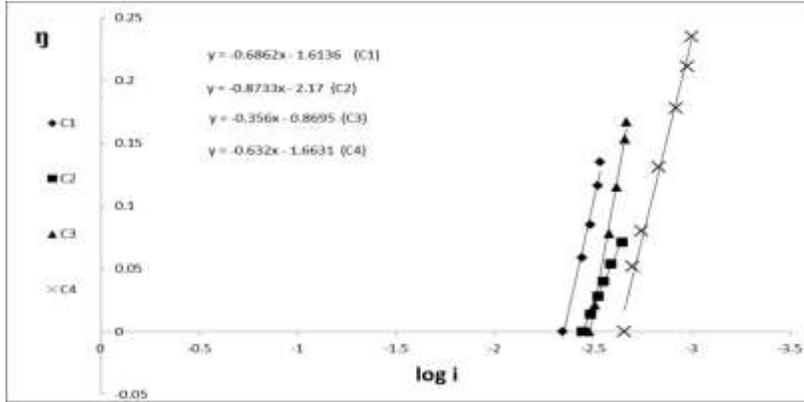
كمون بداية الإرجاع (0.0 V) , كمون نهاية الإرجاع (V -2000) سرعة المسح (100 mV/s) , والقرقرة بغاز الأزوت النقي لمدة عشر دقائق باستخدام جهاز : (Metrohm computrece 797VA) .

على مسرى الزئبق القطار و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق, موضحة بالشكل :



الشكل (5) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لحمض البنزويك في وسط مائي معتدل يحوي الكهليلت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC) : 1- $2.43 \cdot 10^{-5}$ -2 $4.76 \cdot 10^{-5}$ -3 $9.09 \cdot 10^{-5}$ -4 $1.3 \cdot 10^{-4}$ -5 $2 \cdot 10^{-4}$

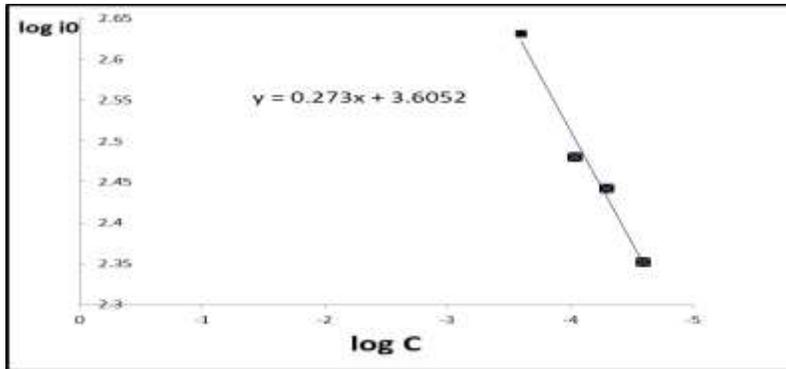
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :



الشكل (6) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع حمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تراكيز :

$$C_1 = 2.43 \times 10^{-5} \text{ M}, C_2 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}, C_3 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}, C_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

من معادلات الخطوط في الشكل السابق وكما هو موضح في شرح طريقة حساب (α) تم حساب الثابتين (a , b) ثم حساب المقدار $\log(i_0)$, نمثل بيانياً تغيرات $\log(i_0)$ بدلالة $\log(C_0)$:



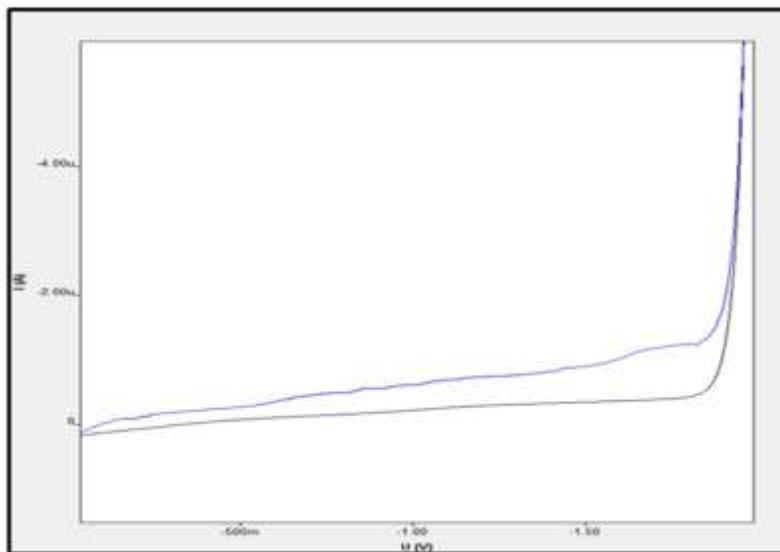
الشكل (6) : تغيرات $\log(C_0)$ بدلالة $\log(i_0)$ لحمض البنزويك في الوسط المائي المعتدل

$$Y = 0.273x + 3.6052, m = 0.273, \alpha = 1 - m = 1 - 0.273 \quad \alpha = 0.727$$

1 - حساب (n) عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية لإرجاع حمض

البنزويك على مسرى الزئبق :

عند تركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) من حمض البنزويك في الخلية ,حصلنا على موجة بولاروغرافية واضحة المعالم , موضحة في الشكل الآتي :



الشكل (8) : إرجاع حمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة التيار المستمر (DC)

بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) نحصل على الجدول الآتي :

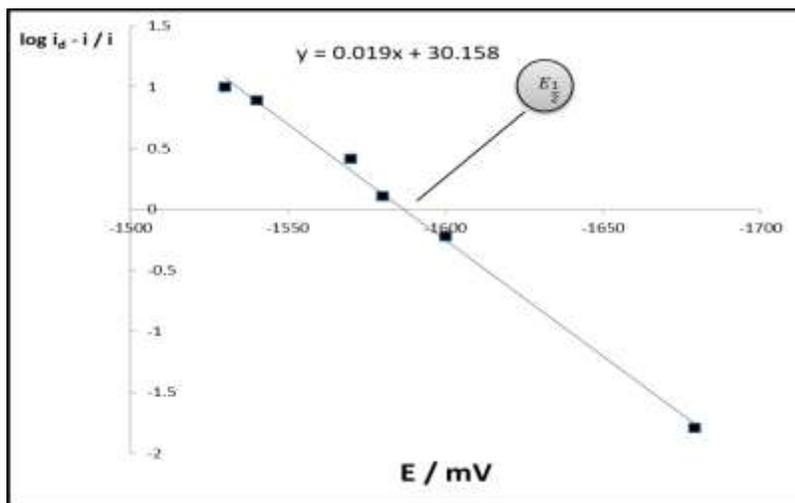
i (nA)	i_d (nA)	$\log \frac{i_d - i}{i}$	E (mV)
-90.644	-995	0.999	-1530
-113.09	-995	0.892	-1540
-278.34	-995	0.411	-1570

-434.87	-995	0.11	-1580
-622.65	-995	-0.223	-1600
-979.3	-995	-1.789	-1679

الجدول (1) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) لحمض البنزوثيك

في المحلول المائي المعتدل ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$)

لحساب العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات المقدار $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) فحصلنا على خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (9) : التمثيل البياني لتغيرات $(\log \frac{i_d - i}{i})$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع

الكهروكيميائي لحمض البنزوثيك على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل

يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة من ميل الخط المستقيم السابق حيث :

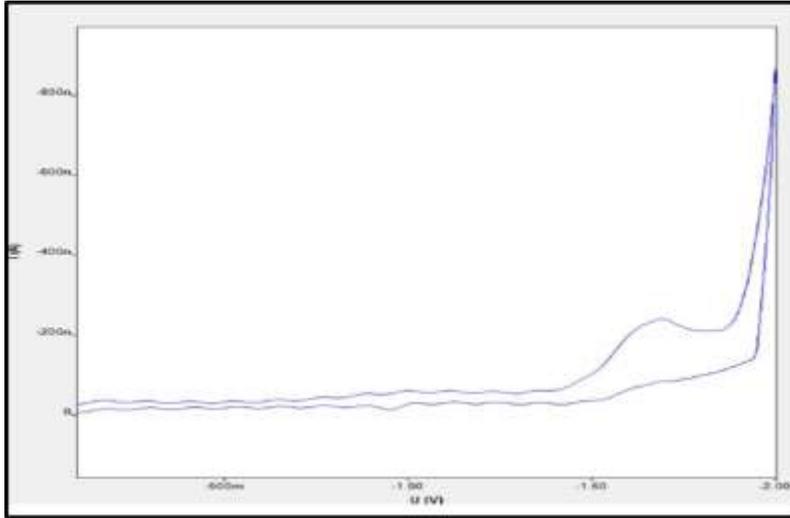
($m = \frac{0.059}{a.n}$) , من معادلة الخط البياني نجد ($m = 0.019$) ووجدنا سابقاً أن

($\alpha = 0.727$) وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية

للإرجاع الكهروكيميائي لمركب حمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي $(n \approx 4e^-)$.

ومن الشكل (9) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة لحمض البنزويك
($E_{\frac{1}{2}} = -1587 \text{ mV}$) .

درسنا العينة ذاتها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية , وحصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم (الشكل 10) ولوحظ كمون الإرجاع للوظيفة الكربوكسيلية عند $(E = -1600 \text{ mV})$:

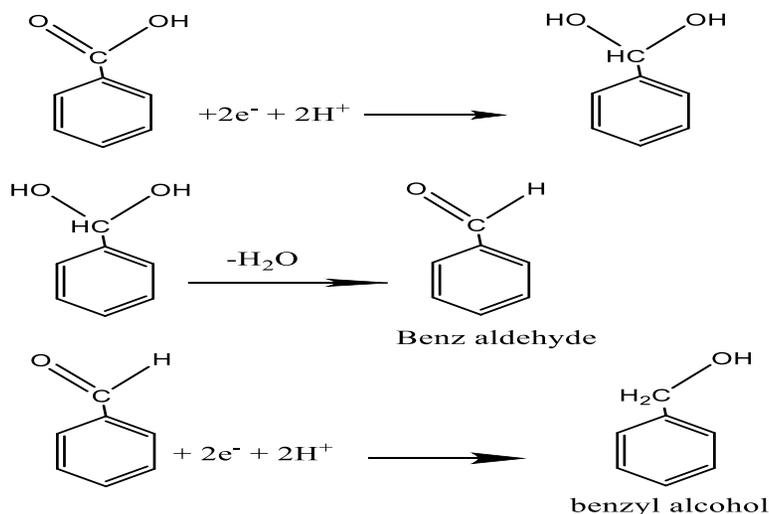


الشكل (10) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك $(1.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الأوساط المعتدلة المائية بوجود الكهربيث الداعم KCl (0.5 M) على قطرة الزئبق المعلقة

2 - المناقشة :

بالاعتماد على المعطيات المرجعية الآتية : لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [9] , ويمر إرجاع مجموعة الكربوكسيل عبر الأدهيد الوسيط [9]

وبالتالي من خلال عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 4e$) فإن هذه الإلكترونات قد استُهلكت في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية ($-COOH$) فقط , حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل تتم بمرحلتين , في المرحلة الأولى يتم إرجاع الحمض الكربوكسيلي إلى الأدهيد الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين , و في المرحلة الثانية يُرجع الأدهيد إلى الكحول الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين أيضاً , ويكون الناتج النهائي لإرجاع جزيء حمض البنزويك كهركيميائياً بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار هو (الكحول البنزيلي) وفق الآلية الآتية :



ملاحظة : الطريقة الشائعة للحصول على الكحول البنزيلي هي حملة الكلوريد البنزيلي

باستخدام هيدروكسيد الصوديوم

3 - دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك :

درسنا تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على الإرجاع الكهروكيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl و حصلنا على التمثيل البياني الآتي :

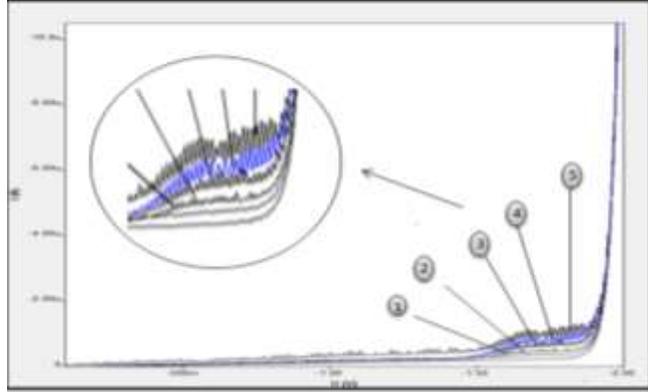
1 - 2.43×10^{-5} M

2 - 4.76×10^{-5} M

3 - 9.09×10^{-5} M

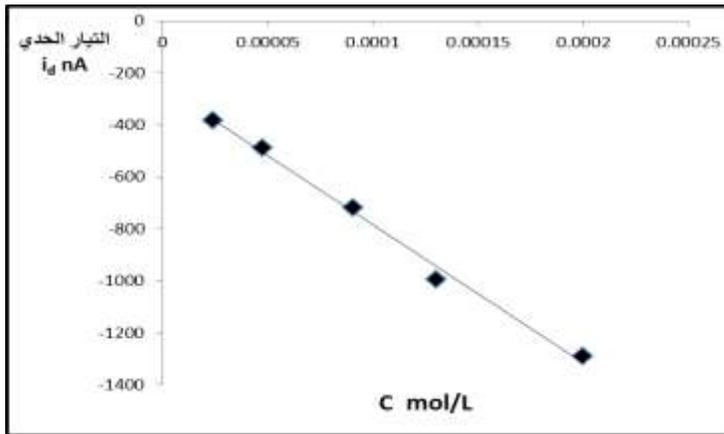
4 - 1.3×10^{-4} M

5 - 2×10^{-4} M



الشكل (11) : تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على تيار الإرجاع الكهروكيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهرليت الداعم KCl (0.5M)

تم التمثيل البياني لتغيرات التيار مع التركيز و تم الحصول على علاقة خطية جيدة:



الشكل (12) : التمثيل البياني لتغيرات تركيز حمض البنزويك بدلالة شدة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي.

لاحظنا أن إرجاع حمض البنزويك بدأ تقريباً عند نفس الكمون و ذلك ضمن مجال التركيز المدروس ولكن من الجدير بالذكر كيف أن قمة تيار الإرجاع تزداد مع ازدياد التركيز , يعود ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة الواصلة إلى سطح المسرى.

تنتج القمة نتيجة امتزاز المواد العضوية على مسرى الزئبق و مع ذلك فإن هذه القمة لا يمكن ملاحظتها عند تراكيز منخفضة لحمض البنزويك وذلك بسبب الامتزاز المشترك للشوائب.

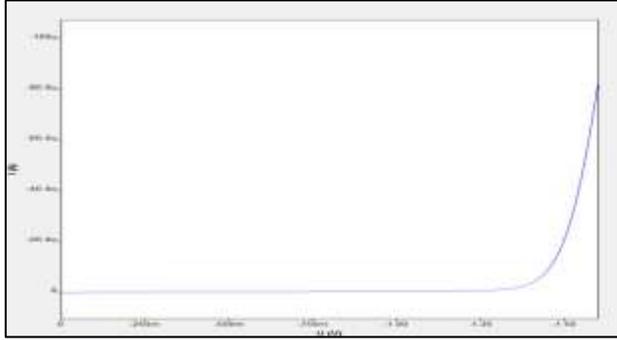
يزداد تيار الامتزاز مع التركيز المتزايد للمواد الفعالة و لكن فقط إلى قيمة معينة و هي تابع لسطح المسرى و لم نلاحظ أي زيادة أخرى في التيار مع زيادة التركيز بعد تلك القيمة و هذا يفترض أن سطح المسرى في هذه الظروف مغطى بطبقة من المادة الممتزة [6]

الإرجاع يسبب تكون الطبقة الممتزة , حيث يمكن تكوين هذه الطبقة إما عن طريق الشكل الكهربائي نفسه أو عن طريق ناتج العملية المسروية أو عن طريق مركب آخر غير نشط يُضاف إلى المحلول [6]

نلاحظ من الشكل (11) أن زيادة تركيز حمض البنزويك تؤدي إلى انزياح طفيف في القمة إلى كمونات أكثر إيجابية و يمكن أن يكون ذلك عائد إلى طاقة الامتزاز التي تسبب تحول كمونات نصف الموجة إلى قيم أكثر إيجابية [6]

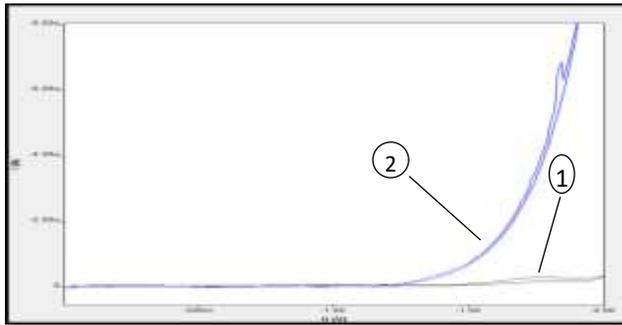
B - في الوسط الحمضي :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك في وسط محمض بحمض (HCl) الذي بلغ تركيزه في الخلية (0.02 M) , و حصلنا على الشكل التالي :



الشكل (13) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك (1.3×10^{-4} M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl (0.02 M) بطريقة التيار المستمر (DC).

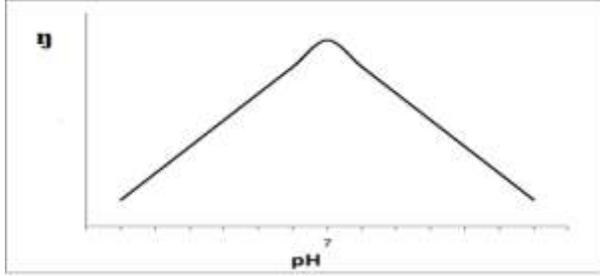
و بالطريقة الفولتومترية الحلقية على قطرة الزئبق المعلقة حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (14) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك (1.3×10^{-4} M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl (0.02 M) بالطريقة الحلقية
1 - في وسط مائي معتدل 2 - في وسط حمضي

نلاحظ من الأشكال عدم ظهور أي قمة لتيار إرجاع حمض البنزويك في الوسط الحمضي حيث يتم استهلاك أيونات الهيدروجين القادمة من الحمض القوي في أثناء عملية إرجاع الزمرة الوظيفية على سطح المسرى و بالتالي فإن عدد أيونات الهيدروجين التي تخضع للإرجاع الكهربائي يخفف من قمة التيار المقابل لإرجاع الزمرة المدروسة أو يخفيها تماماً [6].

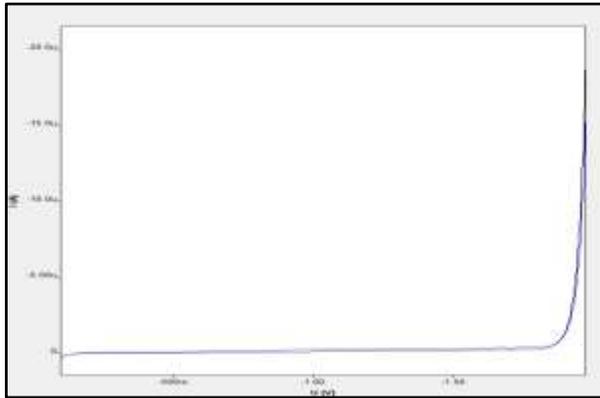
وهذا مفهوم حيث نلاحظ أن الهيدروجين (H^+) الناتج عن تأين الحمض القوي HCl يُرجع عند كمون أقل سلبية من كمون إرجاع حمض البنزويك، يعود ذلك إلى تناقص فوق كمون انطلاق الهيدروجين (η) مع تزايد تركيز أيونات الهيدروجين ، وبعبارة أخرى يتناقص فوق الكمون خطياً مع تناقص الـ (pH) للمحلول و العكس صحيح [8].



