

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 44 . العدد 15

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 : ++ 963 31 2138071

. 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 (كتابة 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 ألف 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		
38-11	عاليه الرفاعي د. عدنان كودلاً د. فاطمة الرحال	دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض مشتقاته
70-39	عمران بلال د. ديب باكر د. صالح الرحل	تأثير طبيعة الوسط وتركيز المحلول على الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية
98-71	كليم فياض د. بشير الياس د. محمد جمال الخطيب	تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)
120-99	كندة محمود د. إبراهيم أسعد اسماعيل	اصطناع بورات الألمنيوم Al_2O_3 بطريقة الترسيب المشترك ودراسة خصائصه البنيوية
158-121	لمى حاتم د. مصطفى حسن	دراسة تحريكه لآلة واط (II) و للآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II) بوصلة ذات مفصلين

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض

مشتقاته

طالب الدراسات العليا: عاليه الجندلي الرفاعي

كلية: العلوم - جامعة: البعث

الدكتور المشرف: عدنان كودلاً + د. فاطمة الرحال

الملخص

تم في هذا العمل دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض مشتقاته (ميثا وبارانتروالفيينول) بوجود الأسيون كمذيب باستخدام برنامج Gaussian09 وتطبيق المجموعة القاعدية ((6-311++G(2d,p)) ضمن طريقة (B3LYP) التي تعتمد على نظرية تابعة الكثافة (Density functional theory) (DFT)، وذلك لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها. ففي البداية حددت البنى الهندسية الفضلى في الحالة الأساسية والحالات المثارة، ودرست التغييرات البنيوية والإلكترونية لهذه المركبات بوجود الأسيون كمذيب حيث لوحظ تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا ثم درست الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة وبالفسفرة والمردود الكوانتي وكان المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً هو بارانتروالفيينول يليه الفينول يليه ميثانتروالفيينول، وإيجاد أطياف IR و UV-Vis لهذه المركبات كوانتياً.

الكلمات المفتاحية: الفينول، المردود الكوانتي، الفلورة، الفسفرة، طاقة الامتصاص، نظرية

تابعة الكثافة، الخصائص الضوئية.

Study of The Effect of Light on The Structural and Electronic Properties of Phenol and Some of Its Derivatives

Abstract

In this work, the effect of light on structural and electronic properties of phenol and some of its derivatives (meta and para-nitrophenol) was studied in the presence of acetone as a solvent using Gaussian09 program and density functional theory (DFT), using B3LYP functional and 6-311G++(2d, p) basis set, because of the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

Initially, the optimal structures were determined in the ground and excited states, and the structural and electronic changes of these compounds were studied in the presence of acetone as a solvent. A small change in bond lengths and angles was observed, then the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorescence emission, and quantum yield were studied. The most photoactive compound was para-nitrophenol, then phenol then meta-nitrophenol. And IR and UV-Vis spectra of these compounds were found.

Key words: phenol, quantum yield, fluorescence, phosphorescence , absorption energy, density functional theory, optical properties.

مقدمة (Introduction):

تُعد الكيمياء الضوئية فرع من فروع الكيمياء والتي تهتم بالتأثيرات الكيميائية للضوء ويُستخدم هذا المصطلح لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (200-400 nm) أو امتصاص الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750 nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750-2500 nm) .

يُسمى التفاعل الناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء بالتفاعل الكيميائي الضوئي حيث تُشكل حالات مُثارة انتقالية نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء التي تختلف في خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات الأصلية ومن أنواع التفاعلات الكيميائية (التفكك الضوئي، التماكب الضوئي، الأكسدة الضوئية، البلمرة الضوئية،....).

لعبت الكيمياء الضوئية دوراً كبيراً ومهماً في الصناعات بمختلف أنواعها ومنها صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية حيث تلقى المركبات الدوائية اهتماماً استثنائياً في السنوات الحالية نظراً لأهميتها العالية وإمكانية دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية لها، لذلك قمنا في هذا البحث بدراسة الخصائص الضوئية للفينول وبعض مشتقاته (ميثا وبارا نثرو الفينول). حيث يمتاز الفينول بخصائص مضادة للبكتيريا وبعض الفيروسات والفطريات ويستخدم كمعقم ومخفف للألم في حالات التهاب الحلق ويخفف من التهيج والاحتقان في الفم.

تميز جزيء الفينول من الناحية الطيفية في حالاته الإلكترونية الأساسية والمثارة الأولى وبسبب أهميته في مجال التحليل الطيفي تم تحديد الأشكال الهندسية والترددات الاهتزازية للفينول في الحالات الإلكترونية الأساسية والمثارة الأولى باستخدام مجموعات قاعدية مختلفة. وتم حساب المنشأ الإلكتروني لإثارة $S_0 \rightarrow S_1$ بالإضافة إلى ذلك تم حساب ترددات S_1 على مستوى نظرية CIS/cc-pVDZ.^[1]

كما تم فحص بنية الفينول في الحالة الإلكترونية المثارة S_1 بإجراء التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية الذي حلّ دورانياً لنظائر الفينول المختلفة. حددت البنية الفضلى لـ 12 نظيراً باستخدام استراتيجيات Kraitchma مختلفة. حيث تمت مقارنة الهياكل الناتجة والتي تختلف في مقدار اعتبار التأثيرات الاهتزازية فيما بينها بالإضافة إلى نتائج الدراسات المبدئية المنشورة ووجدنا قصر طول الرابطة CO وزيادة في طول الرابطة OH وتوسيع الحلقة العطرية عند الإثارة الإلكترونية.^[2]

ودرس فلورة الفينول وبعض أوليغومراته بالطرائق الحاسوبية وقورنت مع البيانات التجريبية المتوفرة. حيث لوحظ اختلافاً في الزوايا ثنائية الأضلاع بين الحالة الأساسية ومقابلاتها في الحالة المثارة الأحادية. وازدياد في الأطوال الموجية المتوقعة لإنبعاث الفلورة مع زيادة عدد الحلقات العطرية وصلت إلى ارتفاع (450 nm).^[3]

وشهدت السنوات القليلة الماضية زيادة في الاهتمام (نظرياً وتجريبياً) بالكيمياء الضوئية للجزيئات غير المتجانسة مثل: (الأزولات و الفينولات) مما أدى إلى تسليط الضوء على أهمية الحالات المثارة الانفصالية التي شكلتها ترقية الإلكترون إلى المدارات الجزيئية* σ .^[4]

كما تم وصف التحلل الكيميائي لـ بارانتروالفينول على سبيكة راني بثلاث تراكيز مختلفة وتعريضهم للأمواج فوق الصوتية لفترات مختلفة، بعد ذلك حدد تركيز البارانتروالفينول في المحلول بواسطة جهاز الإمتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي، ووجد أن النسبة

المئوية لإزالة بارانتروالفينول (40%) بواسطة سبيكة راني Ni-Al هي (95%) بعد (30min).^[5]

وحسبت هندسة التوازن، فجوة الطاقة (HOMO-LUMO) والتحولات الكيميائية والترددات الاهتزازية وشدة الأشعة تحت الحمراء ورامان والمعلمات الديناميكية لجزيء بارانتروالفينول باستخدام طرائق (HF و DFT/B3LYP) التي تستخدم المجموعة القاعدية (6-311+G)، حيث تمت مقارنة المعلمات الهندسية (مثل: طول الرابطة- زاوية الرابطة) والترددات الاهتزازية المحسوبة نظرياً مع القيم التجريبية المقابلة.^[6]

كما حسبت ترددات الاهتزازات التوافقية وشدة الأشعة تحت الحمراء ل بارانتروالفينول وكذلك هندسة بارا وأورثو نترو الفينول باستخدام نظرية تابعة الكثافة (DFT/B3LYP) والمجموعة القاعدية (6-31G(d,p)). توافقت الأطياف المحسوبة بشكل جيد مع أطياف IR للحالة الغازية والصلبة ل بارانتروالفينول.^[7]

وقورنت النتائج التجريبية والنظرية لتوزع كثافة شحنة الإلكترون والجهد الكهروستاتيكي حول جزيء ميتانتروالفينول المعروف بخصائصه البنوية المثيرة للاهتمام. كما سمحت معرفة كثافة شحنة الإلكترون باكتشاف الخصائص الجزيئية المختلفة مثل عزم ثنائي القطب والجهد الكهروستاتيكي.^[8]

أهداف البحث (Research Aims):

- 1- دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للمركبات: الفينول (Ph) -بارانتروالفينول (PNP) - ميثانتروالفينول (MNP).
- 2- إيجاد المردود الكوانتي ومردود الفلورة والفسفرة وطاقة الامتصاص التي تؤدي لإثارة الجزيئة وطاقة التنشيط وإيجاد مخطط جابلونسكي لكل مركب.
- 3- إيجاد أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وأطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV- Vis).

الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):

تم استخدام الطريقة الكوانتية المرمزة بـ (DFT/B3LYP(6-311++G(2d,p))), وهي عبارة عن طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (Density Functional Theory) والمطورة من قبل بيكي (A.D.Becke) [9]. ومن قبل لي-يانغ-بار (C.Lee, W. Yang and R.G.Parr) [10]. وكذلك طريقة تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (Time Dependent Density Functional Theory) TD-DFT إذ تمثل (6-311G) المجموعة القاعدية التكافؤية المستخدمة ضمن إطار هذه الطريقة ويشير (2d,p) إلى الاستقطاب أما (++) فتشير إلى توابع الانتشار المستخدمة.

الحسابات (Calculations):

نفذت الحسابات باستخدام برنامجي GaussView6 و Gaussian09 [20]، حيث حسبت طاقة الامتصاص لجزيئة ما نتيجة امتصاص الضوء، من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (أي قبل تعرّض الجزيئة للضوء)

والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المثارة (أي بعد تعرّض الجزيئة للضوء) وفق العلاقات الآتية:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = E_{i(\text{optimized ground state})} - E_{i(\text{excited states})} \quad (1)$$

أما طول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فنُحسب كما يأتي:

$$(2)$$

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = h \nu_{\text{Absorption}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{Absorption}}} \Rightarrow \lambda_{\text{Absorption}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Absorption}}}$$

حيث h : ثابت بلانك قيمته:

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \\ &= 6.626 \times 10^{-27} \times 10^{-7} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \\ &= 6.626 \times 10^{-27} \times 0.624 \times 10^{12} = 4.1346 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s} \end{aligned}$$

c : سرعة الضوء

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1} = 3 \times 10^{17} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$$

ويتم حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الأحادية الأولى:

$$\epsilon_{\text{Fluorescence}} = E_{i(\text{optimized ground state})} - E_{i(\text{optimized first excited singlet state})} \quad (3)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda_{\text{Fluorescens}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Fluorescence}}} \quad (4)$$

أما طاقة الإصدار بالفسفرة فنُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الثلاثية الأولى:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Phosphorescenc}} &= E_{i(\text{optimized ground state})} \\ &\quad - E_{i(\text{optimized first excited triplet state})} \quad (5) \end{aligned}$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة، فيُحسب، كما يأتي:

$$\lambda_{\text{Phosphorescens}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Phosphorescence}}} \quad (6)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\epsilon_{\text{Activation}} = \epsilon_{\text{Absorption}} - \epsilon_{\text{Emission}} \quad (7)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\epsilon_{\text{Activation}}}{\epsilon_{\text{Absorption}}} \quad (8)$$

كما يتم حساب طاقة الارتباط (ΔE_b Bond energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\Delta E_b (M) = E_i (\text{optimized Molecule}) - \sum_{A=1}^N E_i (\text{optimized Atom}) \quad (9)$$

حيث E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy).

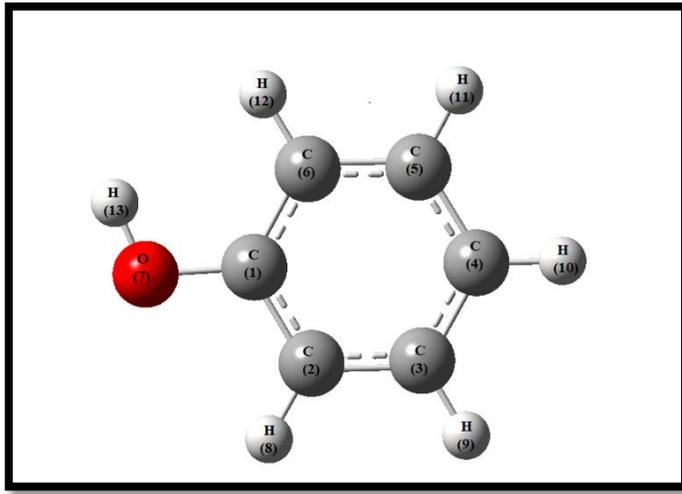
النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

أولاً: تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية:

تم دراسة الفينول وبارانتروالفينول وميتانتروالفينول في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

1- دراسة مركب الفينول (Ph):

يظهر الشكل (1) الهندسة الفضلى لـ الفينول.



الشكل (1): البنية الهندسية الفضلى للفينول.

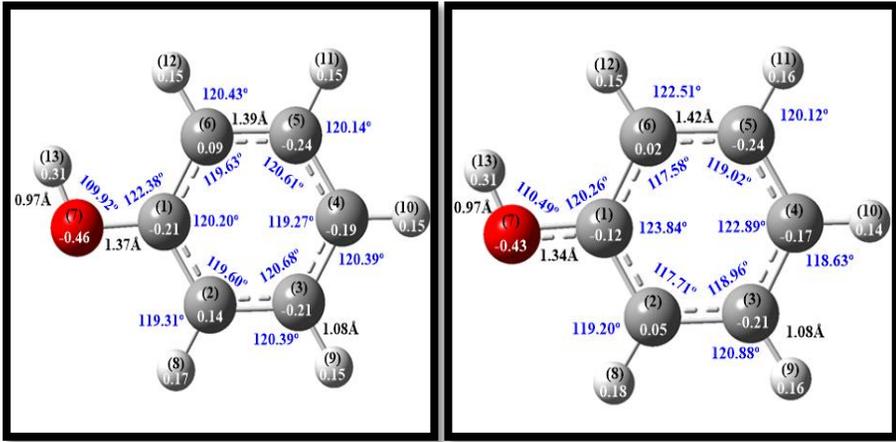
ويتضمن الجدول (1) الثوابت البنوية للفينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

الجدول (1): أطوال الروابط والزوايا للفينول في الحالة الأساسية

الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[1]	CAS(8,7)cc-pVDZ ^[1]
$d_{(C-O)}$ [Å]	1.3796	1.3745	1.356
$d_{(O-H)}$ [Å]	0.9638	0.9570	0.945
$d_{(C1=C2)}$ [Å]	1.3928	1.3912	1.395
$d_{(C2=C3)}$ [Å]	1.3989	1.3944	1.400
$d_{(C3=C4)}$ [Å]	1.3927	1.3954	1.395
$A_{(H-O-C(1))}$ [°]	109.92	108.77	110.2
$A_{(C(1)-C(2)-C(3))}$ [°]	119.60	119.43	119.9
$A_{(C(2)-C(3)-C(4))}$ [°]	120.68	120.48	120.4
$A_{(H-C(3)-C(2))}$ [°]	119.25	119.48	119.4

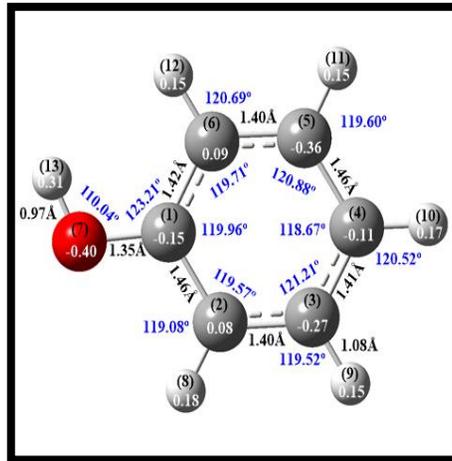
كما تمت مقارنة قيمة طاقة التنشيط المحسوبة في هذا العمل (4.6604 eV) مع قيمتها التجريبية المرجعية (4.5041 eV) [1] وكانت متقاربة.

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية للفينول بوجود مذيب الأسيتون نتيجة تعريضه للضوء. حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا المركب في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يُظهر الشكل (2) هذه البنى الفراغية مع توزيع الشحنات الجزئية وأطوال الروابط والزوايا. ويوضح الجدول (3) الخصائص الإلكترونية لجزيئة الفينول بوجود مذيب الأسيتون قبل وبعد التعرض للضوء.



(a-2)

(b-2)



(c-2)

الشكل (2): البنى الهندسية الفراغية للفينول

(2-a): البنية الهندسية للفينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(2-b): البنية الهندسية للفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.

(2-c): البنية الهندسية للفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

الجدول (3) : الخصائص الإلكترونية للفينول بوجود الأسيوتون كمذيب قبل التعريض للضوء

وبعد.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد لتعريض للضوء		نسبة التغيير	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-63.1968	-58.4091	-59.4637	-7.58	-5.91
ϵ_{HOMO} (eV)	-6.4619	-6.2846	-2.7241	-2.74	-57.84
ϵ_{LUMO} (eV)	-0.6234	-0.8340	-0.6164	33.78	-1.12
E_{gap} (eV)	5.8385	5.4506	2.1077	-6.64	-62.71
μ_p (Debye)	1.740469	1.748075	1.534262	0.44	-11.85

باستقراء القيم في الجداول (3) والشكل (2) نلاحظ بأن تعريض الفينول للضوء قد أدى

إلى:

(1) تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.

(2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (6.64%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة

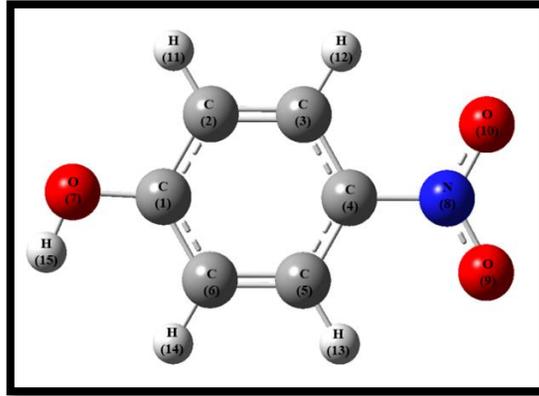
(62.71%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً،

الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية الفينول نتيجة تعريضه للضوء.

(3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (0.44%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية الفينول نتيجة تعرضه للضوء، وتناقصه في الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (11.85%) الأمر الذي يُشير إلى تناقص استقطابية الفينول.

2- دراسة مركب بارانتروالفيينول (PNP):

يتضمن الشكل (3) البنية الهندسية الفضلى لمركب بارانتروالفيينول والجدول (4) الثوابت البنيوية لـ بارانتروالفيينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

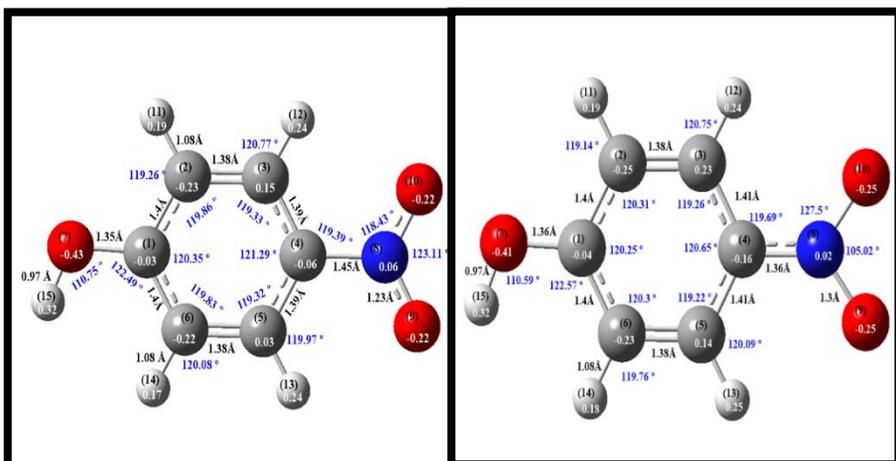


الشكل (3) : البنية الهندسية الفضلى لـ بارانتروالفيينول.

الجدول (4): أطوال الروابط والزوايا لـ بارانتروالفينول في الحالة الأساسية

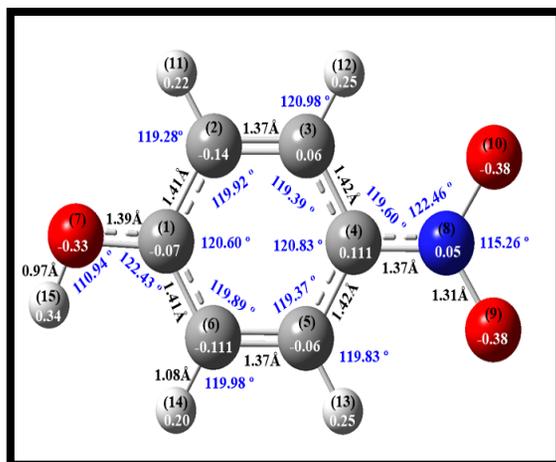
الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[6]	DFT(6-311+G) _[6]	HF(6-311+G) _[6]
d (C-O) [Å]	1.3582	1.3623	1.3853	1.3635
d (O-H) [Å]	0.9646	0.82	0.973	0.9467
d (N=O(10)) [Å]	1.2272	1.2300	1.2712	1.2304
d (C-N) [Å]	1.4642	1.4578	1.4549	1.4404
d (C-H) [Å]	1.0821	0.93	1.0786	1.0672
d (C(3)=C(4)) [Å]	1.3920	1.396	1.3968	1.3834
d (C(5)=C(6)) [Å]	1.3846	1.3892	1.3879	1.3778
A H-O-C(1) [°]	110.3	109.5	113.4	115.9
A N-C(4)-C(3) [°]	119.4	118.3	119.1	119.1
A H-C(6)-C(5) [°]	120.0	120.5	121.4	121.4
A C(6)-C(1)-C(2) [°]	120.3	120.1	120.9	120.9
A C(2)-C(3)-C(4) [°]	119.4	119.8	119.1	119.1

ويُظهر الشكل (4) البنى الفراغية لـ بارانتروالفينول مع توزع الشحنات الجزئية وأطوال الروابط. ويوضح الجدول (5) الخصائص الإلكترونية لجزيئة بارانتروالفينول بوجود مذيب الأسيتون قبل وبعد التعرض للضوء.



(a-4)

(b-4)



(c-4)

الشكل (4): البنية الهندسية الفراغية لـ بارانتروالفيينول

- (a-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.
 (b-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الأحادية.
 (c-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الثلاثية.

الجدول (5) : الخصائص الإلكترونية لـ بارانتروالفيينول بوجود الأسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده.

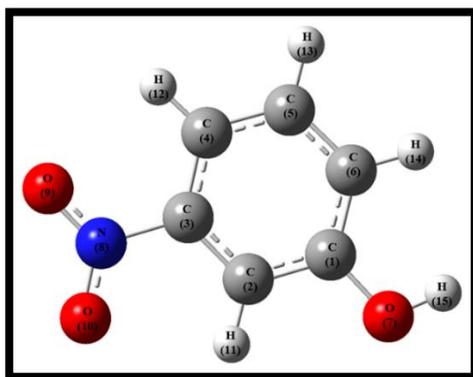
الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد لتعريض للضوء		نسبة التغيير %	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-71.3732	-68.3391	-68.4579	-4.25	-4.08
ϵ_{HOMO} (eV)	-7.1329	-7.2189	-4.1347	+1.21	-42.03
ϵ_{LUMO} (eV)	-2.8924	-3.4900	-1.6437	+20.66	-43.17
E_{gap} (eV)	4.2405	3.7289	2.4910	-12.06	-41.26
μ_p (Debye)	7.371773	10.28746	14.12819	+39.56	+91.65

باستقراء القيم في الجداول (5) والشكل (4) نلاحظ بأن تعريض بارانتروالفيينول للضوء قد أدى إلى:

- (1) تغير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.
- (2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (12.06%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة (41.26%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل إستقراراً، الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية بارانتروالفيينول نتيجة تعريضه للضوء.
- (3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (39.56%) وفي الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (91.65%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية بارانتروالفيينول نتيجة تعرضه للضوء.

3- دراسة مركب ميتانتروالفيينول (MNP):

يبين الشكل (5) البنية الهندسية الفضلى لمركب ميتانتروالفيينول والجدول (6) الثوابت البنيوية لميتانتروالفيينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

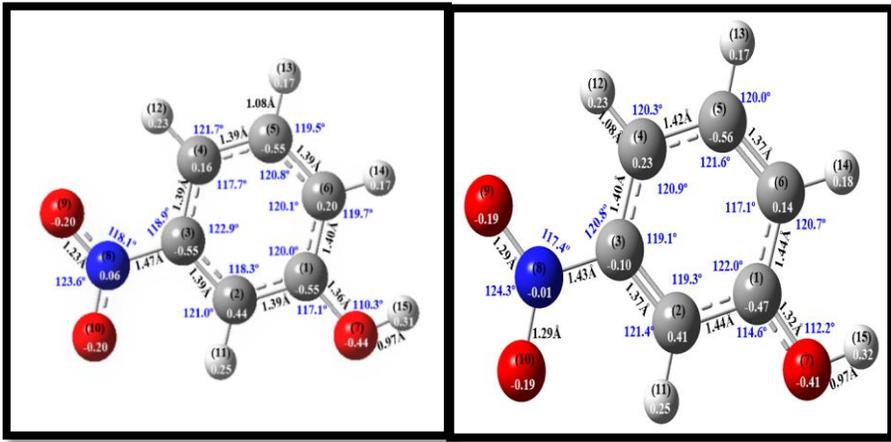


الشكل (5) : البنية الهندسية الفضلى لميتانتروالفيينول.

الجدول (6): أطوال الروابط والزوايا لميتانتروالفيينول في الحالة الأساسية

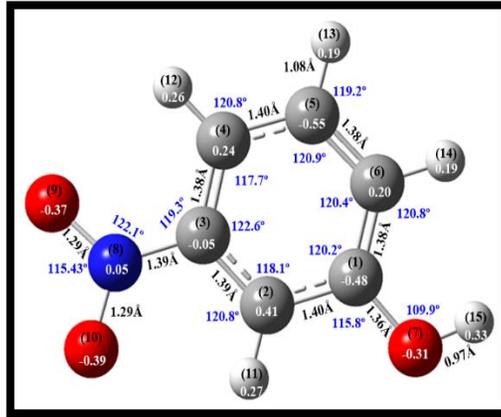
الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[8]	DFT (B3LYP)/6-31G* ^[8]
$d_{(O-H)}$ [Å]	0.964	1.030	0.992
$d_{(C-N)}$ [Å]	1.479	1.474	1.468
$d_{(C(5)-H(13))}$ [Å]	1.083	1.085	1.082
$d_{(C(5)=C(6))}$ [Å]	1.391	1.396	1.391
$A_{H-O-C(1)}$ [°]	110.14	109.00	110.55
$A_{O(9)-N-C(3)}$ [°]	117.58	117.20	117.03
$A_{H-C(2)-C(3)}$ [°]	120.87	120.51	120.87
$A_{C(3)-C(4)-C(5)}$ [°]	117.81	117.60	119.28

ويُظهر الشكل (6) البنى الفراغية لميتانتروالفيينول مع توزع الشحنات الجزئية وأطوال الروابط. ويوضح الجدول (7) الخصائص الإلكترونية لجزئية ميتانتروالفيينول بوجود مذيب الأسيتون قبل وبعد التعرض للضوء.



(a-6)

(b-6)



(c-6)

الشكل (6): البنية الهندسية الفراغية لميتانتروالفينول

- (a-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.
- (b-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.
- (c-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

الجدول (7) : الخصائص الإلكترونية لـ ميتانتروالفيينول بوجود الأسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد تعريض للضوء		نسبة التغيير %	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-71.2673	-68.393	-68.6659	-4.03	-3.65
ϵ_{HOMO} (eV)	-6.9871	-6.7214	-4.1420	-3.80	-40.72
ϵ_{LUMO} (eV)	-3.0565	-3.5684	-1.6233	+16.75	-46.89
E_{gap} (eV)	3.9307	3.1530	2.5187	-19.79	-35.92
μ_p (Debye)	7.771459	8.64048	14.930113	11.18	92.11

باستقراء القيم في الجداول (7) والشكل (6) نلاحظ بأن تعريض 3-نتروالفيينول للضوء قد أدى على:

- (1) تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.
- (2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (19.79%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة (35.92%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً، الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية ميتاننتروالفيينول نتيجة تعريضه للضوء.
- (3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (11.18%) وفي الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (92.11%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية ميتاننتروالفيينول نتيجة تعرضه للضوء.

ثانياً: الخصائص الضوئية:

تم دراسة الخصائص الضوئية للمركبات السابقة بوجود الأسيبتون كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\epsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\epsilon_{Emission}^F$) والإصدار بالفسفرة ($\epsilon_{Emission}^{Ph}$) والمردود الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة إضافةً إلى مردود كل من الفلورة ϕ^F والفسفرة ϕ^{Ph} ، كما هو واضح في الجدول (8) الآتي:

الجدول (8) : الخصائص الضوئية للمركبات المدروسة بوجود مذيب الأسيبتون.