الشكل (15) : تغيرات فوق كمون انطلاق الهيدروجين بدلالة pH المحلول

C - في الوسط القلوي :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك في وسط قلوي يحوي (NaOH) بتركيز (0.02 M) في الخلية ، و حصلنا على الشكل التالي :



الشكل (16) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} M$) في الكهليليت الداعم KCl

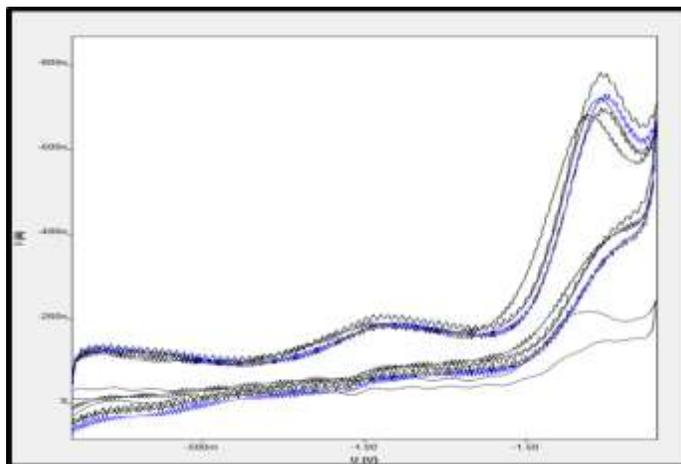
(0.5 M) في وسط أساسي NaOH (0.02M)

نلاحظ من الشكل أيضاً عدم ظهور أي قمة تشير إلى إرجاع حمض البنزويك في الوسط الأساسي.

ويمكن أن نفسر ذلك بأنه من إحدى آليات الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك امتزاز الحمض على سطح مسرى الزئبق و تشكل أنيون البنزوات المستقر . و بوجود الكهليلت (NaOH) يكون امتزاز حمض البنزويك غير محتمل.

دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك في الوسط المعتدل :

من أجل دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي قمنا بدراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية , وحصلنا على التمثيل البياني الآتي :

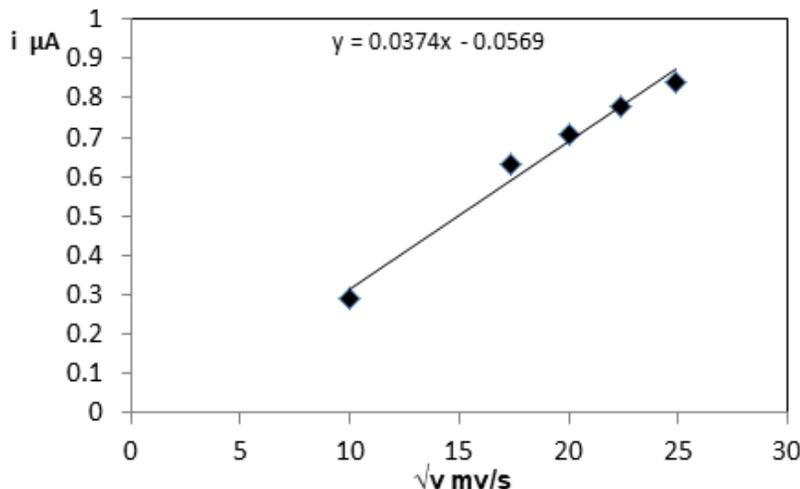


الشكل (17) : دراسة تأثير تغير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك عند سرعات : (100 – 200 – 300 – 400 – 500)mV/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس – سيفيك) : [11,10,1]

$$= 2.686 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} i_p$$

مثلنا بيانياً تغيرات التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح و حصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل (18) :

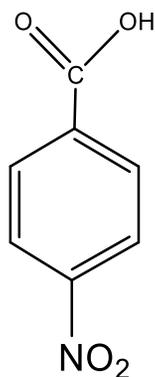


الشكل (18) التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع حمض البنزويك بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

لاحظنا من الشكل (17) انزياح قمم الإرجاع نحو قيم كمونات أكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح , كما ارتفعت قيم قمم التيار مع زيادة سرعة المسح , وبما أن قيم قمم التيار تتناسب طردياً مع التركيز , هذا يدل على ازدياد تركيز المادة على سطح المسرى مع زيادة سرعة المسح . ومن هنا يمكن القول ان تفاعل الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية , ونسمي التيار المار في هذه الحالة بـ (تيار الانتشار) و الذي تقتصر قيمته على معدل انتشار الجسيمات الفعالة كهركيميائياً من الجزء الأكبر في المحلول إلى سطح المسرى الزئبقي , يتم إعطاء القيمة الثابتة لتيار الانتشار الحدي بوساطة عدد معين من الجسيمات يصل إلى سطح قطرة الزئبق خلال فترة الهبوط [6].

دراسة تأثير الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك:

من أجل دراسة تأثير وجود زمر ساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك , وكمونات الإرجاع و عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج المتوقعة , قمنا باختيار مركب (4- نيترو حمض البنزويك) أو (بارا نيترو حمض البنزويك (PNBA) :

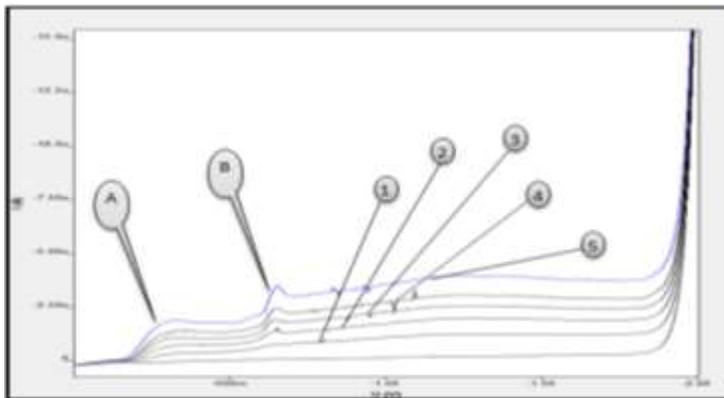


الحاوي على زمرة النترو (NO_2) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن , حيث تبدي الزمرة (NO_2) فعل ميزوميري ساحب (-M)

قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNBA) بالتركيز الآتية :

$$C_{\text{mol.L}^{-1}} = 4.76 \times 10^{-5} / 9.09 \times 10^{-5} / 1.304 \times 10^{-4} / 1.666 \times 10^{-4} / 2.307 \times 10^{-4}$$

على مسرى الزئبق القطار و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) موضحة بالشكل الآتي :



الشكل (19) : الموجتين البولاروغرافيتين الموافقتين لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة

1- $4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$, 2- $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$, 3- $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$, 4- $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$ 5- $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

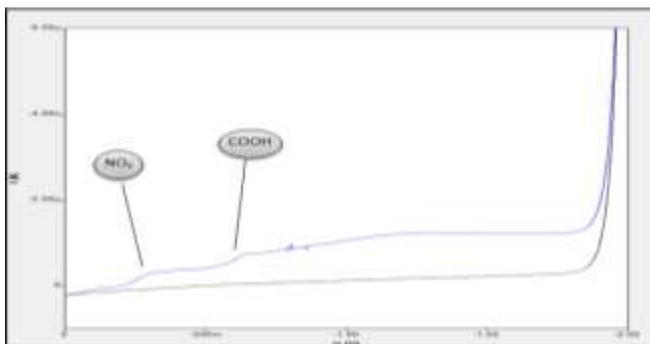
نلاحظ من الشكل ظهور موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم , وبالنظر إلى صيغة المركب المدروس , نلاحظ وجود زمرتين وظيفيتين قابلتين للإرجاع على مسرى الزئبق و هما زمرة النترو (NO_2) و الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) .

من المعلوم أنه عند وجود مادتين فعاليتين تظهر موجة كل مادة بشكل منفصل عن المادة الأخرى [6] , وعندما توجد رابطة ($\text{C} - \text{N}$) مجاورة لمجموعة كربونيل تكون الرابطة ($\text{C} - \text{N}$) مستقطبة بشدة لدرجة أنها تُرجع عند كمونات إيجابية أكثر بكثير من مجموعة الكيتون , و بالاعتماد على العديد من الدراسات المرجعية [1] التي درست الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو على مسرى الزئبق , تم إثبات أنه في الأوساط المعتدلة تُرجع زمرة النترو (NO_2) عند كمونات أقل سلبية من زمرة الكربونيل ($-\text{CO}$) لهذا يمكن الجزم أن القمة البولاروغرافية (A) تعود لإرجاع زمرة النترو (NO_2) و القمة الأكثر سلبية (B) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$)

قمنا بحساب معامل النقل (α) بنفس الطريقة التي أجريناها عند دراسة حمض البنزويك ووجدنا أن ($\alpha = 0.6875$)

1 - حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية لإرجاع (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة :

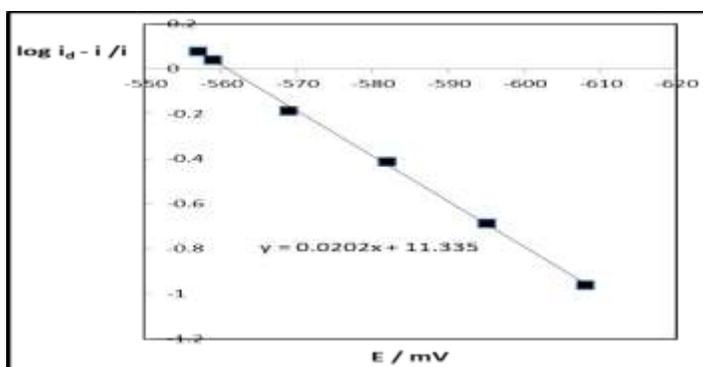
عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) لمركب (PNBA) في الخلية و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم:



الشكل (20) : إرجاع حمض (PNBA) ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود

الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة (DC)

بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) وذلك بالنسبة للموجة الثانية الموافقة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) نحصل على التمثيل البياني :



الشكل (21) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهروكيميائي لحمض

(PNBA) بتركيز ($0.243 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل

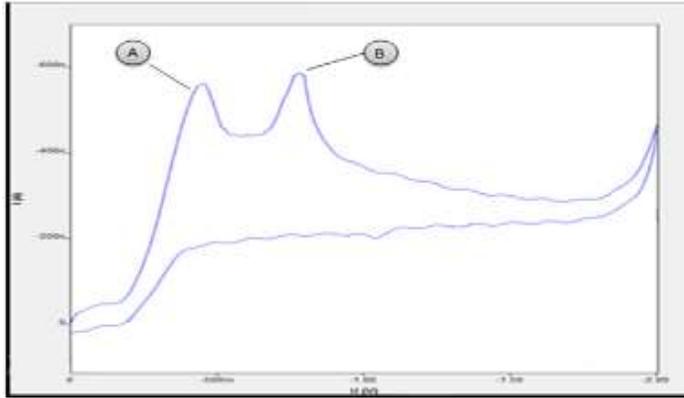
من الشكل نجد أن الخط مستقيم ميله ($m = 0.02$)

يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة (n) من ميل الخط المستقيم :

$$n = \frac{0.059}{a.m} = \frac{0.059}{0.687 \times 0.02} = 4.2 \longrightarrow n \approx 4 e$$

ومن الخط يمكن أيضاً إيجاد كمون نصف الموجة: $E_{\frac{1}{2}} = -561.05 \text{ mV}$

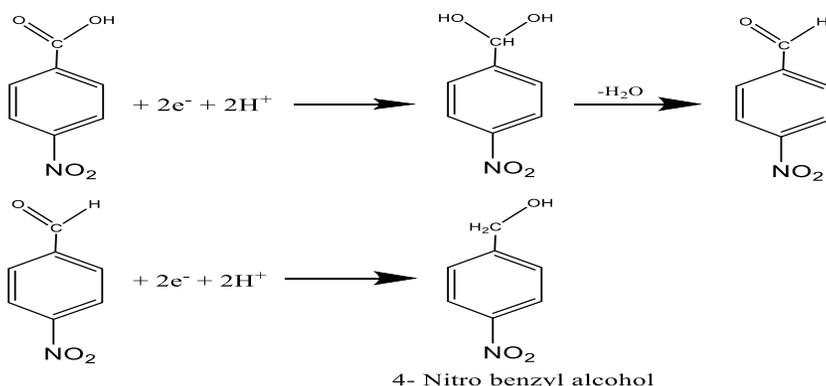
درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) بتركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة , بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية , وحصلنا على قمتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم الأولى (A) عند كمون ($E_1 = -447.1 \text{ mV}$) تعود لإرجاع زمرة النترو (NO_2) , و الثانية (B) عند كمون إرجاع ($E_2 = -776.15 \text{ mV}$) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (22) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المائي المعتدل عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) للحمض

سنفصل في مناقشة القمة (B) العائدة للإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية (-COOH).

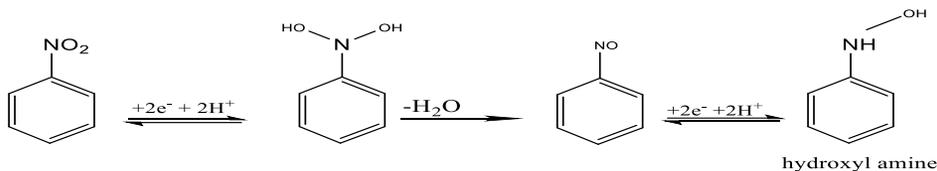
ومن خلال عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية المحسوب سابقاً ($n = 4e^-$) فإن هذه الإلكترونات قد استُهلكت في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية (-COOH) فقط حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل تتم بمرحلتين , في المرحلة الأولى يتم إرجاع الحمض الكربوكسيلي إلى الأدهيد الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين , وفي المرحلة الثانية يُرجع الأدهيد إلى الكحول الموافق , وفق المعادلات الآتية :



بالنسبة للقمة (A) العائدة إلى إرجاع زمرة النترو (NO_2) كما أشرنا سابقاً , ولمعرفة عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية لإرجاع زمرة (NO_2) نعتد على النتيجة التي تقول : أنه عندما تظهر للمركب موجتان كل منهما عائدة لإرجاع رابطة و كانت إحدى الموجتان معروفة عدد الإلكترونات المنتقلة يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في الموجة الأخرى عن طريق مقارنة الارتفاعات [12].

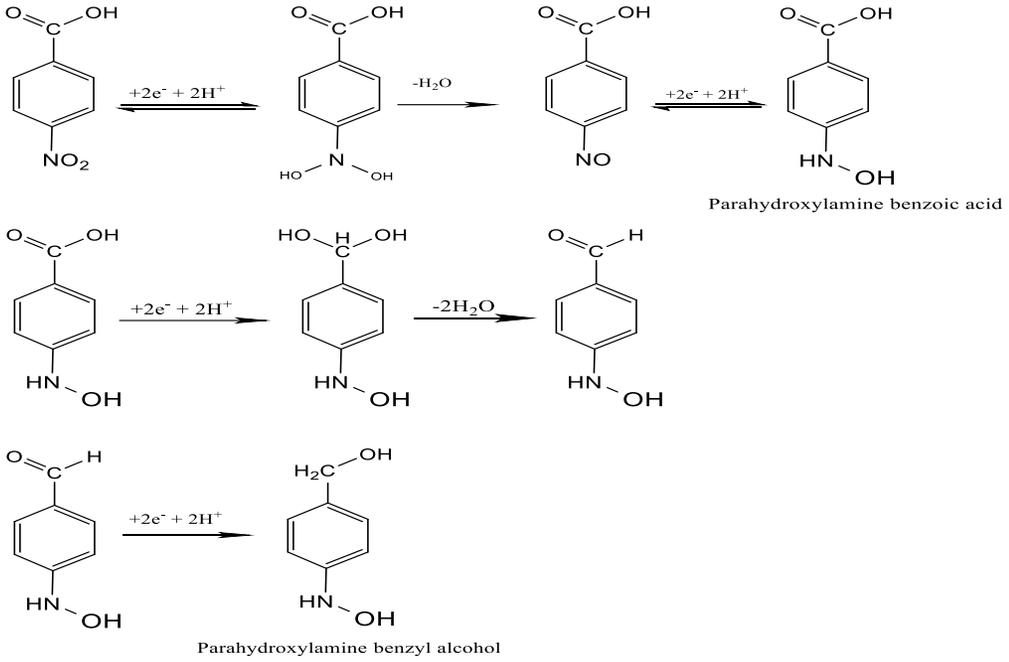
نلاحظ من الشكل (22) أن ارتفاع القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) يماثل تقريباً ارتفاع القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) و بما أننا وجدنا حسابياً أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) يساوي ($4e^-$) فإن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (A) يساوي أيضاً ($4e^-$).

و بالاعتماد على العديد من الدراسات المرجعية [15] التي تناولت الإرجاع الكهروكيميائي لزمرة النترو (NO_2) على مسرى الزيتبق القطار في الأوساط المائية المعتدلة , وُجد أن زمرة (NO_2) في الوسط المعتدل تُرجع بأربعة إلكترونات عند كمون ($E = -845 \text{ mV}$) وفق المخطط الآتي :

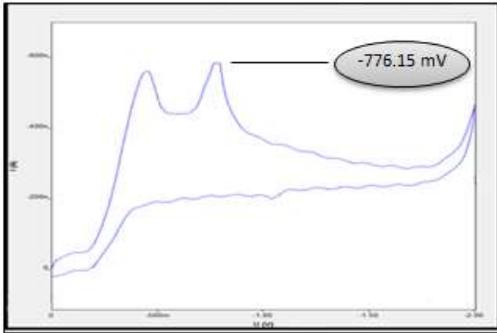


وجدنا من الشكل (22) أن القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) تقابل انتقال (4e) في العملية المسروية , وإرجاع زمرة النترو إلى الهيدروكسيل أمين , و القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) تقابل انتقال (4e) في العملية المسروية و إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكحول البنزيلي الموافق , و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة لإرجاع مركب (PNBA) حسب المعادلات الآتية :

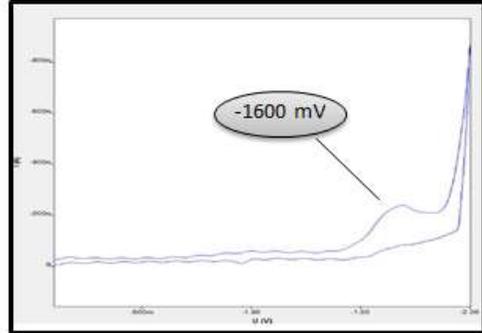
الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية



2 - دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو (NO_2) على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك :



B



A

الشكل (23) مقارنة بين كموّن إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك غير المستبدل (A) وإرجاعها في مركب حمض البنزويك الحاوي على زمرة النترو الساحبة للإلكترونات (B)

التفسير :

لتفسير الانزياح الحاصل في كمن إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأقل سلبية و بالتالي زيادة سهولة الإرجاع عند وجود زمرة (NO_2) الساحبة للإلكترونات ميزوميرياً في الموضوع باراً من الحلقة العطرية سوف تعتمد على النتائج و الحقائق الآتية :

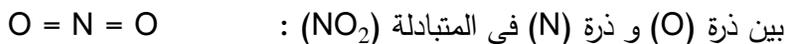
- من المعروف أن زيادة سهولة إرجاع الحمض دليل على زيادة سهولة منح الحمض للبروتون أو استقبله للإلكترون و بالتالي زيادة قوة الحمض.

- و في دراسة منفصلة [13] وُجد أن الزمر ذات الأفعال الساحبة سواء كانت تحريضية أو ميزوميرية تزيد من حموضة المركب و يزداد تأثير الفعل التحريضي بازدياد عدد الزمر المحرّضة و لذلك نلاحظ أن حموضة المركبات تزداد بازدياد الزمر التي تمارس فعل تحريضي ساحب.

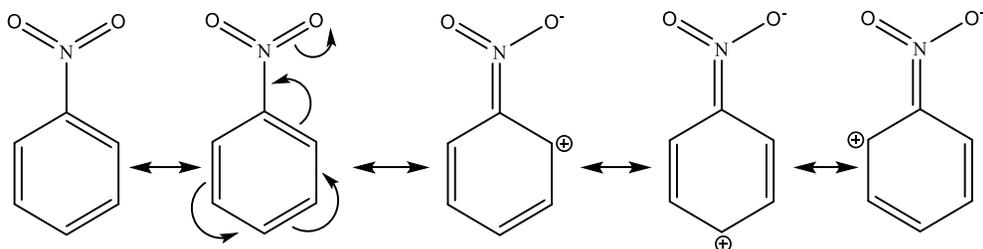
- تزداد قوة الحمض (HA) عموماً بزيادة العوامل التي تزيد من سهولة فصم الرابطة و تحرير البروتونات في الوسط و من أهم هذه العوامل ضعف الرابطة (H-A) حيث تزيد العوامل التي تسهل فصم الرابطة (H-A) من حموضة المركب و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع [13]

المتبادلات ذات الفعل التحريضي أو الميزوميري , تعمل على إضعاف الرابطة (O-H) في الحموض الكربوكسيلية مما يساعد على تأين الحموض الكربوكسيلية اي تزيد الحموضة [14] , في المركبات العطرية الحلقية , تعمل المتبادلات ذات الفعل الميزوميري الساحب مثل (NO_2) المرتبطة بالحلقة العطرية على سحب إلكترونات الرابطة الثنائية لذرات كربون الحلقة العطرية لكون ذرة النتروجين (N) ذات كهربية

أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية و لوجود مراكز غير مشبعة بسبب الرابطة الثنائية



ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة النترو و ترك شحنات موجبة على مواقع أورثو و بارا بينما لا تتأثر مواقع ميتا بعملية السحب و الشحنات السالبة على ذرتي أكسجين زمرة النترو كما هو موضح في التراكيب الطينية الآتية :



وبالتالي تعمل الزمرة الساحبة على زيادة الحموضة لكونها تسحب الإلكترونات عن طريق الفعل التحريضي أو الميزوميري و ترك شحنة موجبة و بذلك تصبح الرابطة (O - H) في زمرة هيدروكسيل الحمض ضعيفة مما يؤدي إلى سهولة تأين الحمض.

مما سبق يمكن أن نستنتج أن الزمر الساحبة تريح كمون إرجاع الزمرة المدروسة إلى قيم أقل سلبية عند وجود الزمرة المدروسة في الموقعين أورثو و بارا بالنسبة للزمرة الساحبة لأن الزمرة الساحبة تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورثو و بارا و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع.

و بالتالي الإنزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب (PNBA) نحو القيم الأقل سلبية بالمقارنة مع مركب حمض البنزويك (BA) غير المستبدل يعود إلى التأثير الميزوميري الساحب لزمرة النترو و التي عملت على تخفيف الكثافة الإلكترونية في الموقع أورثو حيث توجد الزمرة الكربوكسيلية.

الاستنتاجات و التوصيات :

- 1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الكربوكسيلية على مسرى الزئبق القطار.
- 2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة يُرجع حمض البنزويك كهركيميائياً إلى مركب الكحول البنزيلي باستهلاك أربعة إلكترونات.
- 3- في الأوساط الحمضية و القلوية لم تظهر أية قمة لإرجاع حمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار.
- 4- تزداد قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك في الأوساط المائية المعتدلة بزيادة تركيز المركب الفعال كهركيميائياً.
- 5- بينت دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك أن الإرجاع يتم بالآلية الإنتشارية.
- 6- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للإلكترونات كمتبادل في الموقع بارا من الحلقة العطرية إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى القيم الأقل سلبية , و نحصل على مركب (بارا هيدروكسيل أمين الكحول البنزيلي).
- 7- نوصي الباحثين في مجال الكيمياء العضوية الاستفادة من الدراسة الكيميائية- الفيزيائية المنفذة في هذا البحث في استحصال المركبات العضوية الناتجة بالطرائق الكيميائية العضوية المُتَّبعة من قبلهم.

المراجع :

- 1 - Stradins, J. (1964). **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.
- 2 - Grimshaw. J.(2000), **Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**, 1st edition, Chapter1, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-26.
- 3 - Martins, B., Blaser, M., Feliks, M., Ullmann, G., Buckel, W. and Selmer, T.(2011). **Structural Basis for a Kolbe-Type Decarboxylation Catalyzed by a Glycyl Radical Enzyme**. J. Am. Chem. Soc., 133(37), pp.14666-14674
- 4 – HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16.
- 5 - Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A., & Zima, J. (2001). **Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 31(4), 291–309. doi:10.1080/20014091076776
- 6 - ZUMAN, P. (1964). **CHAPTE introduction. Organic Polarographic Analysis**, 1–32. doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50010-8n
- 7 – BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420
- 8 –BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - **The kinetics of chemical reactions**. Al-Baath University, first edition. Syria, 460.
- 9 -Grimshaw, J. (2000). **REDUCTION OF CARBONYL COMPOUNDS, CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR DERIVATIVES. Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**, 330–370. doi:10.1016/b978-044472007-8/50010-0

- 10 - Bard. A. J, Faulkner. L.R ,(2001), **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 2nd edition, Chapter1, JOHN WILEY & SONS, INC, NewYork, pp.1-26.
- 11 - Nicholson, R. (1965). **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics**. Analytical Chemistry, 37(11), pp.1351-1355.
- 12 - ZUMAN, P. (1964). **POLAROGRAPHIC INSTRUMENTATION. Organic Polarographic Analysis**, 32–60. doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50006-6
- 13 – MCMURRY.J,2007-**Fundamentals of Organic Chemistry**. Library of Congress Control Number: 2009938743.USA,677.
- 14 – Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry**. ALBaath University , Part One – 199.
- 15 - Zuman, P., Fijalek, Z., Dumanovic, D., & Sužnjević, D. (1992). **Polarographic and electrochemical studies of some aromatic and heterocyclic nitro compounds**, part I: General mechanistic aspects. Electroanalysis, 4(8), 783–794.

مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23 على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات معاصر الزيتون

الدكتورة: فاطمة السيجرية - جامعة حلب - كلية العلوم قسم الكيمياء

الملخص

أختبر في هذا البحث امتزاز الأحمر المباشر DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة 298K على عينة الفحم التجاري وعينات الفحم المنتجة والمحضرة في مختبر الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون والمنشط بكلوريد الزنك بنسب مختلفة (25-50wt%) والمفحمة عند الدرجة (600°C)، لوحظ ان منحنيات الامتزاز هي من النموذج اللانغمويري لجميع العينات المدروسة وتتعلق سعة الامتزاز بخصائص الفحم (المسامية) .

ثم تحديد pH سطح الفحم الفعالة وبينت قياسات pH لجميع العينات المدروسة إنها ذات سطح حمضي وتنتمي للنوع L حيث كانت $pH < 7$ وأن ذلك يتعلق بنسب التنشيط. وتم تحديد نقطة الشحنة الصفرية لجميع العينات المدروسة. تم تحديد كمية وعدد المراكز الحمضية والأساسية ووجد أنها تتعلق بشكل كبير بنسب كاشف التنشيط وامرار غاز النتروجين وبطبيعة السطح.

درست حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية على عينة الفحم المنشطة بـ (50%) من كلوريد الزنك عند الدرجة 298K وعلى عينة الفحم التجاري ولوحظ أن حركية الامتزاز هي من المرتبة الثانية الظاهرية.

الكلمات المفتاحية: pH و DR23 و BET و pH_{ZPC} .

ورد البحث للمجلة بتاريخ \ \ 2022 .

قبل البحث بتاريخ \ \ 2022

Comparison of DR23 adsorption on commercial active carbon and active carbon prepared from olive waste

Dr . Fatima AL segaria from Aleppo niversity, Faculty
Science, Chemistry Department .

Abstract

In This study , the adsorption DR23 from aqueous solution was studied at 298 K by activated carbon prepared locally from olive stone . samples of carbon were activated by $ZnCl_2$ at (25-50wt%) and were carbonized at (600°C) and commercial active carbon(Merck)(CC) . The analysis of the adsorption data in dictates that the adsorption of the DR23 follow Langmuir model . The X_m values are related to the porosity of carbon . The pHs of all Samples are measured and the values indicate that the samples have acidic surface and belongs to the L type . pHs values depend on the activation percentage .Determination of pH_{ZPC} for all the studied samples indicates the values in the rang (6.00-6.66) .the amount of the acidic and basic centers were noted that it is related to the nature of carbon. Adsorption kinetics of the DR23 on samples OZ50N and CC were studied at (298K) . The analysis of the kinetics data indicate that the adsorption of DR23 from aqueous solutions at 298K obeys the pseudo- second order kinetics .

Key words : pHs ; BET ; DR23; Ph_{ZPC} .

Received \ \ 2022

Accepted \ \ 2022

1- المقدمة:

إن للفحم الفعّال استخدامات كثيرة وتطبيقات واسعة حيث يعد من أهم المواد المازة من الطورين الغازي والسائل، فهو يستخدم في مختلف عمليات التنقية والفصل وإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية المحضرة من المحاليل، وفي معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي.. إلخ، بالإضافة إلى استخدامه كحافز أو حامل للحافزا [1,2]، لذلك تُعد المخلفات الزراعية من الخامات الجيدة لإنتاج الفحم الفعال، وذلك بتنشيطه فيزيائياً أو كيميائياً" عند شروط مناسبة [3,4]. يعود الانتشار الواسع لاستخداماته لما يتمتع به من خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة إذ يمتلك مساحة سطحية عالية وبنية مسامية متطورة وكيميائية سطح متنوعة، وتعتمد هذه الخواص على المادة الخام المستخدمة وعلى طريقة وشروط التنشيط [1,3].

تؤثر pH المحلول و طبيعة السطح الكيميائية، والتي بدورها تعتمد على المجموعات الوظيفية السطحية والتي تحدد pH السطح ونقطة الشحنة الصفرية وكذلك تؤثر البنية النسيجية على تطبيقات الفحم الفعال من الطور السائل. بينت نتائج تنشيط المخلفات الزراعية (نوى المشمش ومخلفات معاصر الزيتون) بكلوريد الزنك وحمض الفوسفور أن العوامل الرئيسية التي تتحكم في تطور مسامية الفحم الفعال الناتج هي نسبة الليغنين / سيللوز في المادة الخام ونسبة التنشيط ودرجة حرارة التفتيح ومعدل التسخين، وتكون نسبة التنشيط المثلى في حالة كلوريد الزنك (50 wt%) عند درجة حرارة التفتيح (500-600°C) [2,4,5,6]. أما عند استخدام حمض الفوسفور فتكون نسبة التنشيط المثلى $\geq 50 \text{ wt}\%$ ودرجة التفتيح 400-500°C [7,8,9,10].

أجريت عدة دراسات على استخدامات خامة مخلفات معاصر الزيتون [11] لإنتاج فحوم فعالة وحددت بعض خصائصها الفيزيائية وخاصة البنية النسيجية، كما تم اختبارها في امتزاز بعض المشتقات الفينولية من المحاليل المائية [12]، وبينت

هذه الدراسات أن خصائص البنية النسيجية وامتزاز الفينولات من المحاليل المائية تعتمد على نسبة الكاشف ونوعه وعلى خصائص الجزيئات الممتزة من المحاليل المائية وخاصة حجمها وانحلاليتها وحمضيتها....إلخ.

2- أهمية البحث وأهدافه:

يستخدم الفحم الفعال في تنقية الغازات و إزالة الروائح من مياه الشرب وفي إعادة تنشيط مكونات الرائحة المرغوبة بصورة انتقائية في صناعة مسحوق القهوة [13]، وكذلك يستخدم في السيطرة على تلوث الهواء وذلك بامتزاز غازات أكاسيد الكبريت والنيتروجين والكربون وكذلك يستخدم لإزالة الأيونات المعدنية الثقيلة الناتجة عن المخلفات الصناعية والمياه الملوثة التي لها تأثير سام على مختلف أشكال الحياة حيث أنها لا تتفكك إلى نواتج نهائية على خلاف التلوث العضوي الذي يتعرض في النهاية للتحلل الحيوي. لذلك عمدت معظم الأبحاث على إزالتها أو تخفيف تركيزها عن طريق امتزازها على فحوم فعالة مختلفة [14].

إن مخلفات النشاطات الصناعية والزراعية تحتوي على تشكيلة من الملوثات التي تصب بإضرارها على بيئتنا. هذه التأثيرات غير المرغوب بها للمواد الكيميائية الخطرة يمكن تقاؤها وذلك بمعالجة المياه الملوثة قبل طرحها. لذلك كان هناك وعي متزايد من أجل تطوير عمليات المعالجة للتقليل من التأثير السام للمعادن الثقيلة [15]. ولقد استخدمت عدة تقنيات مختلفة من أجل إزالة أيونات الفلزات الثقيلة ومنها الترسيب والامتزاز والتبادل الأيوني والتناضح العكسي وتبين أن استخدام الكربون الفعال في عملية الامتزاز هو أفضل طريقة بالنسبة للعمليات الأخرى البديلة [1].

أثبتت تجارب الامتزاز أن الأس الهيدروجيني له تأثير واضح على كفاءة الامتزاز وتكون أفضل عند $pH < 7$ وتكون مثلى عند أس هيدروجيني $pH = 2$ [16].

تم في هذا البحث استخدام الفحم الفعال المحضر سابقاً في مخبر الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون المتوفر في القطر بكثرة والذي تم تنشيطه كيميائياً بنسب مختلفة بواسطة كلوريد الزنك واستخدام الفحم التجاري .

يهدف هذا البحث إلى ما يأتي:

- 1- تحديد pH سطح الفحم الفعال المستخدم.
- 2- تحديد نقطة الشحنة الصفرية pH ZPC
- 3- دراسة تطبيقية لقدرة الفحم الفعال على إزالة الصباغ DR23 من المحاليل المائية.
- 4- تحديد سعة الامتزاز المتقبلة لهذه الجزيئة وعلاقتها بنسبة التنشيط.
- 5- دراسة حركية الامتزاز.

3-القسم العملي

استخدمت في هذا البحث الفحم الفعالة المحضرة في مختبر بحوث الكيمياء الفيزيائية من مخلفات معاصر الزيتون والمنشطة بكلوريد الزنك بنسب مختلفة (25- 50 wt%) والمفحمة عند الدرجة (600°C). ورمز للعينات بالرمز OZ حيث تدل O على الفحم الفعال الناتج من مخلفات معاصر الزيتون وZ تدل على التنشيط بكلوريد الزنك ويسبق برقم يدل على نسبة كاشف التنشيط، أما العينات المنشطة بكلوريد الزنك والمفحمة بجو من النتروجين فرمزت بالرمز OZN وتدل N على امرار غاز النتروجين ورمز لعينة الفحم التجاري (Merck) بالرمز CC.

1-3 تحديد pH سطح الفحم الفعالة:

قيس pH سطح الفحم الفعالة المستخدمة بوساطة مقياس pH نوع (WTW/INOLAB) وذلك بأخذ (0.5 g) من الفحم الفعال الجاف في أرنماير سعة (100 ml) ثم تُضيف إليه (50 ml) من ماء ثنائي التقطير ويُسخن المعلق حتى الغليان لمدة 10 min، ثم يُبرد ويُرشح وتُعين pH المحلول بدقة 0.01.

2-3 تحديد نقطة الشحنة الصفرية:

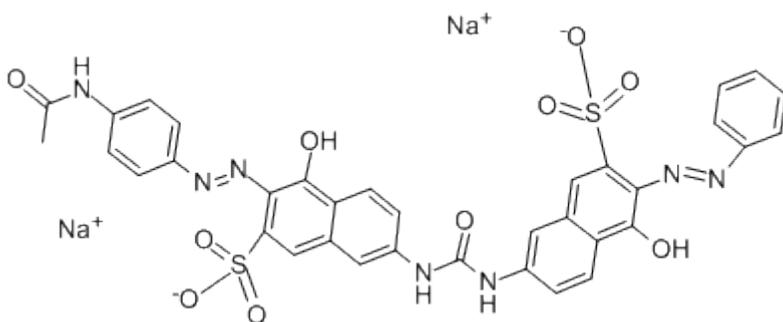
Determination of pH_{ZPC} Point of Zero Charge

تُعرّف pH_{ZPC} بأنها قيمة pH التي يكون بعدها السطح الكلي لجسيمات الفحم مشحونة سلباً، وتُحدد بطريقة pH الانسياق. يتم ذلك بأخذ (50 ml) من محاليل (0.01M) لكلوريد الصوديوم محضرة من ماء مقطر خالي من CO_2 ومضبوطة الـpH بشكل دقيق عند القيم 2, 4, 6, ..., 12، وذلك باستخدام محاليل لحمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم، يُضاف لهذه المحاليل 0.2 gr من عينات الفحم المدروسة (CC, OZN50, OZ25, OZ50) ثم تترك لمدة 48 ساعة، بعد ذلك يرشح الفحم وتقاس pH المحاليل النهائية. نرسم pH النهائية (pH_{fi}) للمحاليل بدلالة pH البدائية (pH_{ini}) وتكون pH_{PZC} هي نقطة تقاطع المنحني مع الخط المرسوم عندما

$$. pH_{fi} = pH_{ini}$$

3-3 امتزاز الأحمر المباشر DR23 :

أنجز امتزاز R23 الذي له الوزن الجزيئي (813.72 g/mol) و الصيغة الجزيئية $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ من المحاليل المائية عند الدرجة 298 K



حيث أخذت (0.2 g) من كل عينة ووضعت في أرلنمايرات مصفوفة سعة (100 ml) وأضيف إليها (50 ml) من محلول الصباغ مختلفة التركيزات البدائية (100–1000 mg/l) ثم هزت العينات في هزاز كهربائي لمدة 72 h، بعدئذ رشح المحلول وحدد التركيز التوازني C بقياس الامتصاصية عند طول موجة 500 nm

باستخدام جهاز طيفي نوع Jasco v-630، وذلك باستخدام المنحني القياسي. حسبت الكمية الممتزة $X(mg \setminus g)$ من العلاقة:

$$X = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (mg \setminus g) \quad (1)$$

حيث: V تمثل حجم المحلول المضاف بـ L و m كتلة الفحم الفعال بـ g و C_0 التركيز الأولي $mg \setminus l$ و C التركيز النهائي $(mg \setminus l)$ رسمت منحنيات الامتزاز من رسم قيم x بدلالة C .

3-4 تحديد المجموعات الوظيفية السطحية :

تتأثر خصائص الفحم الفعال الامتزازية بشكل كبير بالمجموعات الأكسجينية الوظيفية الموجودة على السطح ، حيث إنه عند عملية تحضير الفحم فإن جزءاً من الأكاسيد السطحية تتحطم حرارياً وتتطلق غاز CO_2 و CO وما يتبقى منها يشكل مراكز فعالة تملك إلى حد ما خصائص الجذور الحرة ، تكون المجموعات الأكسجينية الوظيفية ذات صفات حمضية مثل المجموعات الكربونيلية و اللاكتونية و الفينولية والكربوكسيلية ، أو ذات صفات أساسية مثل مجموعات البيرون أو شبيهة البيرون. تكسب هذه المجموعات سطح الفحم الفعال صفات حمضية أو أساسية تحدد بـ pH السطح .