الخاصية الضوئية	المركبات		
	Ph	PNP	MNP
$\epsilon_{Absorption}$ (eV)	5.0158	3.5952	2.5974
$\epsilon_{Emission}^F$ (eV)	4.6817	2.1936	1.2275
$\epsilon_{Emission}^{Ph}$ (eV)	0.6377	2.4450	0.2353
$\epsilon_{Activation}$ (eV)	0.3554	1.4457	0.1077
$\epsilon_{Intersystem Crossing}$ (eV)	3.4724	1.4429	1.3229
ϕ	0.07	0.40	0.042
ϕ^F	0.93	0.61	0.47
ϕ^{Ph}	0.13	0.68	0.09

باستقراء القيم في الجدول (8) نلاحظ ما يأتي:

- لإثارة الفينول المُذاب في الأسيبتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{Absorption} \geq 5.0158 \text{ eV}$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة الفينول المُذاب في الأسيبتون:

$$\lambda_{Absorption} \leq 247.28 \text{ nm}$$

- لإثارة بارانتروالفينول المُذاب في الأسيبتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} \geq 3.5952 \text{ eV}$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة بارانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون:

$$\lambda_{\text{Absorption}} \leq 345.01 \text{ nm}$$

- لإثارة ميتانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} \geq 2.5974 \text{ eV}$$

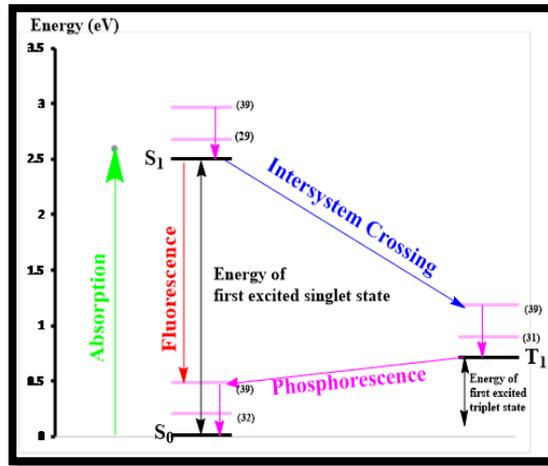
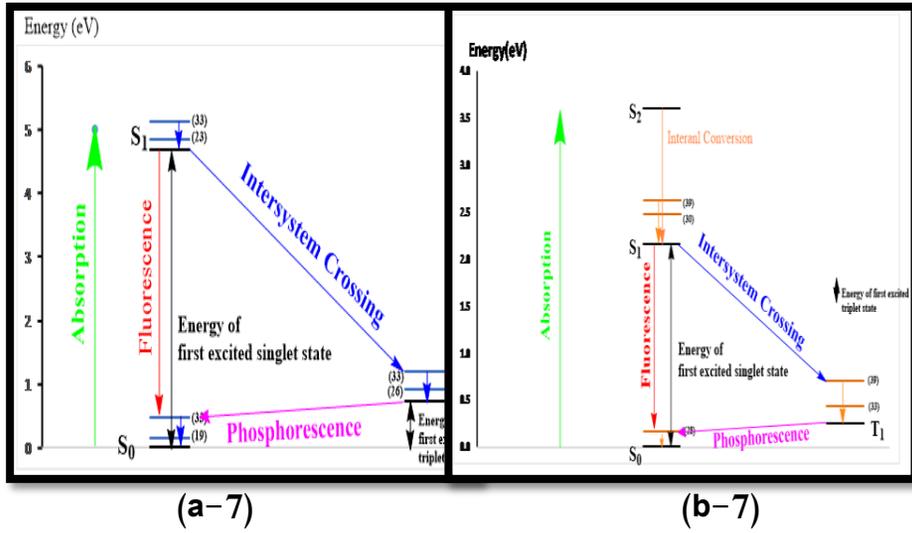
- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة ميتانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون:

$$\lambda_{\text{Absorption}} \leq 477.55 \text{ nm}$$

أما المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً ويتفاعل بشكل أكبر هو بارانتروالفيينول يليه الفينول ثم ميتانتروالفيينول وهذا ما تبينه طاقة التنشيط والمردود الكوانتي.

ثالثاً: مخطط جابلونسكي:

تمّ توصيف مخطط جابلونسكي للمركبات السابقة في الأشكال (8,7) حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المثارة الأحادية، ويتم تمثيل المستويات الإلكترونية بخطوط عريضة وغامقة ورمز لها بـ (S_1, S_2, T_1, \dots) أما السويات الاهتزازية فتم تمثيلها بخطوط رفيعة وتم الاكتفاء بثلاث سويات اهتزازية (السوية الصفرية (0) والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى عدد موجي والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى شدة امتصاص)، كما يبين المخطط طاقة الامتصاص وعملية الفلورة والفسفرة والعبور بين الأنظمة إضافة إلى الطاقة الأدياباتية المعبرة عن فرق الطاقة بين المستوى الإلكتروني الأساسي والمستوى المثار الأول.



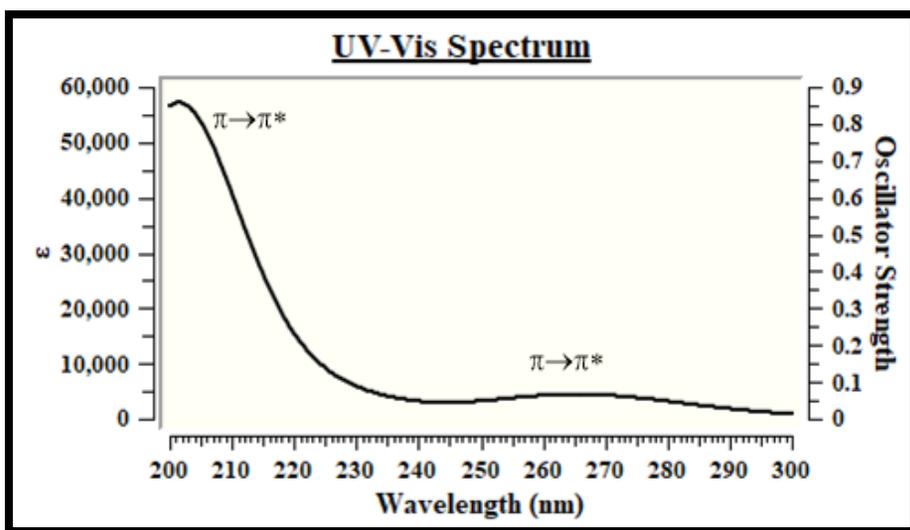
الشكل (7): مخطط جابلونسكي

(a-7): مخطط جابلونسكي للفينول. (b-7): مخطط جابلونسكي ل بارا نتروالفينول

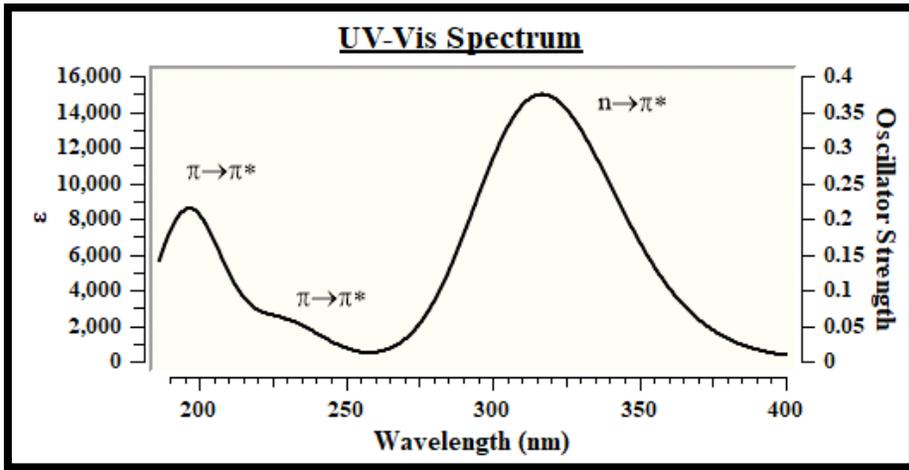
(C-7): مخطط جابلونسكي لـ ميتانتروالفينول.

رابعاً: الخصائص الطيفية:

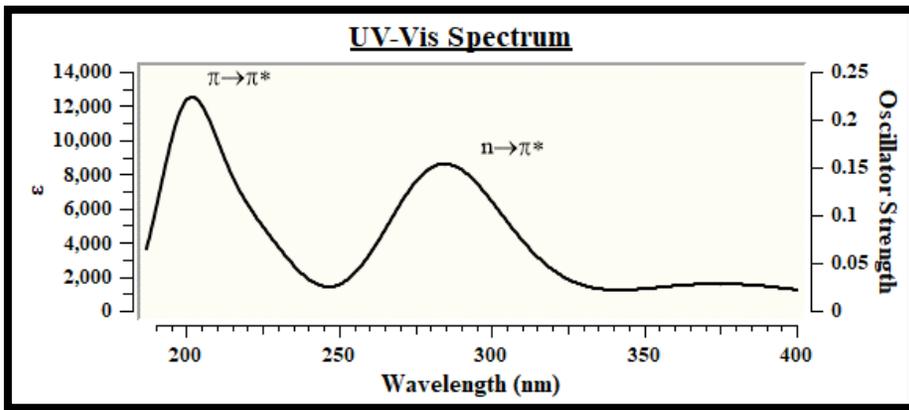
دُرست امتصاصية المركبات السابقة للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً، حيث يلاحظ في الطيف العائد لمركب الفينول (الشكل (8)) وجود قمة امتصاص عند (203.53nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (266.04nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$). في الطيف العائد لمركب بارانتروالفينول (الشكل (9)) يوجد قمة امتصاص عند (231.97nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (318.77nm) ناتجة عن الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$). في الطيف العائد لمركب ميتانتروالفينول (الشكل (10)) وجود قمة امتصاص عند (203.6nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (286.28nm) ناتجة عن الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$).



الشكل (8) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب الفينول.

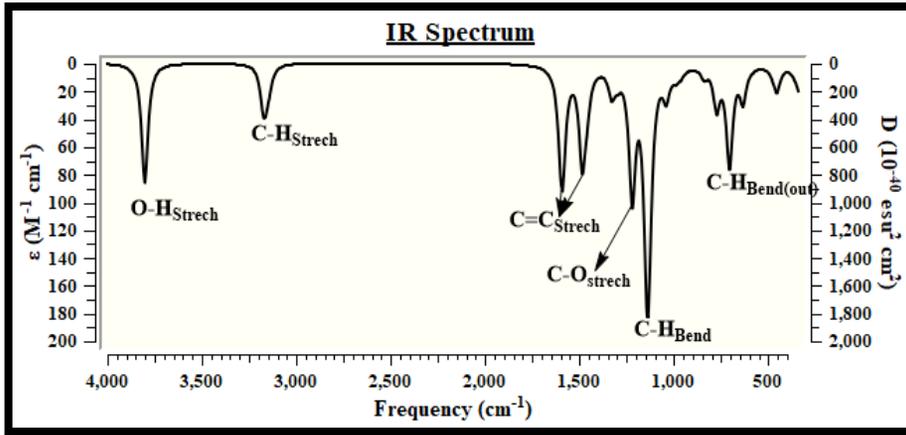


الشكل (9) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب بارانتروالفينول.

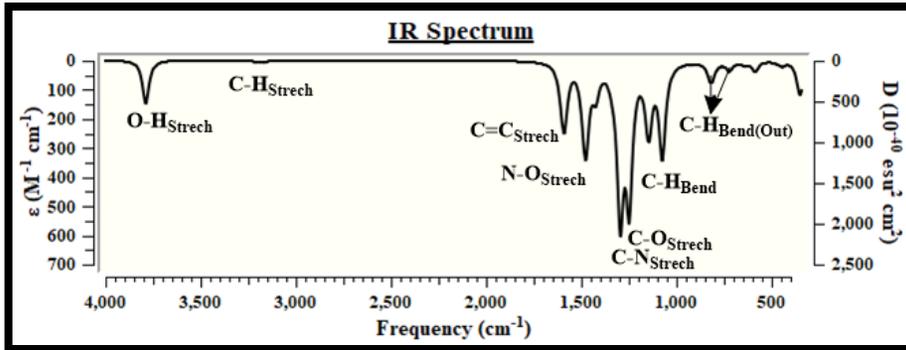


الشكل (10) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب ميتانتروالفينول.

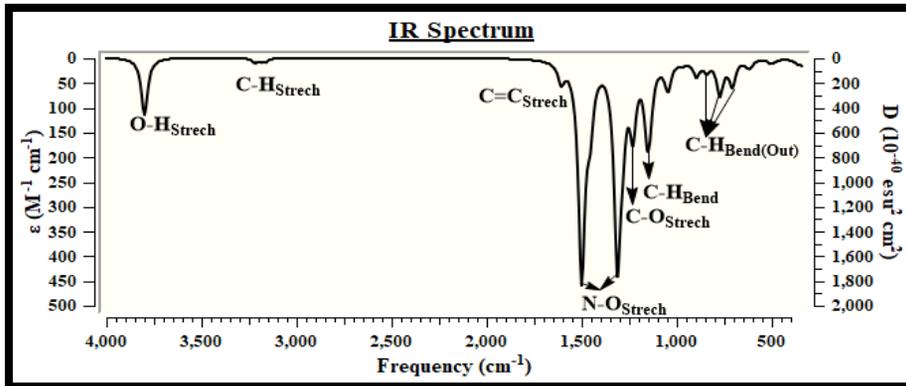
كما تمت دراسة امتصاصية تلك المركبات للأشعة تحت الحمراء (IR) كما هو مبين في الأشكال (11,12,13). ويبين الجدول (9) قيم بعض تواترات الاهتزاز للمركبات المدروسة.



الشكل (11) : طيف IR الكوانتي لمركب الفينول.



الشكل (12) : طيف IR الكوانتي لمركب بارانتروالفينول.



الشكل (13) : طيف IR الكوانتي لمركب ميتانتروالفينول.

الجدول(8): بعض قيم تواترات الإهتزاز

المجموعة الوظيفية	العدد الموجي (cm^{-1})			نوع الحركة
	Ph	PNP	MNP	
O-H	3805.37	3791.69	3802.85	امتطاط
C-H	3175.87	3177.97	3196.36	امتطاط
C=C	1628.30	1626.23	1644.62	امتطاط
C-O	1628.30	1291.29	1273.70	امتطاط
N-O	-	1515.00	1539.13	امتطاط غير متناظر
N-O	-	1337.45	1354.00	امتطاط متناظر

الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنوية والإلكترونية والطيفية المميزة لـ الفينول، بارانتروالفينول وميتانتروالفينول من خلال:

- ❖ إيجاد الخصائص البنوية للفينول ومقارنتها مع القيم التجريبية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج شبه متطابقة مع القيم التجريبية.
- ❖ إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركبات المدروسة قبل وبعد التعرض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.

- ❖ إيجاد المردود الكوانتي ومردود الفلورة والفسفرة وطاقة الإمتصاص التي تؤدي لإثارة الجزيئة وطاقة التنشيط وإيجاد مخطط جابلونسكي لكل مركب حيث لوحظ أن مركب الفينول الأكثر تأثراً بالضوء أما المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً ويتفاعل بشكل أكبر هو بارانتروالفينول.
- ❖ تم تحديد الحساسية الضوئية للمركبات السابقة من خلال إيجاد أطوال أمواج الضوء الذي تمتصه الجزيئات.

: (References)المراجع

- [1] Schumm, S. Gerhards, M. Roth, W. Gier, H. Kleinermanns, K. 1996
A CASSCF study of the S O and S 1 states of phenol, ELSEVIER,
Vol.263(1-2), p.132-126
- [2] Ratzer, C. Küpper, J. Spangenberg, D. Schmitt, M. 2002 The structure of phenol in the S1-state determined by high resolution UV-spectroscopy, Chemical Physics, Vol. 283(1-2), p.153-169
- [3] Barsotti, F. Ghigo, G. Vione, D. 2016 Computational assessment of the fluorescence emission of phenol oligomers: a possible insight into the fluorescence properties of humic-like substances (HULIS), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol.315, p.87-93
- [4] Ashfold, M.N. King, G.A. Murdock, D. Nix, M.G. Oliver, T.A. Sage, A.G. 2010 $\pi\sigma^*$ excited states in molecular photochemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12(6) , p.1218-1238
- [5] Sismanoglu, S. 2018 Investigation by UV spectrophotometry of removal of para-nitrophenol on raney alloy, Journal of Molecular Structure, Vol.1174, p.107-111

- [6] Gandhimathi, R. Dheivamalar, S. Dhanasekaran, R. 2015 Geometry optimization, HOMO and LUMO energy, molecular electrostatic potential, NMR, FT-IR and FT-Raman analyzes on 4-nitrophenol, The European Physical Journal Applied Physics, Vol.69(1), p.10202
- [7] Abkowicz-Bieńko, A.J. Latajka, Z. Bieńko, D.C. Michalska, D. 1999 Theoretical infrared spectrum and revised assignment for para-nitrophenol. Density functional theory studies. Chemical Physics, Vol.250(2), p.123-129
- [8] Drissi, M. Benhalima, N. Megrouss, Y. Rachida, R. Chouaih, A. Hamzaoui, F. 2015 Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule, Molecules, Vol. 20(3), p.4042-4054
- [9] Becke, A.D. 1988 Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical review A, Vol. 38(6), p.3098.
- [10] Le, C. Yang, W. Parr, R.G. 1988 Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, Vol 37, p.785-789
- [11] Frisch M. J. , et.al 2009 GAUSSIAN 09, Revision A.0, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

تأثير طبيعة الوسط وتركيز المحلول على الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية

طالب الدراسات العليا: عمران أحمد بلال

كلية: العلوم – جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخص

تمّ في هذا البحث دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربونيلية في مركب البنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية أن البنزوفينون يُرجع إلى (ثنائي فينيل ميتانول) في الوسط المائي المعتدل بالكترونين عند كمون نصف موجة (-1008.57 mV).
- بينت الدراسة الحركية لتفاعل الإرجاع أن التفاعل يجري بالآلية الانتشارية .
- في الوسط الحمضي أيضاً يُرجع البنزوفينون بالكترونين إلى (ثنائي فينيل ميتانول) ، وتتزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.
- في الوسط القلوي يحدث الإرجاع بقمة واحدة تقابل إلكترون واحد وتشكّل جذر حر.

كلمات مفتاحية : الإرجاع الكهركيميائي، بولاروغرافية ، مسرى الزئبق ،كمون الإرجاع الآلية الانتشارية.

Effect of the nature of the medium and the concentration of the solution on the electrochemical reduction of benzophenone by the polarographic method

Summary

-The polarographic study showed that benzophenone is reduced to (diphenylmethanol) in a moderate aqueous medium with two electrons at a half-wave potential (-1008.57 mV).

-The kinetic study of the reduce reaction showed that the reaction takes place by the diffusion mechanism.

-In an acidic medium also, benzophenone is reduced to (diphenylmethanol) by two electrons, and the reduce potentials shift to the most positive values.

-In an alkaline medium, the reduction occurs with one peak corresponding to an electron and we obtain a free radical

Key words: electrochemical reduction, polarographic, mercury electrode, reduction potential, diffusion mechanism.

المقدمة

يُعتبر إرجاع الأدهيدات و الكيتونات إلى كحول أحد الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي ، عادة ما يتم تنفيذ ذلك باستخدام الهيدريدات كحفازات أو الهدرجة التحفيزية [1]

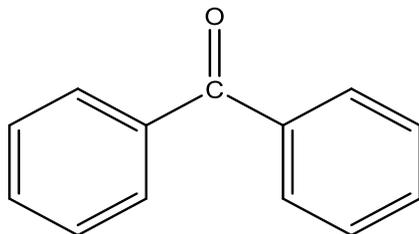
يتم استخدام حفاز المنغيز في تفاعلات الهدرجة للكيتونات و الأدهيدات من أجل الحصول على الكحولات الموافقة ، توفر آلية التفاعل بهذه الطريقة انتقائية لهدرجة الرابطة (C=O) بشكل تفضيلي على الرابطة (C=C) [2] ، حيث تُعتبر الكحولات مواد وسيطة هامة و ركائز أساسية في الاصطناع العضوي [3].

ومع ذلك فإن استخدام كمية قليلة من الحفازات أو الكواشف المعدنية الخطرة أو الأنزيمات باهظة الثمن هو مسألة ذات أهمية اقتصادية و بيئية.

تُعتبر البولاروغرافية من طرائق التحليل الكهركيميائي، يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل ، و 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%) [4,5].

انخفاض التكاليف و السرعة و الحساسية العالية ، تجعل الطرائق الاستقطابية في مقدمة الطرائق التحليلية المعروفة على الرغم من انتقائيتها المحدودة [6].

البنزوفينون (BF) هو مركب كيميائي عضوي من مجموعة الكيتونات العطرية ، له الصيغة الكيميائية $(C_6H_5)_2CO$:



Benzophenone

و يُعرف باسم ثنائي فينيل كيتون (Diphenyl Ketone) ، وهو مركب صلب بلوري أبيض اللون في الشروط القياسية من الضغط و درجة الحرارة.

يُستخدم البنزوفينون كبادئ للتصوير في تطبيقات المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية ، كما يُستخدم في صناعة الأحبار والطلاء الشفاف المُستخدم في الطباعة ، كما يُستخدم كمانع للأشعة فوق البنفسجية من إتلاف الروائح و الألوان في بعض منتجات مثل العطور و الصابون، كما يُضاف للعبوات البلاستيكية كمانع للتحلل الضوئي للبوليميرات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، و في التطبيقات البيولوجية تُستخدم البنزوفينونات على نطاق واسع كمسبار فيزيائي ضوئي لتحديد و تخطيط تفاعلات الببتيد و البروتين [7]

يُحضر البنزوفينون إما من تفاعل البنزن مع رباعي كلورو الميثان ، ثم إجراء حلمهة لمركب كلوريد البنزيل الناتج ، أو من تفاعل أسيلة (فريدل - كرافت) لمركب كلوريد البنزويل بوجود حمض لويس ، كما يمكن أن يُحضر من أكسدة ثنائي فينيل الميثان بأوكسجين الهواء على حفاز من النحاس [8]

هدف البحث :

- 1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية (C^-) في مركب البنزوفينون باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية).
- 2- دراسة حركية الإرجاع الكهركيميائي من خلال دراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية.
- 3- دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على سير التفاعل الكهركيميائي و النواتج .
- 4- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

المواد و الأجهزة المستخدمة :

- 1- المحاليل المائية المستخدمة :
بنزوفينون (10^{-3} M) (Quali Kems 99%).
حمض كلور الماء (HCl, 0.5 M) ،هيدروكسيد الصوديوم
(NaOH , 0.5 M AVONCHEM 99%) تم تحضير جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير .
- 2- الأجهزة المستخدمة :
- محطة (فولت-أمبيرومتريّة) من طراز: (Metrohm computrece 797VA).
- جهاز الماء المُقطّر .
- مقياس الـ (pH).
- دوارق ، بياشر ، ماصات ، سلندرات ، و زجاجيات مختلفة.

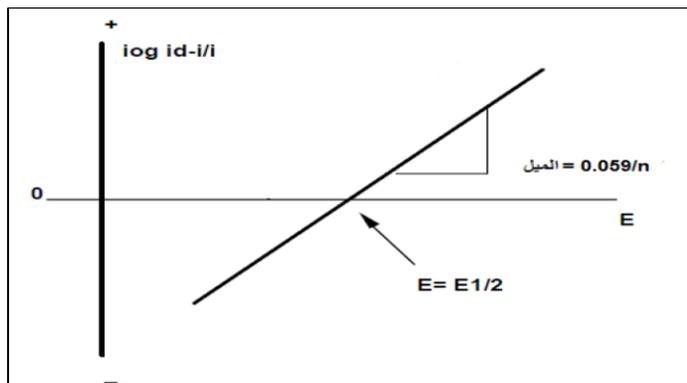
طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية ، [9,10]:

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:

$$(E = E_1 + \frac{0.059}{an} \cdot \log \frac{i_d - i}{i})$$

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 $\frac{0.059}{an}$ ومنه نحدد (**n**) عدد الإلكترونات المنتقلة كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (1) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

خطوات حساب (α) [10 , 11]:

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

$$\eta = E_{eq} - E$$

η : 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 :

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

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) :

$$b = \frac{2,303RT}{anF} , a = - \frac{R.T}{anF} . \ln i_0$$

i_0 : تيار التبادل ، F: ثابت فاراداي و يساوي $(96500 \text{ C.mol}^{-1})$ ، R: ثابت

تفاوتت قيمة (a) بشكل كبير من معدن لمعدن آخر و كانت صغيرة جداً للزئبق و الرصاص ، قيمة (b) تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة.

3- نوجد المقدار $(\log i_0)$ حيث (i_0) تيار التبادل ، من العلاقة :

$$\log (i_0) = - \frac{a}{b}$$

4- باستخدام العلاقة :

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

K_s^m : ثابت سرعة التفاعل المباشر المقاس ، C_0 : تركيز المادة الأولية في عمق المحلول، C_R° : 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) .

الدراسة المرجعية:

- درس كل من Jacques simont وآخرين من فرنسا الإرجاع الكهروكيميائي للكيتونات العطرية على مسرى البلاتين ووجدوا أن الأشكال المرجعة يمكن أن تتفاعل على مسرى البلاتين بشكل غير متوقع عند كمونات سلبية وتنتج مركبات عضوية هامة . [17]

- درس كل من Achille inest وآخرين من إيطاليا الألكلة الكهروكيميائية للكيتونات الحلقية والخطية وقاموا باصطناع الكيتونات الألكيلية الحلقية والخطية

عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي ووجدوا أن إرجاع هاليدات الألكيل يتضمن تشكل راديكالات وسطية. [18]

- درس كل من Yoshitomo وآخرين من اليابان الإرجاع الكهروكيميائي للكيتونات والألدهيدات على مسرى الغرافيت وانطلقوا في دراستهم من أن الإرجاع الكهروكيميائي للألدهيدات والكيتونات إلى أغوال واحد من الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي وأن هذا النوع من الإرجاع يتم عادة باستخدام محاليل المعادن كحفازات والهدرجة الحفزية وهذا أمر مكلف وملوث والبديل المقترح كان الإرجاع الكهروكيميائي حيث قاموا بإجراء تعديل على مسرى الغرافيت باستخدام معقدات النيكل. [19]

- قام كل من R. KANAKAM and M. S. V. PATHY [20] بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي لأحماض المالينيك و الفوراميك باستخدام مسرى الرصاص الدوار، تم الحصول على مردود تفاعل بنسبة 95% عند كثافة تيار 20 A/DC^2 ، و مقارنة النتائج باستخدام مسرى الرصاص الدوار مع تلك التي تم الحصول عليها باستخدام مسرى ثابت تحت ظروف متطابقة من كثافة التيار و درجة الحرارة.

- درس كل من Y. M. TEMERK and A. Z. ABUZUHRI [21] السلوك البولاروغرافي لبعض الهيدروكربونات الأريلية البنزوية على مسرى الزئبق القطر ، مثل:

anisylidene benzoic hydrazide (ABH), furfurylidene benzoichydrazide (FBH) and acetophenone benzoic hydrazide (Acet.BH)

- في محاليل موقية تحوي 40% إيتانول ، في مجال حموضة (8.1 – 3.7) و لوحظ في جميع المركبات موجة إرجاع للزمرة C- N ، في حين أن الزمرة (-CO-) كانت غير نشطة اتجاه تفاعل الإرجاع بسبب التأثير الميزوميري للمجموعة الأمينية المجاورة.
- في الوسط القلوي (pH = 8.3) تظهر موجة ثانية عند كمونات أكثر سلبية بسبب إرجاع زمرة الألهيد أو الكيتون.
- درس كل من:

[22] B. PADUSZEK-KWIATEK and M. K KALINOWSKI

تأثير الحموض الكربوكسيلية على الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون في محلول N,N-DIMETHYLFORMAMIDE. ، حيث تمت دراسة تأثير ثمانية أحماض كربوكسيلية على الإرجاع البولاروغرافي للبنزوفينون وُجد أن إرجاع البنزوفينون يتم عند كمونات أكثر إيجابية من تلك المعروفة للبنزوفينون لوحده ، و بالتالي زيادة سهولة إرجاع البنزوفينون.

النتائج و المناقشة :

دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار:

1 - في الوسط المائي المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروبة الحاصلة، من

أجل ذلك قمنا بحساب معامل نقل الشحنة (α)، من خلال تحضير سلسلة عيارية من محلول البنزوفينون بالتراكيز الآتية :

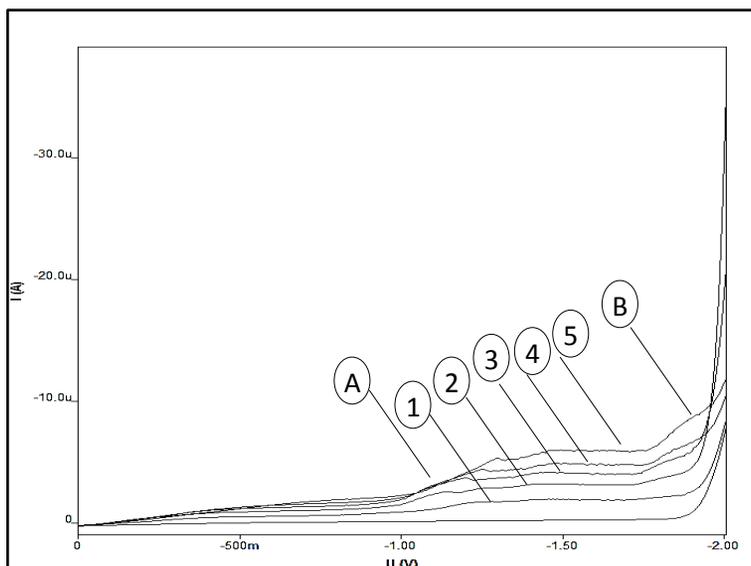
$$C_1=4.76 \times 10^{-5}, C_2=9.09 \times 10^{-5}, C_3=1.304 \times 10^{-4}, C_4=1.66 \times 10^{-4} \\ C_5=2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$$

و ذلك في خلية تحوي على الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) باستخدام ماء ثنائي التقطير في التحضير.

أجرينا الإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

حدّنا البارامترات الآتية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV.s^{-1}) ، والقرقرة بغاز الآزوت النقي لمدة عشرة دقائق باستخدام جهاز (Metrohm computece 797VA).