يمكن تحديد المجموعات الوظيفية السطحية بطرائق مختلفة ، ومن الطرائق الشائعة الاستخدام طريقة المعايرة حمض / أساس لبوهيم [17] ، حيث يعاير ايتوكسيد الصوديوم و هو من الأسس القوية جداً المجموعات الكربونيلية و الفينولية و اللاكتونية والكربوكسيلية، أي المجموعات الحمضية الكلية بينما يعاير هيدروكسيد الصوديوم المجموعات الفينولية واللاكتونية والكربوكسيلية ، أما الكربونات فتعاير المجموعات اللاكتونية والكربوكسيلية فقط ، و من أجل تحديد المجموعات الأساسية يمكن استخدام طريقة المعايرة بمحلول قياسي من حمض كلور الماء .

أ- تحديد المجموعات الوظيفية الحمضية .

نأخذ (0.2 g) من عينة الفحم الفعال وتُوضع في أرلنماير مصنفرة
سعة 100 ml) ويضاف إليها (25 ml) من محلول ايتوكسيد الصوديوم المحدد
تركيزه بدقة (0.1) المحضر في الإيتانول النقي، وتُوضع العينة لمدة 24 h عند
الدرجة 298 K في هزاز كهربائي .بعدها يُرشح المحلول ثم نأخذ منها (5 ml)
ونضيف إليها (10 ml) من محلول حمض كلور الماء 0.1N . يُعابير فائض
الحمض (معايرة عكسية) بمحلول ايتوكسيد الصوديوم السابق باستخدام المشعر
المناسب لتحديد نقطة نهاية المعايرة . يُحسب تركيز محلول إيتوكسيد الصوديوم
التوازني من علاقة مور، ثم بطرحه من تركيز المحلول الابتدائي نحصل على
الكمية المستهلكة وهي تُعادل المجموعات الوظيفية التي يعايرها ايتوكسيد
الصوديوم .

تُجري العمل ذاته باستخدام محاليل مائية لهيدروكسيد الصوديوم ثم
لكربونات ولبيكربونات الصوديوم ،وبما أنَّ محلول بيكربونات الصوديوم يعاير
المجموعات الكربوكسيلية فقط فإنَّه بطرحها من الكمية المستهلكة عند المعايرة
بالكربونات من الكمية اللازمة عند المعايرة بهيدوكسيد الصوديوم يمكن تحديد
المجموعات الفينولية، هذه الكمية بدورها عند طرحها من الكمية المستهلكة عند
المعايرة بايتوكسيد الصوديوم يمكن تحديد المجموعات الكربونيلية.
ب- تحديد المجموعات الوظيفية الأساسية .

نأخذ (0.2 g) من عينة الفحم الفعال و توضع في ارلنماير مصنفرة سعة
(100 ml) ويضاف إليها 25 ml من محلول مائي لمحلول حمض كلور
الماء المحدد تركيزه بدقة (0.1N) ، وتُوضع في هزاز كهربائي لمدة 24 h عند
الدرجة 298K. بعدها يُرشح المحلول ثم نأخذ منها (5 ml) و نعابير بمحلول
هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) باستخدام مشعر الفينول فتالئين . يُحسب تركيز

محلول حمض كلور الماء التوازني وهو يُعادل المجموعات الوظيفية الأساسية الكلية الموجودة على سطح الفحم .

3-5 دراسة حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية

تتم دراسة حركية إمتزاز DR23 بأخذ حجم (500 mL) ذي تركيز مناسب (800mg/l) ويضاف إليه (0.5 g) من الفحم الفعال ونسجل الزمن عند بدء الإضافة ثم نَهَز جيداً، ونضع المحاليل في منظم حراري عند الدرجة 298 K، نأخذ عينة (2 mL ~) من المزيج عند فواصل زمنية معينة ونحدد تركيزها بالطريقة الطيفية، وفي كل مرة يتم تحديد الكمية الممتزة X_t ، وعند الزمن t تُدرس المعطيات الناتجة لاستنتاج علاقة الحركية المناسبة.

4-النتائج والمناقشة:

تطرح العديد من مصانع الصناعات الصيدلانية والكيميائية والمعدنية والأقمشة والسيراميك والدهانات والورق وغيرها من الصناعات مخلفات في مجاري الصرف مما تسبب تلوثاً كبيراً للمياه بالمواد العضوية والأصبغة والمعادن، وهذا يؤدي إلى أضرار بالغة للبيئة والحياة حيث هذه الملوثات سامة ومسببه لأمراض خطيره [16,18,19,20,21].

تم في مختبر البحوث الكيمياء الفيزيائية تحضير فحم فعال من مخلفات معاصر الزيتون منشط بكلوريد الزنك بنسب وزنية (25-50 Wt) والمفحمة عند الدرجة 600°C، وتم تحليل البيانات الامتزازية بطريقة BET الناتجة عن امتزاز غاز النتروجين عند الدرجة (77K). كما تم استخدام الفحم الفعال التجاري والمحددة مساحته السطحية وبعض الخصائص السطحية ومبين ذلك في الجدول (1).

يبين الجدول (1) خصائص البنية النسيجية للعينات المحضرة وهي المساحة السطحية النوعية والمساحة الخارجية وحجم المسام الكلي V_t ونصف قطر المسام الوسطي r_a وحجم المسام الدقيقة v_0 [22,23] ويبين خصائص الفحم الفعال التجاري.

1-4 تحديد pH:

أوضحت قياسات pH سطح الفحم الفعالة المختارة أن جميعها ذات خواص حمضية، كما يوضح العمود 7 من الجدول (1)، إذ إن pH للفحوم O Z تقع في المجال (4.11-4.17) وتزداد مع درجة التنشيط ومع إمرار غاز النتروجين في أثناء التحميم وتكون pH للفحم الفعال التجاري (4) وهذا ما يتوافق مع ما وجدته Mahtab وزملائها [16] كذلك أكد حسين بأن عملية الامتزاز لصبغة الأوزو تتأثر بشكل كبير بالأس الهيدروجيني بسبب تأثيره على مواقع الربط السطحية للمواد الماصة وتأمين جزيئات الصبغة [24].

الجدول (1) خصائص البنية النسيجية للفحم الفعال الناتج من مخلفات معاصر الزيتون والمنشط بكلوريد الزنك والفحم التجاري و pHs السطح

pH	pHzpc	V ₀ (ml/g)	r _a (nm)	V _T (ml/g)	SBET (m ² /g)	العينة
4	6				800	CC
4.11	6.04	0.1201	0.90	0.1343	299	O Z25
4.13	89.3	0.1379	0.91	0.1545	341	OZ40
4.17	6.38	0.1860	0.95	0.2150	454	O Z50
4.74		0.1444	0.90	0.1593	355	OZN25
4.64		0.2341	0.95	0.2669	564	OZN40
4.46	6.66	0.3982	0.95	0.3506	738	OZN50

Specifications

Iodine number	≥ 1050 mg/g
AOX (as chloride)	≤ 0.0015 %
Particle size (50 - 150 μm)	≥ 80 %
Specific surface area (BET)	≥ 800 m ² /g

الجدول (2) كمية المجموعات السطحية المختلفة (meq/g) على سطح الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون المنشطة كيميائياً و الفحم التجاري

العينة	كربوكسيلية	لاكتونية	فينولية	كربونيلية	حمضية كلية	أساسية كلية
CC	0.1009	0.0514	0.2130	0.0405	0.4058	0.207
O Z25	0.1338	0.0153	0.0215	0.1661	0.3367	0.074
O Z40	0.0868	0.0411	0.0773	0.1513	0.3565	0.089
O Z50	0.1573	0.0082	0.0323	0.1686	0.3664	0.114
O ZN 25	0.1385	0.0129	0.0216	0.1538	0.3268	0.084
OZN40	0.0821	0.0599	0.0657	0.1488	0.3565	0.099
OZN50	0.1573	0.0035	0.0320	0.1686	0.3614	0.101

ينتج من تحديد كمية وعدد المراكز الحمضية والأساسية أنها تتعلق بشكل كبير بنسبة كاشف التنشيط وامرار غاز النتروجين، ويتبين من الجدول (2) النقاط الرئيسية التالية:

1- يلاحظ من أجل الفحوم O Z و OZN أن كمية المجموعات الكربوكسيلية والكربونيلية تكون صغرى عند التنشيط 40 wt%، أما المجموعات اللاكتونية والفينولية فتكون عظمى عند هذا التنشيط وعند الفحم التجاري. أما المجموعات اللاكتونية فتزداد بشكل واضح بازدياد التنشيط.

2- تزداد كمية الحمضية السطحية الكلية بالتدرج بازدياد التنشيط للفحوم OZ و OZN ولكنها تكون أقل من الحمضية السطحية للفحم التجاري.

3- تزداد كمية المراكز الأساسية الكلية الفهم الفعال بازدياد نسبة التنشيط.

4- يؤدي امرار النتروجين في أثناء عملية التفحيم إلى تغير طفيف في كمية المجموعات الوظيفية .

5- يلاحظ ارتفاع كمية المجموعة الفينولية للفهم الفعال التجاري بسبب ارتفاع مساحته السطحية

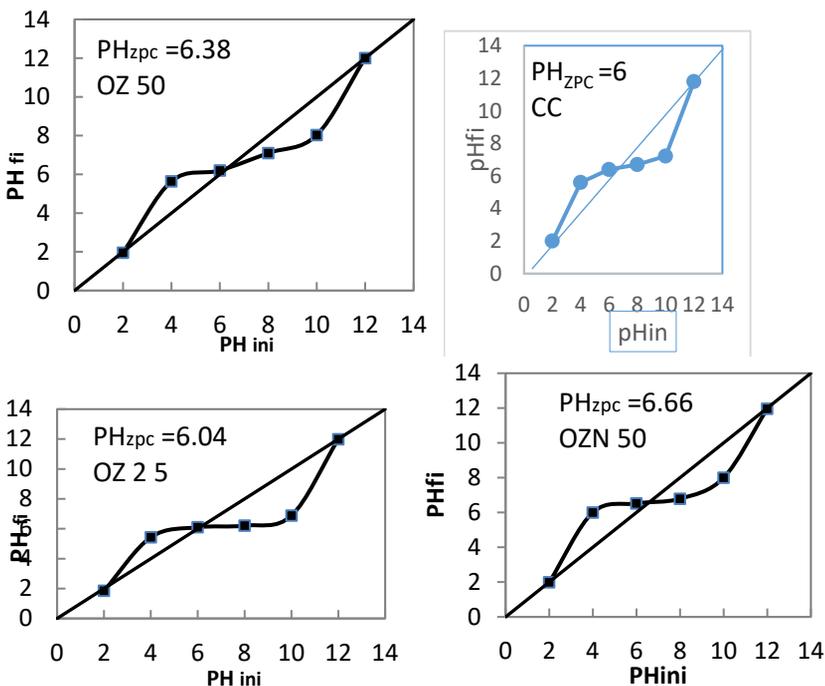
2-4 تحديد نقطة الشحنة الصفرية pH_{ZPC} :

Determination of Zero Point Charge

إن سطح الفحم يحتوي على مجموعات وظيفية مختلفة فإنه من الضروري معرفة pH التي يكون عندها سطح الفحم معدوم الشحنة، وهذه تُعرف بـ pH_{ZPC} . تُقاس pH_{ZPC} بطريقة pH الانسياب باستخدام محاليل كلوريد الصوديوم (0.01M) عند pH مختلفة (2-12) ومضبوطة بدقة وإضافة كمية محددة (0.2g) من عينات الفحم الفعال المدروسة إليها [7]، كما سُرح في الجزء العملي. تُعرّف pH_{ZPC} بأنها قيمة pH التي بعدها يكون السطح الكلي لجسيمات الفحم مشحونة سلباً وقبلها يكون سطح الفحم مشحوناً إيجابياً.

حددت pH_{ZPC} للعينات المختارة من الفحموم الفعالة، ويبين الشكل (1) رسومات تحديد نقطة الشحنة الصفرية وتبين إن قيم pH_{ZPC} للفحوم المختارة تقع في المجال (6-6.6) ويلاحظ من هذه القيم ما يلي:

- 1- تزداد pH_{ZPC} للفحوم OZ بالتدرج بازدياد نسبة كلوريد الزنك
- 2- لا يؤدي إمرار النتروجين أثناء عملية التفحيم للعينه OZN50 إلى تغير يذكر في نقطة الشحنة الصفرية.
- 3- pH_{ZPC} للفحم التجاري تكون أقل من عينات الفحم المحضر من مخلفات الزيتون.



الشكل (1) رسومات نقطة الشحنة الصفيرية لعينات الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون و المنشطة بكلوريد الزنك والفحم الفعال التجاري. 3-4 الامتزاز من المحاليل:

لتحديد خواص الفحوم الفعالة وتوصيفها ندرس الامتزاز من المحاليل وهو طريقة مهمة ووسيلة مفيدة في معالجة المياه من الأصبغة والملوثات الكيميائية [12,21] وعلى الرغم من أنّ الامتزاز من المحاليل يعتمد على تقنية بسيطة وسريعة إلا أنه يمتاز بصعوبة كون المحل يدخل في تأثيرات مهمة مع المادة الممتزة ومع سطح الماز.

أنجز امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة (298K) باستخدام محاليل ذات تراكيز أولية مختلفة، وحدد التركيز التوازني بالطريقة الطيفية، حسبت الكمية الممتزة X بوحدة mg/g من العلاقة (1). حلت البيانات بتطبيق علاقة لانغموير الخطية العلاقة:

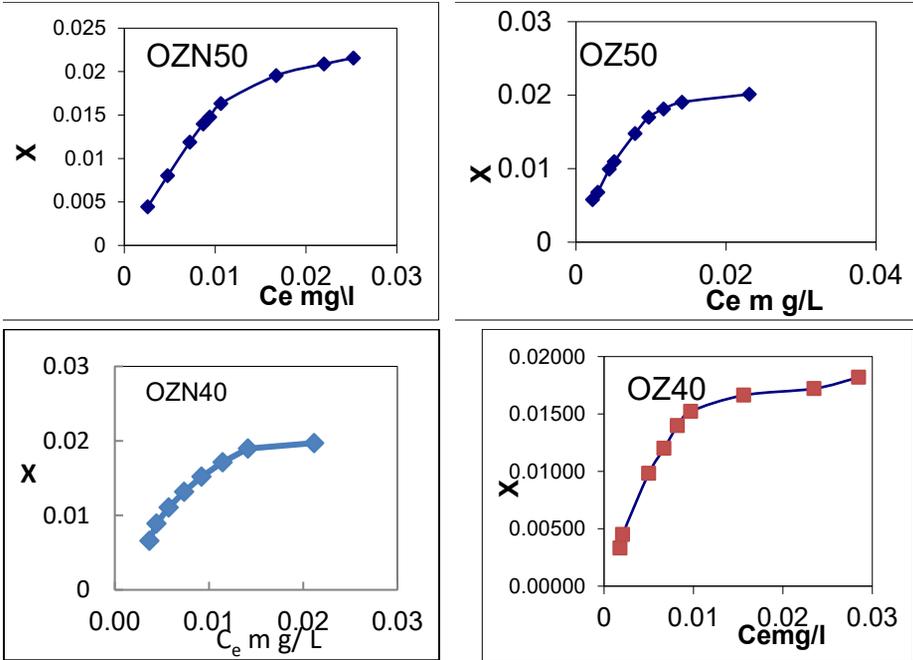
مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23 على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات معاصر الزيتون

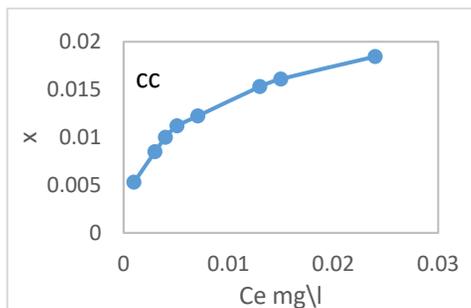
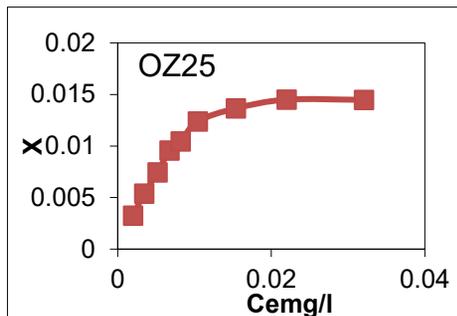
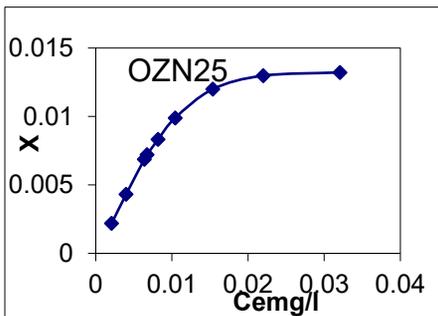
$$\frac{1}{BX_m} + \frac{C}{X_m} = \frac{C}{X_m} \quad (2)$$

حيث تمثل X_m سعة الطبقة الأحادية و B ثابت لانغموير .

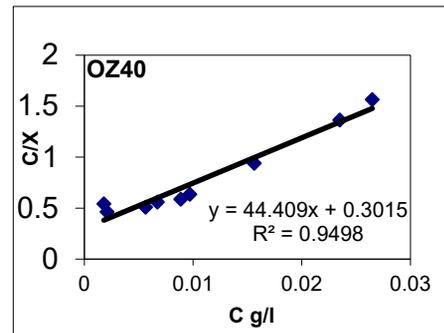
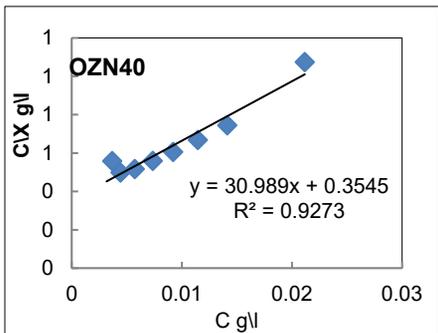
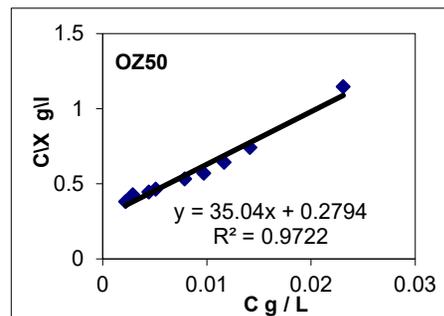
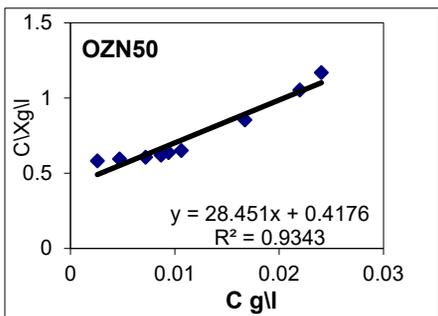
يبين الشكل (2) نموذجاً لمنحنيات امتزاز DR23 على بعض العينات حيث تكون جميعها من الشكل اللانغمويري L وفقاً لتصنيف جيلس ورفاقه [25]، مما يدل على أن الامتزاز فيزيائي. تزداد الكمية الممتزة بشكل تدريجي مع ازدياد التركيز التوازني في البداية، وعند التراكيز العالية يصبح مقدار الازدياد طفيفاً.

يبين الشكل (3) الرسومات الخطية لعلاقة لانغموير للبيانات الامتزازية، وبمعامل ارتباط $(R^2 \geq 0.927)$ ، حسب الثابت B وسعة الطبقة الأحادية X_m من ميول الخطوط المستقيمة والنقاط مع المحور C/X . ونلاحظ من البيانات الامتزازية بأنها تنطبق على علاقة لانغموير.

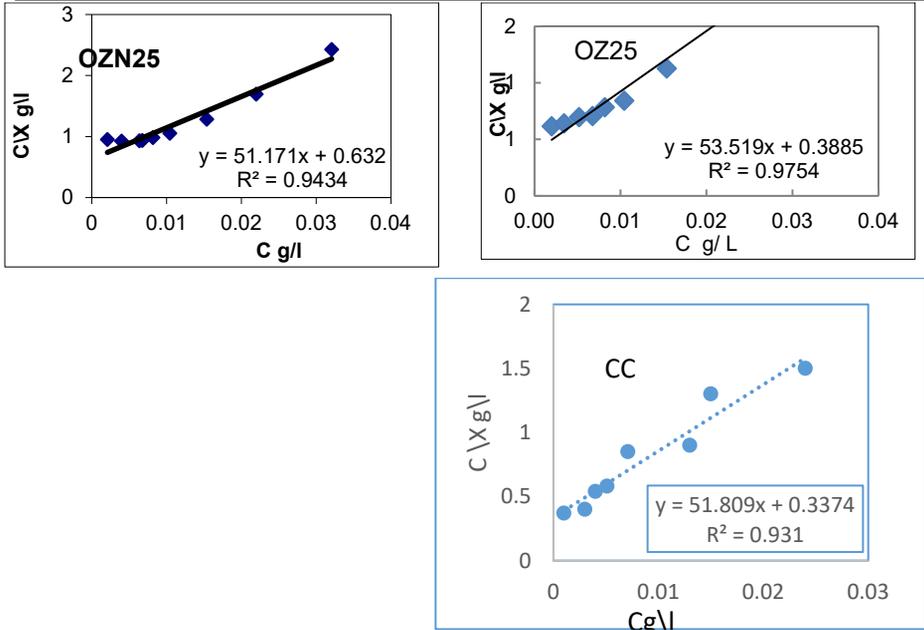




الشكل (2) منحنيات امتزاز RD23 على الفحوم الفعالة المحضرة من مخلفات معاصر الزيتون والفحم التجاري



مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23 على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات
معاصر الزيتون



الشكل (3) تحويلات لانغموير الخطية لامتماز DR23 على الفحم الفعال المحضر من مخلفات معاصر
الزيتون والفحم الفعال التجاري

يبين الجدول (3) البيانات الامتزازية لـ DR23 على عينات الفحم الفعال المحضر عند الدرجة 298K والفحم التجاري. نلاحظ من العمود (3) أنّ قيم ثابت لانغموير الذي يعكس التأثير المتبادل ماز/ممتز تقع ضمن المجال (68.12-153.55 l\ .mg)

كما يبين العمود (2) أنّ قيم X_m تزداد مع ازدياد نسبة كاشف التنشيط وتبلغ قيمة عظمى عند نسبة تنشيط (50 Wt%). كما نلاحظ أنّ امرار غاز النتروجين في أثناء عملية التفحيم لتحضير الفحم الفعال يؤدي الى ازدياد X_m ويلاحظ أنّ X_m للفحم التجاري تقارب OZ25 ولكن قيمة B تكون أكبر للفحم التجاري.

الجدول (3) يبين عوامل امتزاز DR23 على عينات الفحم الفعال

العينة	X _m /mg	B mg/g
OZ50	0.028	127
OZ40	0.022	147
OZ25	0.019	137.75
OZN50	0.035	86.127
OZN40	0.033	87.16
OZN25	0.020	80.966
CC	0.019	153.554

3-4 دراسة حركية الامتزاز :

إن دراسة حركية امتزاز الملوثات على سطح الفحم مطلوبة لفهم الآلية التي تتحكم بعملية الامتزاز. تُعبّر سرعة الامتزاز dX/dt عن كمية المادة الممتزة التي يمكن أن تمتز من الطور السائل على الماز الصلب في وحدة الزمن، ويمكن معرفتها من حساب الميل عند كل نقطة من المنحني $X_t - t$.

تُستخدم لدراسة حركية الامتزاز من المحاليل عدّة نماذج أو علاقات والتي أهمها نموذج المرتبة الأولى الظاهرية والمرتبة الثانية الظاهرية ونموذج الانتشار داخل الجسيمات (25,26).

تُعطى علاقة سرعة حركية التفاعل من المرتبة الأولى الظاهرية بالعلاقة الآتية:

$$\frac{dX_t}{dt} = k_1 (X_e - X_t) \quad (3)$$

حيث تمثل k_1 ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الأولى الظاهري (min^{-1})، X_t الكمية الممتزة عند الزمن t و X_e الكمية الممتزة عند التوازن (mg/g). بتطبيق الشروط الابتدائية عند الزمن ($t = 0$) تكون ($X_t = 0$) وبالتالي يعطي تكامل العلاقة (3) ما يلي:

$$\log (x_e - x_t) = \log x_t - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (4)$$

برسم العلاقة بين $\log (X_e - X_t)$ والزمن t ينتج مستقيم ميله $-(k_1/2.303)$ وتقاطعه $\log X_t$ ومنه يحسب k_1 .

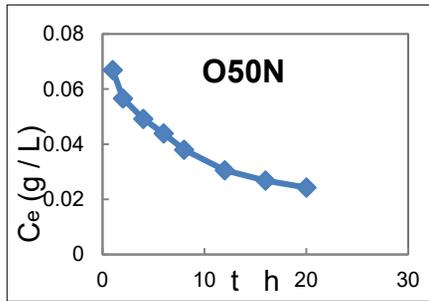
أما علاقة سرعة التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية والتي تعتمد على سعة الإمتزاز فنُعطى بالعلاقة التفاضلية الآتية:

$$\frac{dX_t}{dt} = k_2(X_e - X_t)^2 \quad (3-4)$$

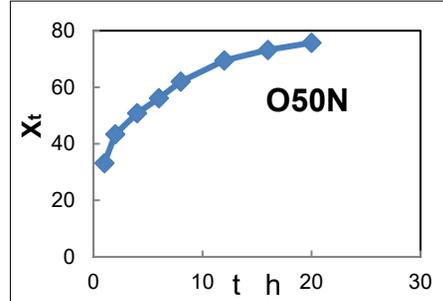
حيث تمثل k_2 ثابت سرعة التفاعل من المرتبة الثانية الظاهرية ($g/mg.min$)، وبتطبيق الشروط الابتدائية و تكامل العلاقة (3-4) وتحولها الى الشكل الخطي تصبح على الشكل التالي:

$$\frac{t}{X_t} = \frac{1}{k_2 X_e^2} + \left(\frac{1}{X_e}\right)t \quad (4-4)$$

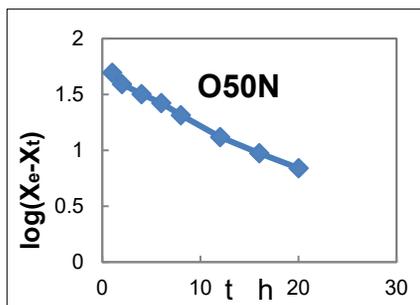
وبرسم العلاقة بين t/X_t والزمن t ينتج مستقيم ميله $1/X_e$ وتقاطعها $1/k_2.X_e^2$ ويُعبّر $v_0=k_2.X_e^2$ عن سرعة الامتزاز الأولي ($mg/g.min$). يبين الشكل (4) تغيّر الكمية الممتزة X_t بوحدة (mg/g) بدلالة الزمن لامتزاز DR23 على العينات المختارة من الفحم الفعال. نلاحظ من الشكلان (4,5) أنّ إمتزاز هذه المادة على عينة الفحم الفعال OZ50N والفحم التجاري CC يُمكن تقسيمه إلى ثلاث مراحل: المرحلة الأولى (الجزء الحاد) وهي تُعبر عن الامتزاز المباشر عند تماس المادة الممتزة مع الماز أو الامتزاز على السطح الخارجي، المرحلة الثانية (الجزء المنحني) وتُعبّر عن الإمتزاز المتدرّج حيث يكون انتشار الجزيئات مفيداً، المرحلة الثالثة (العتبة) حيث يُصبح انتشار الجزيئات بطيئاً جداً بسبب انخفاض تركيز المادة الممتزة المتبقية في المحلول.



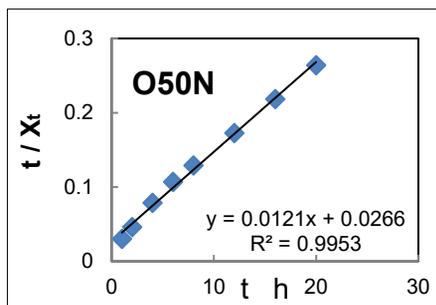
الشكل (5) تغيرات C_e مع الزمن



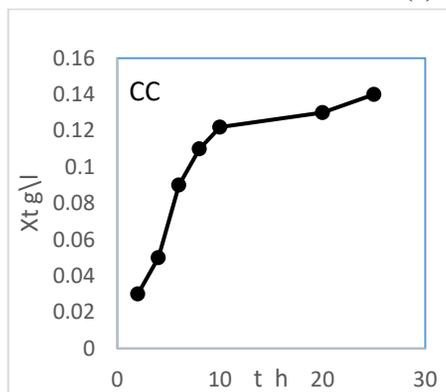
الشكل (4) تغيرات X_t مع الزمن



الشكل (7) حركية تفاعل من المرتبة الأولى



الشكل (6) حركية تفاعل من المرتبة الثانية

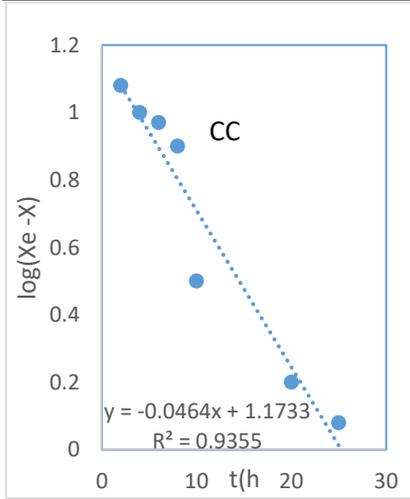


الشكل (8) تغيرات X_t للفحم التجاري مع الزمن

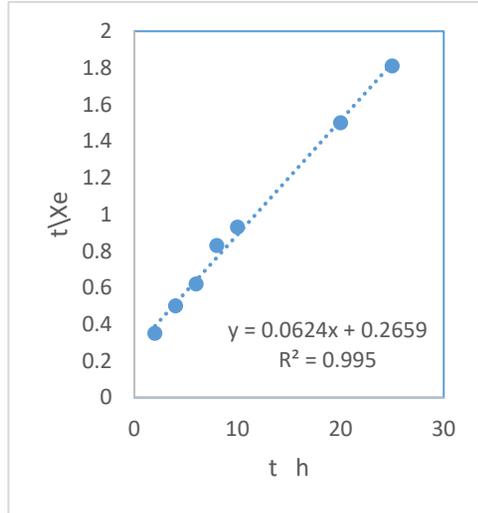
كما يبيّن الشكل (5) تغيّر التركيز التوازني C_e بوحدة g/l بدلالة الزمن.

يُبيّن الشكل (7) تطبيق علاقة المرتبة الأولى الظاهرية لامتزاز هذه المواد عند الدرجة (25°C) ، نلاحظ بكل وضوح أنّ العلاقة لا تكون خطية وبالتالي لا يتبع امتزازها حركية تفاعل من المرتبة الأولى. بينما عند تطبيق علاقة المرتبة الثانية الظاهرية

مقارنة امتزاز الأحمر المباشر DR23 على الفحم الفعال التجاري والفحم المحضر من مخلفات معاصر الزيتون



يتضح



الشكل (9) حركية تفاعل مرتبة الأولى الشكل (10) حركية تفاعل مرتبة ثانية بجلاء أن الرسومات خطية وبمعامل ارتباط ($R^2 > 0.9953$)، الشكلان (7) (6)، ومن الميل والتقاطع يُحسب ثابت السرعة الظاهري k_2 بوحدة ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$) وهذا ما وُجد من أجل فحوم فعالة مختلفة [25,28]. يُوضّح الجدول (4) بيانات حركية التفاعل من المرتبة الثانية لإمتزاز DR23 على عينة الفحم الفعال المختارة والفحم التجاري. إن معادلة الحركية من الدرجة الثانية تعتمد على الامتزاز الكيميائي

المتوازن، حيث أنها تتنبأ بالسلوك العام على طول المجال المدروس، وهذا يتفق مع أن عملية الامتزاز الكيميائي هي المحددة للسرعة [27,29].

تعتمد كيميائية السطح أساساً على الذرات غير المتجانسة الموجودة على سطح الفحم والتي تشكل المعقدات الأكسجينية السطحية، وهذه المعقدات تحدد شحنة السطح وعدم إلفته للماء والكثافة الإلكترونية لطبقات الغرافين. فعندما يُغمس الفحم في محلول مائي فإنه يطور شحنة السطح والتي تأتي من تأين المجموعات السطحية أو من امتزاز الأيونات من المحلول والتي تعتمد على pH المحلول وعلى مميزات سطح الفحم [19].

تؤثر المعقدات الأكسجينية على عدم إلفة السطح للماء والتي تُحدّد التأثيرات المتبادلة الكارهة للماء، وهذه التأثيرات تصف التجاذب القوي غير الطبيعي بين الجزيئات الممتزة الكارهة للماء وسطوح الفحم الكارهة للماء [29]، ويؤدي ازدياد المحتوى الأكسجيني للفحم إلى تناقص الربط الكاره للماء. كما تُؤثر المعقدات الأكسجينية السطحية على الكثافة الإلكترونية للطبقات الغرافينية، والتي بدورها ستؤثر على التأثيرات المتبادلة التشتتية بين سطح الفحم والجزيئات الممتزة [29].

الجدول (4) يوضح بيانات حركية التفاعل من المرتبة الثانية لامتزاز DR23 على الفحم الفعال

R ₂	K ₂ g\mg.h	Xe (mg\g)	العينة
0.9953	0.005504135	82.64463	OZN50
0.995	0.2437	15.432	CC

الاستنتاجات :

أوضحت نتائج دراسة كيميائية سطوح الفحم المختارة والمنشطة كيميائياً
بكلوريد الزنك النقاط التالية :

1- إن سطوح الفحم تكون حمضية، وتتأثر pH السطح بنسبة التنشيط
ودرجة حرارة التفحيم.

2- يلاحظ من أجل الفحم O Z وOZN أن كمية المجموعات الكربوكسيلية
والكربونيلية تكون صغرى عند التنشيط 40wt% أما المجموعات
اللاكتونية والفينولية فتكون عظمى عند هذا التنشيط. أما المجموعات
اللاكتونية فتزداد ثم تتناقص بشكل واضح بازدياد التنشيط . تزداد كمية
الحمضية السطحية الكلية بالتدرج بازدياد التنشيط للفحوم OZ و OZN
أما الفحم التجاري فتكون كمية المجموعات الفينولية عظمى.

3- تزداد كمية المراكز الأساسية الكلية للفحم الفعال بازدياد نسبة التنشيط.

4- يؤدي امرار النتروجين في أثناء عملية التفحيم إلى تغير طفيف في كمية
المجموعات الوظيفية السطحية .

5- تكون منحنيات امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة (298K)
من النموذج اللانغموير المميز للامتزاز أحادي الطبقة.

6- تتعلق سعة الامتزاز الأعظمي X_e بنسبة التنشيط فهي عظمى عند نسبة
(50Wt%) الجدول (3)

7- إن امرار غاز النتروجين يؤدي الى ازدياد في X_e مع ازدياد نسبة
التنشيط.

8- تكون علاقة حركية الامتزاز من المرتبة الثانية الظاهرية هي الأنسب
لتوصيف حركية امتزاز DR23 من المحاليل المائية عند الدرجة
(298K) على الفحم الفعال.

References

- 1- MONSER L.; ADHOUM N., 2002 - **Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater** , *Separation and Purification Technology*, 26,137-146.
- 2- ZHONGHUA H.; LIN L.; YIJU L.; YAMING N.,2003 - **Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution**, *Separation and Purification Technology*, 31,13-18.
- 3- JAIN M.;GARG V.K.;KADIRVELU K.,2009 - **Chromium(VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste**, *Journal of Hazardous Materials*, 162,365-372.
- 4- BANSAL R.C.; DONNET J.B.; STOECKLI F., 1988- **“Active Carbon”**, Marcel Dekker Inc., New York, Ch.1, p.6-26; p. 119.
- 5- MARSHH.; HEINTZE.A.; RODRIGUEZ-REINOSO F.,1997- **Introduction to Carbon Technology**, Univ. Alicante, Alicante, Spain.
- 6- LILLO-RODENAS M.A.; JUAN-JUAN J.; CAZORLA-AMOROS D.; LINRES-SOLANO A., 2004- **About reactions occurring during chemical activation with hydroxides**, *Carbon*, 42(7), 1365-1369.
- 7- BANSAL R.C.; DONNET J.B.; STOECKLI F., 1988- **“Active Carbon”**, Marcel Dekker Inc., New York, Ch.1, p.6-26; p. 119.
- 8- PASTOR A.; RODRIGUEZ-REINOSO F.; MARSH H.;MARTINEZ M., 1999- **Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures**. *Carbon*, 37, 1275-1283.
- 9- FRANKLIN R. E., 1951- **The structure of graphitic carbons**. *Acta Crystallogr.*, 4, 252-261.
- 10- SMITH T. D.,1952- **Amorphous carbon**. *J. Chem. Soc.*, 923-92-20>

- 11- AMAYA A.; MEDRO N.; TANCREDI N.; SILVA H.; DEIANA C., 2007- **Activated carbon briquettes from biomass materials**, *Bioresource Tech.*, 98(8), 1635-1641
- 12- DUBININ M.M.; STOECKLI H.F., 1980- **Homogeneous and heterogeneous micropore structure in carbonaceous adsorbents**, *J.Colloid Interface Sci.*, 75(1), 34-42.
- 13- Guo, J .,Luo, Lua , A.C., Chi, R.A.,Chen, Y.L.,Bao.T.,Xiong,S.X.(2007). **Adsorption of hydrogen Sulphide (H₂S) by active d carbons derived from oil-palmshell . carbon** , 45(2),330-336.
- 14- TEKER M.;IMAMOGLU M.,1999 - **Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon From Rice Hulls**, *Turk J Chem*,23,185-191.
- 15- KHAN N A.;SHAABAN G.;JAMIL Z.,2003 - **chromium removal from wastewater through adsorption process**, *Prosiding Seminar Penyelidikan Jangka Pendek*, 42,1-5.
- 16- Seyedh Mahtab Pormazar .; Arash Daivand . **Korean j . Chem Eng. 2020.**
- 17- BOEHM, H.P., **2002-Surface oxide on carbon and their analysis:a critical assessment**, *Carbon*,40(2),145-149
- 18- EL-NABARAWY Th.; MOSTAFA M.R.; YOUSSEF A.M.,1997- **Activated carbons tailored to remove different pollutants from gas streams and from solutions**, *Adsorp. Sci. Technol.*, 15(1), 59-68.
- 19- RADOVIC L.R.; MORENO-CATILLA C.; RIVERA-UTRILLA J., 2000- **Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions**, In: "*Chemistry and Physics of Carbon*", Vol. 27, Ed. Radovic L.R., Marcel Dekker Inc., New york, 227-405.
- 20- ODA H.; KISHIDA M.;YOKOAWA C., 1981- **Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated-carbons: Effect of surface acidity**, *Carbon*, 19(4), 243-248; 1983- **Adsorption of aromatic amines and o-substituted derivatives of phenol from organic solutions by activated carbons: Effect of surface acidity**, *Carbon*, 21(5), 485-498.
- 21- SUZUKI, M., 1991- *Water Sci. Tech.*, 23, 1649

- 22- SAMAN M., 2009- **Production and characterization of activated carbon from cotton stalks and their application on adsorption of some dyes and phenols from aqueous solutions**, *Ph. D.Thesis*, Faculty of Sciences, Aleppo Univ., Syria.
- 23- EL-SEJARIEH F., 2001- **Development of the texture and adsorption power of the activated carbons obtained from agricultural by-products**, *Ph. D.Thesis*, Faculty of Sciences, Aleppo Univ., Syria.
- 24- R.A.Fideles,G.M.D.Ferreira,F.S.Teodero,O.E.H.Adarme L.H.M. daSilva,L.V.A.Gurgel,J.Colloid Inter face Sci., 515, 172 (2018).
- 25- WANG S.; ZHU Z.H.; COOMES A.; HAGHSERESHT F.; LU G.Q., 2005- **The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater**, *J. Colloid Interface Sci.*, 284(2), 440-446.
- 26- TAN I.A.W.; HAMEED B.H.; AHMAD A.L., 2007- **Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fiber activated carbon**, *Chemical Eng. J.*, 127(1-3), 111-119.
- 27- TSENG R.L.; TSENG S.K., 2005- **Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob**, *J.Colloid Interface Sci.*, 287(2), 428-437.
- 28- TAN I.A.W.; AHMAD A.L.; HAMEED B.H., 2008- **Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**, *J. Hazardous Materials*, 154, 337-346
- 29- HO Y.S.; MacKAY G., 2000- **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat**, *Water Res.*, 34(3), 735-742.