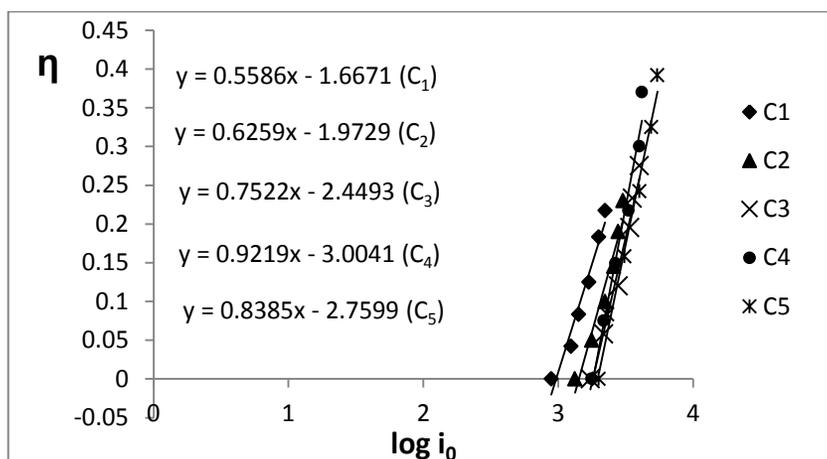
و بالاعتماد على طريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين عند كل تركيز توضحان تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق موضحة بالشكل (2) :



الشكل (2) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (BF) في وسط مائي معتدل بحوي الكهرليت الداعم (0.5 M) KCl بطريقة التيار المستمر (DC)

1 – $4,76.10^{-5}$ M ,2- $9,09.10^{-5}$ M ,3- $1,304.10^{-4}$ M ,4- $1.66 \cdot 10^{-4}$ M ,5 – $2,307.10^{-4}$ M

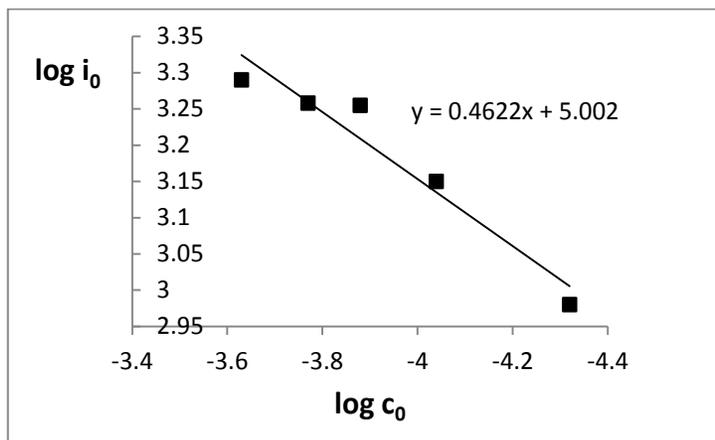
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز، و ذلك بالنسبة للموجة الأولى (A) ، و حصلنا على الشكل الآتي:



الشكل(3): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع البنزوفينون في الوسط المعتدل عند تراكيز :

1- $4,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,2- $9,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,3- $1,304 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,4- $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,5- $2,307 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

: لحساب معامل النقل (α) نرسم التمثيل البياني لتغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) :



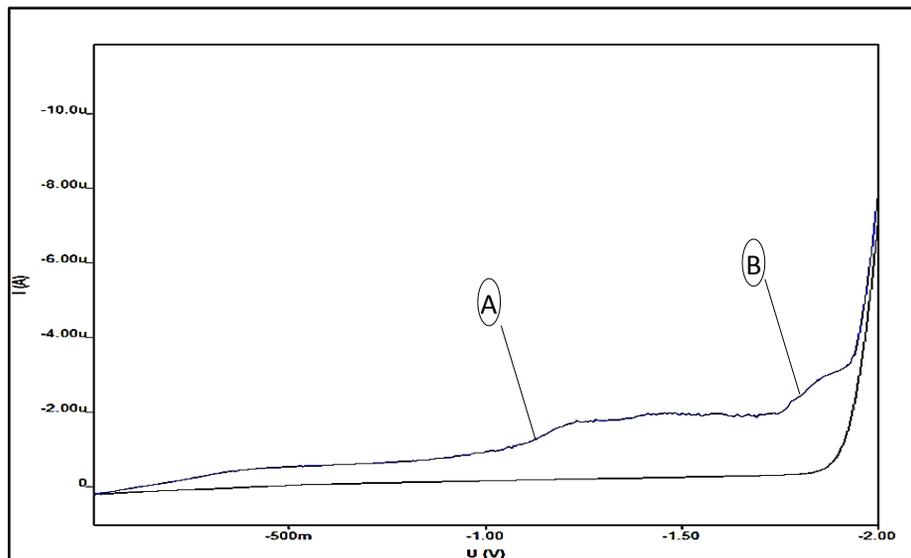
الشكل (4) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب (BF) في الوسط المائي المعتدل

$$y = 0.4622x + 5.002 , \alpha = 1 - m , \alpha = 0.5378$$

حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهروكيميائي لمركب البنزوفينون على مسرى الزئبق في الوسط المائي المعتدل :

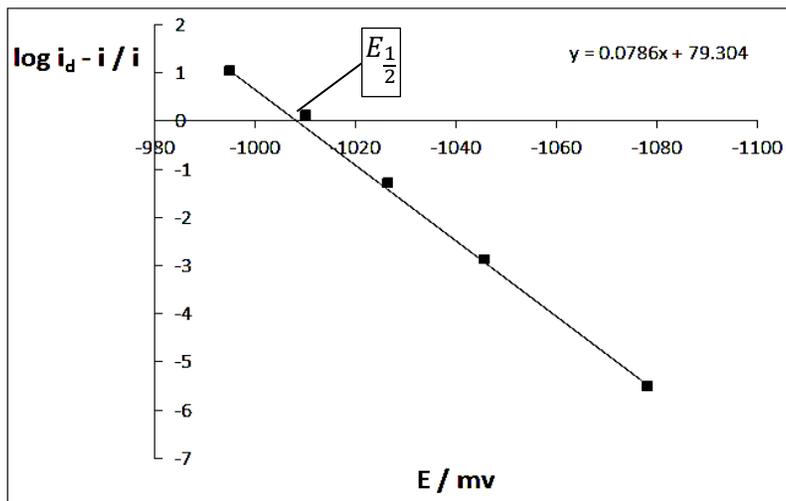
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنزوفينون بتركيز (10^{-3} M) و الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهروكيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلّقة .

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (1 ml) من محلول البنزوفينون (10^{-3} M) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهروكيميائياً في الخلية ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) ، وبعد المسح حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين ، كما في الشكل الآتي :



الشكل (5) : الموجتين البولاروغرافيتين الموافقتين لإرجاع البنزوفينون ($4.76 \times 10^{-5} M$) في الوسط المائي المعتدل بوجود الكهرليت الداعم KCl ($0.5 M$) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

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

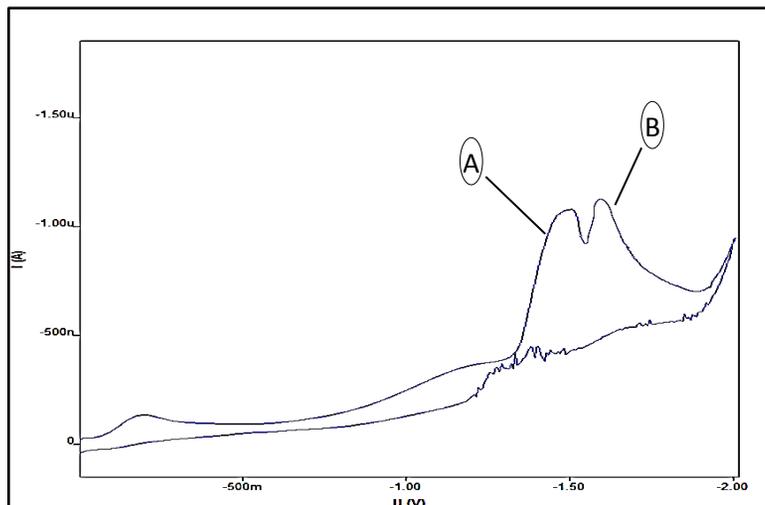


الشكل (6) : تغيرات $\log \frac{i_d - i_c}{i_c}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون وذلك للقيمة (A) على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

$$y = 0.0786x + 79.304 , m = 0.0786 , n = 1.3 \approx 1e^-$$

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنقولة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي ($1e^-$) وذلك من أجل القيمة (A)، ومن الشكل (6) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للبنزوفينون ($E_{1/2} = -1008.57 \text{ mV}$) ، وذلك للقيمة (A).

درسنا العينة نفسها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) ، وحصلنا على قمتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم ، ولوحظ كمون الإرجاع للقيمة (A) عند ($E_B = -1583.3 \text{ mv}$) و للقيمة (B) عند ($E_A = -1500 \text{ mv}$) :



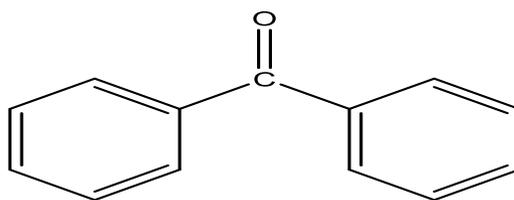
الشكل (7) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($4.76 \times 10^{-4} M$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

يمكننا حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) من الشكل (7) ، من خلال مقارنة الارتفاعات ، باعتبار أن القمتين لنفس المركب و في نفس المحلول.

نلاحظ من الشكل (7) أن ارتفاع القمة (B) يساوي تقريباً ارتفاع القمة (A) ، وبما أننا وجدنا حسابياً أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (A) يساوي ($1e^-$) ، فإن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) يساوي أيضاً ($1e^-$).

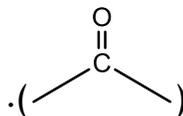
المناقشة :

بالنظر إلى الصيغة النظرية لمركب (BF) :



Benzophenone

نلاحظ أنه و ضمن شروطنا التجريبية ، يحوي المركب على زمرة وحيدة قابلة للإرجاع



الكهركيميائي على مسرى الزئبق القطار و هي زمرة الكربونيل ().

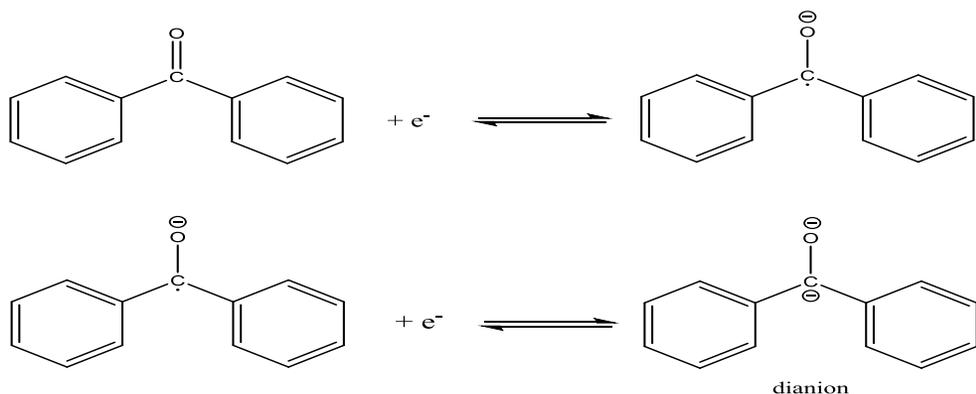
هذا يعني أن القمتين (A , B) الظاهرتين في الشكل (7) عائدتين إلى الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية فقط، و بالتالي فإن الزمرة الكربونيلية في البنزوفينون تُرجع في خطوتين كل خطوة تقابل انتقال إلكترون واحد.

التقارب الحاصل بين القمتين (A , B) في الشكل (7) يشير إلى سرعة انتقال الإلكترون الثاني إلى الزمرة الكربونيلية.

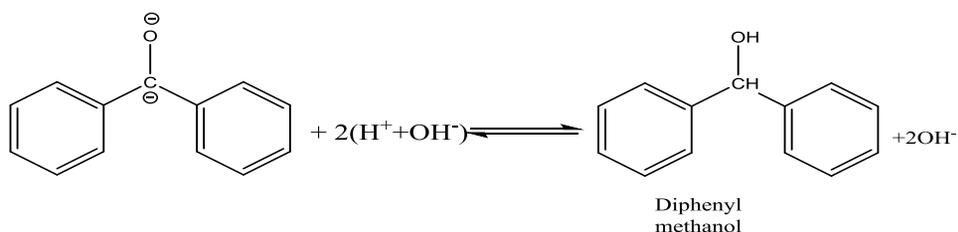
بما أن الخطوة الأولى في إرجاع المركبات الكربونيلية تتم بإضافة إلكترون إلى مجموعة الكربونيل لتكوين جذر أنيوني [12] فإنه و بناء على ما سبق يمكننا اقتراح آليتين لتفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل :

الآلية (1) :

تتضمن هذه الآلية انتقال إلكترونين إلى جزيء (BF) يتبعهما انتقال بروتونين حسب الترتيب $(e^- e^- H^+ H^+)$ ، أي في الخطوة الأولى ينتقل إلكترون و نحصل على أنيون جذري و في الخطوة الثانية ينتقل إلكترون ثانٍ و نحصل على ديانيون ، حسب المعادلات



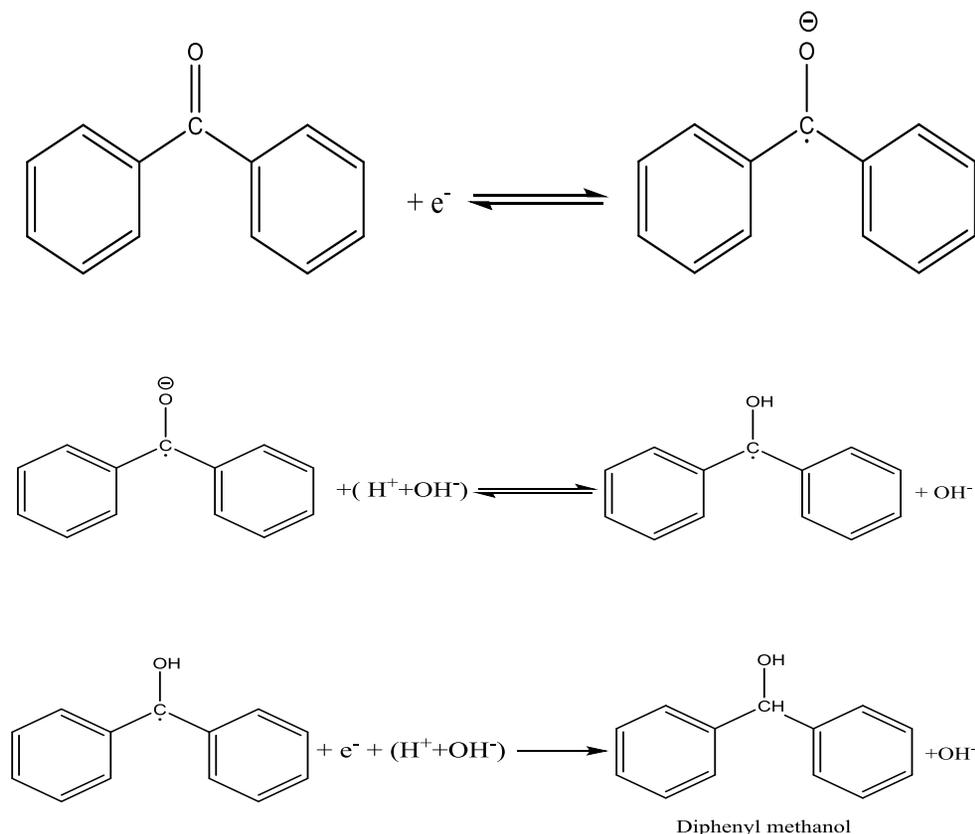
ثم تُضاف البروتونات انطلاقاً من الديانيون :



ويكون الناتج النهائي للإرجاع الكهركيميائي لجزيء (BF) وفق هذه الآلية هو كحول (ثنائي فينيل ميثانول) و هو كحول ثانوي.

الآلية (2) :

تتضمن هذه الآلية انتقال إلكترون و بروتون في الخطوة الأولى ، و إلكترون و بروتون في الخطوة الثانية حسب الترتيب $(e^- H^+, e^- H^+)$ ، أي نحصل في الخطوة الأولى على أنيون جذري يخضع لبروتون ليتحول إلى جذر معتدل ، ثم يُضاف في الخطوة الثانية إلكترون و بروتون آخر و نحصل على الناتج النهائي للتفاعل ، و بالتالي لا تتضمن هذه الآلية تشكل الديانيون حسب المعادلات :

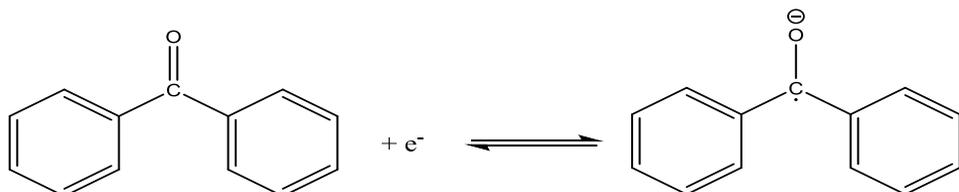


و يكون الناتج النهائي أيضاً كحول (ثنائي فينيل ميثانول).

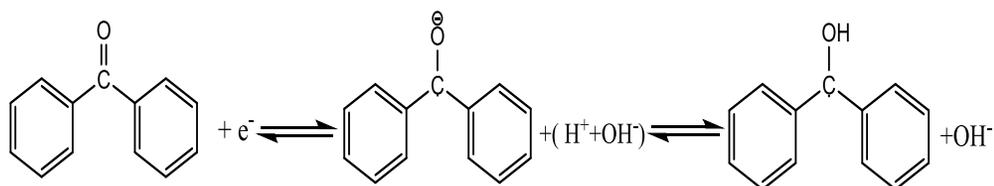
الانتقائية الكمونية :

من الشكل (7) نلاحظ أن القمة (A) الموافقة لانتقال الإلكترون الأول في عملية الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية في مركب (BF) ، نحصل عليها عند كمون $(E_A = -1500 \text{ mv})$ ، و القمة (B) الموافقة لانتقال الإلكترون الثاني نحصل عليها عند كمون $(E_B = -1583.3 \text{ mv})$ ، و بالتالي لو أخذنا البارامترات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) ، كمون نهاية الإرجاع (-1550 mv) عند نفس التركيز و سرعة المسح و الشروط التجريبية الأخرى ، سوف نحصل على القمة (A) فقط الموافقة

لإرجاع الزمرة الكربونيلية بإلكترون واحد ، دون حدوث لانتقال الإلكترون الثاني، و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على الانيون الجذري حسب الآلية (1) :



و تشكل الجذر المعتدل حسب الآلية (2) :

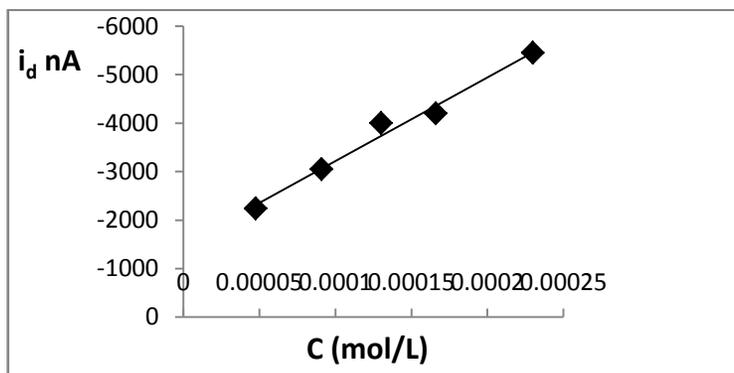


دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المائي المعتدل :

درسنا تأثير تغير تركيز البنزوفينون على إرجاعه الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في الخلية و أضفنا محلول (BF) بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، ورسم المنحني البياني بعد كل إضافة في وسط مائي معتدل، كما في الشكل (2).

بالنسبة للقمة (A):

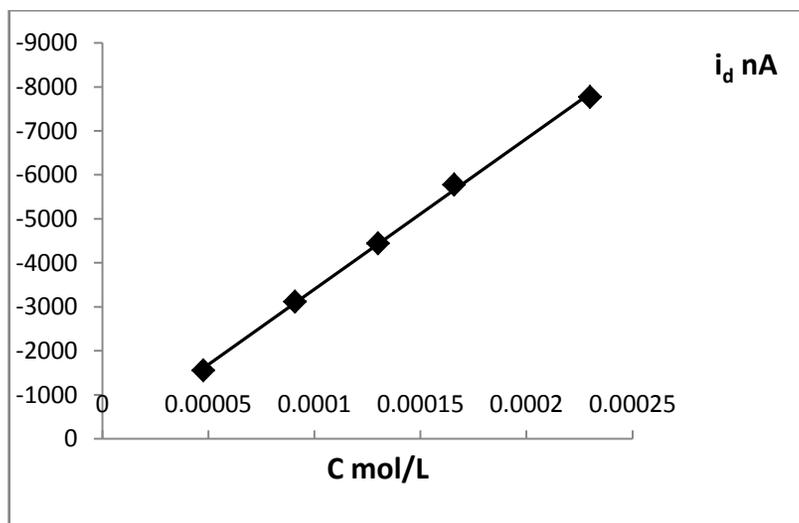
مثلنا بيانياً تغيرات شدة التيار مع التركيز وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل :



الشكل (8) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للقمعة (A)

بالنسبة للقمعة (B):

مثلنا بيانياً تغيرات شدة التيار مع التركيز وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل :



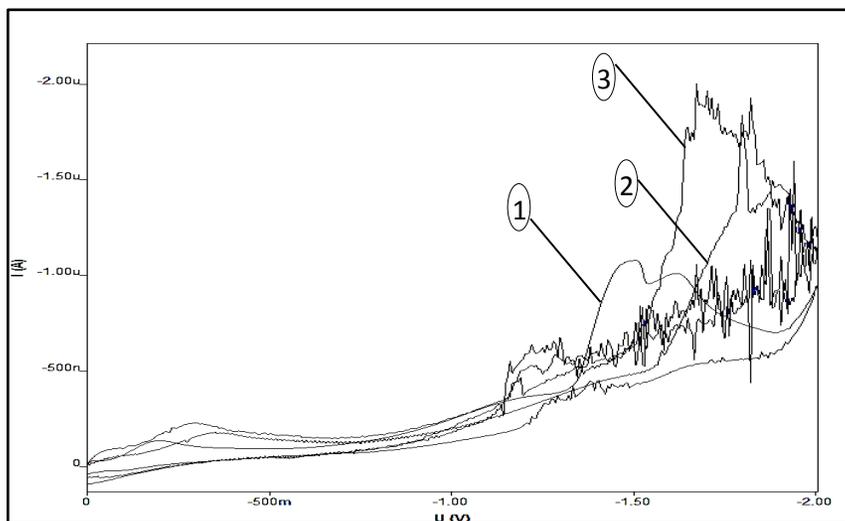
الشكل (9) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للقمعة (B)

المناقشة و التفسير :

نلاحظ أن إرجاع البنزوفينون بدأ تقريباً عند نفس الكمون لكل قمة و ذلك ضمن مجال التركيز المدروس ، و نلاحظ أن قمة تيار الإرجاع تزداد مع ازدياد التركيز ، يعود ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة كهركيميائياً الواصلة إلى سطح المسرى مع زيادة التركيز كما نلاحظ أن شدة تيار الإرجاع تزداد إلى قيمة معينة فقط ، و لم نلاحظ أي زيادة أخرى في شدة التيار مع زيادة التركيز .

دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل :

درسنا تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى قطرة الزئبق المعلقة ، معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl$ في وسط مائي معتدل ، بوجود الكهرليت الداعم $KCl (0.5 M)$ وحصلنا على الشكل (10) :



الشكل (10) : تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} M)$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

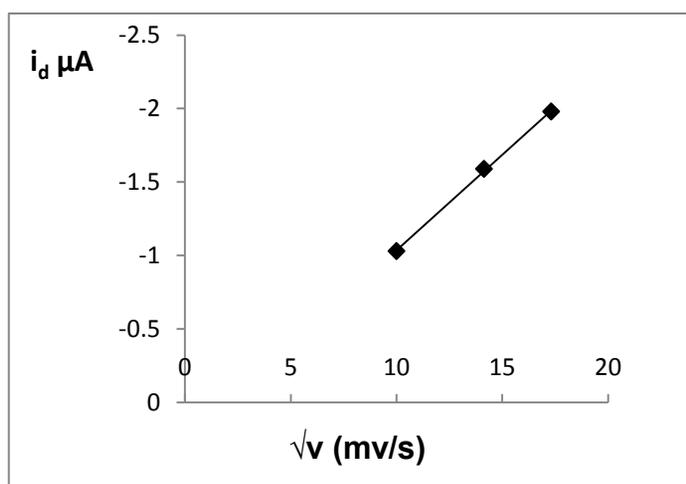
1 – 100 mv/s 2- 200 mv/s 3- 300 mv/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس - سيفك): [13-14]

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

A: مساحة سطح المسرى، D: معامل الانتشار

مثلنا بيانياً تغيرات التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح و حصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة في الشكل التالي :



الشكل(11): تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل بدلالة

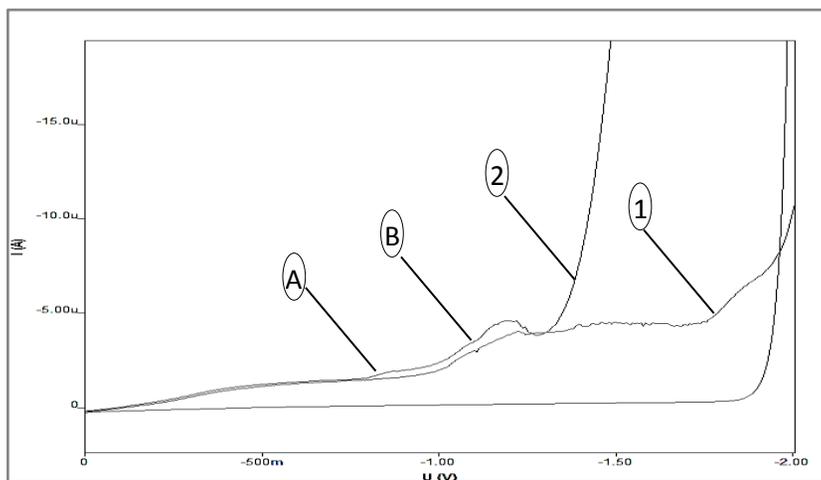
الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكل (10) انزياح قمم التيار نحو الكمونات الأكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح كما نلاحظ ازدياد ارتفاع القمة مع زيادة سرعة المسح ، وبما أن ارتفاع قمة التيار يتناسب طردياً مع التركيز ، هذا يدل على ازدياد تركيز المادة الفعالة على سطح المسرى مع زيادة سرعة المسح ، كما يمكن أن نرد زيادة ارتفاع قمة التيار مع زيادة سرعة المسح إلى تناقص زمن مرور التيار مع زيادة سرعة المسح ، ومن هنا يمكن القول أن تفاعل

الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية و ونسبي التيار المار في هذه الحالة ب (تيار الانتشار).

2- في الوسط الحمضي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، أخذنا منها (4 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (1.66×10^{-4} M) ، و أضفنا إلى الخلية (0.05 ml) من حمض كلور الماء HCl (0.5M) ليصبح تركيز الحمض في الخلية (1.03×10^{-3} M) لنحصل على محلول فيه (pH=2.98)، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، وحصلنا على الشكل الآتي:



الشكل (12) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون (1.66×10^{-4} M) في الكهليليت الداعم KCl

في وسط حمضي بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار :

1: وسط معتدل ، 2: وسط حمضي (pH = 2.98)

الجدول (1) : تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$)

ملاحظات	pH	i_d (nA)		E (mV)		الوسط
		B	A	B	A	معتدل
قمتين	7	-7380.79	4095.14	1933.16	1283.22	
قمتين	2.98	-4642.75	-2023.76	-1199.92	-891.51	حمضي $1.03 \times 10^{-3} \text{ M}$ HCl

المناقشة و التفسير :

من الشكل (12) و الجدول (1) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط مائي معتدل و الذي تظهر فيه قمتي إرجاع كل منها عائدة لإلكترون واحد ، و الخط (2) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط حمضي ، نلاحظ الآتي :

- ظهور قمتي إرجاع في كلا الوسطين.
- انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.
- انخفاض في قمة تيار الإرجاع في الوسط الحمضي مقارنة مع الوسط المعتدل.

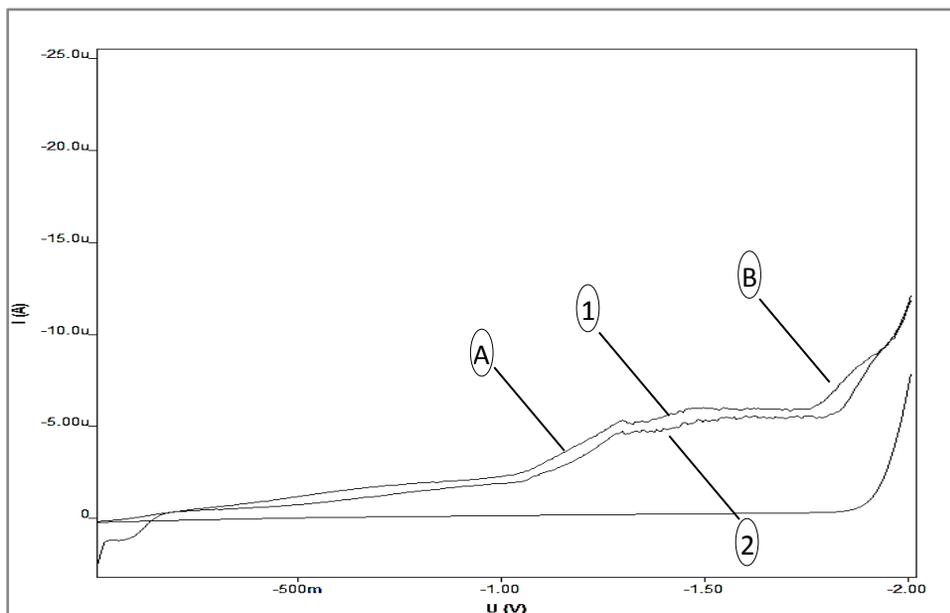
انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية يشير إلى ازدياد سهولة الإرجاع ، وهذا سببه وجود الحمض الذي يلعب دور مانح بروتون قوي حيث يزداد معدل إمداد البروتون الذي يكون سريع كفاية ليتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور [15] ، أي أن انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية سببه إرجاع بروتونات الحمض، كما يعود

الانخفاض الحاصل في قمة تيار الإرجاع لكلا القمتين في الوسط الحمضي أيضاً إلى زيادة معدل نقل البروتون نتيجة وجود الحمض المانح القوي للبروتون.