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف

طالب الدراسات العليا :علي وطفة

قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث

الدكتور المشرف : محمد عامر

الملخص:

في هذا البحث سنعمم التقريب بالمربعات الصغرى المعروف في الفضاء $L^2(w, [a, b])$ الموزون ليصبح صحيحا في الفضاء $W^{k,p}(w, [a, b])$ مع التنظيم :

$$\|f\|_{W^{k,p}(\Delta, \mu)}^2 = \sum_{j=0}^k \int |f^{(j)}|^2 d\mu_j , \quad k = 1, 2$$

وتقريب بعض التوابع في هذا الفضاء وكتابة برامج باستخدام برنامج ماثيماتيك لتقريبها ومناقشة هذه التقريبات .

كلمات مفتاحية:

المربعات الصغرى , فضاء هلبرت , النظام الخطي , فضاء سوبوليف

Least square approximation in Sobolev Spaces

Abstract :

In this paper we generalize the least square method used in the space $L^2(w, [a, b])$ to become true in the Sobolev space $W^{k,p}(w, [a, b])$ equipped with with the norm :

$$\|f\|_{W^{k,p}([a,b],\mu)}^2 = \sum_{j=0}^k \int |f^{(j)}|^2 d\mu_j , \quad k = 1,2$$

*And give some example in numerical view and write some programs in **MATHEMATICA** to approximate this functions.*

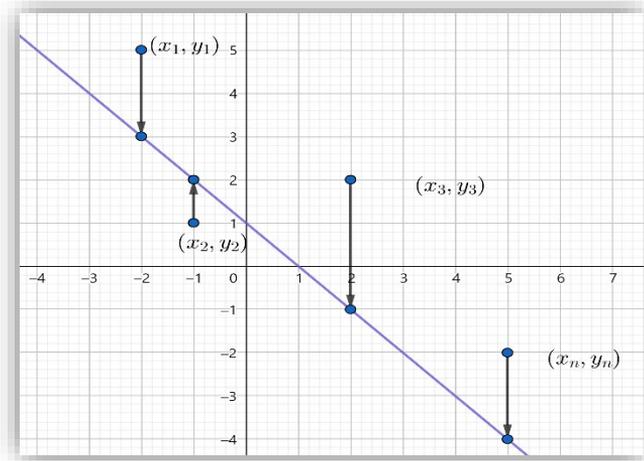
Key words : Least square Method , Hilbert space , Lanier system , Sobolev spaces .

مقدمة:

ما الفرق بين الاستيفاء والتقريب ؟

الاستيفاء هو البحث عن تابع (قد تكون حدودية جبرية او حدودية مثلثية) بحيث يمر من

جميع النقاط المعطاة مثلاً اذا كان لدينا خمس نقاط فالحدودية الواجب ايجادها ستكون من الدرجة الرابعة وهكذا اذا كانت لدينا n نقطة معطاة فالحدودية الواجب ايجادها من الدرجة $n-1$ وهنا نعلم ان إمكانية الاستيفاء موجودة لكن نسبة الخطأ المرتكب قد تكون كبيرة جداً



الشكل (1,1)

كما انها مكلفة حسابياً لذلك نستخدم التقريب والذي يعتمد على اختيار تابع (قد يكون حدودية او حدودية مثلثية او حدودية اسية) بحيث قد يمر من النقاط المعطاة وقد لا يمر ولكن الشرط هو ان يكون الخطأ الكلي (حيث الخطأ الكلي هو مجموع الأخطاء لكل النقاط والخطأ هو بعد النقطة عن التابع) أصغر ما يمكن والشكل (1) يوضح ذلك

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف

إذا ما هو التقريب ؟

هو اختيار تابع بحيث يكون الخطأ الكلي أصغر ما يمكن ضمن التنظيم المعطى (تنظيم سوبوليف المذكور أعلاه) بحيث يكون الخطأ المرتكب اصغر ما يمكن

تعريف ومفاهيم أساسية :

تعريف (1) [1] : نقول عن التابع $w(x)$ انه تابع وزن اذا حقق :

$$w^{-1} \text{ تابع مستمر على المجال } [a, b]$$

$$w(x) > 0, \forall x \in [a, b]$$

$$\forall x \in [a, b], \forall n \in \mathbb{N}, \int_a^b w(x) \cdot |x|^n dx < \infty$$

تعريف (2) [1] : الفضاء $L^2(w, [a, b])$ الموزون هو صف كل التوابع القبوضة على المجال $[a, b]$ التي تحقق :

$$\|f\|_{L^2(w, [a, b])} := \left(\int_a^b |f(x)|^2 \cdot w(x) dx \right)^{\frac{1}{2}} < \infty$$

تعريف (3) [1] : (الجداء الداخلي في الفضاء $L^2(w, [a, b])$) بفرض التابعين $f(x), g(x) \in L^2(w, [a, b])$ عندئذ سنعرف الجداء الداخلي الموزون (المتقل) بالشكل :

$$\langle f, g \rangle_w := \int_a^b f(x) \cdot g(x) \cdot d\mu$$

حيث $d\mu = w(x)dx$

تعريف (4) [4]: نقول عن التابعين $f(x), g(x)$ انهما متعامدين اذا تحقق :

$$\langle f, g \rangle_w := \int_a^b f(x).g(x).d\mu = 0$$

تعريف (5) [5] [1]: (فضاء سوبوليف) : هو فضاء كل التوابع التي تنتمي هي

ومشتقاتها لفضاء ليبيغ وتحقق :

$$\|f\|_{W^{k,2}([a,b],\mu)}^2 = \sum_{j=0}^k \int |f^{(j)}|^2 d\mu_j < \infty$$

حيث $w = (w_0, w_1, \dots, w_k)$ و $d\mu_i = w_i dx$

ملاحظة (1): الجداء الداخلي في فضاء سوبوليف يصبح بالشكل :

$$\begin{aligned} (f, g)_{w^{k,2}(\mu_0, \dots, \mu_k), [a,b]} &:= \int_a^b f(x).g(x)d\mu_0 + \int_a^b f(x).g(x).d\mu_1 + \dots \\ &+ \int_a^b f^{(k)}(x).g^{(k)}(x).d\mu_k \end{aligned}$$

حيث: $i = 0, \dots, k$ $d\mu_i = w_i(x)dx$

تعريف (6) [4] : حدوديات لوجندر هي حلول معادلة لوجندر التفاضلية :

$$(1 - x^2)y'' - 2xy' + n(n + 1)y = 0$$

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف

وتعطى بصيغة رودريغز بالشكل :

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{d^n x} (x^2 - 1)^n$$

حالة خاصة :

حدوديات ليجنر متعامدة مع الوزن $w(x) = 1$

تقريب المربعات الصغرى في الفضاء $L^2(w, [a, b])$ [2] [3] [4]

بفرض $f(x) \in C[a, b]$ و $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n \in C[a, b]$ توابع مستقلة خطياً
وبفرض S مجموعة كل التراكيب الخطية المستقلة من $\{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n\}$ عندئذ :

$$\forall \phi(x) \in S: \phi(x) := \sum_{k=0}^n c_k \phi_k(x)$$

$$d(f, \phi) := \|f - \phi\| = D(c_0, c_1, \dots, c_n)$$

حيث $D(c_0, c_1, \dots, c_n)$ تابع للعوامل c_0, c_1, \dots, c_n

أي ان المسافة بين الدالتين f و ϕ تعتمد على التابع ϕ ومعاملاته

ان المسافة d يجب ان تكون أصغر ما يمكن .

أي يجب ان يكون مشتقها الأول بالنسبة للثوابت $c_i, i = 0, \dots, n$ معدوم

$$\min_{\phi \in S} D^2(c_0, \dots, c_n) = \min_{\phi \in S} \int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w(x) dx$$

لنطبق الشرط :

$$\frac{\partial D^2}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0, \dots, n$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left(\int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w(x) dx \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left(\int_a^b \left(f(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i(x) \right)^2 w(x) dx \right) = 0$$

$$-2 \int_a^b \phi_i(x) \left(f(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x) \right) w(x) dx = 0$$

$$\int_a^b \phi_i(x) \left(\sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x) \right) w(x) dx = \int_a^b \phi_i(x) f(x) w(x) dx$$

$$\sum_{i=0}^n c_i \underbrace{\int_a^b \phi_i(x) \phi_j(x) w(x) dx}_{\langle \phi_i, \phi_j \rangle_w} = \underbrace{\int_a^b f(x) \phi_i(x) w(x) dx}_{\langle f, \phi_j \rangle_w}$$

حيث $\langle \phi_i, \phi_j \rangle_w$ و $\langle f, \phi_j \rangle_w$ الجداء الداخلي الموزون في الفضاء $L^2(w, [a, b])$

ومنه ينتج النظام الخطي الآتي:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} (\phi_0, \phi_0) & \cdots & (\phi_0, \phi_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (\phi_n, \phi_0) & \cdots & (\phi_n, \phi_n) \end{pmatrix}}_G \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}}_C = \underbrace{\begin{pmatrix} (f, \phi_0) \\ \vdots \\ (f, \phi_n) \end{pmatrix}}_A$$

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف

ومنه تصبح المسألة حل النظام السابق بالشكل :

$$C = A \cdot G^{-1}$$

حيث G^{-1} هو مقلوب المصفوفة G

والخطأ المرتكب في هذا الفضاء يكتب بالشكل :

$$E_{L^2(w,[a,b])} = \sqrt{\int_a^b (f(x) - \phi(x))^2 w(x) dx}$$

في الفقرة التالية سنعمم هذا التقريب ليصبح في الفضاء $W^{1,2}(w, [a, b])$

تقريب المربعات الصغرى في الفضاء $(W^{1,2}(w, [a, b]))$

بفرض $f(x) \in C[a, b]$ و $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n \in C[a, b]$ توابع مستقلة خطياً
وبفرض S مجموعة كل التراكيب الخطية المستقلة من $\{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n\}$ عندئذ :

$$\forall \phi(x) \in S: \phi(x) := \sum_{k=0}^n c_k \phi_k(x)$$

كما في الفقرة السابقة سنبحث عن $\phi(x)$ بحيث يكون المسافة (الفرق) اصغر ما يمكن

$$\begin{aligned} \min_{\phi \in S} D^2(c_0, \dots, c_n) \\ &= \min_{\phi \in S} \int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_0(x) dx \\ &+ \int_a^b (f'(x) - \phi'(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_1(x) dx \end{aligned}$$

لنطبق الشرط :

$$\frac{\partial D^2}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0, \dots, n$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left(\int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_0(x) dx + \int_a^b (f'(x) - \phi'(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_1(x) dx \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left(\int_a^b \left(f(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i(x) \right)^2 w_0(x) dx + \int_a^b \left(f'(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i'(x) \right)^2 w_1(x) dx \right) = 0$$

$$-2 \int_a^b \phi_i(x) \left(f(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x) \right) w_0(x) dx - 2 \int_a^b \phi_i'(x) \left(f'(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j'(x) \right) w_1(x) dx = 0$$

$$\int_a^b \phi_i(x) \left(\sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x) \right) w_0(x) dx + \int_a^b \phi_i'(x) \left(\sum_{j=0}^n c_j \phi_j'(x) \right) w_1(x) dx = \int_a^b \phi_i(x) f(x) w_0(x) dx + \int_a^b \phi_i'(x) f'(x) w_1(x) dx$$

ومنه :

$$\sum_{i=0}^n c_i \underbrace{\left(\int_a^b \phi_i(x) \phi_j(x) w_1(x) dx + \int_a^b \phi'_i(x) \phi'_j(x) w_0(x) dx \right)}_{\langle \phi_i, \phi_j \rangle_{W^{1,2}(w, [a, b])}}} \\ = \underbrace{\int_a^b (f(x) \phi_i(x) w_0(x) + f'(x) \phi'_i(x) w_1(x)) dx}_{\langle f, \phi_j \rangle_{W^{1,2}(w, [a, b])}}}$$

حيث $\langle \phi_i, \phi_j \rangle_{W^{1,2}(w, [a, b])}$ و $\langle f, \phi_j \rangle_{W^{1,2}(w, [a, b])}$ الجداءات الداخلية

الموزونة في الفضاء $W^{1,2}(w, [a, b])$

ومنه ينتج النظام الخطي الاتي:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} (\phi_0, \phi_0) & \cdots & (\phi_0, \phi_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (\phi_n, \phi_0) & \cdots & (\phi_n, \phi_n) \end{pmatrix}}_G \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} c_0 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}}_C = \underbrace{\begin{pmatrix} (f, \phi_0) \\ \vdots \\ (f, \phi_n) \end{pmatrix}}_A$$

ومنه تصبح حل المسألة هو حل النظام المسابق بالشكل :

$$C = A \cdot G^{-1}$$

حيث G^{-1} هو مقلوب المصفوفة G

والخطأ المرتكب في هذا الفضاء يكتب بالشكل :

$$E_{W^{2,1}(w, [a, b])} = \sqrt{\int_a^b (f(x) - \phi(x))^2 w_0(x) dx + \int_a^b (f'(x) - \phi'(x))^2 w_1(x) dx}$$

تقريب المربعات الصغرى في الفضاء $W^{2,2}(w, [a, b])$

بفرض $f(x) \in C[a, b]$ و $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n \in C[a, b]$ توابع مستقلة خطياً
 وبفرض S مجموعة كل التراكيب الخطية المستقلة من $\{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_n\}$ عندئذ :

$$\forall \phi(x) \in S: \phi(x) := \sum_{k=0}^n c_k \phi_k(x)$$

كما في الفقرة السابقة سنبحث عن $\phi(x)$ بحيث تكون المسافة (الفرق) اصغر ما يمكن

$$\begin{aligned} & \min_{\phi \in S} D^2(c_0, \dots, c_n) \\ &= \min_{\phi \in S} \int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_0(x) dx \\ &+ \int_a^b (f'(x) - \phi'(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_1(x) dx \\ &+ \int_a^b (f''(x) - \phi''(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_2(x) dx \end{aligned}$$

لنطبق الشرط :

$$\frac{\partial D^2}{\partial c_i} = 0, \quad i = 0, \dots, n$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} & \left(\int_a^b (f(x) - \phi(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_0(x) dx \right. \\ & + \int_a^b (f'(x) - \phi'(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_1(x) dx \\ & \left. + \int_a^b (f''(x) - \phi''(x, c_0, \dots, c_n))^2 w_2(x) dx \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} & \left(\int_a^b \left(f(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i(x) \right)^2 w_0(x) dx \right. \\ & + \int_a^b \left(f'(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i'(x) \right)^2 w_1(x) dx \\ & \left. + \int_a^b \left(f''(x) - \sum_{i=0}^n c_i \phi_i''(x) \right)^2 w_2(x) dx \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -2 \int_a^b \phi_i(x) & \left(f(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x) \right) w_0(x) dx \\ -2 \int_a^b \phi_i'(x) & \left(f(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j'(x) \right) w_1(x) dx \\ -2 \int_a^b \phi_i''(x) & \left(f(x) - \sum_{j=0}^n c_j \phi_j''(x) \right) w_2(x) dx = 0 \end{aligned}$$

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف

ومنه تصبح حل المسألة هو حل النظام المسابق بالشكل :

$$C = A \cdot G^{-1}$$

والخطأ المرتكب في هذا الفضاء يكتب بالشكل :

$$E_{W^{2,2}(w,[a,b])} =$$

$$\sqrt{\int_a^b (f(x) - \phi(x))^2 w_0(x) dx + \int_a^b (f'(x) - \phi'(x))^2 w_1(x) dx + \int_a^b (f''(x) - \phi''(x))^2 w_2(x) dx}$$

مثال (1) : لنقرب التابع $f(x) = \cos x$ على المجال $[0,1]$ حيث

$$w(x) = \{w_0(x) = 1, w_1(x) = 1, w_2(x) = 1, w_3(x) = 1, w_4(x) = 1\}$$

وحيث $\phi(x) = \{\phi_0(x) = 1, \phi_1(x) = x, \phi_2(x) = x^2, \phi_3(x) = x^3, \phi_4(x) = x^4\}$

أي لنبحث عن الامثال c_i في $\phi(x) := \sum_{i=0}^2 c_i \phi_i(x)$:

باستخدام الكود (1) عندها يصبح النظام الخطي بالشكل :

$$\begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{4} & \frac{1}{5} \\ \frac{1}{2} & \frac{4}{3} & \frac{5}{4} & \frac{6}{5} & \frac{7}{6} \\ 1 & 5 & \frac{83}{4} & \frac{23}{5} & \frac{341}{6} \\ \frac{1}{3} & \frac{4}{4} & \frac{15}{5} & \frac{3}{6} & \frac{35}{6} \\ 1 & 6 & \frac{23}{5} & \frac{488}{6} & \frac{161}{6} \\ \frac{1}{4} & \frac{5}{5} & \frac{3}{6} & \frac{35}{6} & \frac{8}{6} \\ 1 & 7 & \frac{341}{6} & \frac{161}{6} & \frac{9827}{6} \\ \frac{1}{5} & \frac{6}{6} & \frac{35}{6} & \frac{8}{6} & \frac{315}{6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.8414709848078965 \\ -0.07792440345582419 \\ -2.0461457005669237 \\ -2.788634412151917 \\ -3.444921137668768 \end{pmatrix}$$

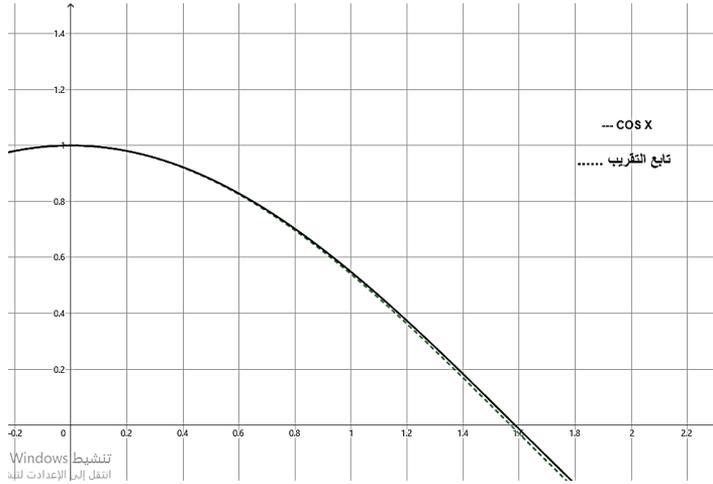
$$\begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0000020941617245 \\ 4.768200213556284 \times 10^{-7} \\ -0.5017177747540105 \\ 0.006096822056544937 \\ 0.03591852486681102 \end{pmatrix} \text{ومنه}$$

$$\phi(x) = 1.0000020941617245 + 4.768200213556284 \times 10^{-7}x - 0.5017177747540105x^2 + 0.006096822056544937x^3 + 0.03591852486681102x^4$$

ويكون الخطأ المرتكب :

$$E_{W^{2,2}(w,[a,b])} = 0.0015074832199614716$$

الشكل (2) يوضح الخط البياني لـ $\cos x$ و $\phi(x)$



الشكل (2)

مناقشة الكلفة الحسابية والدقة : نلاحظ ان الدقة عالية لكن الكلفة الحسابية مرتفعة أي زمن التنفيذ عالي وهو 6.4 ثانية (حيث استخدمنا تعليمة `abslutiming`) لحساب الوقت الذي تستغرقه وحدة المعالجة المركزية لتنفيذ الكود .

الان: ماذا لو حللنا المثال السابق باستخدام حدوديات لوجندر على المجال $[-1,1]$ حيث

$$w(x) = \{w_0(x) = 1, w_1(x) = 1, w_2(x) = 1, w_3(x) = 1, w_4(x) = 1\}$$

$$\phi(x) = \{L_0(x) = 1, L_1(x) = x,$$

$$L_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), L_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - x), L_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)\}$$

باستخدام الكود (2) و (3) عندها يصبح النظام الخطي بالشكل :

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{8}{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{122}{5} & 0 & 66 \\ 0 & 2 & 0 & \frac{1136}{7} & 0 \\ 0 & 0 & 66 & 0 & \frac{6392}{9} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.682941969615793 \\ 0. \\ -6.979908086508669 \\ 0. \\ -14.165863961743849 \end{pmatrix}$$

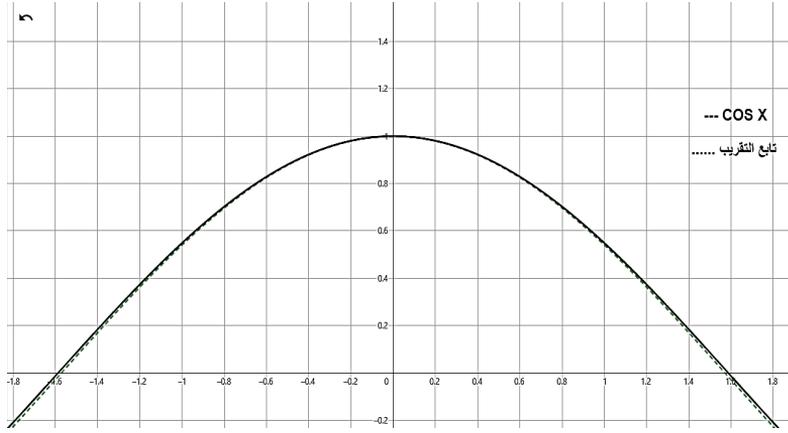
$$\begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.8414709848078965 \\ 0. \\ -0.3100445465917291 \\ 0. \\ 0.008866346217113963 \end{pmatrix} \text{ ومنه}$$

وتصبح الحدودية : $\phi(x) = 0.8414709848078965 - 0.3100445465917291x^2 + 0.008866346217113963x^4$

ويكون الخطأ المرتكب :

$$E_{W^{2,2}(w,[a,b])} = 0.049273618130178254$$

تقريب المربعات الصغرى في فضاءات سوبوليف



الشكل (3)

مناقشة الكلفة الحسابية والدقة : نلاحظ ان الدقة مقبولة والكلفة الحسابية منخفضة بسبب التعامد (حيث إن G تحتوي الكثير من الازرار) والوقت المستهلك من وحدة المعالجة المركزية في الحاسب هو 1.3 ثانية

توصيات ومقترحات : بعد البحث والحساب نوصي بتعميم النتائج السابقة على حدوديات مختلفة (لاكير مثلا او تشيبيشيف) وذلك باستخدام اوزان مختلفة والتعميم أيضا على فضاءات سوبوليف حيث $k > 2$

أكواد برنامج Mathematica المستخدمة :

كود المثال الأول :

f[x_]=Cos[x];

G=Table[$\int_0^1 x^{(i+j)} dx \int_0^1 (i*j) * x^{(i+j-2)} dx$,
{i,0,2},{j,0,2}];

G1=Transpose[G]

a=Table[$\int_0^1 f[x] * x^i dx \int_0^1 f'[x] * (i) x^{(i-1)} dx$,
{i,0,2}];

c=a.Inverse[G1];

poly={1,x,x^2};

f1[x_]=c.poly

Errorsobolev= $\sqrt{\int_0^1 (f1[x] - f[x])^2 dx + \int_0^1 (D[f1[x] - f[x], x])^2 dx}$;

N[Errorsobolev];

Plot[{f1[x],Cos[x]},{x,0,1}]

كود المثال الثاني :

f[x_]=Cos[x];

$$G = \text{Table} \left[\int_0^1 x^{(i+j)} dx \int_0^1 (i*j) * x^{(i+j-2)} dx + \int_0^1 (i*j) * (i-1) * (j-1) * x^{(i+j-4)} dx \right], \{i,0,4\}, \{j,0,4\};$$

$$a = \text{Table} \left[\int_0^1 f[x] * x^i dx + \int_0^1 f'[x] * (i) x^{(i-1)} dx + \int_0^1 f''[x] * (i * (i-1)) x^{(i-2)} dx \right], \{i,0,4\};$$

$$c = a.\text{Inverse}[G];$$

$$\text{poly} = \{1, x, x^2, x^3, x^4\};$$

$$f1[x_] = c.\text{poly};$$

$$\text{ErrorSobolev} = \sqrt{\int_0^1 (f1[x] - f[x])^2 dx + \int_0^1 (f1'[x] - f'[x])^2 dx + \int_0^1 (f1''[x] - f''[x])^2 dx};$$

$$N[\text{ErrorSobolev}]$$

$$\text{Plot}[\{f1[x], \text{Cos}[x]\}, \{x, 0, 1\}]$$

كود حدوديات لوجندر :

$$f[x_] = \text{Cos}[x];$$

$$G = \text{Table}\left[\int_{-1}^1 \text{LegendreP}[i, x] * \text{LegendreP}[j, x] \, dx + \int_{-1}^1 D[\text{LegendreP}[i, x], x] * D[\text{LegendreP}[j, x], x] \, dx + \int_{-1}^1 D[\text{LegendreP}[i, x], \{x, 2\}] * D[\text{LegendreP}[j, x], \{x, 2\}] \, dx\right]$$

{i,0,4},{j,0,4};

$$a = \text{Table}\left[\int_{-1}^1 f[x] * \text{LegendreP}[i, x] \, dx + \int_{-1}^1 f'[x] * D[\text{LegendreP}[i, x], x] \, dx + \int_{-1}^1 f''[x] * D[\text{LegendreP}[i, x], \{x, 2\}] \, dx\right], \{i,0,4\};$$

c=a.Inverse[G];

poly={1,x,x^2,x^3,x^4};

f1[x_]=c.poly;

$$\text{ErrorSobolev} = \sqrt{\int_{-1}^1 (f1[x] - f[x])^2 \, dx + \int_{-1}^1 (f1'[x] - f'[x])^2 \, dx + \int_{-1}^1 (f1''[x] - f''[x])^2 \, dx};$$

N[ErrorSobolev]

Plot[{f1[x],Cos[x]},{x,0,1}]

المراجع :

- [1] RODRIGUIZ, **Weierstass Theorem in weighted Sobolev spaces** .Journal of approximation theory , New York ,108 (2002)(P1..P4)
- [2] Abdi, H. (2007). The method of least squares. Encyclopedia of Measurement and Statistics. CA, USA: Thousand Oaks.
- [3] Miller, S. J. (2017). *The method of least squares*. In The Probability Lifesaver (pp. 625-635). Princeton University Press.
- [4] Phillips, G. M. (2003). *Interpolation and approximation by polynomials* (Vol. 14). Springer Science & Business Media.
- [5] Leoni, G. (2017). *A first course in Sobolev spaces*. American Mathematical Soc..

تقريب دوال الفضاء $L_{[-1,+1]}$ باستخدام كثيرات حدود

ليجندر و جاكوبي

طالب الدكتوراه: عمر محمود نتوف

إشراف الأستاذ الدكتور: محمد عامر

جامعة البعث – كلية العلوم – قسم الرياضيات

الملخص

سنتعرف في هذا البحث على كثيرات حدود ليجندر و جاكوبي ثم نقوم بإثبات صحة مبرهنتين ،
تتحدث الأولى عن درجة تقريب منشور فورييه _ ليجندر في النقطة $x = 0$ ، وتتحدث الثانية عن
درجة تقريب منشور فورييه _ جاكوبي في النقطة $x = 1$ ، وسنعمد في إثبات المبرهنتين على
المؤثر المصفوفي وذلك في الفضاء $L_{[-1,+1]}$.

كلمات مفتاحية: كثيرات حدود ليجندر، كثيرات حدود جاكوبي، متسلسلة فورييه — ليجندر،
متسلسلة فورييه — جاكوبي، الدالة المولدة، درجة التقريب.

Approximation of Functions of Space $L_{[-1,+1]}$ Using Legendre and Jacobi polynomials

Abstract

In this research we are going to discuss Legendre and Jacobi Polynomials then we will provide the proof of two theorems, the first one talks about the approximation's degree of Fourier – Legendre series at the point $x=0$, and the second talks about the approximation's degree of Fourier- Jacobi series at the point $x=1$, using the matrix operator in both cases and in the space $L_{[-1,+1]}$.

Key words:

Legendre Polynomial, Jacobi Polynomial, Fourier – Legendre Series, Fourier - Jacobi Series, the generated function, Degree of Approximation.

مقدمة:

إن تقريب دوال الفضاء $L_{[-1,+1]}$ باستخدام كلٍ من متسلسلة فورييه — ليجندر ومتسلسلة فورييه — جاكوبي يتم عن طريق بعض المؤثرات الخطية المحدودة والتي تؤثر على متتالية المجاميع الجزئية لتلك المتسلسلات فتنتقلها لمتتاليات أخرى تُقرب باستخدام التنظيم في الفضاء $L_{[-1,+1]}$ إلى الدوال نفسها وبدرجات تقريب مختلفة.

أهمية وهدف البحث:

إيجاد درجة تقريب دوال الفضاء $L_{[-1,+1]}$ وذلك باستخدام المؤثر المصفوفي وتطبيقه على الحد العام لمتتالية المجاميع الجزئية لكلٍ من متسلسلة فورييه — ليجندر و متسلسلة فورييه — جاكوبي.

مشكلة البحث:

تقريب دوال الفضاء المذكور باستخدام المؤثر المصفوفي وذلك بعد إيجاد التنظيم واستخدامه في عملية التقريب.

مواد وطرائق البحث:

تعريف (1) المؤثر المصفوفي : (Matrix Operator) [1]

لتكن لدينا المتسلسلة $\sum_{n=0}^{\infty} u_n$ ولتكن $\{S_n\}$ متتالية مجاميعها الجزئية، عندئذٍ نعرف المؤثر المصفوفي (A) بالشكل الآتي:

$$t_n^A = \sum_{k=0}^n a_{n,k} S_k = \sum_{k=0}^n a_{n,n-k} S_{n-k} \quad ; \quad S_n = \sum_{k=0}^n u_k$$

والمصفوفة $A = (a_{n,k})$ هي مصفوفة مثلثية سفلى لا نهائية من الثوابت الحقيقية.

وتحقق الشروط الآتية:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n a_{n,k} = 1 \quad , \quad \lim_{n \rightarrow \infty} a_{n,k} = 0 \quad ; \quad k = 0,1,2, \dots$$

$$\sum_{k=0}^n |a_{n,k}| \leq M \quad ; \quad n = 1,2, \dots \quad (\text{حيث إن } M \text{ ثابت لا يتعلق بـ } n)$$

تعريف (2) التنظيم في الفضاء [7] $L_{[-1,+1]}$:

إذا كانت الدالة f كمولة لوبيغياً على الفترة $[-1, +1]$ فإن التنظيم في الفضاء $L_{[-1,+1]}$ يأخذ الشكل الآتي:

$$\|f(x)\|_{L_{[-1,+1]}} = \int_{-1}^{+1} |f(x)| dx$$

تعريف (3) كثيرات حدود ليجنדר [4]:

تعرف كثيرات حدود ليجنדר $l_n(x)$ بالشكل الآتي:

$$l_n(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \{(1-x)^n (1+x)^n\} ; n = 0, 1, 2, \dots$$

وهي حلول المعادلة التفاضلية الآتية:

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + n(n+1)y = 0 ; n = 0, 1, 2, \dots$$

تعريف (4) الدالة المولدة لكثيرات حدود ليجنדר [6]:

تعطى الدالة المولدة لكثيرات حدود ليجنדר بالشكل الآتي:

$$(1-2x\gamma + \gamma^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} l_n(x)\gamma^n ; |\gamma| < 1, |x| \leq 1$$

كما أن كثيرات حدود ليجنדר متعامدة على الفترة $[-1, +1]$ مع دالة الوزن $W(x) = 1$

$$\int_{-1}^{+1} l_n(x)l_m(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{n,m}$$

حيث $\delta_{n,m}$ رمز دلتا كرونكر ويعطى كما يلي:

$$\delta_{n,m} = \begin{cases} 1 ; n = m \\ 0 ; n \neq m \end{cases}$$

تعريف (5) كثيرات حدود جاكوبي [5]:

تعرف كثيرات حدود جاكوبي $J_n^{(\alpha,\beta)}$ بالشكل الآتي:

$$J_n^{(\alpha,\beta)}(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{1}{(1-x)^\alpha (1+x)^\beta} \frac{d^n}{dx^n} \{(1-x)^{\alpha+n} (1+x)^{\beta+n}\}$$

حيث أن $n = 0, 1, 2, \dots$ ؛

وهي حلول المعادلة التفاضلية الآتية:

$$(1 - x^2)y'' + [\beta - \alpha - (\alpha + \beta + 2)x]y' + n(n + \alpha + \beta + 1)y = 0$$

تعريف (6) الدالة المولدة لكثيرات حدود جاكوبي [6]:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha, \beta)}(x) \gamma^n \\ = 2^{\alpha+\beta} (1 - 2x\gamma + \gamma^2)^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \gamma + (1 - 2x\gamma + \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-\alpha} \left\{ 1 + \gamma + (1 - 2x\gamma + \gamma^2)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-\beta} \end{aligned}$$

حيث إن كثيرات حدود جاكوبي متعامدة على الفترة $[-1, +1]$ مع دالة الوزن

$$W(x) = (1 - x)^\alpha (1 + x)^\beta$$

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} (1 - x)^\alpha (1 + x)^\beta J_n^{(\alpha, \beta)}(x) J_m^{(\alpha, \beta)}(x) dx \\ = \frac{2^{\alpha+\beta+1} \Gamma(n + \alpha + 1) \Gamma(n + \beta + 1)}{(2n + \alpha + \beta + 1) \Gamma(n + \alpha + \beta + 1) \Gamma(n + 1)} \delta_{n,m} \end{aligned}$$

تعريف (7) [3]:

يمكننا أن نعرف (**Big - O**) (**O** - الكبيرة) و (**o** - الصغيرة) (**Little - o**) كما يلي:

1- نقول إن $f(x) = O(g(x))$ عندما $x \rightarrow a$ إذا وجد ثابت موجب c يحقق ما يلي:

$$|f(x)| \leq c|g(x)|$$

2- نقول إن $f(x) = o(g(x))$ عندما $x \rightarrow a$ إذا تحقق ما يلي

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = 0$$

النتائج ومناقشتها:

تقريب دوال الفضاء $L_{[-1, +1]}$ باستخدام كثيرات حدود ليجندر:

لتكن لدينا الدالة $f \in L_{[-1,+1]}$ عندئذٍ يعطى منشور هذه الدالة بدلالة كثيرات حدود ليجنדר $l_n(x)$ وفق الآتي:

$$f(x) \sim \sum_{n=0}^{\infty} d_n(f) l_n(x) \dots (1)$$

حيث:

$$d_n(f) = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^{+1} l_n(z) f(z) dz$$

ولتكن $A \equiv (a_{n,k})$ مصفوفة مثلثية سفلى لانهاية من العناصر غير السالبة والتي تحقق

$$A_{n,k} = \sum_{r=k}^n a_{n,r}, A_{n,n} = 1; n \geq 0$$

$$t_n^A = \sum_{k=0}^n a_{n,k} S_k(f; x)$$

مبرهنة (1): إن درجة تقريب منشور فورييه — ليجندر في النقطة $x = 0$ باستخدام المؤثر المصفوفي t_n^A تعطى كما يلي :

$$\| t_n^A(f, 0) - f(0) \|_{L_{[-1,+1]}} = o(\varphi(n))$$

بحيث تتحقق الفرضية الآتية:

$$\int_0^{\pi} \sqrt{\sin \theta} |\psi(\theta)| d\theta = o\left(\frac{\sqrt{n\pi}}{4n+1} \varphi(n)\right)$$

حيث إن $\varphi(t)$ دالة موجبة متزايدة باطراد بالنسبة إلى t وتحقق:

$$\varphi(n) \rightarrow \infty; n \rightarrow \infty$$

تقريب دوال الفضاء $L_{[-1,+1]}$ باستخدام متسلسلة فورييه – جاكوبي (Fourier – Jacobi) Series):

لتكن لدينا الدالة $f \in L_{[-1,+1]}$ عندئذٍ يعطى منشور هذه الدالة بدلالة كثيرات حدود جاكوبي $J_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ وفق الآتي :

$$f(x) \sim \sum_{n=0}^{\infty} a_n(f) J_n^{(\alpha, \beta)}(x)$$

حيث $a_n(f)$ هي معاملات منشور فورييه — جاكوبي وتعطى الشكل:

$$a_n(f) = \frac{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(n + \alpha + 1)\Gamma(n + \beta + 1)} \int_{-1}^{+1} (1 - z)^{\alpha} (1 + z)^{\beta} f(z) J_n^{(\alpha, \beta)}(z) dz$$

مبرهنة (2): : إن درجة تقريب منشور فورييه — جاكوبي في النقطة $x = 1$ باستخدام المؤثر المصفوفي t_n^A تعطى كما يلي:

$$\| t_n^A(f, 1) - f(1) \|_{L_{[-1, +1]}} = o(\xi(n))$$

وبحيث تتحقق الفرضيات الآتية:

$$\int_0^{\frac{c}{n}} \Theta(\theta) \sin(\theta) d\theta = o\left(\frac{\Gamma(n + \beta + 1)\xi(n)}{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)n^{\alpha}}\right)$$

$$\int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \theta^{-\alpha - \frac{1}{2}} \Theta(\theta) \sin(\theta) d\theta = o\left(\frac{\Gamma(n + \beta + 1)\xi(n)}{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)n^{-\frac{1}{2}}}\right)$$

حيث c ثابت موجب و $\xi(t)$ دالة موجبة متزايدة باطراد بالنسبة إلى t وتحقق:

$$\xi(n) \rightarrow \infty ; n \rightarrow \infty$$

نعرض الإثبات بعد التمهيديات الآتية، حيث نعلم عليها في إثبات المبرهنات السابقتين:

تمهيدية (1) [2]:

ليكن α, β عددين حقيقيين اختياريين فإنه عندما $n \rightarrow \infty$ يكون:

$$J_n^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) = n^{-\frac{1}{2}} K(\theta) \cos(N\theta + V) + O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) ; 0 \leq \theta \leq \pi$$

حيث إن:

$$K(\theta) = \pi^{-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{-\alpha-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{-\beta-\frac{1}{2}}$$

$$N = n + \frac{\alpha + \beta + 1}{2}, \quad V = -\left(\alpha + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2}$$

وترتبط كثيرات حدود جاكوبي مع كثيرات حدود ليجنדר بوضع $\alpha = \beta = 0$ في كثيرات حدود جاكوبي لنحصل على كثيرات حدود ليجنדר ومنه نجد:

$$N = n + \frac{1}{2}, \quad V = -\frac{\pi}{4}$$

$$\begin{aligned} K(\theta) &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{-\alpha-\frac{1}{2}} \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{-\beta-\frac{1}{2}} = \pi^{-\frac{1}{2}} \left(\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin \theta)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