3 - في الوسط القلوي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، أخذنا منها (6 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (2.307×10^{-4} M) ، و أضفنا إلى الخلية (0.05 ml) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.5 M) ليصبح تركيز الأساس في الخلية (9.5×10^{-4} M) و (pH = 10.9) ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، و حصلنا على الشكل الآتي

:



الشكل (13) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرييت الداعم

KCl في وسط أساسي ($9.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) NaOH بطريقة التيار المستمر (DC) :

1: وسط معتدل ، 2: وسط أساسي ($\text{pH} = 10.9$)

الجدول (2) : تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي

للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار

ملاحظات	pH	i_d (nA)		E (mV)		الوسط
		B	A	B	A	
قمتين	7	-9142.79	-5714.27	-1916.5	-1433.16	معتدل
قمة واحدة	10.9	-4714.21		-1543.33		أساسي $9.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ NaOH

المناقشة و التفسير :

من الشكل (13) و الجدول (2) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل و الذي تظهر فيه قمتين كل قمة تقابل انتقال إلكترون واحد ، و الخط (2) في الوسط القلوي نلاحظ ما يلي :

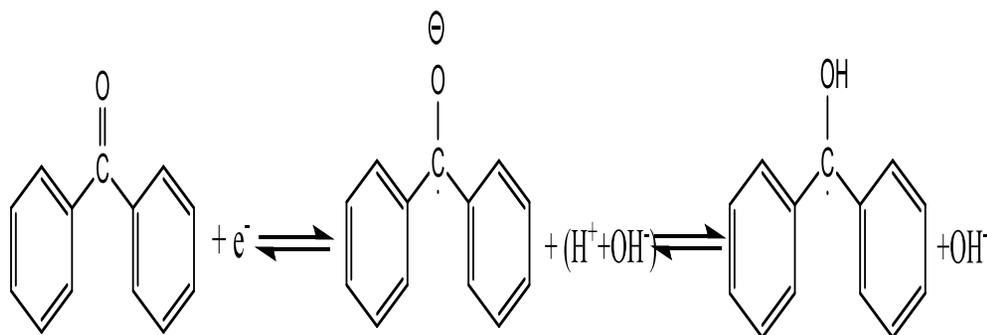
- اختفاء القمة الثانية الظاهرة في الوسط المعتدل.
- يُرجع جزيء البنزوفينون في الوسط القلوي بقمة واحدة عائدة لإلكترون واحد.
- ينزاح كمون الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط الأساسي إلى كمونات أكثر سلبية.

- انخفاض شدة التيار الحدي المقابل للإرجاع في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل.

اختفاء القمة الثانية يمكن تفسيره بأنه عند زيادة قيمة الـ pH يكون معدل نقل البروتون إلى الأنيون لم يعد كافياً لتحويل ناتج نقل الإلكترون الأول إلى جذر قابل للإرجاع بسهولة حيث تختفي القمة الثانية أو تُحجب بواسطة التيار الداعم و لا يمكن قياسها [15]

الانزياح الحاصل في كمون إرجاع البنزوفينون إلى الكمونات الأكثر سلبية و كذلك الانخفاض الحاصل في قمة تيار الإرجاع في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل يشير إلى ازدياد صعوبة الإرجاع ، ويمكن تفسير ذلك بالاعتماد على معدل نقل البروتون فكلما ازدادت قيمة الـ pH فوق الـ (7) أدى ذلك إلى انخفاض معدل نقل البروتون [16] أي أن إمداد أيونات (H^+) يكون غير كافٍ لذلك يحدث الإرجاع عند كمونات أكثر سلبية أي تزداد صعوبة الإرجاع.

كما أن الانزياح الحاصل في كمون الإرجاع إلى قيم أكثر سلبية في الوسط الأساسي يشير إلى أن نقل البروتون يحدث في خطوة لاحقة لنقل الإلكترون، و بالتالي يمكن اقتراح آلية للإرجاع الكهركيميائي لجزء (BF) على مسرى الزئبق القطار في الوسط الأساسي تشمل انتقال إلكترون واحد و بروتون واحد إلى جزء (BF) حسب التتابع ($e^- H^+$) ، و يكون الناتج النهائي لإرجاع البنزوفينون في الوسط الأساسي هو جذر حر معتدل :



الاستنتاجات و التوصيات :

- 1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الكربونيلية على مسرى الزئبق القطار.
- 2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة، يُرجع مركب البنزوفينون كهروكيميائياً بالكرونيين وبفمتين و ينتج مركب ثنائي فينيل ميتانول.
- 3- في الوسط الحمضي ، تنزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية و نحصل على مركب ثنائي فينيل ميتانول.
- 4- في الوسط القلوي ، تختفي القمة الثانية و يُرجع البنزوفينون بقمة واحدة تقابل إلكترون واحد و نحصل على جذر حر.
- 5- بينت الدراسة الحركية أن تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون يحصل بالآلية الانتشارية.
- 6- نوصي بالاستفادة من هذه الدراسة ، في استخلاص المركبات الناتجة و عزلها بالطرائق العضوية المعتمدة.

المراجع :

- 1 - KASHIWAI, Y., KIKUCHI, C., KURASHIMA, F., & ANZAI, J. 2002- **Electrocatalytic reduction of aldehydes and ketones on nickel(II) tetraazamacrocyclic complex-modified graphite felt electrode**, Journal of Organometallic Chemistry, 662(1-2), 9–13. doi:10.1016/s0022-328x(02)01854-
- 2 - OKIN, I., & SIEWERT, I. (2020). **Chemoselective Electrochemical Hydrogenation of Ketones and Aldehydes with a Well- Defined Base-Metal Catalyst. Chemistry** – A European Journal, 26(62), 14137–14143. doi:10.1002/chem.202002075
- 3 - ZHANG, S., LI, L., LI, J., SHI, J., XU, K., GAO, W., ... FINDLATER, M. (2021). **Electrochemical Arylation of Aldehydes, Ketones, and Alcohols: from Cathodic Reduction to Convergent Paired Electrolysis**. Angewandte Chemie International Edition, 60(13), 7275–7282. doi:10.1002/anie.202015230
- 4 - - HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16
- 5 - AN, M., KAWAMATA, Y., & BARAN, P. S. (2017). **Synthetic Organic Electrochemical Methods Since: On the Verge of a Renaissance**. Chemical Reviews, 117(21), 13230–13319. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00397
- 6 - 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
- 7 - – Koberstein,J.T(2010),Turro,N.J,Coroll,GT,**Patterning dewettin in thin polymer films by spatially directed photo crasslim King**, Journal of collaid and interface scince,25112 : 556 – 560.
- 8 - Siegel,Hardo,Eggersderfer, Manfred(2005),"**Ketones" ullmannis Encyclopedia of industrial chemistry**, weinheim, Wiley-Vch
- 9 - - STRADINS, J. 1964. **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.
- 10 - - BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.

11 - - BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - **The kinetics of chemical reactions.** Al-Baath University, first edition. Syria, 460.

12 - 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

13 - - Bard. A. J, Faulkner. L.R ,(2001), **Electrochemical Methods Fundamentalsan Applications,** 2nd edition, Chapter1, JOHN WILEY & SONS, INC, NewYork, pp.1-26.

14 - Nicholson, R. (1965). **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.** Analytical Chemistry, 37(11), pp.1351-1355.

15 - Spritzer, L., & Zuman, P. (1981). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 126(1–3), 21–53. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(81\)80419-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(81)80419-6)

16 - Rusling, J. F., Segretario, J. P., & Zuman, P. (1983). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 143(1–2), 291–321.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(83\)80270-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(83)80270-8)

17 - Charles Cougnon, Jacques Simonet. **Cathodic immobilization of p-acceptors such as aromatic ketones onto platinum interfaces under Dsuperdry conditions .** Journal of Electroanalytical Chemistry 531 (2002) 179 -186.

18 - ANTONELLA CURULLI and ACHILLE INESI. **ELECTROCHEMICAL ALKYLATION OF CYCLIC AND LINEA KETONES.****Electrochimica.** Vol.32,No.7,pp, 1117 - 1119. 1987.

19 - Yoshitomo Kashiwagi, Chikara Kikuchi, Futoshi Kurashima, Jun-ichi Anzai. **Electrocatalytic reduction of aldehydes and ketones on nickel(II) tetraazamacrocyclic complex-modified graphite felt electrode.** Journal of Organometallic Chemistry 662 (2002)

20 - Kanakam, R., Pathy, M. S. V., & Udupa, H. V. K. (1967).

Electroreduction of maleic and fumaric acids at a rotating cathode.

Electrochimica Acta, 12(3), 329–332. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80010-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80010-0).

21 - Temerk, Y. M., & Abuzuhri, A. Z. (1980). **Polarographic**

behaviour of some arylidene benzoic hydrazides in solutions of varying pH at the dropping mercury electrode. Electrochimica Acta,

25(10), 1287–1291. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)87135-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)87135-0)

22 - Paduszek-Kwiatek, B., & Kalinowski, M. K. (1984). **Effect of carboxylic acids on the cathodic reduction of benzophenone in N,N-dimethyl-formamide. Polarographic and CNDO/2 studies.**

Electrochimica Acta, 29(10), 1439–1442. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87024-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87024-3)

تعیین السوتالول هیدروكلوراید (SOT)

بالطریقة الكمونیة باستخدام مسرى معجونة

الكربون (CPE)

¹ كلیم فیاض ² د. بشیر الیاس ³ د. محمد جمال الخطیب

ملخص:

لتعیین السوتالول هیدروكلوراید حُضر مسرى جدید من معجونة الكربون المعدلة بمعقد المادة الدوائیة SOT مع حمض فوسفو التتغستن PTA كمادة فعالة كهركیمیائياً. أبدى المسرى المحضر ذو التركیب (48%) فحم غرافیتی و(48%) مادة ملدنة من ثنائی أوكتیل فتالات و(4%) مادة فعالة كهركیمیائياً أفضل أداء تحلیلی. واستجابة نیرنستیة ضمن المجال الخطی $M(1.38 \times 10^{-3} - 1.38 \times 10^{-7})$ من تراكیز السوتالول هیدروكلوراید، وبمیل 30.332mV/decade، وكد كشف $1.33 \times 10^{-7}M$ ، وزمن استجابة بحدود 15Sec، وعمر للمسرى حوالی 56 يوماً، ومجال من الـ(4.31- pH) (8.42)، وتبین بحساب معاملات الانتقائیة أن المسرى المقترح یتمتع بانتقائیة عالیة للسوتالول هیدروكلوراید بوجود العید من آیونات المعادن القلویة والقلویة الترابیة وبعض آیونات المعادن الثقیلة الأخرى وبعض السواغات المحتمل وجودها فی العینات الدوائیة. استُخدم المسرى المقترح بنجاح لتحدید السوتالول هیدروكلوراید فی عینات تجریبیة وأخرى واقعیة.

الكلمات المفتاحیة: السوتالول هیدروكلوراید، حمض فوسفو التتغستن، الطریقة

الكمونیة، مسرى معجونة الكربون.

1- طالب دكتوراه فی قسم الكیمیاء -كلية العلوم -جامعة البعث.

2- أستاذ مساعد فی قسم الكیمیاء -كلية العلوم -جامعة البعث.

3- أستاذ فی قسم الكیمیاء -كلية العلوم -جامعة دمشق.

Potentiometric determination of Sotalol hydrochloride (SOT) by Carbon Paste Electrode (CPE)

¹Kaleem Fayad ²Dr.Basheer Elias

³Dr.Mouhammad Jamal Al-khateeb

Abstract:

A new Carbon Paste Electrode (CPE) for Sotalol hydrochloride (SOT) modified with complex of Sotalol hydrochloride (SOT) with Phosphotungestic Acid (PTA) as electroactive material was prepared. The best performances were obtained by carbon paste electrode with the composition graphite powder (48%), plasticizer (48%) and SOT-PTA as electro active material (4%). This electrode exhibited a linear potential response to Sotalol hydrochloride in the concentration range (1.38×10^{-7} - 1.38×10^{-3})M with Nernstian slope of 30.332mV/decade, detection limit of 1.33×10^{-7} M and response time 15sec. It is suitable for Sotalol hydrochloride determination within pH (4.31-8.42), and performs well about 56 days. This electrode is selective for Sotalol hydrochloride over a large number of metal ions and Excipient that expected exist in medical sample. Described carbon paste electrode can be used in analytical measurement by direct potentiometry for determination of Sotalol hydrochloride in experimental and drug samples.

Keywords: Sotalol hydrochloride, Phosphotungestic Acid, Potentiometric, Carbon Paste Electrode.

- 1- Doctorate at department of chemistry, faculty of science, Albaath University.
- 2- Department of chemistry, faculty of science, Albaath University.
- 3- Department of chemistry, faculty of science, Damascus University.

1. المقدمة:

تعتبر مساري معجونة الكربون (CPEs) إحدى أكثر أنواع المساري العاملة شيوعاً والتي تنتمي إلى المعاجين مع السوائل العازلة أو الملدنات (زيت البارافين-زيت السيليكون-برومو نفتالين). فقد أصبحت معجونة الكربون على مدى العقود الخمسة الماضية من أكثر المواد المستخدمة في التحضيرات المخبرية للعديد من المساري والمجسات [1,2].

تنتمي مساري معجونة الكربون إلى المجسات الكهركيميائية أو البيوكهركيميائية، حيث قدم العالم Adams أول بحث حول نوع جديد من المساري هو مسرى معجونة الكربون CPE، الذي كان بديلاً عن مسرى الزئبق القطار (DME)، حيث حضر أول مسرى بمزج 1gr من الغرافيت مع 7mL من بروموفورم [3]. كما صنع نوع آخر من مساري معجونة الكربون بمزج الغرافيت مع كهربية قوي (حمض معدني عالي التركيز أو هيدروكسيد) بدلاً من الملدنات الشائعة، والذي اعتبر كمادة فعالة كهركيميائياً، وسميت هذه المساري بمساري معجونة الكربون الفعالة كهركيميائياً (CPEEs) [4].

حتى الثمانينيات قسمت معاجين الكربون إلى فئتين رئيسيتين وهما مساري معجونة الكربون غير المعدلة، ومساري معجونة الكربون المعدلة كيميائياً (CMCPEs) [5]. قدم العالم Kuwana عدة أبحاث عدل فيها أول مسرى معجونة كربون، وطورها بإدخال سطح نشط كهركيميائياً مباشرة في تركيبة معجونة الكربون من خلال حلّ المعجونة بمحلات عضوية [6].

بعد ذلك اقترح الباحثان Cheek و Nelson مسرى معجونة الكربون المصنع من غرافيت كيميائي محضر مسبقاً (يحضر بتثبيت مجموعات وظيفية على دقائق الغرافيت)، واستخدم هذا المسرى في الطريقة الفولط أمبيرومترية من خلال التراكم الفعال للأيونات المحددة على (Sub-nanomolar level) [7].

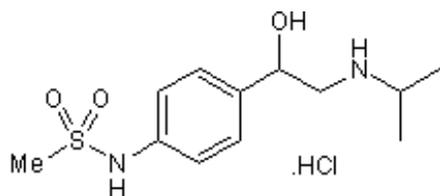
ثم وصّف كل من Baldwin و Ravichandran طريقة بسيطة للتعديل الصلب لمعجونة الكربون بإضافة كواشف إلى تركيب المعجونة، ودرسوا صفات وخصائص هذه المساري الكربونية المحضرة، والتي سميت Bulk- modification [8].

استُخدمت مساري عجائن الكربون لتحديد العديد من الشوارد المعدنية ومختلف المركبات الدوائية ومنها خافضات الضغط (بروبرانولول وبيسوبرولول وكارفيديلول وبيتاكسولول).

وفقاً للتقارير الصادرة عن منظمة الصحة العالمية WHO لعام 2017: تأتي الأمراض القلبية الوعائية في صدارة أسباب الوفيات في جميع أنحاء العالم، ذلك أنّ عدد الوفيات الناجمة عن هذه الأمراض يفوق عدد الوفيات الناجمة عن أيّ من أسباب الوفيات الأخرى. حيث قضى نحو 17.7 مليون نسمة نجبهم جزاء الأمراض القلبية الوعائية في عام 2012، ممّا يمثّل 31% من مجموع الوفيات التي وقعت في العالم في العام نفسه. ومن أصل مجموع تلك الوفيات حدثت 7.4 مليون حالة وفاة بسبب الأمراض القلبية التاجية [15].

نظراً لما سبق اقترحنا تعيين بعض خافضات الضغط مثل السوتالول هيدروكلورايد باستخدام مساري عجائن الكربون.

السوتالول هيدروكلورايد: عبارة عن مسحوق بلوري أبيض اللون، ذواب بشكل جيد في الماء يرمز له بالرمز SOT، كتلته الجزيئية (308.83gr/mol) يملك الصيغة الجزيئية $C_{12}H_{21}ClN_2O_3S$ والصيغة المفصلة:



N-[4-[1-Hydroxy-2-[(1-methylethyl)amino]ethyl]phenyl]methanesulfonamide hydrochloride

أُجريت العديد من الدراسات لتعيين السوتالول هيدروكلورايد في الأقراص الدوائية وعينات الدم والبولة بمختلف الطرائق التحليلية نستعرض بعضها فيما يلي:

طُورت طريقة حساسة للتعيين الكمي للسوتالول هيدروكلورايد في المساحيق والأقراص الدوائية بتقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء على عمود C_{18} ، باستخدام طور متحرك مؤلف من فوسفات أحادية الصوديوم (80mM) والأسيتونتريل، % (90:10 V/V)، بمعدل ضخ 0.8mL/min. ضُبط الكاشف الطيفي عند 227nm، فكان مجال الخطية $(5-100)\mu\text{g/mL}$ ، وحد الكشف $(1.8\mu\text{g/mL})$ وحد الكشف الكمي $(1.8\mu\text{g/mL})$. تمّ حلّ العينات في حمض و 30% ماء أوكسجيني فكانت الاسترجاعات % (98.92-99.65) [9].

طُورت طريقة طيفية لتعيين السوتالول هيدروكلورايد في المجال المرئي بناءً على امتصاص المعقد الملون الناتج من تفاعل السوتالول هيدروكلورايد مع أرجواني بروم كريزول في وسط من الأسيتون عند طول موجة 399nm. تم تحديد الظروف المثلى للتعيين الكمي للسوتالول هيدروكلورايد في عينات الأدوية الصيدلانية، وتحديد نسبة الارتباط للمعقد الناتج بين السوتالول هيدروكلورايد وأرجواني البروم كريزول، وتم التحقق من صحة الطريقة وكانت صالحة لتعيين السوتالول هيدروكلورايد في العينات الدوائية. [10].

استُخدمت طريقة طيفية فلورية لتعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) في الأقراص الدوائية والبلازما البشرية. فُيست فلورة الـ SOT في الماء عند طول موجة

اصدار 310nm وطول موجة اثاره 235nm. كان حد الكشف 0.37ng/mL وحد الكشف الكمي 1.08ng/mL. تمتعت الطريقة بحساسية عالية تسمح بتحديد آثار من الـ SOT في البلاسما البشرية، وتمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع نتائج الطريقة الصيدلانية المرجعية، وأثبت التحليل الإحصائي وجود توافق جيد بين نتائج كلتا الطريقتين [11].

دُرس السلوك الكهركيميائي للسوتالول هيدروكلورايد على مسرى كربوني زجاجي معدل بجزيئات اوكسيد الجرافين النانوية في وافي فوسفاتي (pH=7.4)، وخلال عملية الأكسدة ظهرت قمة واحدة فقط، تحديد بعض المعاملات الحركية كمعامل الانتشار ومعامل انتقال الشحنة، وكان حد الكشف (7.57µM)، ومجال الخطية (0.1-2.24)mM. طُبقت الطريقة بنجاح لتعيين السوتالول هيدروكلورايد في الاقراص الدوائية وعينات الدم والبول [12].

طُبقت الطريقة الكمونية لتعيين السوتالول (SOT) والكارفيديلول (Crave) والبيبتاكسولول (Beta)، باستخدام المسرى الغشائي المعتمد على تعقيد الأيون الدوائي بحمض فوسفو تنغستن (TP) ورينكات الأمونيوم (Rein) في متعدد كلوريد الفينيل PVC بوجود ملدن من ثنائي اوكثيل الفتالات (DOP). أبدت الأربعة مساري المحضرة استجابة كمونية نرنستية بميول مقدارها: 50.08mv/decade للمعد (Beta-TP)، 33.7mv/decade للمعد (Sota-TP)، 32.35mv/decade للمعد (Carve-TP)، 33mv/decade للمعد (Cave-Rein). بمجالات خطية $(10^{-7}-10^{-2})M$ لحاصرات بيتا. دُرس تداخل 11 مادة عضوية ولا عضوية على الطريقة المطبقة، بزمن استجابة يتراوح بين (30-40)sec على مجال واسع من الـ (pH=4.5-8.5)، طُبقت الطريقة المقترحة بنجاح باسترجاعية %100.78، وبانحراف معياري عن القيمة الوسطية بمقدار ± 1.2 ، وأعطت نتائج مقنعة مقارنة بالطرائق المرجعية [13].

استُخدمت طريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC كطريقة مقارنة مرجعية من دستور الأدوية الأمريكي USP-34، فحقن 25µL من محلول العينة والشاهد على عمود كروماتوغرافي (L₁(3.9mm×30cm) بوجود كاشف طيفي مثبت عند $\lambda=238\text{nm}$ باستخدام طور متحرك من وافي فوسفاتي وأسيتونتريل (9:1) بمعدل ضخ 1.5mL/min [14].

2. هدف وأهمية البحث:

يستمد البحث أهميته من سهولة استخدام الطرائق الكهركيميائية في أي مخبر تحليلي في تحديد السوتالول هيدروكلورايد في عينات تجريبية وعينات دوائية. فهذه الطريقة لا تحتاج الى أجهزة معقدة بالإضافة الى انخفاض كلفتها كونها لا تحتاج الى مواد عالية الثمن. يهدف هذا البحث الى تطوير طريقة تحليلية كمونية مباشرة من أجل تحديد السوتالول هيدروكلورايد في عينات تجريبية أولاً ومن ثم اجراء بعض التطبيقات العملية لتحديد السوتالول هيدروكلورايد في العينات الدوائية باستخدام المسرى المحضر.

3. مواد وطرائق البحث:

- كانت جميع الكواشف والمواد المستخدمة من الدرجة التحليلية وعالية النقاوة.
- فحم غرافيتي (Particle size 95% 325mesh) عالي النقاوة من شركة .QUALIKEMS
 - سوتالول هيدروكلورايد SOT، نقاوته 99.0% من شركة NEULAND.
 - حمض فوسفو التنغستن PTA، نقاوته 99.0% من شركة MERCK.
 - ثنائي أوكثيل فتالات DOP، نقاوته 99.5% من شركة BDH.
 - ثنائي بوتيل فتالات DBP، نقاوته 99.0% من شركة BDH.
 - ثلاثي بوتيل فوسفات TBP، نقاوته 99.5% من شركة FLUKA.
 - زيت البارافين Paraffin Oil، نقاوته 99.5% من شركة BDH.

4. النتائج والمناقشة:

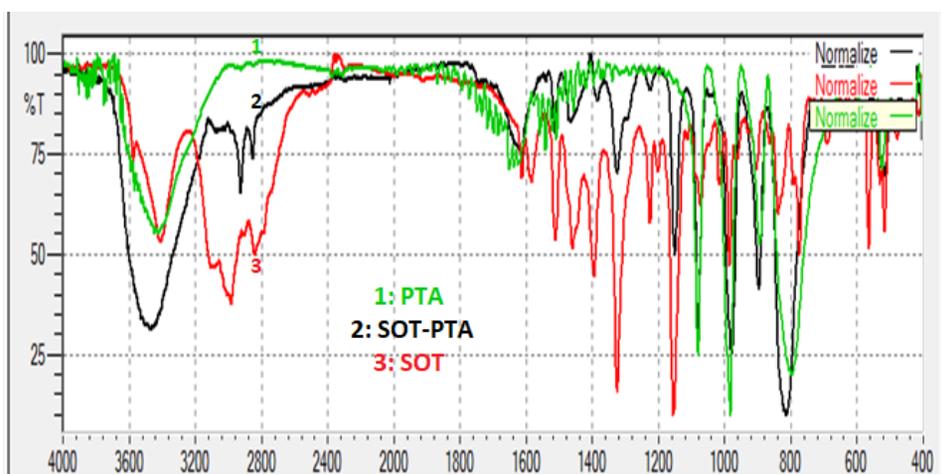
1.4. تحضير معقد الزوج الأيوني (SOT-PTA):

مُزج محلولان مائيان متساويا التركيز ($1 \times 10^{-2} M$) لكل من المادة الدوائية SOT وكاشف حمض فوسفو التتغستن PTA بنسبة الارتباط (3:2)، وبوجود وسط حمضي من حمض كلور الماء (0.01M)، ثم فُصل الراسب الناتج بالترقيد (ذي اللون الأصفر) وغُسل بالماء ثنائي التطير على ورقة ترشيح وجُفف في درجة حرارة المخبر، ثم حُفظ ضمن عبوة عاتمة محكمة الإغلاق. أُجري الكشف الكروماتوغرافي على طبقات رقيقة من السيليكاجل بتحميل محلول المركب المحضر على الطبقة الرقيقة باستخدام طور جرف متحرك من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، تركت الطبقة لتجف في الهواء حتى ظهور البقعة بشكل واضح، فُحصت تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية الذي أثبت وجود بقعة وحيدة تعود للمعقد الناتج وتؤكد نقاوته.

تمّ التأكد من الزمر الوظيفية الموجودة في المعقد المحضر بدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من المادة الدوائية والكاشف والمعقد، حيث يُظهر طيف ال IR للمعقد الناتج عصابة امتصاص عند 3430 cm^{-1} تشير الى امتطاط N-H في NH_2^+ وامتصاص حني جديد عائد لها عند 1614 cm^{-1} الجدول (1)، ويظهر الشكل (1) تراكب أطياف كل من SOT،PTA،SOT-PTA ويبين الانزياحات في بعض عصابات الامتصاص في طيف المعقد الناتج عنها في أطياف المادة الدوائية والكاشف.

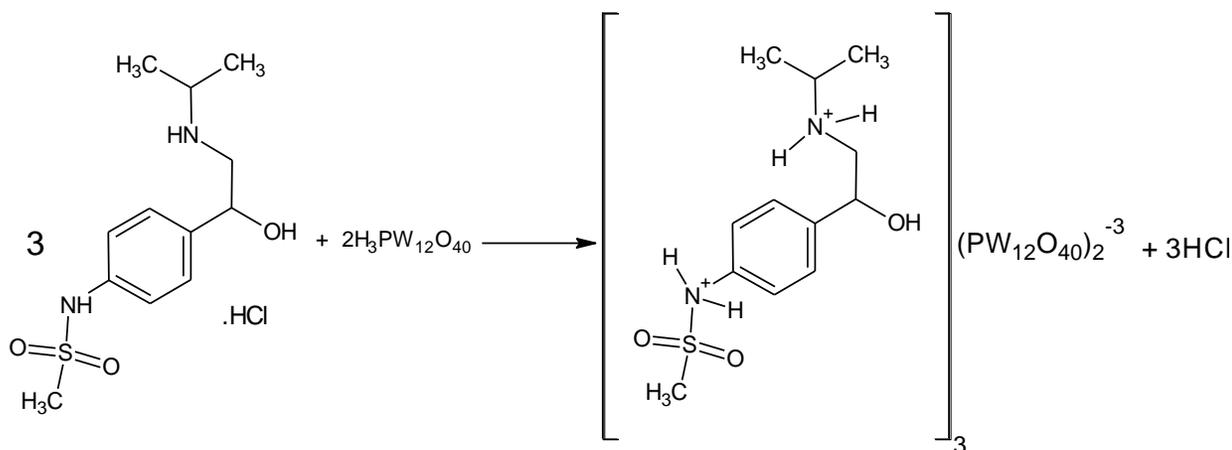
الجدول (1): قيم عصابات الامتصاص

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي cm^{-1} (SOT)	العدد الموجي cm^{-1} (SOT-PTA)
N-H امتطاط	3408	3430
N-H حني	1512.19	1512.19 1614.42



الشكل (1): أطياف ال IR لكل من: SOT, PTA, SOT-PTA

الآلية المقترحة لتشكيل المعقد: تمت برتنة زمرتي الأمين الثانوي فتحولتا من $-NH-$ إلى $+NH_2$ وتم الارتباط مع $(PW_{12}O_{40})^{-3}$ الناتج عن تأين الحمض فصلنا على معقد زوج أيوني بنسبة ارتباط 3:2 كما هو مبين في الآلية المقترحة:



2.4. تحضير معاجين الكربون المعدلة ب SOT-PTA الحساسة كهربائياً:

حُضرت ضمن أطباق PETRY معاجين الكربون المعدلة كيميائياً والحساسة كهربائياً بإضافة الكمية المناسبة والموزونة بدقة من الفحم الغرافيتي عالي النقاوة والملدن المستخدم إلى الكمية اللازمة من معقد الزوج الشاردي، وبحيث تتحقق النسبة المطلوبة

تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)

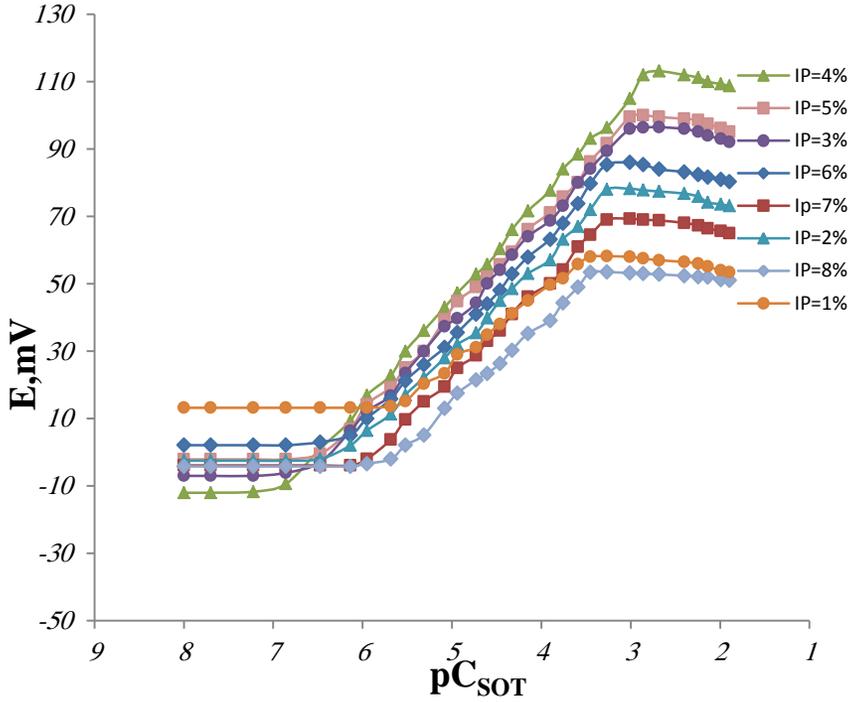
لتشكيل العجينة. خلطت العجينة بشكل جيد للحصول على عجينة متجانسة عند درجة حرارة، وضُغِطت بواسطة مكبس ضمن الجسم الرئيس لمسرى المحضر وتم صقل سطحها، ثم عُزِر سلك من النحاس في العجينة لتأمين الوصل الكهربائي، ثبت المسرى المحضر إلى جانب مسرى الكالوميل المقارن ضمن خلية كهركيميائية ووصلنا إلى مقياس الكمون.