ومما سبق تنتج التمهيدية الآتية:

تمهيدية (2):

إذا كانت $\alpha = \beta = 0$ فإنه عندما $n \rightarrow \infty$ يكون:

$$l_n(\cos \theta) = n^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin \theta)^{-\frac{1}{2}} \cos \left(n\theta + \frac{\theta}{2} - \frac{\pi}{4} \right) + O \left(n^{-\frac{1}{2}} \right);$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

تمهيدية (3) [2]:

ليكن α, β عددين حقيقيين اختياريين وليكن c ثابت موجب فإنه عندما $n \leftarrow \infty$ يكون:

$$J_n^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) = \begin{cases} \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} O \left(n^{-\frac{1}{2}} \right) & ; \quad cn^{-1} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \\ O(n^\alpha) & ; \quad 0 \leq \theta \leq cn^{-1} \end{cases}$$

إثبات المبرهنة (1):

لدينا كما هو معلوم

$$\frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} l_n(x)t^n$$

وعندما $x = 0$ نجد:

$$(1-t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} l_n(0)t^n$$

$$1 - \frac{t^2}{2} + \frac{1.3}{2^3}t^4 \dots \dots \dots = l_0(0)t^0 + l_1(0)t^1 + l_2(0)t^2 + \dots$$

بالمطابقة نجد:

$$l_0(0) = 1, l_2(0) = -\frac{1}{2}, l_4(0) = \frac{3}{8}, \dots \dots$$

$$l_1(0) = l_3(0) = \dots = 0$$

ومنه نجد:

$$l_{2n+1}(0) = 0, l_{2n}(0) = \frac{(-1)^n(2n-1)!!}{(2n)!!}$$

وبما أن:

$$S_n(f, 0) = \sum_{k=0}^n d_k(f)l_k(0)$$

لذا نستطيع أن نكتب الآتي:

$$S_n(f, 0) = \sum_{k=0}^n d_{2k}(f)l_{2k}(0)$$

حيث قمنا بتبديل كل k بـ $2k$

وبما أن:

$$l_{2n+1}(0) = 0, l_{2n}(0) = \frac{(-1)^n(2n-1)!!}{(2n)!!}$$

ونعلم أن:

$$d_{2k}(f) = \frac{4k+1}{2} \int_{-1}^{+1} l_{2k}(y) f(y) dy$$

ومنه نجد:

$$\begin{aligned} S_n(f, 0) &= \sum_{k=0}^n \left(\frac{4k+1}{2} \right) \int_{-1}^{+1} f(y) l_{2k}(y) dy \frac{(-1)^k (2k-1)!!}{(2k)!!} \\ &= \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} f(y) \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2k-1)!! (4k+1)}{(2k)!!} l_{2k}(y) dy \end{aligned}$$

وبما أن:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2k-1)!! (4k+1)}{(2k)!!} l_{2k}(y) \\ = O \left[\frac{(-1)^n (2n-1)!! (4n+1)}{(2n)!!} l_{2n}(y) \right] \end{aligned}$$

ومنه نجد:

$$\begin{aligned} S_n(f, 0) &= O \left[\frac{(-1)^n (2n-1)!! (4n+1)}{2(2n)!!} \int_{-1}^{+1} f(y) l_{2n}(y) dy \right] \\ t_n^A(f, 0) &= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(-1)^k (2k-1)!! (4k+1)}{2(2k)!!} \int_{-1}^{+1} f(y) l_{2k}(y) dy \right] \end{aligned}$$

ولنضع العلاقة المفيدة الآتية:

$$\phi(y) = \frac{f(y) - f(0)}{2}$$

ومنه فإن:

$$t_n^A(f, 0) - f(0) = \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(-1)^k (2k-1)!! (2k+1)}{(2k)!!} \int_{-1}^{+1} \phi(y) l_{2k}(y) dx \right]$$

لاحظ:

$$\frac{(2k-1)!!}{(2k)!!} = \frac{(2k-1)(2k-3)(2k-5) \times \dots \times 5 \times 3 \times 1}{(2k)(2k-2)(2k-4) \times \dots \times 6 \times 4 \times 2} < 1$$

$$\frac{(2k-1)!!}{(2k)!!} = o(1) \text{ أي أن:}$$

نفرض أن: $y = \cos \theta$ حيث $-1 \leq y \leq 1$ أي $0 \leq \theta \leq \pi$ ومنه:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} \phi(y) l_{2k}(y) dy &= - \int_{\pi}^0 \phi(\cos \theta) l_{2k}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \int_0^{\pi} \sin \theta \phi(\cos \theta) l_{2k}(\cos \theta) d\theta \end{aligned}$$

وبالتالي نجد:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} |\phi(\cos \theta)| |\sin \theta| |l_{2k}(\cos \theta)| d\theta \\ < \int_0^{\pi} |\phi(\cos \theta)| |\sin \theta| \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (2k)^{-\frac{1}{2}} (\sin \theta)^{-\frac{1}{2}} d\theta \end{aligned}$$

وذلك حسب التمهيدية (2).

حيث إن:

$$(\sin \theta)^{\frac{1}{2}} |l_n(\cos \theta)| < \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (n)^{-\frac{1}{2}}; 0 \leq \theta \leq \pi$$

إذاً:

$$\int_0^{\pi} |\phi(\cos \theta)| |\sin \theta| |l_{2k}(\cos \theta)| d\theta < \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (k)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\pi} \frac{|\sin \theta|}{\sqrt{\sin \theta}} |\phi(\cos \theta)| d\theta$$

$$= \left(\frac{1}{\pi k}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\pi} \sqrt{\sin \theta} |\phi(\cos \theta)| d\theta$$

$$f(y)|_{y=0} = f(0)$$

$$f(y)|_{y=0} = g(\theta)|_{\cos \theta=0} = g(\theta)|_{\theta=\arccos 0} = g\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$g(x) = (f \circ \cos)(x)$$

$$\phi(y) = \psi(\theta) = \frac{g(\theta) - g\left(\frac{\pi}{2}\right)}{2} ; \psi(x) = \phi \circ \cos(x)$$

$$\Rightarrow \int_0^{\pi} \sqrt{\sin \theta} |\phi(\cos \theta)| d\theta = \int_0^{\pi} \sqrt{\sin \theta} |\psi(\theta)| d\theta$$

$$t_n^A(f, 0) - f(0) = t_n^A\left(g, \frac{\pi}{2}\right) - g\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

حيث: $g = f \circ \cos$ ، ومنه:

$$t_n^A\left(g, \frac{\pi}{2}\right) - g\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O\left[\frac{(-1)^k (2k-1)!! (4k+1)}{(2k)!! (\pi k)^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\pi} \sqrt{\sin \theta} |\psi(\theta)| d\theta\right]$$

وحسب فرضيات المبرهنة يكون:

$$|t_n^A(f, 0) - f(0)| = O\left(\frac{4n+1}{\sqrt{n\pi}}\right) \sum_{k=0}^n a_{n,k} o\left(\frac{\sqrt{n\pi}}{4n+1} \varphi(n)\right)$$

$$= O\left(\frac{4n+1}{\sqrt{n\pi}}\right) o\left(\frac{\sqrt{n\pi}}{4n+1} \varphi(n)\right) \sum_{k=0}^n a_{n,k}$$

وبالتالي:

$$|t_n^A(f, 0) - f(0)| = O\left(n^{+\frac{1}{2}}\right) o\left(\varphi(n)n^{-\frac{1}{2}}\right) \sum_{k=0}^n a_{n,k}$$

$$= o(\varphi(n)) ; n \rightarrow \infty$$

حيث إن:

$$\frac{4n+1}{(n\pi)^{\frac{1}{2}}} = \frac{4n+1}{\sqrt{n\pi}} = O(\sqrt{n}) = O\left(n^{+\frac{1}{2}}\right)$$

إذاً:

$$\int_{-1}^{+1} |t_n^A(f, 0) - f(0)| dx = o(\varphi(n)) \int_{-1}^{+1} dx = 2o(\varphi(n))$$

$$= o(\varphi(n)) ; n \rightarrow \infty$$

عندئذٍ:

$$\|t_n^A(f, 0) - f(0)\|_{L_{[-1,+1]}} = o(\varphi(n)) ; n \rightarrow \infty$$

وبهذا يكون إثبات المبرهنة الأولى قد اكتمل.

إثبات المبرهنة (2):

نعلم أن الدالة المولدة لكثيرات حدود جاكوبي تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\frac{2^{\alpha+\beta}}{R(1-t+R)^\alpha(1+t+R)^\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(x)t^n$$

$$R = \sqrt{1-2xt+t^2} \text{ حيث:}$$

$$x=1 \Rightarrow \frac{2^{\alpha+\beta}}{\sqrt{1-2t+t^2}(1-t+\sqrt{1-2t+t^2})^\alpha(1+t+\sqrt{1-2t+t^2})^\beta}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1)t^n$$

$$\frac{2^{\alpha+\beta}}{\sqrt{(1-t)^2} \left(1-t+\sqrt{(1-t)^2}\right)^\alpha \left(1+t+\sqrt{(1-t)^2}\right)^\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1)t^n$$

$$\frac{2^{\alpha+\beta}}{(1-t)(1-t+1-t)^\alpha(1+t+1-t)^\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1)t^n$$

$$\Rightarrow \frac{2^{\alpha+\beta}}{(1-t)(2-2t)^\alpha(2)^\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1)t^n ; |t| < 1$$

$$\Rightarrow \frac{2^{\alpha+\beta}}{(2)^\alpha(2)^\beta(1-t)(1-t)^\alpha} = \frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1)t^n ; |t| < 1$$

لكن:

$$\frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+\alpha}{n} t^n$$

وذلك لأن:

$$\left(\frac{1}{1-x}\right)^{(n)} = \frac{n!}{(1-x)^{n+1}}$$

ومنه نجد:

$$\left(\frac{1}{1-t}\right)^{(\alpha)} = \frac{\alpha!}{(1-t)^{\alpha+1}} = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{(1-t)^{\alpha+1}}$$

$$\frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \left(\sum_{n=0}^{\infty} t^n\right)^{(\alpha)} = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \left(\sum_{n=\alpha}^{\infty} \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} t^n\right) ; \alpha \leq n$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \left(\sum_{n=\alpha}^{\infty} \frac{n!}{(n-\alpha)!} t^{n-\alpha}\right) = \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+\alpha)!}{n!} t^n\right)$$

$$= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+\alpha)!}{\alpha! n!} t^n \right)$$

إذاً:

$$\frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+\alpha}{n} t^n$$

وبالمطابقة مع: $\sum_{n=0}^{\infty} J_n^{(\alpha,\beta)}(1) t^n = \frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}}$ نحصل على: $J_n^{(\alpha,\beta)}(1) = \binom{n+\alpha}{n}$

لنكتب الآن:

$$\begin{aligned} S_n(f, 1) &= \sum_{k=0}^n a_k(f) J_k^{(\alpha,\beta)}(1) \\ &= \sum_{k=0}^n \frac{(2k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+1)}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(k+\alpha+1)\Gamma(k+\beta+1)} \binom{k+\alpha}{k} \int_{-1}^{+1} (1-y)^{\alpha}(1+y)^{\beta} f(y) J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \\ &= \frac{1}{2^{\alpha+\beta+1}} \int_{-1}^{+1} (1-y)^{\alpha}(1+y)^{\beta} f(y) \sum_{k=0}^n \binom{k+\alpha}{k} \frac{(2k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+1)}{\Gamma(k+\alpha+1)\Gamma(k+\beta+1)} J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \\ &= \frac{1}{2^{\alpha+\beta+1}} \int_{-1}^{+1} (1-y)^{\alpha}(1+y)^{\beta} f(y) \sum_{k=0}^n \frac{(2k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+1)\Gamma(k+\alpha+1)}{\Gamma(k+\alpha+1)\Gamma(k+\beta+1)\Gamma(k+1)\Gamma(\alpha+1)} J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \\ &= \frac{1}{2^{\alpha+\beta+1}} \int_{-1}^{+1} (1-y)^{\alpha}(1+y)^{\beta} f(y) \sum_{k=0}^n \frac{(2k+\alpha+\beta+1)\Gamma(k+\alpha+\beta+1)}{\Gamma(k+\beta+1)\Gamma(\alpha+1)} J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \end{aligned}$$

ولدينا

$$\sum_{k=0}^n \frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(k + \beta + 1)\Gamma(\alpha + 1)} J_k^{(\alpha,\beta)}(y)$$

$$= O \left[\frac{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(n + \beta + 1)\Gamma(\alpha + 1)} J_n^{(\alpha,\beta)}(y) \right]$$

ومنه نجد أن:

$$S_n(f, 1) = \frac{1}{2^{\alpha+\beta+1}} \int_{-1}^{+1} (1-y)^\alpha (1+y)^\beta f(y) \times$$

$$\times O \left[\frac{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(\alpha + 1)\Gamma(n + \beta + 1)} J_n^{(\alpha,\beta)}(y) \right] dy$$

$$t_n^A(f, 1) = \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(\alpha + 1)\Gamma(k + \beta + 1)} \times \right.$$

$$\left. \times \int_{-1}^{+1} (1-y)^\alpha (1+y)^\beta f(y) J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \right]$$

ولنضع العلاقة المفيدة الآتية:

$$\Psi(y) = \frac{(1-y)^\alpha (1+y)^\beta [f(y) - f(1)]}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(\alpha + 1)}$$

ومنه نجد:

$$t_n^A(f, 1) - f(1) =$$

$$= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(k + \beta + 1)} \times \right.$$

$$\left. \times \int_{-1}^{+1} \Psi(y) J_k^{(\alpha,\beta)}(y) dy \right]$$

نفرض أن: $y = \cos \theta$ حيث $-1 \leq y \leq 1$ أي $0 \leq \theta \leq \pi$ ومنه:

$$\begin{aligned}
 \int_{-1}^{+1} \Psi(y) J_k^{(\alpha, \beta)}(y) dy &= - \int_{\pi}^0 \Psi(\cos \theta) J_k^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\
 &= 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Psi(\cos \theta) J_k^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\
 &= 2 \int_0^{\frac{c}{n}} \Psi(\cos \theta) J_k^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\
 &\quad + 2 \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Psi(\cos \theta) J_k^{(\alpha, \beta)}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\
 &= 2 \int_0^{\frac{c}{n}} \Psi(\cos \theta) O(n^\alpha) \sin \theta d\theta + 2 \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Psi(\cos \theta) \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) \sin \theta d\theta \\
 &= 2O(n^\alpha) \int_0^{\frac{c}{n}} \Psi(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\
 &\quad + 2O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Psi(\cos \theta) \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta
 \end{aligned}$$

وذلك حسب التمهيدية (3)

ومن جهة أخرى:

$$f(y)|_{y=1} = g(\theta)|_{\cos \theta=1} = g(\theta)|_{\theta=\arccos 1} = g(0)$$

$$g(x) = (f \circ \cos)(x)$$

$$\Psi(\cos \theta) = \Theta(\theta) = \frac{(1 - \cos \theta)^\alpha (1 + \cos \theta)^\beta [g(\theta) - g(0)]}{2^{\alpha+\beta+1} \Gamma(\alpha + 1)}$$

$$; \Theta(x) = \Psi \circ \cos(x)$$

وبالتالي نجد:

$$2O(n^\alpha) \int_0^{\frac{c}{n}} \Psi(\cos \theta) \sin \theta d\theta + 2O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Psi(\cos \theta) \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta$$

$$= 2O(n^\alpha) \int_0^{\frac{c}{n}} \Theta(\theta) \sin \theta d\theta + 2O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Theta(\theta) \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta$$

وبما أن:

$$|t_n^A(f, 1) - f(1)| = |t_n^A(g, 0) - g(0)|$$

$$\begin{aligned} |t_n^A(f, 1) - f(1)| &= \\ &= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(k + \beta + 1)} \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ 2O(n^\alpha) \int_0^{\frac{c}{n}} \Theta(\theta) \sin \theta d\theta + 2O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) \int_{\frac{c}{n}}^{\frac{\pi}{2}} \Theta(\theta) \theta^{-\alpha-\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta \right\} \right] \end{aligned}$$

وحسب فرضيات المبرهنة نكتب:

$$\begin{aligned} |t_n^A(f, 1) - f(1)| &= \\ &= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(k + \beta + 1)} \right. \\ &\quad \times \left\{ 2O(n^\alpha) o \left(\frac{\Gamma(n + \beta + 1)\xi(n)}{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)n^\alpha} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. + 2O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right) o \left(\frac{\Gamma(n + \beta + 1)\xi(n)}{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)n^{-\frac{1}{2}}} \right) \right\} \right] \\ &= \sum_{k=0}^n a_{n,k} O \left[\frac{(2k + \alpha + \beta + 1)\Gamma(k + \alpha + \beta + 1)}{\Gamma(k + \beta + 1)} \right. \\ &\quad \left. \times o \left(\frac{\Gamma(n + \beta + 1)\xi(n)}{(2n + \alpha + \beta + 1)\Gamma(n + \alpha + \beta + 1)} \right) \right] \end{aligned}$$

أي أن:

$$|t_n^A(f, 1) - f(1)| = \xi(n)$$

$$\int_{-1}^{+1} |t_n^A(f, 1) - f(1)| dx = o(\xi(n)) \int_{-1}^{+1} dx = 2o(\xi(n))$$

$$= o(\xi(n)) \quad ; \quad n \rightarrow \infty$$

عندئذ:

$$\|t_n^A(f, 1) - f(1)\|_{L_{[-1, +1]}} = o(\xi(n)) \quad ; \quad n \rightarrow \infty$$

وبهذا يكون إثبات المبرهنة الثانية قد اكتمل.

التوصيات والمقترحات:

نوصي بدراسة التقريب باستخدام كثيرات حدود أخرى على سبيل المثال دراسة التقريب باستخدام

كثيرات حدود هرميت بمتغيرين ودليل واحد في الفضاء $L_{(-\infty, +\infty)}$

وكثيرات حدود لاجير بمتغيرين ودليل واحد في الفضاء $L_{[1, +\infty[}$ حيث نستطيع كتابة:

$$H_n(x, y) = n! \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{y^r x^{n-2r}}{r! (n-2r)!}, \quad H_n(x, 0) = x^n$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x, y) = e^{xt+yt^2}$$

$$L_n(x, y) = n! \sum_{r=0}^n \frac{(-1)^r y^{n-r} x^r}{(n-r)! (r!)^2}, L_n(x, 0) = (-1)^n \frac{x^n}{n!}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n(x, y) = \frac{1}{1-yt} e^{-\frac{xt}{1-yt}}$$

المراجع:

1. A. Alotibi, M. Mursaleen, 2013 " Applications of Hankel and Regular Matrices in Fourier series ", (1-3)
2. G. Szego, 1975, " Orthogonal polynomials ", New York, NY Press Colloquium Publication American Mathematical Society, (440).
3. Gradshteyn and I. M. Ryzhik 2007 " Table of integrals series and products "
4. T.H Fay and p.Hendrik Kloppers, 2006,"The Gibbs phenomenon for series of orthogonal polynomials "international journal of mathematical education
5. N. J. Ford , H. Moayed, and M. M .Rodrigues,2018, "Orthogonality for a class of generalised Jacobi polynomial $p_v^{(\alpha,\beta)}(x)$, "fractional differential calculus,(95-110)
6. Taekyun Kim, Dae San Kim, Jongkyum Kwon, and Dmitry V. Dolgy, 2018, " Expressing Sums of Finite Products of Chebyshev

**Polynomials of the Second Kind and of Fibonacci Polynomials by
Several Orthogonal Polynomials " (1-14).**

7. محمد عامر , عمر نتوف 2021 " تقريب دوال الفضاء $L_{(-\infty, +\infty)}$ باستخدام كثيرات حدود
هرميت وكثيرات حدود تشيبيشيف — هرميت " مجلة جامعة البعث المجلد 43.