3.4. التركيب الأمثل لمعجونة الكربون الفعالة كهربائياً:

حُضرت مجموعة من المساري تحتوي نسباً مختلفة من المعقد وبنسب متساوية من الغرافيت والملدن المستخدم (DOP) ($G/P=1$)، ودُرست تغيرات كمون الخلية بدلالة التركيز حتى الوصول إلى التركيب الأمثل للعجينة ضمن المجال من التراكيز $M(10^{-8}-10^{-2})$ ، بحيث يزداد التركيز وصولاً إلى أعلى قيمة يتم فيه المحافظة على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز الـ SOT، كما هو موضح في الجدول (2) والشكل (2).

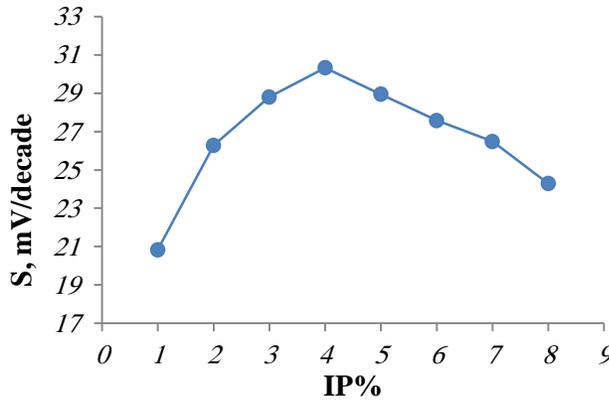
الجدول (2): تأثير تركيب معجونة الكربون على خصائص المساري الانتقائية

القرائن التحليلية			التركيب % (W/W)			الملدن المستخدم
r	المجال الخطي M	الميل (S) mV/decade	الزوج الأيوني (IP)	الملدن (P)	الغرافيت (G)	
0.9967	$3.01 \times 10^{-6} - 3.52 \times 10^{-4}$	20.836	1	49.5	49.5	DOP
0.9976	$7.25 \times 10^{-7} - 5.39 \times 10^{-4}$	26.282	2	49.0	49.0	
0.9987	$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	28.808	3	48.5	48.5	
0.9991	$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.332	4	48.0	48.0	
0.9984	$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	28.952	5	47.5	47.5	
0.9966	$7.25 \times 10^{-7} - 5.39 \times 10^{-4}$	27.582	6	47.0	47.0	
0.9982	$1.11 \times 10^{-6} - 5.39 \times 10^{-4}$	26.491	7	46.5	46.5	
0.9965	$2.07 \times 10^{-6} - 3.52 \times 10^{-4}$	24.294	8	46.0	46.0	



الشكل (2): تأثير النسبة المئوية الوزنية للزوج الأيوني SOT-PTA على المنحني العياري للـ SOT

أجريت الدراسة البيانية لتغيرات ميل المنحنيات العيارية S مع تغير النسبة المئوية الوزنية لمعد الزوج الأيوني في المعجونة كما في الشكل (3).



الشكل (3): دراسة تغيرات الميل بدلالة النسبة المئوية الوزنية للمعد SOT-PTA

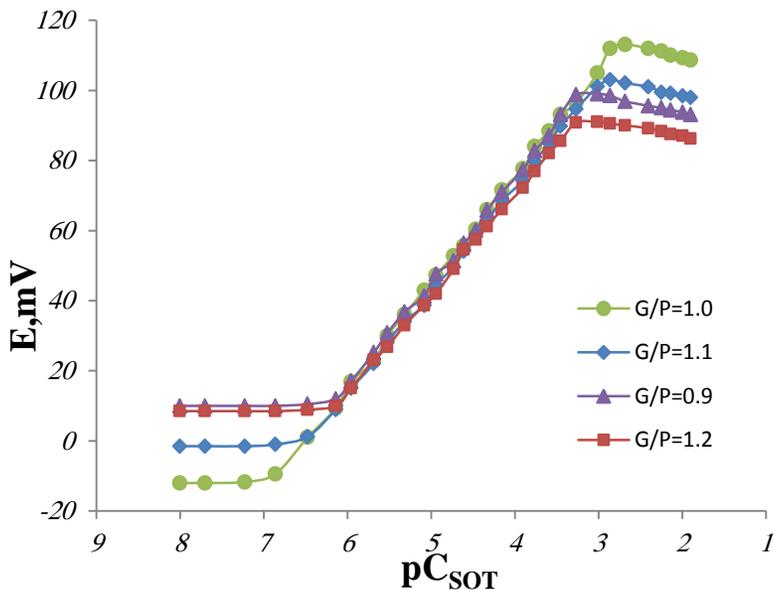
وُجد أن نسبة 4% من الزوج الأيوني SOT-PTA الموضحة في الجدول (1) هي الأفضل نظراً لتقارب قيمة الميل من القيمة النظرية للميل في معادلة نرنست، كما أنها أعطت مجالاً خطياً واسعاً من التراكيز.

4.4. دراسة تأثير نسبة الغرافيت إلى الملدن G/P على أداء المسرى:

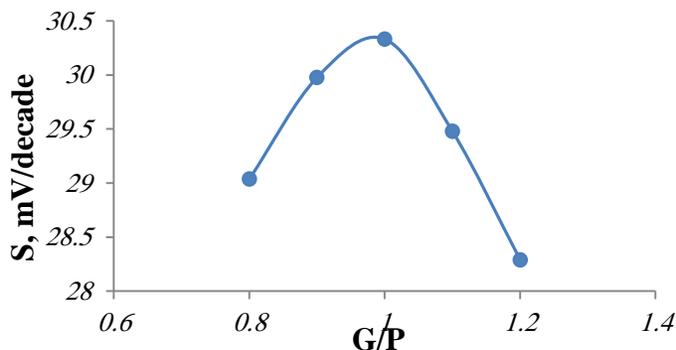
تعتمد حساسية وانتقائية مساري معجونة الكربون على النسبة ما بين الغرافيت والملدن، لذلك حُضرت مساري ذات معاجين تحوي نسباً مختلفة من الغرافيت والملدن بثبات نسبة الزوج الأيوني (4%)، وبعد إجراء الرسم البياني للمنحني العياري الموافق للتابع $E=f(pC_{SOT})$ للمسرى المحضر، لوحظ أن النسبة $G/P=1$ هي الأفضل، وهذا ما يوضحه الجدول (3) والشكلين (4) و (5)، حيث أعطت المسرى أفضل الخصائص التحليلية من حيث المجال الخطي الواسع وزمن الاستجابة الأسرع، لذلك تم اعتمادها في الدراسات اللاحقة كونها منحت المعجونة خصائص فيزيائية وضمنت لها قابلية حركية عالية.

الجدول (3): تأثير نسبة G/P على خصائص المسرى الانتقائية

زمن الاستجابة (sec)	المجال الخطي، M	الميل mV/decade	G/P	IP(%)	P(%)	G(%)
20	$1.11 \times 10^{-6} - 3.52 \times 10^{-4}$	29.037	0.8	4	53.33	42.67
20	$7.25 \times 10^{-7} - 5.39 \times 10^{-4}$	29.977	0.9	4	50.52	45.48
15	$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.332	1.0	4	48.00	48.00
20	$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	29.479	1.1	4	45.71	50.29
25	$7.25 \times 10^{-7} - 5.39 \times 10^{-4}$	28.290	1.2	4	43.63	52.37



الشكل (4): تأثير النسبة G/P على خصائص المسرى الانتقائية



الشكل (4): دراسة تغيرات الميل بدلالة نسبة الفحم الغرافيتي الى الملدن

5.4. تأثير نوع الملدن:

يتعلق أداء وحساسية مساري معجونة الكربون بنوع الملدن المستخدم، حيث تؤثر الخصائص الفيزيائية للملدنات تأثيراً بارزاً في حركية الزوج الأيوني ضمن معجونة الكربون. فالملدنات تؤمن الاستقرار الميكانيكي لمعجونة الكربون المتمثل بتجنب تآكلها، والانحلالية المتجانسة والتوزيع الثابت للمادة النشطة (المعدلة للمسرى).

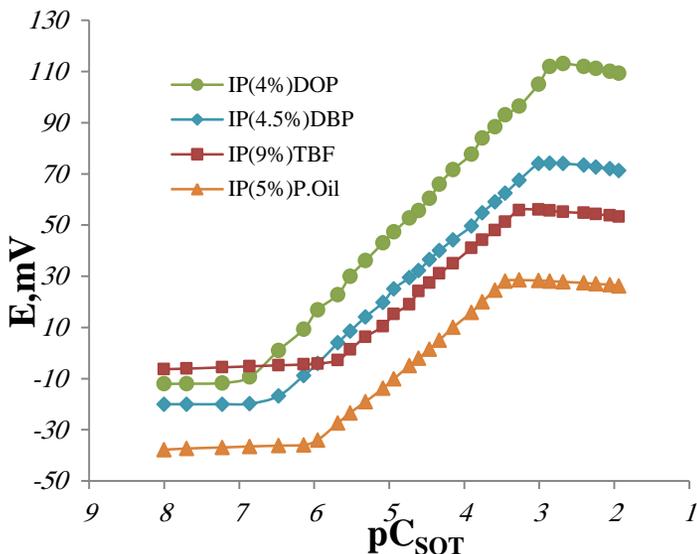
تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)

فمن أجل ذلك تم استخدام أربعة ملدنات مختلفة في خصائصها الفيزيائية (ثابت العزل الكهربائي والكتل الجزيئية واللزوجة)، وهي ثنائي أكتيل فتالات (DOP)، وثنائي بوتيل فتالات (DBP)، وزيت البارافين (P.Oil)، وثنائي بوتيل فوسفات (TBF)، حيث تم تحضير عدة مسارٍ تحوي على نسب مختلفة لكل من المعقد المحضر والغرافيت والملدن بثبات النسبة بين الأخيرين ($G/P=1$)، ثم رُسمت المنحنيات العيارية عند تراكيز متزايدة من الـ SOT لكل مسرى محضر، ورُسمت العلاقة بين الميل والنسبة المئوية الوزنية لكل من الملدنات على حدة واختيرت النسب المثلى للمعقد المحضر من أجل كل ملدن، حيث باستخدام كل ملدن تكون نسبة الـ IP% المناسبة تتعلق بنوع الملدن المستخدم كما هو مبين في الجدول (4).

الجدول (4): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

نوع الملدن	الخصائص التحليلية			التركيب % (w/w)			
	زمن الاستجابة sec	حد الكشف M	المجال الخطي، M	الميل mV/decade	المعدد IP	الملدن P	الغرافيت G
DOP	15	1.33×10^{-7}	$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.332	4	48	48
DBP	20	2.58×10^{-7}	$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	26.304	4.5	47.75	47.75
TBF	30	1.87×10^{-6}	$2.07 \times 10^{-6} - 5.39 \times 10^{-4}$	24.456	9	45.5	45.5
P.Oil	35	1.02×10^{-6}	$1.11 \times 10^{-6} - 3.52 \times 10^{-4}$	24.786	5	47.5	47.5

نلاحظ أن المسرى المحضر باستخدام الملدن DOP أعطى ميلاً يتوافق مع ميل علاقة NERNST مقداره (30.332 mV/decade)، وضمن مجال واسع من التراكيز وزمن استجابة جيد بالمقارنة مع الملدنات الأخرى كما هو موضح في الشكل (6)، لذلك تم استخدام هذا المسرى في التطبيقات العملية لتحديد الـ SOT.

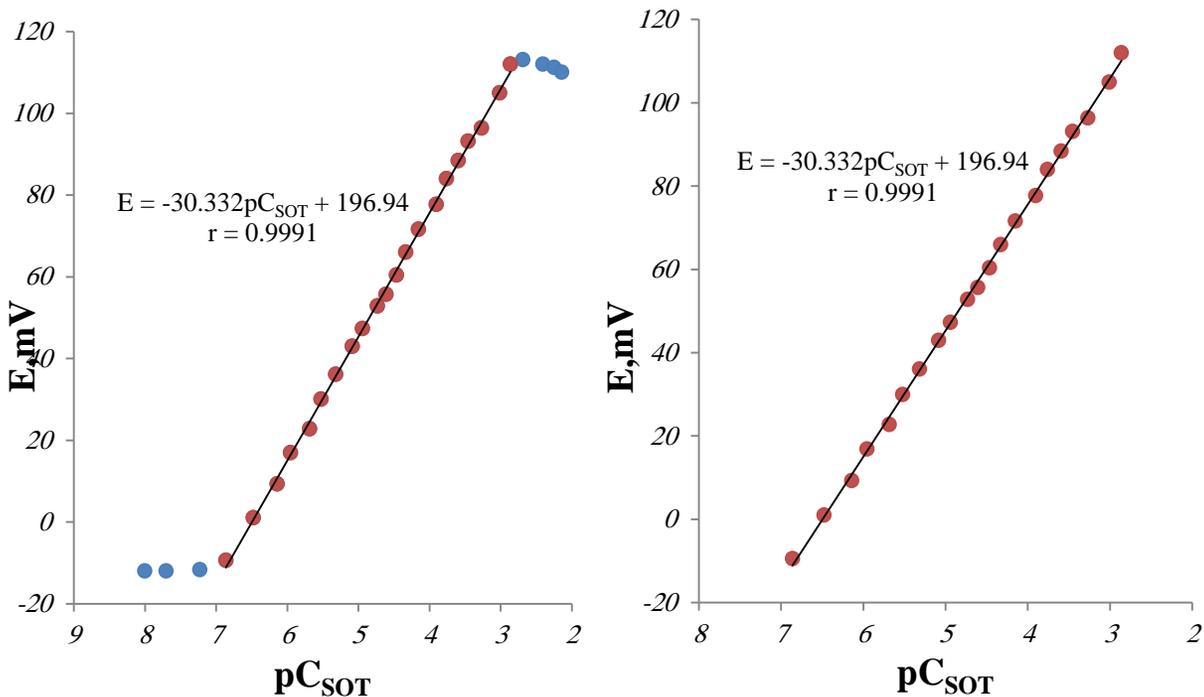


الشكل (6): تأثير نوع الملدن على خصائص المسرى الانتقائية

6.4. توصيف أداء المسرى:

1.6.4. المنحني العياري للمسرى المحضر:

دُرست تغيرات كمون الخلية بدلالة التركيز في درجة حرارة المخبر ضمن المجال (10^{-8} - 10^{-2} M)، حيث تم قياس الكمون عند كل تركيز وصولاً إلى أعلى قيمة يتم فيه المحافظة على خطية العلاقة بين القوة المحركة الكهربائية للخلية وتركيز الـ SOT، ثم رُسم بيانياً التابع $E=f(pC_{SOT})$ بطريقة أصغر المربعات وتم الحصول على العلاقة: $(E=-30.332pC_{SOT}+196.94)$.



الشكل (7): المنحني العياري لمسرى الـ SOT الانتقائي

يُلاحظ من الشكل (7) أن ميل المنحني العياري للمسرى المحضر (30.332mV/decade)، والمسرى يستجيب بجوار علاقة نرنست.

2.6.4. المجال التحليلي للمسرى المحضر:

حُدِّد المجال الخطي التحليلي من المنحني العياري للمسرى المحضر المبين في الشكل (7)، ووُجِد أنه يمتد ما بين $(1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3} \text{M})$ من تراكيز الـ SOT وبمعامل ارتباط قدره (0.9991).

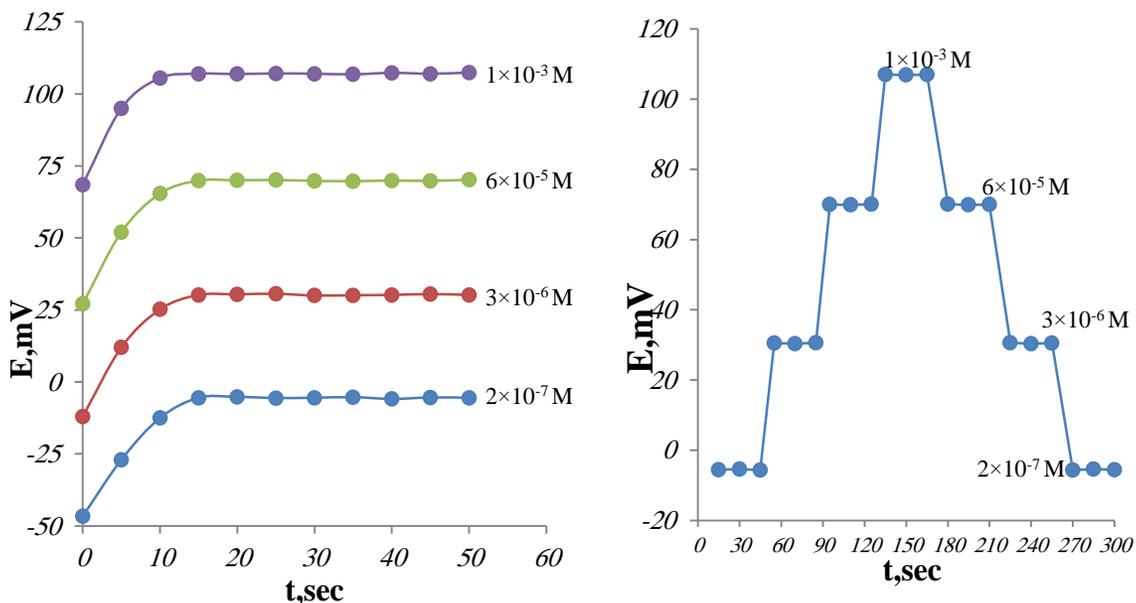
3.6.4. حد الكشف:

أعطى الجزء السفلي من المنحني العياري تابع خط مستقيم $(E = -0.409C_{\text{SOT}} - 8.7747)$ الشكل (7)، وبالحل المشترك لمجموعة هذا التابع وتابع الجزء المستقيم التي تم ذكره في الشكل (7) $(E = -30.332pC_{\text{SOT}} + 196.94)$ ، حصلنا على نقطة تقاطع عند كمون قيمته (-11.59mV) وقيمة $(pC_{\text{SOT}} = 6.87)$ والتي توافق التركيز $(1.33 \times 10^{-7} \text{M})$ من SOT والذي يمثل قيمة حد الكشف.

4.6.4. زمن الاستجابة:

حُدّد الزمن اللازم لوصول الكمون المقاس لمسرى SOT-PTA_{4%}SE إلى حالة الاستقرار باستخدام ميقاوية رقمية، ولم يزد زمن الاستجابة عند تحديد محاليل تراكيزها ما بين $(1 \times 10^{-3}; 2 \times 10^{-7})$ M من الـ SOT عن 15 ثانية.

دُرست سرعة استجابة المسرى عند نقله بين عدة محاليل مختلفة التركيز، وذلك بوضع المسرى المقترح SOT-PTA_{4%}SE في محلول تركيزه 2×10^{-7} M، ثم نُقل بالتتابع لمحاليل مرتفعة التركيز $(1 \times 10^{-3}; 6 \times 10^{-5}; 3 \times 10^{-6})$ M على التتابع وكرر العمل بنقل المسرى على نفس المحاليل بنقلها من التركيز الأعلى الى الأدنى (تتازلياً) وقياس الكمون كل مرة كما هو مبين في الشكل (8).



الشكل (8): دراسة زمن استجابة المسرى المحضر المنقي لـ SOT

5.6.4. عمر المسرى:

رُسمت بشكل دوري المنحنيات العيارية للمسرى المحضر المنقي لمادة الـ SOT، ودُرست بيانياً تغيرات ميل الجزء المستقيم من المنحنيات العيارية للمسرى S مع تقدم

تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)

زمن العمل t حتى حصول انخفاض واضح في قيمة الميل، مما يدل على بدء خمول المسرى نتيجة تلوث سطحه. فُوجد أن عمر المسرى المحضر SOT-PTA_{4%}SE يمتد حتى 8 اسابيع، وذلك باستخدام المسرى من مرتين الى ثلاث يومياً دون تغيرات تُذكر في قيمة الميل وهذا ما يبينه الجدول (5).

يجدر الإشارة هنا إلى أنه باستخدام وزنة مساوية (Igr) من التركيبة المثلى لمعجونة الكربون تمكننا من استخدام المسرى لعدة أشهر، من خلال إعادة تفعيله عن طريق تجهيزه من جديد باستخراج كمية من المعجونة وقطعها وصقل السطح من جديد حتى ظهور سطح لَمَاع. وهنا تبرز أهمية مساري معجونة الكربون المعدلة من خلال سرعة استجابتها وطول عمرها وامكانية تجديد سطحها.

الجدول (5): تأثير زمن العمل على أداء المسرى المحضر

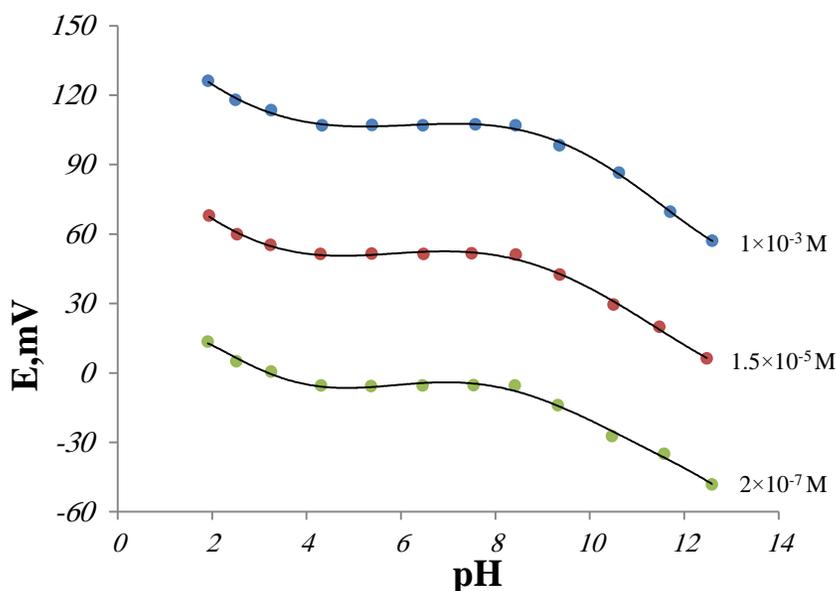
المجال الخطي، M	الميل، mV/decade	زمن العمل
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.332	1 h
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.398	1 d
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	29.978	2 d
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.288	1 w
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	30.176	2 w
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	29.909	3 w
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	29.619	4 w
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	29.507	5 w
$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	29.332	6 w
$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	29.163	7 w
$3.35 \times 10^{-7} - 9.76 \times 10^{-4}$	28.930	8 w
$1.11 \times 10^{-6} - 3.52 \times 10^{-4}$	27.688	9 w
$2.07 \times 10^{-6} - 2.56 \times 10^{-4}$	25.846	10 w

7.4. تأثير pH الوسط على ثبات أداء المسرى:

دُرس تأثير قيمة pH الوسط على محلول من المادة الدوائية $2 \times 10^{-7} M$ باستخدام وافي برايتون ضمن المجال (2-12) وبوجود مسرى pH زجاجي، وأخذت قيم الكمون لكل pH من المحلول.

كُرر العمل على محاليل أخرى من الـ SOT تراكيزها $(1.5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}) M$ ،

ثم رُسمت تغيرات الكمون بدلالة الـ pH لكل تركيز كما هو موضح في الشكل (9).

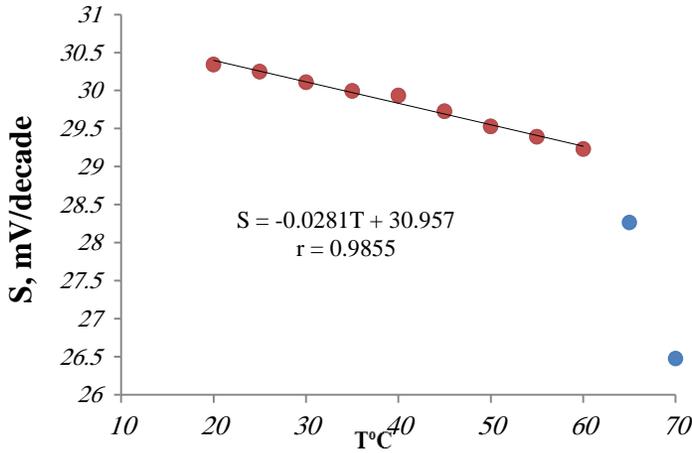


الشكل (9): تأثير الـ pH على قيم كمون المسرى المحضر

يُلاحظ من المنحني البياني أن المسرى يعمل ضمن مجال من الـ (pH: 4.3-8.4) دون تغير ملحوظ في قيمة الكمون، يفسر الازدياد في قيم الكمون عند قيم (pH < 4.3) إلى الاستجابة الكمونية المتزامنة للمسرى المحضر تجاه أيونات الهيدرونيوم والـ SOT، بينما لا يمكن العمل في الأوساط القلوية $pH > 8.42$ حيث نلاحظ انخفاض في قيم الكمون المقيسة، وقد يعود السبب إلى تشكيل المادة الدوائية بشكلها الأساسي الحر وليس الأيوني.

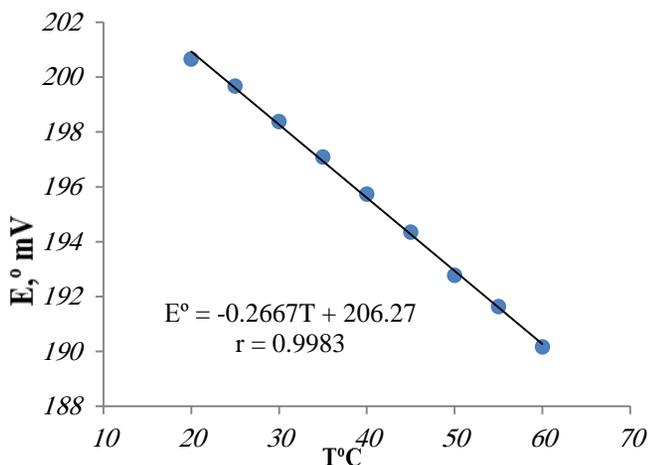
8.4. تأثير درجة الحرارة:

عُمس المسرى SOT-PTA₄%SE في المحلول العياري للمادة الدوائية SOT يقع تركيزها ضمن مجال القياس الكلي للمسرى، وذلك ضمن وعاء تحليل موصول بمنظم حراري، ثم أُخذت قيمة الكمون مع ارتفاع درجة الحرارة ضمن المجال (20-70)°C. ورُسمت المنحنيات العيارية ($E=f(pC_{SOT})$) عند درجات حرارة مختلفة، ولُوحظ أنها تحقق استجابة نرنستية ضمن مجال من درجات الحرارة تقع ما بين (20-60)°C، ثم رُسمت بيانياً العلاقة $S=f(T)$ الموضحة في الشكل (10).



الشكل (10): تأثير درجة الحرارة على ميل الخط العياري للمسرى المحضر

أبدى الرسم البياني العلاقة المستقيمة ($S=-0.0281T+30.957$) بمعامل ارتباط (0.9855)، حيث يدل الميل في العلاقة المستقيمة على المعامل الحراري لتغير الميل dS/dT بوحدة $mV/(decade.^{\circ}C)$ ، كما أُخذت قيم الكمونات القياسية E° عند كل درجة حرارة من أجل $pC_{SOT}=0$ ، ثم رُسمت بيانياً العلاقة $E^{\circ}=f(T)$ الموضحة في الشكل (11).



الشكل (11): تأثير درجة الحرارة على الكمون القياسي للمسرى المحضر

أبدى الرسم البياني العلاقة المستقيمة ($E^{\circ} = -0.2667T + 206.27$) بمعامل ارتباط (0.9983)، حيث يدل ميل العلاقة المستقيمة على قيمة المعامل الحراري لتغير الكمون (معامل التساوق الحراري) dE°/dt بوحدة $(mV/^{\circ}C)$ ، ويدل انخفاض قيمته على ضعف تأثير المسرى بدرجة الحرارة ضمن مجال من درجات الحرارة تقع ما بين $20-60^{\circ}C$ ، دون الاستمرار في إجراء القياسات عند درجات الحرارة الأعلى، نظراً لسرعة تخرب المسرى الذي قد يعود إلى تخرب المعقد وكذلك إلى ارتفاع انحلاليته في المحلول المدروس.

9.4. انتقائية المسرى SOT-PTA:

طبقت طريقة الكمون الموافق لحساب ثابت الانتقائية $K_{SOT}^{pot, SOT-PTA 4\% SE}$ على النحو الآتي: عند درجة الحرارة $25^{\circ}C$ أُضيف إلى 50mL من الماء المقطر 5mL من محلول ($10^{-3}M$) SOT فتم الحصول على محلول تركيزه ($a_{SOT} = 9.091 \times 10^{-5}M$)، وباستخدام خلية المسرى المحضر سُجلت قيمة الكمون ($E = 74.3mV$)، ثم أُضيف إلى نفس المحلول مرة أخرى 0.3mL من محلول SOT فارتفع التركيز حتى ($a' = 9.584 \times 10^{-5}M$)، أي بمقدار ($a' - a = 4.931 \times 10^{-6}$) وسُجلت قيمة الكمون من

تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)

جديد ($E'=75\text{mV}$)، فكان مقدار الزيادة في قيمة الكمون ($\Delta E=E'-E=0.7\text{mV}$).
كُرر العمل السابق باستبدال الإضافة الأخيرة من محلول الـ SOT بإضافة أحد محاليل المركبات أو الأيونات المتوقع ترافقها في عينات الـ SOT حتى ارتفاع قيمة الكمون بمقدار (0.7mV)، وعندها يحدد تركيز المادة المضافة a_B ، وبحسب ثابت الانتقائية $K_{\text{SOT}}^{\text{pot,SOT-PTA4\%SE}}$ تجاه مختلف هذه المركبات والأيونات وفقاً للعلاقة

$$K_{\text{AB}}^{\text{pot}} = \frac{a^{\text{A}} - a_{\text{A}}}{a_{\text{B}}}$$

دُرس تأثير بعض الأيونات والمركبات المعيقة التي توجد مع الـ SOT في مستحضراته الصيدلانية، ويبين الجدول (6) قيم ثوابت الانتقائية الكمونية للأيونات والمركبات المعيقة المدروسة.

الجدول (6): أهم ثوابت الانتقائية الكمونية لخلية المسرى المحضر

$K_{\text{SOT}}^{\text{pot,SOT-PMA4\%SE}}$	المادة المعيقة	$K_{\text{SOT}}^{\text{pot,SOT-PMA4\%SE}}$	المادة المعيقة
1.17×10^{-3}	Ca^{2+}	9.67×10^{-4}	Na^+
3.39×10^{-3}	Mg^{2+}	1.20×10^{-3}	K^+
1.52×10^{-3}	Mn^{2+}	1.67×10^{-3}	Cu^{2+}
2.03×10^{-3}	Pb^{2+}	1.79×10^{-3}	Ba^{2+}
1.26×10^{-3}	Zn^{2+}	8.91×10^{-4}	Cr^{3+}
1.41×10^{-3}	NH_4^+	-	غلوكوز
-	سكروز	-	فركتوز
-	مالتوز	-	لاكتوز
-	اوكسيد التيتان	-	كربوكسي ميثيل السللوز
-	بولي سوريات 80	-	تالك
-	نشاء	-	ميكروكريستالين السللوز

تدل قیام ثوابت الانتقائیة علی أن المسری المحضر یتحسس بشكل منخفض لبعض الأیونات الشائعة فی حال وجودها فی المحلول، والسبب فی ذلك یرعود إلى اختلاف حجم وحركیة ونفوذیة الأیونات المدروسة مقارنة بأیون المادة الدوائیة المدروسة، كما أنه لا یرتجیب تجاه المركبات العضویة الشائعة والمستخدمة فی تركيب السواغات، وبالتالي یمكن اعتبار المسری المقترح انتقائی لمادة الـ SOT.

10.4. الخصائص التحلیلیة للمسری المحضر:

حُدثت معطیات الخط البیانی العیاری مثل میل الخط ومعامل الارتباط فی الجدول (7).

الجدول (7): الخصائص التحلیلیة للمسری المحضر والمنتقی لـ SOT

SOT-PTA _{4%} SE	المسری المحضر
DOP	الملدن
4	نسبة IP (%)
1:1	G/P
$1.38 \times 10^{-7} - 1.38 \times 10^{-3}$	المجال التحلیلی الخطی، M
30.332	المیل، S(mV/decade)
0.9991	معامل الارتباط r
1.33×10^{-7}	حد الكشف، M
1.38×10^{-7}	حد الكشف الكمی، M
≤15	زمن الاستجابة، sec
56	عمر المسری، day
4.3-8.4	مجال الـ pH
25±0.2	درجة الحرارة، °C

11.4. دراسة دقة وصحة الطريقة المقترحة باستخدام المسرى المحضر:

لتحديد دقة وصحة الطريقة المقترحة من أجل تعيين المادة المدروسة SOT، حُضرت مجموعة من المحاليل العيارية تقع تراكيزها ضمن المجال الخطي المعتمد، ثم طُبقت طريقتي المنحني العياري $C_{SOT}=10^{(E-196.94)/30.332}$ ، وطريقة الاضافات المعيارية لحساب تركيز كل من المحاليل C_X . أُخذ متوسط التراكيز وكرر العمل خمس مرات، وأجريت المعالجة الاحصائية للنتائج كما في الجدول (8).

الجدول (8): دراسة دقة الطريقة المقترحة وصحتها

طريقة الاضافة المعيارية				الطريقة المباشرة				التركيز المأخوذ M
R%	RSD%	SD*, M	التركيز المحدد M	R%	RSD%	SD*, M	التركيز المحدد M	
100.80	2.80	1.41×10^{-8}	5.040×10^{-7}	100.86	2.58	1.30×10^{-8}	5.043×10^{-7}	5×10^{-7}
101.26	2.23	1.13×10^{-7}	5.063×10^{-6}	99.92	1.98	9.88×10^{-8}	4.996×10^{-6}	5×10^{-6}
100.90	2.16	1.09×10^{-6}	5.045×10^{-5}	100.38	1.45	7.30×10^{-7}	5.019×10^{-5}	5×10^{-5}
100.80	1.53	1.54×10^{-6}	1.008×10^{-4}	101.10	1.13	1.14×10^{-6}	1.011×10^{-4}	1×10^{-4}
99.98	1.27	6.35×10^{-6}	4.999×10^{-4}	100.36	0.87	4.35×10^{-6}	5.018×10^{-4}	5×10^{-4}
99.86	1.03	1.03×10^{-5}	9.986×10^{-4}	100.90	0.42	4.21×10^{-6}	1.009×10^{-3}	1×10^{-3}

*متوسط خمس تجارب

تدل نتائج تحديد الـ SOT ضمن المحلول النقي باستخدام المسرى المحضر أن الطريقة المقترحة مقبولة تحليلياً لعدم تجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% القيمة 2.80% من أجل التركيز $5 \times 10^{-7} M$ ، ولعدم تجاوز الاسترجاعية R% القيمة 101.26%، مما يؤكد دقة وصحة هذه الطريقة.

12.4. التطبيق العملي:

وُزن بدقة عشر مضغوطات من المستحضر الدوائي المدروس، ثم حُسب الوزن المتوسط للمضغوة الواحدة. طُحنت المضغوطات الموزونة بشكل ناعم، وأخذ من المسحوق كمية موزونة بدقة تكافئ ما يحتويه القرص من SOT وأضيف إليها 20mL من الميثانول، ومزجت وحركت بشكل جيد على خلاط مغناطيسي لمدة 10 دقائق. رُشح المحلول فوق دورق حجمي سعة 25mL وغُسل الراسب بالقليل من الميثانول فوق الرشاحة، ثم بُخر الميثانول حتى الجفاف التام. أُذيبت الخلاصات الجافة بالماء ثنائي التقطير في دورق حجمي سعة 100mL.

طُبقت الطريقة الكمونية المقترحة من أجل تحديد الـ SOT في مستحضراته الصيدلانية باستخدام المسرى المحضر وذلك لمعرفة مدى صلاحيتها من أجل الرقابة الدوائية بطريقة المنحني العياري $C_{SOT}=10^{(E-196.94)/30.332}$ ، وطريقة الاضافات المعيارية.

أُجريت المعالجة الإحصائية للنتائج، كما تمت المقارنة الإحصائية بين النتائج التي تم الحصول عليها بالطريقتين ونتائج الطريقة المرجعية [14]، وذلك بحساب الاختبارين t-test و F-test، وتدل القيم على عدم وجود فرق يذكر بين نتائج الطرائق المستخدمة، وهذا ما يوضحه الجدول (9).

تعيين السوتالول هيدروكلورايد (SOT) بالطريقة الكمونية باستخدام مسرى معجونة الكربون (CPE)

الجدول (9): تحديد الـ SOT في الأقراص الدوائية بالطريقتين المقترحة والمرجعية

الطريقة المرجعية [14]	الطريقة المقترحة		المعايير	المستحضر الصيدلاني
	الإضافة المعيارية	الطريقة المباشرة		
100.68±0.94	100.90±1.46	100.96±1.17	R%±SD ^a	سوتال ^c 80mg
1.01	1.10	1.17	t-test ^b	
	2.43	1.55	F-test ^b	
100.81±0.98	101.38±1.94	100.81±1.11	R%±SD	سوتال اميسا ^d 80mg
1.41	1.27	1.30	t-test	
	3.90	1.29	F-test	

a متوسط خمس تجارب.

b من أجل أربع درجات حرية وحد ثقة 95% قيمة t المجدولة هي 2.776 وقيمة F المجدولة هي 6.26.

c أقراص دوائية (80)mg من شركة ميدوتيك.

d أقراص دوائية (80)mg من شركة اميسا.

5. المراجع:

- [1] Kalcher K., Schachl K., Švancara I., Vytřas K., Alemu H., 1997-Recent Progress in the Development of Electrochemical Carbon Paste Sensors, **Scientific papers of the University of Pardubice, Series A**, 3, 57.
- [2] Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., Schachl K., Khaled E., Ježková J., Konvalina J., Metelka R., 2001-Carbon Paste Electrodes in Electroanalytical Chemistry, **Electrochemical Society Proceedings**, 18, 277.
- [3] Adams R.N., 1958-Electrochemistry at Solid Electrodes, **Analytical Chemistry**, 30, 1576.
- [4] Vancara L. S., Vytras K., Kalcher K., Walcarius A, Wang J., 2009-Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, **Electroanalysis**, 21(1), 7–28.
- [5] Adams R. N., 1969-Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New York, 26–30.
- [6] Schultz F. A., Kuwana T., (1965), Chemical and Biological Sensors and Analytical Methods II, **Electroanalytical Chemistry**. 10, 95.
- [7] Cheek G. T., Nelson R. F., 1978- Studies on the Polythiophene (PT)/GC Electrode for the Determination of Some Metals by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), **Analytical Letters A**, 11, 393.
- [8] Ravichandran K., Baldwin R. P., 1981- Carbon Paste Electrodes In Electroanalytical Chemistry, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 126, 293.

- [9] Abdelmonem A. A., Gamal R. H., Hashem H. A., Eman B. A., 2016-A fast stability-indicating HPLC method for determination of sotalol hydrochloride in bulk powder and in dosage form, **Main Group Chemistry**, 15(3), 209-219.
- [10] Zhuk Y. M., Vasyuk S. O., 2016-Spectrophotometric determination of sotalol in tablets, **Farmatsevychnyi zhurna**, 1, 49-55.
- [11] Ibrahim F. A., El-Brashy A. M., El-Awady M. I., Abdallah N. A., 2019-Development of a validated spectrofluorimetric method for assay of sotalol hydrochloride in tablets and human plasma: application for stability-indicating studies, **Open Chemistry**, 17(1), 64-67.
- [12] Hossein H., Nasrin Z. S., Naghmeh S., Khashayar K., 2013-Electrooxidation Behavior and Amperometric Determination of Sotalol on a Graphene Oxide Nanosheets-modified Glassy Carbon Electrode, **Current Pharmaceutical Analysis**, 9(3), 291-298(8).
- [13] Wassil A. A., Farag A. B., Moukdad F. A., 2007-Polymer Membrane Electrodes for Sensitive Potentiometric Determination of β -blockers, **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 33(1), 57-62.
- [14]. **USP34**, N. (2011). United States Pharmacopial Convention. Rockville, Md, 4265.
- [15]. WHO. [https://www.who.int/ar/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-\(cvds\)](https://www.who.int/ar/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-(cvds))

اصطناع بورات الألمنيوم $AlBO_3$ بطريقة الترسيب المشترك ودراسة خصائصه البنيوية

كندة محمود*، إبراهيم أسعد اسماعيل**

ملخص البحث

تم في هذه الدراسة تحضير مركب بورات الألمنيوم ($AlBO_3$) بطريقة الترسيب المشترك انطلاقاً من ملح نترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ وحمض البور (H_3BO_3) باستخدام هيدروكسيد الأمونيوم، حيث قمنا بتحضير المركب وترميده عند درجات حرارة مختلفة لتحديد درجة الحرارة الأفضل للحصول على البلورات المطلوبة ومن ثم دراسة البلورات الناتجة بمطيافية الأشعة السينية (X - Ray) و جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، ومطيافية تحت الحمراء (IR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وأظهرت النتائج تشكل المركب بدرجات حرارة منخفضة وبنيته البلورية من نمط الكالسييت وهو بنية رباعية ذات مجموعة تناظر فراغي $R3c$.

كلمات مفتاحية: الترسيب المشترك، بورات الألمنيوم، $AlBO_3$ ، أكسيد مختلط.

(* طالبة دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(** أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Preparing $AlBO_3$ By Co-Precipitation method and studying of its structural properties

Kinda mahmoud*, Ibraheem Ismaeel**

Abstract

In this research, the compound Aluminum borate ($AlBO_3$) was prepared by Co-Precipitation method from Aluminum nitrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and boric acid (H_3BO_3) using solution of ammonium hydroxide (NH_4OH), where we prepared the compound calcinated at different temperatures to determine the best temperature to obtain the required crystals then studying the crystals by X-ray spectroscopy (DTA), (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed the formation of the compound at relatively low temperatures and its crystalline structure of the calcite type, which is a tetragonal structure with $R3c$ space group.

Keywords: aluminum borate, $AlBO_3$, Co-Precipitation method, mixed oxide.

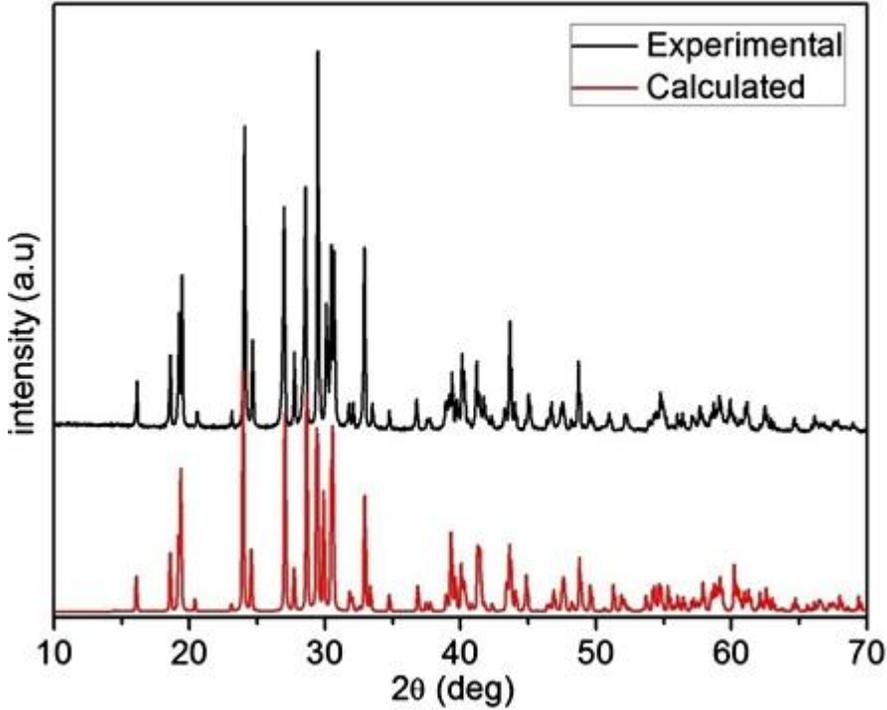
*) PHD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

***) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

1- مقدمة:

لعبت الأكاسيد المعدنية دوراً هاماً في مختلف المجالات العلمية وخاصة الكيمياء والفيزياء وعلم المواد الذي يهتم بدراسة تصنيع مواد جديدة ذات خصائص فريدة مقاومة للعوامل المختلفة واستخدامها في الصناعات التقنية الحديثة (الصناعات الفضائية والصناعات الالكترونية الدقيقة). وقد نال الألمنيوم اهتماماً خاصاً في الصناعات لما يتميز به من خفة في الوزن ومتانة عالية لذلك استخدم في صناعة أجسام الطائرات والمركبات الفضائية والمواد السيراميكية والزجاجية، وبغية تطوير خلائط ومركبات جديدة له فقد تم دراسة تحضير أكاسيد مختلطة للألمنيوم مع الكثير من العناصر الكيميائية ومنها البور الذي يتميز ببنية الكترونية مشابهة للألمنيوم وقادر على الدخول بسهولة ضمن الشبكة البلورية لمركبات الألمنيوم.

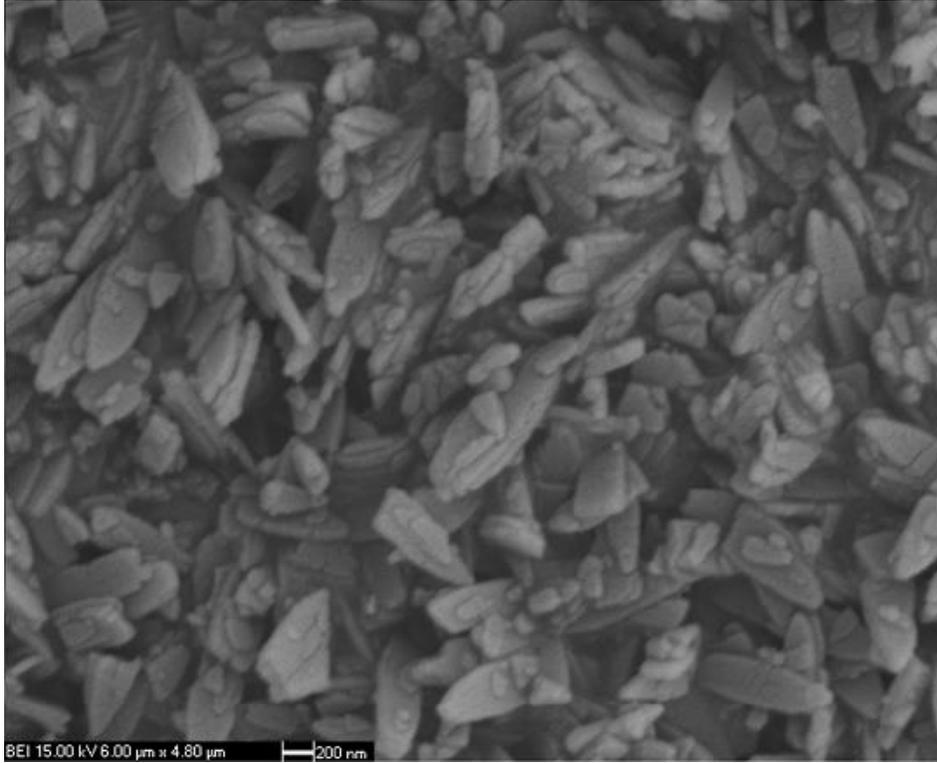
ومما شجع الباحثين أكثر على دراسة الأكاسيد المختلطة لعنصر البور هو استخدامه في عملية تقسية الخلائط المعدنية مما يسمح بالحصول على مواد عالية الصلابة والمتانة وبذات الوقت خفيفة الوزن. ومن هذه الدراسات التي تناولت تحضير مركبات البورات نذكر ما قام به الباحث (Kai Feng, 2011) بتحضير مركب بورات الألمنيوم والسيزيوم ($Cs_2Al_2B_2O_7$) باستخدام طريقة الاصطناع الصلب وذلك انطلاقاً من كربونات السيزيوم (Cs_2CO_3) وأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) وحمض البور (H_3BO_3) حيث تم مزج المكونات ورمدت حتى الدرجة ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) وتم توصيف المركب الناتج باستخدام تقنيات (XRD, IR) ويبين الشكل التالي مخطط (XRD) للمركب المحضر مقارنة مع المخطط الناتج عن البنية المتوقعة والمحسوب باستخدام برامج حاسوبية مختصة [1]:



الشكل (1) مخطط XRD لمركب بورات الألمنيوم والسيزيوم المحضر بطريقة الاصطناع الصلب مقارنة بالمخطط المحسوب نظرياً

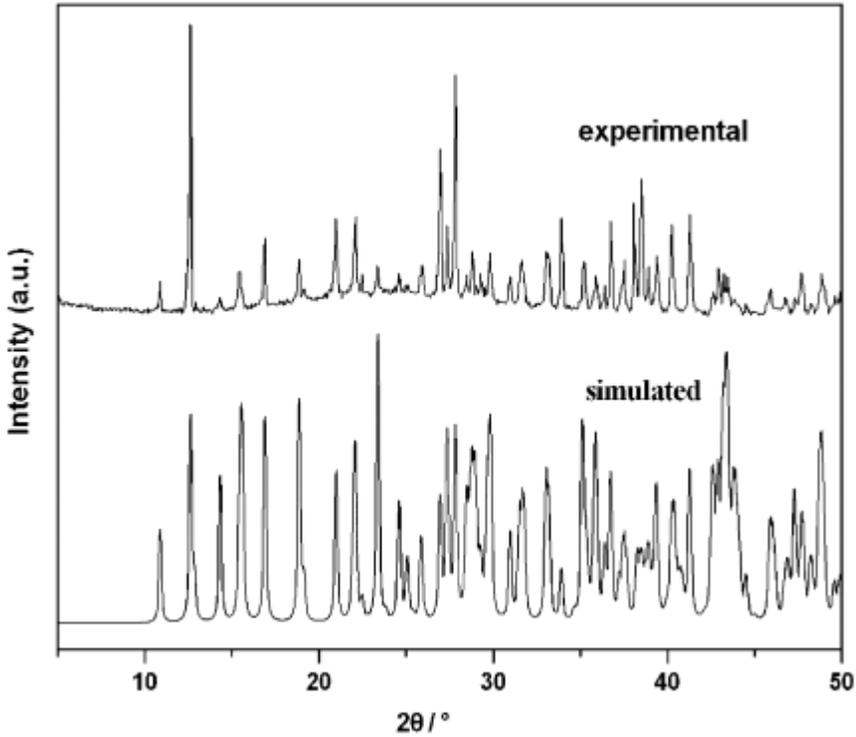
وتبين من خلال الدراسة أن المركب يتبلور وفق النمط البلوري أحادي الميل بمجموعة تناظر فراغية من النمط $(P2_1/c)$.

بينما قام الباحث (A. Seyhun Kipcak, 2015) بتحضير مركب بورات النحاس $(Cu(BO_2)_2)$ بطريقة الاصطناع الهدروحرارية وذلك انطلاقاً من أملاح كبريتات النحاس ورباعي بورات الصوديوم $(Na_2B_4O_7)$ بوجود هيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ ولاحظ الباحث إمكانية الحصول على بلورات تتراوح أبعادها ضمن المجال $(75-100\text{ nm})$ عند درجة حرارة $(80\text{ }^\circ\text{C})$ داخل المفاعل ويبين الشكل التالي صورة المجهر المساح الإلكتروني للمركب المحضر [2]:



الشكل (2) صورة المجهر الماسح الالكتروني لمركب بورات النحاس المحضر بالطريقة الهيدروحرارية

وتم تحضير مركب بورات الرصاص من قبل (Guo-Ming Wang, 2006) باستخدام الطريقة الهيدروحرارية انطلاقاً من خلاص الرصاص وحمض البور بوجود البيريدين والماء حيث حرك المزيد عند حرارة المخبر والجل الناتج تم نقله لمفاعل من التفلون وسخن حتى الدرجة (170 °C) لمدة ستة أيام ثم تم التبريد لدرجة حرارة المخبر والبلورات المتشكلة رشحت وغسلت وجففت وتم توصيفها باستخدام تقنيات (XRD, IR, TGA) والشكل التالي يبين مخطط (XRD) للمركب الناتج بالمقارنة مع المخطط المحسوب نظرياً:

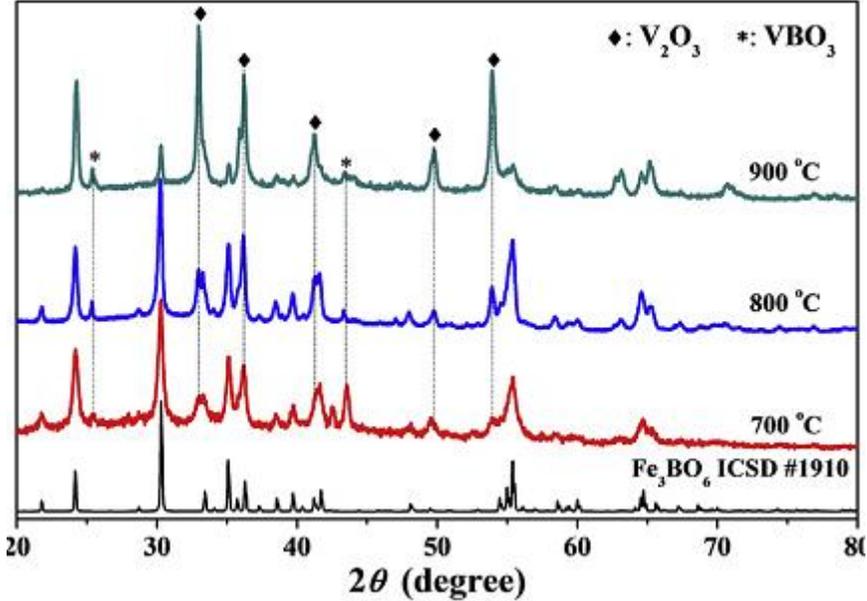


الشكل (3) مخطط XRD لمركب بورات الرصاص المحضر بالطريقة الهدروحرارية مقارنة بالمخطط المحسوب نظرياً

حيث تبين أن نمط التبلور أحادي الميل ولها الصيغة $(\text{Pb}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4])$ ويتسخن المركب الناتج لدرجات حرارة أكبر من $(400\text{ }^\circ\text{C})$ يبدأ بخسارة الماء ويتحول المركب لنمط غير بلوري [3].

كذلك حضرت بورات الفاناديوم (VBO_3) بطريقة الاصطناع الصلب من قبل الباحث (Xinxuan Zeng, 2020) انطلاقاً من مزج حمض البور مع مركبات مختلفة للفاناديوم وهي فاناديل اسيتيل اسيتونات، خماسي أكسيد الفاناديوم، فانادات الأمونيوم $(\text{V}:\text{B}= 3:1)$ ، وينسب مزج مختلفة $(\text{VO}_4, \text{V}_2\text{O}_5, \text{NH}_4\text{VO}_3, \text{VO}(\text{acac})_2)$ $(3:1.1, 3:1.2, 3:1.3, 3:1.4)$ وبعد المزج تم الترميد عند حرارة $(700-900\text{ }^\circ\text{C})$ لمدة (10 hr) بوجود تدفق من غازي الارغون والهيدروجين، وقد استخدم الباحث

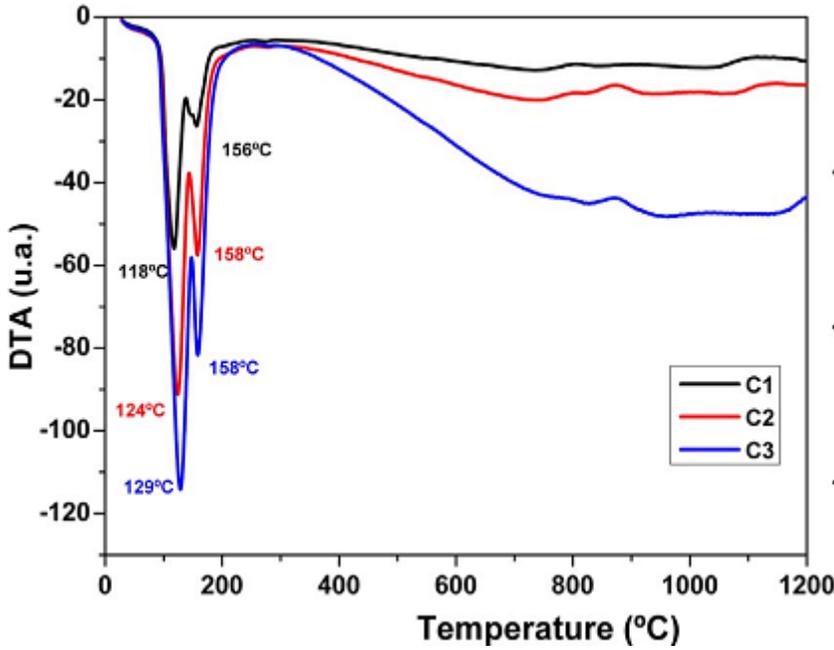
غاز الهيدروجين كعامل مرجع للفاناديوم لرقم أكسدة (+3). وقد تم توصيف المركبات الناتجة باستخدام تقنية (XRD) وبيئتها الشكل التالي [4]:



الشكل (4) مخططات XRD لمركب بورات الفاناديوم المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

أما فيما يخص مركب بورات الألمنيوم فقد كانت الدراسات التي تناولته شحيحة وتقوم جميعها بدون استثناء على طريقة الاصطناع الصلب والتي تعرف عالمياً بالطريقة السيراميكية حيث يتشكل من خلالها مواد عالية الكثافة تستخدم في صناعة السيراميك والزجاج والخزف فمثلاً قام الباحث (María F. Hernández, 2016) بتحضير بورات الألمنيوم بالاعتماد على طريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكسيد الألمنيوم وحمض البور حيث تم مزج المادتين بوجود الايتانول وتم السحق والتجانس باستخدام مطحنة خاصة ثم التجفيف عند الدرجة (110 °C) وبعد ذلك طبق ضغط قدره (100 Mpa) ليتشكل المنتج على شكل قرص ويتم ترميده عند درجات حرارة مختلفة. وتم توصيف الناتج بتقنيات (DTA, XRD, SEM).

لاحظ الباحث من خلال دراسته لمخطط التحليل الحراري التفاضلي أن مركب بورات الألمنيوم ($Al_4B_2O_9$) يتشكل عند درجات حرارة في المجال ($800-900\text{ }^\circ\text{C}$) وبترميد العينات عند درجات حرارة ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) يتشكل مركب بورات الألمنيوم ببنية جديدة ذات الصيغة ($Al_{18}B_4O_{33}$). والشكل التالي يبين مخطط (DTA) للمركب المتشكل [5]:



الشكل (5) مخطط (DTA) لمركب بورات الألمنيوم المحضر بطريقة الاصطناع الصلب

وحضرت بورات الألمنيوم ($Al_4B_2O_9$) من قبل الباحث (Yuming Liu, 2003) بطريقة الاصطناع الصلب من خلال مزج مسحوق الألمنيوم مع أكسيد البور (B_2O_3) وبعد التجانس تم الترميد عند درجة حرارة ($850\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة ساعة واحدة بوجود تيار من غاز الأرجون الخامل وبعد التوصيف باستخدام تقنية (XRD) لاحظ الباحث أن المركب المتشكل يتبلور وفق النمط البلوري رباعي الميل أما صور

المجهر الماسح الالكتروني فقد بينت أن شكل البلورات ابري ذات أبعاد أقل من (1000 nm) [6].

2- مشكلة البحث:

يعد مركب بورات الألمنيوم $AIBO_3$ من المركبات الهامة في الصناعات اللاعضوية لما يمتلكه من تطبيقات صناعية متعددة في كافة المجالات التكنولوجية في المجالات الطبية حيث تستخدم بورات الألمنيوم في صناعة الأطراف الصناعية والصناعات السنية [7] ويستخدم في معالجة المياه والصناعات السيراميكية [8,9] ويدخل في مكونات بناء المفاعلات النووية بسبب قدرتها على امتصاص النيوترونات [10] كما تستخدم بورات الألمنيوم في صناعة الطلاءات للكاثودات المستخدمة في الخلايا مما يزيد من كفاءة وعمر الخلايا [11,12].

ورغم هذه التطبيقات العديدة الا أن هذه المركب لم يحضر الا بطريقة الاصطناع الصلب ودرجات حرارة عالية.

3- أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث الى تحضير المركب $AIBO_3$ بطريقة الترسيب المشترك بدءاً من محاليل نترات الألمنيوم (III) وحمض البور، واستخدام محلول من هيدروكسيد الأمونيوم ومن ثم دراسة بنيته البلورية و التغييرات البنيوية التي تطرأ على الجملة اثناء الحرق في محاولة لتحضير هذا المركب وفق أفضل الصفات وبأقل التكاليف الممكنة.

وبالتالي تكمن أهمية بحثنا من خلال العمل بتحضير المركب المذكور لأول مرة بطريقة الترسيب المشترك وعند درجات حرارة منخفضة مقارنة بطريقة الاصطناع الصلب.

4- الجزء العملي:

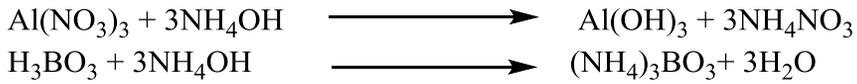
4-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- أدوات زجاجية مختلفة.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة $1100^{\circ}C$.
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840 كلية العلوم -قسم الفيزياء جامعة البعث.
- جهاز طيف ما تحت الأحمر IR-Spectrometer من شركة Jasco -جامعة البعث.
- جهاز التحليل الحراري التفاضلي لدراسة السلوك الحراري للعينات DTA من نوع Chimadzu جامعة تشرين.
- جهاز المجهر الالكتروني (SEM) هيئة الطاقة الذرية.
- هاون خزفي لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- نترات الألمنيوم $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة 97%).
- حمض البور (H_3BO_3) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة 97%).
- هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة 25%).

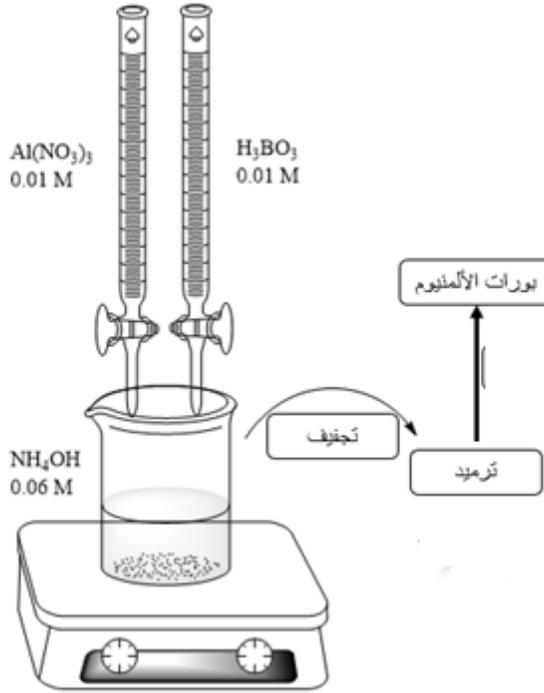
4-2- طريقة العمل:

4-2-1- تحضير الجملة :

- قمنا بتحضير محاليل مائية لكل من نترات الألمنيوم بتركيز (0.01M)، حمض البور (0.01M) وهيدروكسيد الأمونيوم (0.06M) حسب النسب الاستكيومترية لمعادلات التفاعل:



وضعنا كل من محلول نترات الألمنيوم $\text{Al(NO}_3)_3$ وحمض البور H_3BO_3 في ساحتين كل على حدة ومن ثم تم إضافة المحاليل قطرة قطرة وبنفس الوقت إلى المحلول القلوي مع التحريك المستمر أثناء عملية الإضافة تابعنا التحريك لمدة 15 دقيقة فصلنا على محلول كثيف معلق بلون أبيض يجفف عند الدرجة (105 °C) وبعد ذلك يرمد عند درجات حرارة مختلفة. الشكل التالي يبين طريقة العمل التي قمنا باتباعها:



الشكل (6) مخطط تحضير بورات الألمنيوم بطريقة الترسيب المشترك

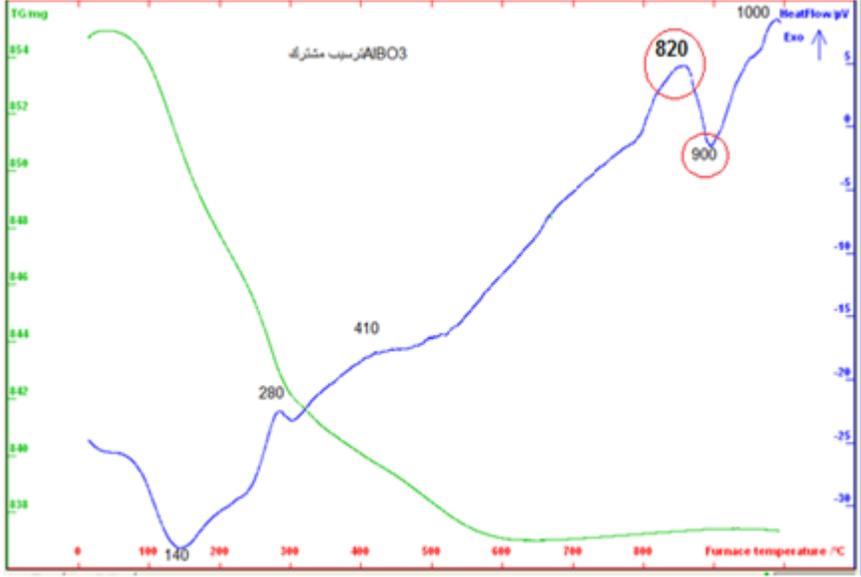
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات XRD, DTA, IR.

5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (DTA-TG):

ان دراسة المركب بتقنية DTA أعطت المنحني التالي حيث تم المسح في درجات الحرارة (0-1000 °C) درجة مئوية حيث تظهر أول قمة عند الدرجة (140 °C) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، القمة الثانية ناشرة للحرارة عند الدرجة (280 °C) تعود لتشكل أوكسيد البور والقمة الناشرة للحرارة عند الدرجة (410 °C) لبدء تشكل أكسيد الألمنيوم، والقمة الناشرة للحرارة عند (820 °C) تعود لتشكل المركب، عند الدرجة (900 °C) قمة ماصة للحرارة تعود لتفكك المركب.

أما منحنى TG فيظهر انخفاض في الوزن مع ارتفاع درجة الحرارة نتيجة لخسارة الماء الفيزيائي والمتبلور، وبعد الدرجة (600 °C) نلاحظ ثبات في وزن العينة تترافق مع القمم الناشئة للحرارة مما يدل على بدء تشكل المركب.

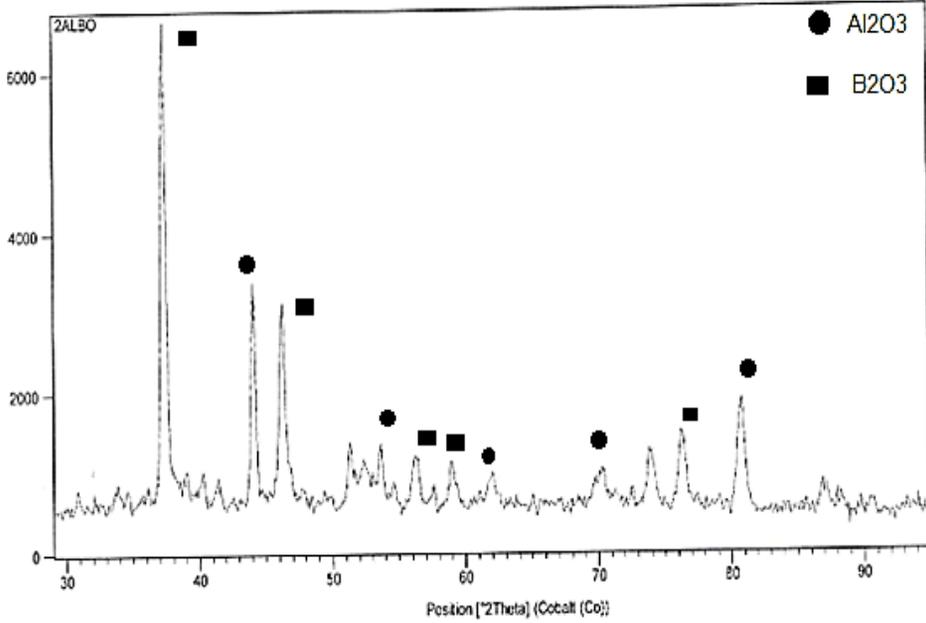


الشكل (7) مخطط DTA-TG لعينة AIBO₃ محضرة بطريقة الترسيب المشترك

5-2- دراسة مخططات الأشعة السينية:

بعد دراسة السلوك الحراري قمنا بترميد المسحوق المحضر عند درجات حرارة مختلفة (700-900 °C) لمدة ثلاث ساعات وقمنا بمقارنتها مع أطياف المركبات الأساسية المستخدمة في عملية التحضير لتتبين مدى اكتمال التفاعل. حيث يفسر ظهور قمم عائدة للمواد الأولية المستخدمة في الاصطناع لوجود آثار من المواد المتفاعلة وأن التفاعل لم يكتمل وهذا بدوره يؤثر على عملية التبلور من حيث سرعة نمو البلورة وشكلها.

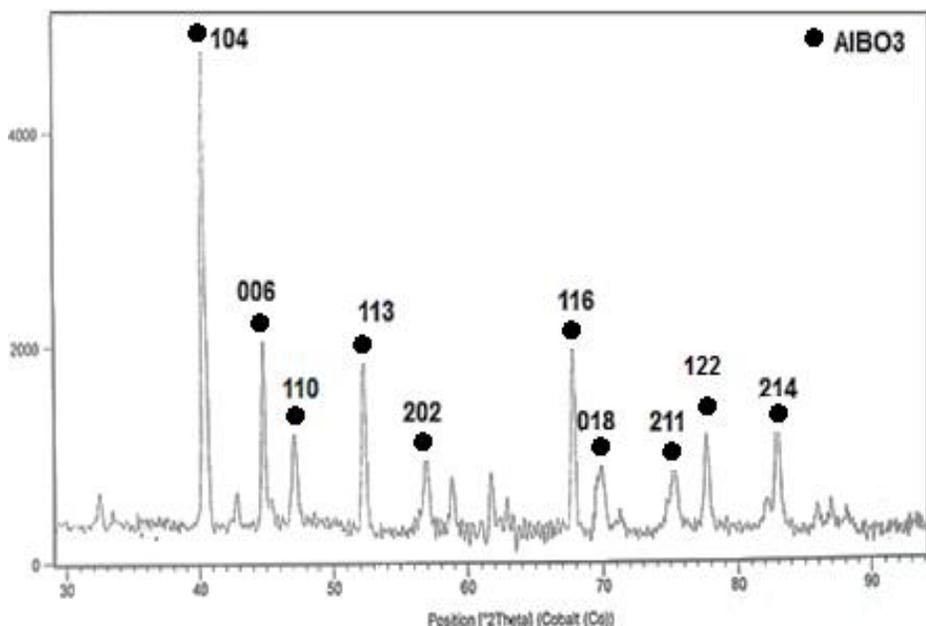
نلاحظ من المخطط للعينة المرمدة عند الدرجة ($700\text{ }^\circ\text{C}$) ولمدة (3 hr) وجود قمم تعود للأكاسيد الأولية فقط وبالتالي يمكن القول أن المركب لم يتشكل عند هذه الدرجة وأن المركب المطلوب يحتاج لدرجات حرارة أعلى.



الشكل (8) مخطط (XRD) الإصطناع غير مكتمل في الجملة ($Al_2O_3-B_2O_3$) عند الدرجة ($700\text{ }^\circ\text{C}$)

يظهر المخطط للعينة المرمدة عند الدرجة ($800\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة 3 ساعات قمم واضحة وحادة تعود للمركب بورات الألمنيوم بعد مقارنتها بالبطاقة المرجعية للمركب ذات الرقم (JCPDS No32-0004) والتي أظهرت تبلور المركب وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي لمجموعة التناظر R3C وبناء عليه حسب قرائن ميلر وقمنا بحساب قيم البعد بين المستويات البلورية d وحساب الثوابت وفقاً لمعادلات نمط التبلور الرباعي القائم:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



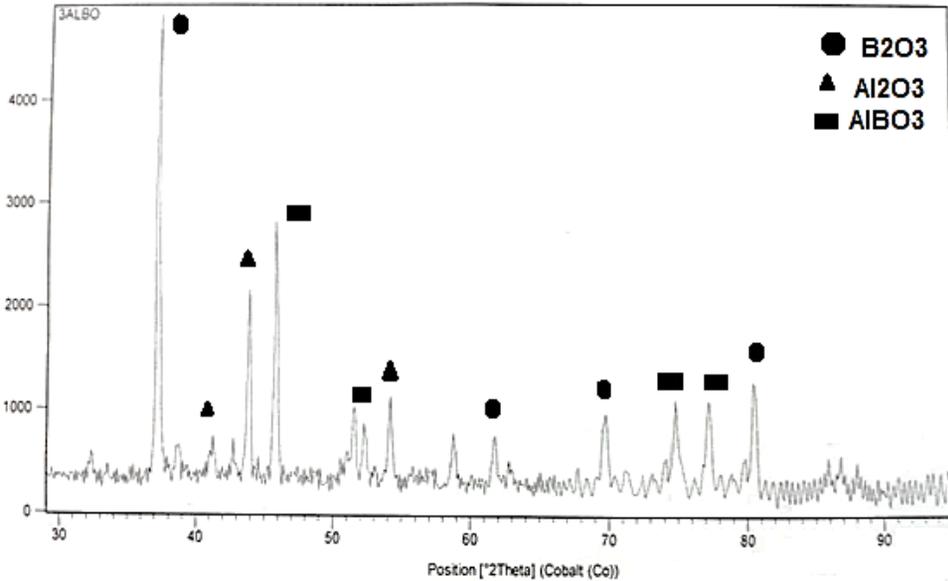
الشكل (9) مخطط (XRD) لعينة بورات الألمنيوم المرمدة عند الدرجة (800 °C)

يبين الجدول التالي قيم كل من زوايا الانعراج وقرائن ميلر الموافقة اضافة للبعد بين المستويات البلورية وقيمة (a):

الجدول (1) الحسابات البنيوية لمركب بورات الألمنيوم المحضر عند الدرجة (800 °C)

PEAK	2 Θ	Θ	h	k	l	a	d
1	40.32	20.16	1	0	4	4.186	2.810155
2	45.06	22.53	0	0	6	0	2.527618
3	47.13	23.565	1	1	0	3.425	2.422527
4	52.92	26.46	1	1	3	3.404	2.173606
5	56.15	28.075	2	0	2	4.276	2.057893
6	68.78	34.39	1	1	6	3.300	1.714697
7	70.09	35.045	0	1	8	3.694	1.686637
8	75.21	37.605	2	1	1	3.568	1.587147
9	78.21	39.105	1	2	2	3.506	1.535489
10	83.23	41.605	2	1	4	3.532	1.458316
$a=b = 3.269\text{\AA}^0$, $c=15.165\text{\AA}^0$							

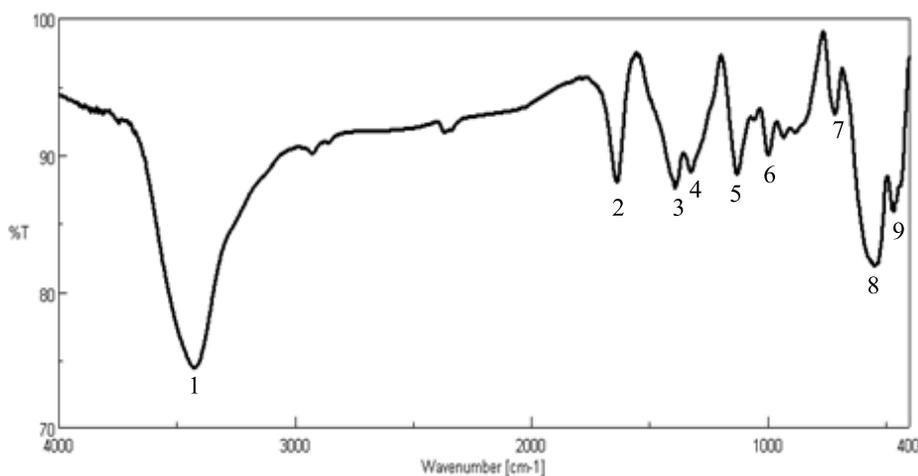
أما عند رفع درجة الحرارة الى (900 °C) نلاحظ من المخطط اختفاء بعض القمم التي تعود للمركب، وظهور عدة قمم بشدات مختلفة تعود لأوكسيد البور وأوكسيد الحديد وهو ما يدل على بدء تفكك المركب عند هذه الدرجة وهو ما يتفق مع نتائج مخطط (DTA) للمركب.



الشكل (10) مخطط (XRD) لعينة بورات الألمنيوم المرمدة عند الدرجة (900 °C)

3-5- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء:

تم تسجيل طيف (IR) للجلمة المحضرة بورات الألمنيوم والمرمدة عند درجة التشكل (800 °C) ويظهر الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بورات الألمنيوم المتشكل عند الدرجة (800 °C)

ويبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

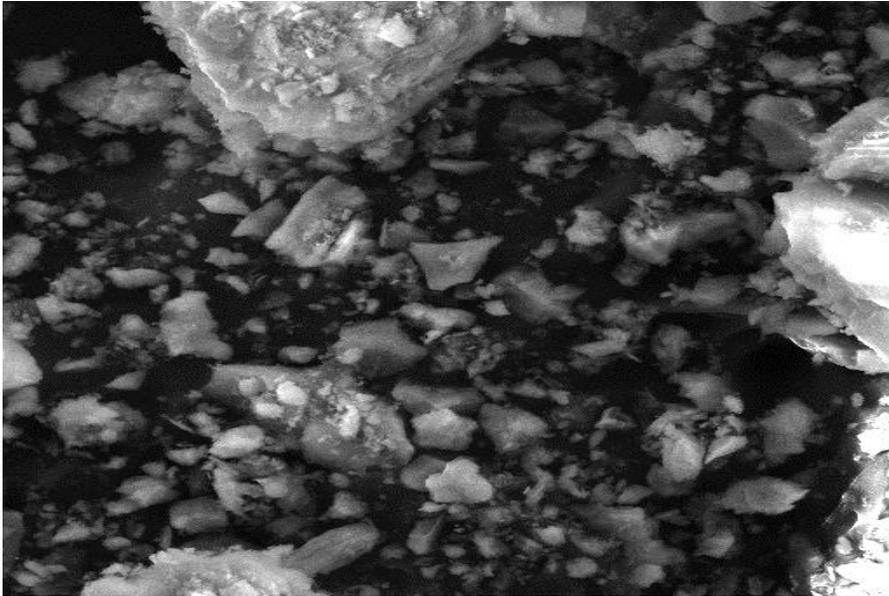
الجدول (2) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب بورات الألمنيوم

العدد الموجي cm ⁻¹	نمط الاهتزاز	عصابة الإمتصاص
3425	OH امتطاط غير متناظر للرابطة	1
1637	امتطاط غير متناظر للرابطة Al-O-B	2
1460-1200	امتطاط غير متناظر للرابطة B-O في BO ₃	3, 4
1000-1100	امتطاط غير متناظر للرابطة B-O في BO ₄	5
810-900	امتطاط غير متناظر للرابطة Al-O في AlO ₄	6
650-810	امتطاط غير متناظر للرابطة Al-O في AlO ₅	7
500-600	امتطاط غير متناظر للرابطة Al-O في AlO ₆	8, 9

يلاحظ من الأعداد الموجية الموافقة لعصابات الامتصاص أن الألمنيوم يتواجد في مركز رباعيات وسداسيات وثمانيات الوجوه (AlO_6 , AlO_5 , AlO_4) بينما يتواجد البور في مركز مثلث مستوي (BO_3) أو مركز رباعي وجوه (BO_4)

5-4- نتائج المجهر الماسح الإلكتروني:

قمنا بدراسة مسحوق المركب الناتج بتقنية المجهر الماسح الإلكتروني وتظهر النتائج أن معظم البلورات صغيرة الحجم وأبعادها أقل من ($20 \mu m$) والشكل التالي يبين صورة المجهر الماسح للعينة:



SEM MAG: 1.00 kx
Scan speed: 6
SEM HV: 20.00 kV

Det: SE
SM: RESOLUTION

20 μm

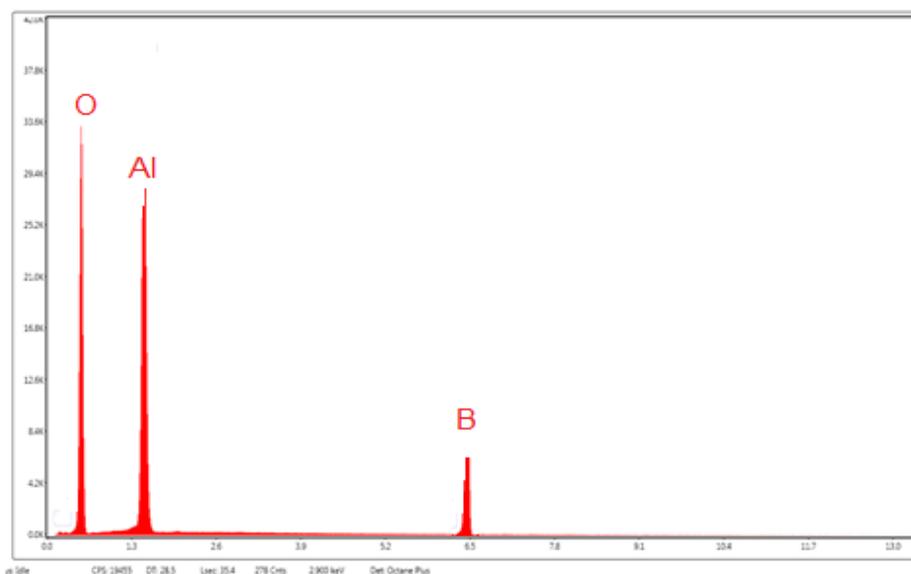
VEGA\\ TESCAN

Arab European University

N-ALKafri & A Obaid

الشكل (11) صورة المجهر الإلكتروني الماسح لعينة بورات الألمنيوم

وفي المخطط التالي المرافق لبيانات المجهر الإلكتروني مخطط EDX تظهر نسبة العناصر الموجودة في العينات ويظهر العناصر الأساسية في المركب ويظهر النسبة الأكبر لعنصر الأوكسجين O ثم الألمنيوم Al ثم البور B.



الشكل (12) مخطط EDX لنسبة لعناصر الموجودة في المركب

6-الإستنتاجات:

تم تحضير المركب بورات الألمنيوم AlBO_3 بطريقة الترسيب المشترك ابتداء من المواد الأولية نترات الألمنيوم وحمض البور باستخدام مطول قلوي من هيدروكسيد الأمونيوم ودراسة بنيته البلورية بتقنية التحليل الحراري التفاضلي وحيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح أظهرت النتائج تشكل المركب عند درجة حرارة ($800\text{ }^\circ\text{C}$) وتوافق نتائج كل من مخططات DTA والـ X-ray تم حساب البعد البلوري d من مخططات X-ray ومعادلات نمط التبلور الرباعي التي ينتمي إليها المركب وأظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح شكل ابري للحبيبات وحددت أبعادها **النانوية** ونسبة العناصر في العينة.

المراجع:

1. Feng K, Yin W, Yao J, Wu Y. structural characterization and optical properties of a new cesium aluminum borate, $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$. J Solid State Chem [Internet]. 2011;184(12):3353–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.023>
2. Kipca AS, Senberber FT, Yuksel SA, Derun EM. Synthesis, characterisation, electrical and optical properties of copper borate compounds. Mater Res Bull [Internet]. 2015;1–20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.003>
3. Wang G, Sun Y, Yang G. Synthesis and characterization of a new layered lead borate. J Solid State Chem. 2006;179:398–403.
4. Zeng X, Kuang Q, Fan Q, Dong Y, Zhao Y, Chen S, et al. Electrochimica Acta Synthesis , structure , and electrochemical performance of V_3BO_6 nanocomposite : A new vanadium borate as high-rate anode for Li-ion batteries. Electrochim Acta [Internet]. 2020;335:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135661>
5. Hernández MF, Suárez G, Cipollone M, Conconi MS, Aglietti EF, Rendtor NM. Formation , microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid. Ceram Int J. 2016;(November):1–8.
6. Liu Y, Li Q, Fan S. Self-catalytic growth of aluminum borate nanowires. Chem Phys Lett. 2003;375(April):632–5.
7. S. Decurtins, Crystal Chemistry of Boron-Bearing Mullite-Type Compounds, April 2011.
8. C C Tang 1,2, E M El ssfah1, J Zhang 1 and D F Chen, Morphology- and composition-controlled synthesis of aluminium borate nanowires without catalysts, Nanotechnology 17 (2006) 2362–2367.
9. H. W A D A , K. S A K A N E , T. K I T A M U R A , The

- reaction sequence in the synthesis of aluminium borate whiskers, journal of materials science 31 (1996) 537-544.
10. André Douy , Aluminium borates: synthesis via a precipitation process and study of their formation by DSC analysis, Solid State Sciences 7 (2005) 117–122.
 11. YeDonga ,XueDongb, LanLiaJinyu ,WuaLiwen ,YanaJiachenLiua ,AnranGuo ,Lightweight and thermally insulating aluminum borate nanofibrous porous ceramics, Ceramics International, Volume 47, Issue 15, 1 August 2021, Pages 21029-21037.
 12. Candace S. Seu, Victoria K. Davis, Jasmina Pasalic, and Ratnakumar V. Bugga, Aluminum Borate Coating on High-Voltage Cathodes for Li-Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 162 (12) A2259-A2265 (2015).

دراسة تحريكه لآلة واط (II) و للآلة الناتجة عن دمج آلتى واط (II) بوسطة ذات مفصلين

طالبة الماجستير : لمى حاتم الكاسوح
قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث
إشراف الدكتور: مصطفى حسن

ملخص البحث

تعتبر آلة واط (II) ، من النموذج الثاني من الآلات ذات الأهمية الخاصة في مجال الهندسية الميكانيكية؛ وخاصة هندسة التصميم. يعرض هذا البحث دراسة تحريكه بطريقتين (نظرية الطاقة الحركية ونظرية العزم الحركي) لآلة واط (II) و للآلة الناتجة عن دمج آلتى واط (II)، الموافقة للنمط الثالث (ربط آلتى واط (II) بوسطة ذات مفصلين) ولاحظنا الحصول على نفس النتائج باستخدام الطريقتين وحصلنا على معادلة تفاضلية واحدة ، وهذا يتوافق مع وجود وسيط حر وحيد يحدد حركة الآلة في حالة الوصل بمفصلين. وتكمن أهمية هذه الدراسة في الحصول على إنتاج أكثر و وقت أقل .

الكلمات المفتاحية :

وصلة ذات مفصلين -مفصل مرن - حركة- آلة واط (II).

A Dynamic study of watt(II)bar mechanism and double watt(II) linked by two joints

Abstract

Watt(II) machine of the second model can be considered as an important machine that has special importance in the field of mechanical engineering and most important in design engineering.

This paper introduces a dynamic study through two ways (kinematic energy theory and kinematic momentum theory) for watt(II) machine and the resultant machines of merging two-watt (II) machines, which responding to the third model .

Through which we achieved the same results by getting one differential equation ,which in turn corresponds with the existance of one free parameter that determines the movement of result machine.

The importance of this study consists in obtaining more production and less time .

Key words :

link two joints -Elastic Hinge-Movement-watt(II) bar mechanism.

مقدمة :

• دراسة مرجعية :

عام 2006 قام كل من الباحثين حسن و ليلوف بدراسة منظومة ميكانيكية مستوية، وقد تم إيجاد موضع نقطة اختيارية من أي جسم ضمن المنظومة بالنسبة للجملة الثابتة (على اعتبار أن الجملة الثابتة هي الآلة التقليدية) قبل تبديل المفاصل التقليدية بمفاصل عالية المرونة [1].

وفي عام 2007 تم تقديم دراسة تحليلية لإيجاد كل من الموضع السرعة والتسارع لآلة واط (II) [5].

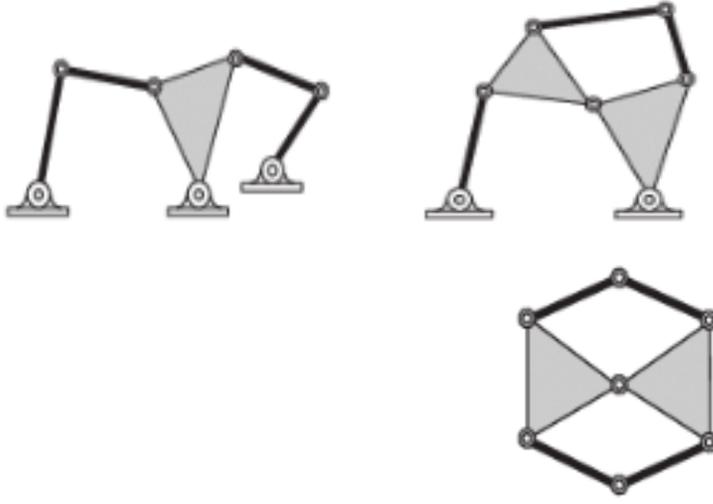
وبعام 2008 أوجدوا خوارزمية وتم اختبارها على آلة واط واستخدموا كثيرة الحدود ثنائية الخطية التي قدمها sovoboda في عام 1944، وهذه الخوارزمية استخدمت لتسريع الحسابات الميكانيكية [6].

أما في 2012 انطلق الباحث من آلة ناتجة عن وصل آلتين رباعيتين ولاحظ الباحث عدم تأثير إزالة الأضلاع المتشابهة، مع بقاء عمل الآلة نفسها و هذا ينعكس على توفير الطاقة والزمن، إضافةً للتوفير الاقتصادي [7].

وفي المرجع [8] تم دراسة آلة واط من خلال تعميم آلة الرباعية بعام 2015.

• في البداية لا بد لنا من تعريف آلة واط هي آلة جزئية ضمن المنظومة وقد

تكون آلة بحد ذاتها ولدينا ثلاث أنواع لآلة واط وهي :

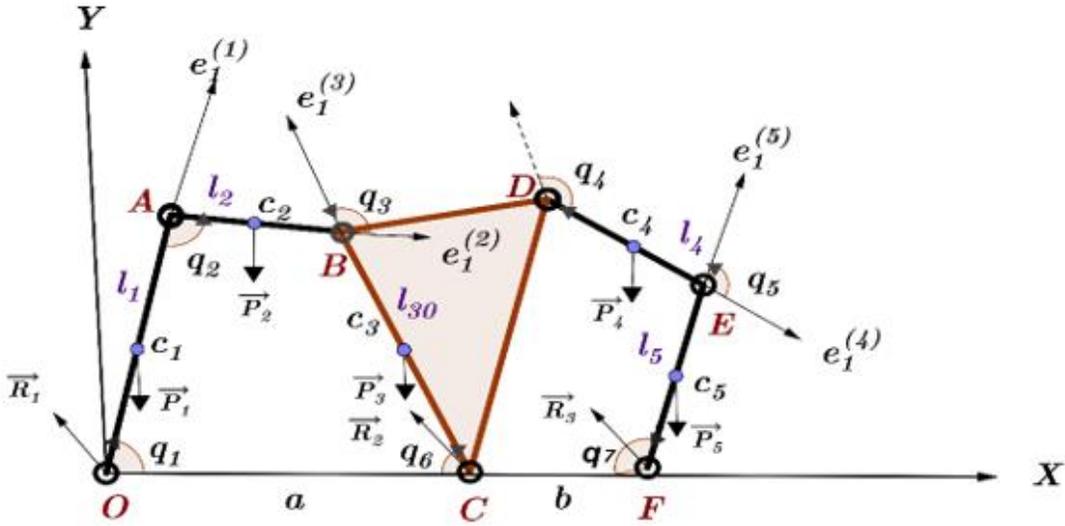


Watt(II)

Watt(I)

watt

وسوف نركز دراستنا على آلة واط (II) التي تتكون من ستة أجسام بما فيها الجسم الثابت (الجسم الصفري S_0) وأحد هذه الأجسام عبارة عن صفيحة مثلثية وهو جسم الهدف (الخاص) ويربط هذه الأجسام سبعة مفاصل دورانية .



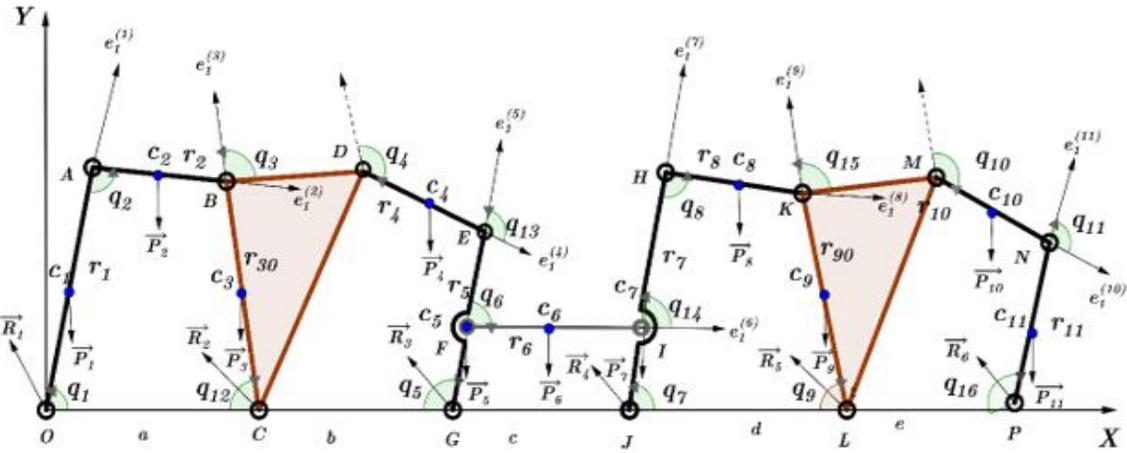
الشكل (1)

وتستخدم آلة واط (II) إذا كانت آلة بحد ذاتها غير مرتبطة بالآلات أخرى، كما هو الحال في الجارفة والحفارة والكسارة وتستخدم أيضاً لتحليه مياه البحر وفي مفاصل ركبة الرجل آلي .
 الشكل (1) يوضح لنا آلة واط (II) والوسطاء الكافية لتعين وضع هذه الآلة مع القوى الخارجية المؤثرة على آلة واط (II) ونقاط تأثيرها .

حيث أن OXY جملة مقارنة ثابتة قاعدتها (O, \vec{i}, \vec{j}) ، تمثل المستوي الشاقولي الثابت الذي تتحرك فيه هذه الآلة والقضبان المتحركة في هذه الآلة هي: OA, AB, CB, DE, FE .

ونفترض أن كتلة كل من القضبان OA, AB, CB, DE, FE هي m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 ، على الترتيب والتي تملك الأطوال $L_1, L_2, L_{30}, L_4, L_5$ ، على الترتيب.

وسوف نعرض الآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II) بوصلة ذات مفصلين، التي تتيح لنا توفير الوقت وزيادة الإنتاج.



الشكل (2)

وتتكون هذه الآلة من اثني عشر جسماً وستة عشر مفصلاً دورانياً .

إن الشكل (2) يوضح لنا المخطط التفصيلي للآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II) بوحدة ذات مفصلين مع القوى الخارجية المؤثرة على المجموعة المادية المكونة لهذه آلة ومراكز كتل قضبان هذه الآلة و الوسطاء الكافية لتعيين موضع هذه الآلة .

ونفترض أن كتلة كل من القضبان $OA, AB, CB, DE, GE, IF, JH, HK, LK, MN, PN$ هي: $m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8, m_9, m_{10}, m_{11}$ ، على الترتيب والتي تملك الأطوال: $r_1, r_2, r_{30}, r_4, r_5, r_6, r_7, r_8, r_{90}, r_{10}, r_{11}$ ، على الترتيب.

و عملية الوصل تتم بمفاصل تقليدية دورانية وبذلك نكون قد حصلنا على آلة جديدة بمفاصل دورانية ، ثم سنقوم بتبديل المفاصل الدورانية بمفاصل المرنة نظراً لفوائدها العديدة بالمقارنة مع نظيراتها التقليدية فينتج لدينا آلة جديدة ثانية مطورة عن الآلة الجديدة السابقة .

تعتبر المفاصل المرنة أجزاء أساسية ضمن الآلة المرنة .

يعرف المفصل المرن على أنه جزء مرن بقياسات صغيرة ، يفصل بين جسمين صليبين والذي يتيح للجسمين القيام بحركة دورانية نسبية محدودة ضمن آلة معينة . [3] و [4].

يمكن إيجاز أبرز ميزات وفوائد هذه المفاصل كما يلي :

- لا حاجة لصيانتها إطلاقاً كما إن الاحتكاك معدوم فيها ، انعدام ردود الفعل الانعكاسية ، انعدام الفراغات بين المحور وحجرة الدوران ، المتانة وخفة الوزن وسهولة التصنيع ، المقدرة على استخدامها في التطبيقات التي تتطلب قياسات صغيرة للأجسام إن هذه الميزات تجعل استخدامها يزداد يوماً بعد يوم و هذا ما يقود إلى الاهتمام ببناء نظرية متكاملة حول هذه المفصلات .
- تعتبر الميزات التي ذكرناها أعلاه ذات أهمية خاصة عند التطبيق وخاصة أن الآلة غالباً ما تكون في وسط يعرضها للاهتراء السريع (عوامل الطقس وما شابه).

1. هدف البحث:

إيجاد المعادلات التفاضلية لمنظومة مستوية مكوَّنة من آلة واط (II) وآلتى واط (II) بوصلة ذات مفصلين والتي تتمثل بمعادلة وحيدة سوف نحصل عليها بطريقتين: _الطريقة الأولى (بتطبيق نظرية الطاقة الحركية على هذه الآلة).
_الطريقة الثانية (بتطبيق نظرية العزم الحركي).

وبالتالي فأن أهمية عملية الوصل تؤمن لنا مضاعفة في الإنتاج و سرعة في انجاز العمل. كما أننا نحصل على منظومة طويلة الأمد ودون الحاجة إلى الصيانة، إضافة لسلسلة الحركة الخالية من ردود الأفعال الانعكاسية.

2. طرق ونتائج البحث :

سنستخدم نظريتي الطاقة الحركية و العزم الحركي لإيجاد المعادلات التفاضلية و سنحصل على معادلة تفاضلية واحدة لوجود وسيط مستقل وحيد و سنحصل على نفس النتائج بطريقتين، ويتيح لنا ذلك تقليل المصاريف وتحسين الإنجاز وتوفير الوقت [2] .

❖ لإيجاد معادلة التفاضلية لآلة واط (II):

أولاً: بتطبيق نظرية الطاقة الحركية :

$$T_0(S) = U + \square \quad (1)$$

حيث أن:

- $T_0(S)$ الطاقة الحركية للمجموعة المادية المكونة لآلة واط (II).
- U مجموع أعمال القوى الخارجية .
- h ثابت يمكن حسابه من شروط البدء.

إن الطاقة الحركية لآلة واط (II) تحسب بالشكل :

$$T_0(S) = T_0(OA) + T_0(AB) + T_0(CB) + T_0(DE) + T_0(FE) \quad (2)$$

الآن لنحسب الطاقة الحركية للمجموعة المادية الممثلة لآلة واط (II) .

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب OA :

الطاقة الحركية للقضيب OA الذي كتلته m_1 وطوله L_1 ويتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي OZ والعمودي على مستوى الحركة ، تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(OA) = \frac{1}{2} \cdot I_{Oz} \cdot q_1^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m_1 \cdot L_1^2}{3} \right) \cdot q_1^2 \Rightarrow T_0(OA) = \frac{1}{6} m_1 \cdot L_1^2 \cdot q_1^2 \quad (3)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب AB :

الطاقة الحركية للقضيب AB الذي كتلته m_2 وطوله L_2 ويتحرك حركة مستوية عامة في المستوي OXY ، ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونيغ الثانية بالشكل :

$$T_0(AB) = T_{c_2}(AB) + T_0(c_2)$$

حيث أن :

$T_{c_2}(AB)$ الطاقة الحركية للقضيب AB بالنسبة لمركز كتله c_2 .

$T_0(c_2)$ الطاقة الحركية لمركز كتل c_2 للقضيب AB بالنسبة للمبدأ O .

إن القضيب AB يتحرك دورانية حول المحور المار من مركز كتلته c_2 والعمودي على مستوي الحركة، أي c_2Z وبالتالي فإن :

$$T_{c_2}(AB) = \frac{1}{2} \cdot I_{c_2Z} \cdot q_2^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m_2 \cdot L_2^2}{12} \right) \cdot q_2^2 \Rightarrow T_{c_2}(AB) = \frac{1}{24} \cdot m_2 \cdot L_2^2 \cdot q_2^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_2 للقضيب AB بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$T_0(c_2) = \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot v^2(c_2)$$

لحساب $\vec{v}(c_2)$ نوجد متجه الموضع \vec{OC}_2 بالشكل :

$$\vec{OC}_2 = \vec{OA} + \vec{AC}_2 = \left(L_1 \cos q_1 + \frac{1}{2} \cdot L_2 \cos (q_1 + q_2) \right) \vec{i} + \left(L_1 \sin q_1 + \frac{1}{2} \cdot L_2 \sin (q_1 + q_2) \right) \vec{j}$$

وبالتالي متجه السرعة هو :

$$\vec{v}(c_2) = \left(-L_1 \dot{q}_1 \sin q_1 - \frac{1}{2} \cdot L_2 (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \sin (q_1 + q_2) \right) \vec{i} + \left(L_1 \dot{q}_1 \cos q_1 + \frac{1}{2} \cdot L_2 (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \cos (q_1 + q_2) \right) \vec{j}$$

ومنه الطاقة الحركية $T_0(c_2)$ هي :

$$T_0(c_2) = \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \left[L_1^2 \cdot \dot{q}_1^2 + \frac{1}{4} \cdot L_2^2 \cdot (\dot{q}_1 + \dot{q}_2)^2 + L_1 \cdot L_2 \cdot \dot{q}_1 \cdot (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \cdot \cos q_1 \right]$$

وبالتالي الطاقة الحركية للقضيب AB تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(AB) = \frac{1}{24} \cdot m_2 \cdot L_2^2 \cdot q_2^2 + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \left[L_1^2 \cdot \dot{q}_1^2 + \frac{1}{4} \cdot L_2^2 \cdot (\dot{q}_1 + \dot{q}_2)^2 + L_1 \cdot L_2 \cdot \dot{q}_1 \cdot (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \cdot \cos q_1 \right] \quad (4)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب CB :

الطاقة الحركية للقضيب CB الذي كتلته m_3 وطوله L_{30} ويتحرك حركة دورانية حول المحور CZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(CB) = \frac{1}{2} \cdot I_{CZ} \cdot q_6^2 \Rightarrow T_0(CB) = \frac{1}{6} \cdot m_3 \cdot L_{30}^2 \cdot q_6^2 \quad (5)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب DE :

الطاقة الحركية للقضيب DE الذي كتلته m_4 وطوله L_4 ويتحرك حركة مستوية عامة في المستوي OXY تعطى بحسب نظرية كونيغ الثانية بالشكل :

$$T_0(DE) = T_{c_4}(DE) + T_0(c_4)$$

بما أن القضيب DE يتحرك دورانية حول المحور المار من مركز كتلته c_4 والعمودي على مستوي الحركة أي c_4Z ، فإن :

$$T_{c_4}(DE) = \frac{1}{2} \cdot I_{c_4Z} \cdot q_4^2 \Rightarrow T_{c_4}(DE) = \frac{1}{24} \cdot m_4 \cdot L_4^2 \cdot q_4^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_4 للقضيب DE بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$T_0(c_4) = \frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot v^2(c_4)$$

لحساب $\vec{v}(c_4)$ نوجد متجه الموضع \vec{OC}_4 بالشكل :

$$\vec{OC}_4 = \vec{OC} + \vec{CD} + \vec{DC}_4$$

$$\vec{OC}_4 = \left(a + L_{30} \cos(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \cos(q_3 + q_4) \right) \vec{i} + \left(L_{30} \sin(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \sin(q_3 + q_4) \right) \vec{j}$$

حيث أن:

$$a = |\vec{OC}|$$

L_{30} هو الطول بين C و B

وبالتالي متجه السرعة هو :

$$\vec{v}(C_4) = \left(-L_{30}q_6 \sin(q_6 + \alpha) - \frac{1}{2} \cdot L_4(q_3 + q_4) \sin(q_3 + q_4) \right) \vec{i} + \left(L_{30}q_6 \cos(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \right)$$

وبالتربيع نجد :

$$v^2(C_4) = L_{30}^2 \cdot q_6^2 + \frac{1}{4} \cdot L_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + L_{30} \cdot L_4 \cdot q_6 \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha)$$

ومنه الطاقة الحركية $T_0(C_4)$ هي :

$$T_0(C_4) = \frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot \left[L_{30}^2 \cdot q_6^2 + \frac{1}{4} \cdot L_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + L_{30} \cdot L_4 \cdot q_6 \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \right]$$

وبالتالي الطاقة الحركية للقضيب DE تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(DE) = \frac{1}{24} \cdot m_4 \cdot L_4^2 \cdot q_4^2 + \frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot \left[L_{30}^2 \cdot q_6^2 + \frac{1}{4} \cdot L_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + L_{30} \cdot L_4 \cdot q_6 \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \right]$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب FE :

❖ الطاقة الحركية للقضيب FE الذي كتلته m_5 وطوله L_5 ويتحرك حركة دورانية حول

المحور FZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(FE) = \frac{1}{2} \cdot I_{FZ} \cdot q_7^2 \Rightarrow T_0(FE) = \frac{1}{6} \cdot m_5 \cdot L_5^2 \cdot q_7^2 \quad (7)$$

نعوض (7), (6), (5), (4), (3) في العلاقة (2) نحصل على الطاقة الحركية لآلة

واط (II) بالشكل :

$$\begin{aligned}
 T_0(S) = & \frac{1}{6} m_1 \cdot L_1^2 \cdot \dot{q}_1^2 + \frac{1}{24} \cdot m_2 \cdot L_2^2 \cdot \dot{q}_2^2 \\
 & + \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \left[L_1^2 \cdot \dot{q}_1^2 + \frac{1}{4} \cdot L_2^2 \cdot (\dot{q}_1 + \dot{q}_2)^2 + L_1 \cdot L_2 \cdot \dot{q}_1 \cdot (\dot{q}_1 \right. \\
 & + \dot{q}_2) \cdot \cos q_1 \left. \right] + \frac{1}{6} \cdot m_3 \cdot L_{30}^2 \cdot \dot{q}_6^2 + \frac{1}{24} \cdot m_4 \cdot L_4^2 \cdot \dot{q}_5^2 \\
 & + \frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot \left[L_{30}^2 \cdot \dot{q}_6^2 + \frac{1}{4} \cdot L_4^2 \cdot (\dot{q}_3 + \dot{q}_4)^2 + L_{30} \cdot L_4 \cdot \dot{q}_6 \cdot (\dot{q}_3 \right. \\
 & + \dot{q}_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \left. \right] + \frac{1}{6} \cdot m_5 \cdot L_5^2 \cdot \dot{q}_7^2 \quad (8)
 \end{aligned}$$

إن القوى الخارجية المؤثرة على المجموعة المادية المكونة لآلة واط (II) هي قوى النقل:
 الفحل في المفصل الثابت: O و قوة رد الفعل في المفصل الثابت C قوة رد الفعل في المفصل
 الثابت F .

لنحسب أعمال هذه القوى :

❖ القوة \vec{P}_1 هي قوة ثقل القضيب OA ، نقطة تأثيرها C_1 وهي قوة شاقوليه نحو الأسفل
 وتعطى بـ $\vec{P}_1 = -m_1 g \vec{j}$ ، وعملها يساوي :

$$\begin{aligned}
 U(\vec{P}_1) &= \int \vec{P}_1 \cdot d\vec{OC}_1 = \int -m_1 g \vec{j} \cdot d \left(\frac{1}{2} L_1 \cos q_1 \vec{i} + \frac{1}{2} L_1 \sin q_1 \vec{j} \right) \\
 &= -\frac{1}{2} m_1 g L_1 \sin q_1
 \end{aligned}$$

❖ القوة \vec{P}_2 هي قوة ثقل القضيب AB ، نقطة تأثيرها C_2 وهي قوة شاقوليه نحو الأسفل
 وتعطى بـ $\vec{P}_2 = -m_2 g \vec{j}$ ، وعملها يساوي :

$$U(\vec{P}_2) = \int \vec{P}_2 \cdot d\vec{OC}_2 = -m_2 g (L_1 \sin q_1 + \frac{L_2}{2} \sin(q_1 + q_2))$$

❖ القوة \vec{P}_3 هي قوة ثقل القضيب CB ، نقطة تأثيرها C_3 وهي قوة شاقوليه نحو الأسفل، وتعطى بـ $\vec{P}_3 = -m_3 g \vec{j}$ ، وعملها يساوي :

$$\begin{aligned} U(\vec{P}_3) &= \int \vec{P}_3 \cdot d\vec{O}c_3 \\ &= \int -m_3 g \vec{j} \cdot d \left(a + \frac{1}{2} L_{30} \cos q_6 \vec{i} + \frac{1}{2} L_{30} \sin q_6 \vec{j} \right) \\ &= -\frac{1}{2} m_3 g L_{30} \sin q_6 \end{aligned}$$

❖ القوة \vec{P}_4 هي قوة ثقل القضيب DE ، نقطة تأثيرها C_4 وهي قوة شاقوليه نحو الأسفل، وتعطى بـ $\vec{P}_4 = -m_4 g \vec{j}$ وعملها يساوي :

$$\begin{aligned} U(\vec{P}_4) &= \int \vec{P}_4 \cdot d\vec{O}c_4 \\ &= -m_4 g \left(L_{30} \sin(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \sin(q_3 + q_4) \right) \end{aligned}$$

❖ القوة \vec{P}_5 هي قوة ثقل القضيب FE ، نقطة تأثيرها C_5 وهي قوة شاقوليه نحو الأسفل، وتعطى بـ $\vec{P}_5 = -m_5 g \vec{j}$ ، وعملها يساوي :

$$\begin{aligned} U(\vec{P}_5) &= \int \vec{P}_5 \cdot d\vec{O}c_5 \\ &= \int -m_5 g \vec{j} \cdot d \left(a + b \frac{1}{2} L_5 \cos q_7 \vec{i} + \frac{1}{2} L_5 \sin q_7 \vec{j} \right) \\ &= -\frac{1}{2} m_5 g L_5 \sin q_7 \end{aligned}$$

• القوة \vec{R}_1 هي قوة رد الفعل في المفصل الثابت O والتي عملها معدوم لأن نقطة تأثيرها ساكنة وبالتالي الانتقال الذي تسببه معدوم.

وبالمثل القوة \vec{R}_2 ؛ قوة رد الفعل في المفصل الثابت C ، عملها معدوم لنفس السبب .

والقوة \vec{R}_3 قوة رد الفعل في المفصل الثابت F عملها معدوم لنفس السبب أيضاً .

مما تقدم نجد أن مجموع أعمال القوى الخارجية المؤثرة بالمجموعة المادية يعطى بـ:

$$U = -\frac{1}{2}m_1gL_1 \sin q_1 - m_2g(L_1 \sin q_1 + \frac{L_2}{2} \sin(q_1 + q_2)) \\ - \frac{1}{2}m_3gL_{30} \sin q_6 \\ - m_4g \left(L_{30} \sin(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \sin(q_3 + q_4) \right) \\ - \frac{1}{2}m_5gL_5 \sin q_7 \quad (9)$$

نعوض العلاقتين (9), (8) في العلاقة (1) نجد أن:

$$\frac{1}{6}(m_1 \cdot L_1^2 \cdot q_1^2 + m_3 \cdot L_{30}^2 \cdot q_6^2 + m_5 \cdot L_5^2 \cdot q_7^2) + \frac{1}{2}(m_2 \cdot L_1^2 \cdot q_1^2 + m_2 L_1 \cdot L_2 \cdot q_1 \cdot (q_1 + q_2) \cdot \cos q_1 + \\ m_4 L_{30}^2 \cdot q_6^2 + m_4 \cdot L_{30} \cdot L_4 \cdot q_6 \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha)) \frac{1}{8}(m_2 \cdot L_2^2 \cdot (q_1 + q_2)^2 + \\ m_4 \cdot L_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2) + \frac{1}{24}(m_2 \cdot L_2^2 \cdot q_2^2 + m_4 \cdot L_4^2 \cdot q_5^2) \\ = -gL_1 \sin q_1 \left(\frac{1}{2}m_1 + m_2 \right) - gL_{30} \left(\frac{1}{2}m_3 \sin q_6 + m_4 \sin(q_6 + \alpha) \right) - \frac{1}{2}g(m_2 L_2 \sin(q_1 + q_2) + \\ m_4 L_4 \sin(q_3 + q_4) + m_5 L_5 \sin q_7) + h$$

وهي الطاقة الحركية للمجموعة المادية المتمثلة لآلة واط (II).

ثانياً: نطبق نظرية العزم الحركي بالنسبة للمبدأ O بالشكل:

$$\frac{d}{dt} \vec{\sigma}_o(s) = \sum_{i=1}^5 \overrightarrow{Mom}(\vec{P}_i) + \sum_{i=1}^3 \overrightarrow{Mom}(\vec{R}_i) \quad (10)$$

لنبدأ بحساب العزم الحركي للمجموعة المادية المتمثلة بآلة واط (II) وذلك بحساب العزم الحركي لكل قضيب من قضبان هذه الآلة .

❖ حساب العزم الحركي للقضيب OA، الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي

العمودي على مستوي الحركة، وبالتالي :

$$\vec{\sigma}_o(OA) = I_{Oz} q_1 \vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(OA) = \frac{1}{3} \cdot m_1 L_1^2 q_1 \vec{k} \quad (11)$$

❖ حساب العزم الحركي للقضيب AB الذي يتحرك حركة مستوية عامة في المستوى OXY وذلك بحسب من نظرية كونينغ الأولى، بالشكل :

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_o(AB) &= \vec{\sigma}_{c_2}(AB) + \vec{\sigma}_o(c_2) = I_{c_2z}q_2\vec{k} + \overline{Oc_2} \wedge m_2\vec{V}(c_2) \\ \vec{\sigma}_o(AB) &= \left(\frac{1}{12}m_2L_2^2q_2 + \frac{L_2^2}{4}m_2(q_1 + q_2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{L_1L_2}{2}m_2(2q_1 + q_2) \cos q_2 \right) \vec{k} \quad (12)\end{aligned}$$

❖ حساب العزم الحركي للقضيب CB، الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي الثابت العمودي على مستوي الحركة، وبالتالي :

$$\vec{\sigma}_o(CB) = I_{Cz}q_6\vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(CB) = \frac{1}{3}m_3L_{30}^2q_6\vec{k} \quad (13)$$

❖ حساب العزم الحركي للقضيب DE الذي حركته المستوية العامة في المستوى، وبالتالي بتطبيق نظرية كونينغ الأولى نجد:

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_o(DE) &= \vec{\sigma}_{c_4}(DE) + \vec{\sigma}_o(c_4) = I_{c_4z}q_4\vec{k} + \overline{Oc_4} \wedge m_4\vec{V}(c_4) \\ \vec{\sigma}_o(DE) &= \left[\frac{1}{12}m_4L_4^2q_4 + a \left(m_4L_{30}q_6 \cos(q_6 + \alpha) + m_4 \frac{L_4}{2} (q_3 + q_4) \cos(q_3 + q_4) \right) \right. \\ &\quad \left. + m_4L_{30}^2 \cdot q_6 + \frac{L_4^2}{4}m_4(q_3 + q_4) + \frac{L_{30}L_4}{2}m_4(q_3 + q_4 + q_6) \cos(q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \right] \vec{k} \quad (14)\end{aligned}$$

❖ حساب العزم الحركي للقضيب GE الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي الثابت العمودي على مستوي الحركة OXY، وبالتالي نجد أن:

$$\vec{\sigma}_o(GE) = I_{Gz}q_7\vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(GE) = \frac{1}{3} \cdot m_5L_5^2q_7\vec{k} \quad (15)$$

وبالتالي نجد أن:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_o(s) = & \left(\frac{1}{3} \cdot m_1 L_1^2 \dot{q}_1 + \frac{1}{12} m_2 L_2^2 \dot{q}_2 + \frac{L_2^2}{4} m_2 (q_1 + q_2) + \frac{L_1 L_2}{2} m_2 (2q_1 + q_2) \cos q_2 + \frac{1}{3} m_3 L_{30}^2 \dot{q}_6 + \right. \\ & \left. \left[\frac{1}{12} m_4 L_4^2 \dot{q}_4 + a \left(m_4 L_{30} q_6 \cos (q_6 + \alpha) + \frac{L_4}{2} m_4 (q_3 + q_4) \cos (q_3 + q_4) \right) \right] + m_4 L_{30}^2 \cdot \dot{q}_6 + \frac{L_4^2}{4} m_4 (q_3 + q_4) \right. \\ & \left. + \frac{L_{30} L_4}{2} m_4 (q_3 + q_4 + q_6) \cos (q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \right] + \frac{1}{3} \cdot m_5 L_5^2 \dot{q}_7 \vec{K} \quad (16) \end{aligned}$$

لنحسب الآن عزوم القوى الخارجية المؤثرة في هذه الآلة و التي تتمثل بقوى النقل للقضبان

المكونة لهذه الآلة بالإضافة على قوى ردود الأفعال في المفاصل O , C , F

حساب عزوم قوى ثقل القضبان :

❖ عزم القوة \vec{P}_1 التي هي قوة ثقل القضيب OA، وتعطى بالشكل :

$$\vec{M}_{om}(\vec{P}_1) = \vec{Oc}_1 \wedge \vec{P}_1$$

$$= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{L_1}{2} \cos q_1 & \frac{L_1}{2} \sin q_1 & 0 \\ 0 & -m_1 g & 0 \end{vmatrix} \Rightarrow \vec{M}_{om}(\vec{P}_1) = -\frac{L_1}{2} m_1 g \cos q_1 \vec{k} \quad (17)$$

❖ عزم القوة \vec{P}_2 التي هي قوة ثقل القضيب AB، ويعطى بالشكل :

$$\vec{M}_{om}(\vec{P}_2) = \vec{Oc}_2 \wedge \vec{P}_2 \Rightarrow \vec{M}_{om}(\vec{P}_2) = -m_2 g \left(L_1 \cos q_1 + \frac{1}{2} \cdot L_2 \cos (q_1 + q_2) \right) \vec{k} \quad (18)$$

❖ عزم القوة \vec{P}_3 التي هي قوة ثقل القضيب CB، تحسب بالشكل :

$$\vec{M}_{om}(\vec{P}_3) = \vec{Oc}_3 \wedge \vec{P}_3 \Rightarrow \vec{M}_{om}(\vec{P}_3) = -m_3 g \left(a + \frac{L_{30}}{2} \cos q_6 \right) \vec{k} \quad (19)$$

❖ عزم القوة \vec{P}_4 التي هي قوة ثقل القضيب DE، وبالتالي :

$$\vec{M}_{om}(\vec{P}_4) = \vec{Oc}_4 \wedge \vec{P}_4$$

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_4) = -m_4g \left(a + L_{30} \cos(q_6 + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot L_4 \cos(q_3 + q_4) \right) \vec{k} \quad (20)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_5 التي هي قوة ثقل القضيب GF ، وتساوي :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_5) &= \overrightarrow{OC}_5 \wedge \overrightarrow{P}_5 \Rightarrow \overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_5) \\ &= -m_5g \left(a + b + \frac{1}{2} L_5 \cos q_7 \right) \vec{k} \quad (21) \end{aligned}$$

حساب عزوم قوى ردود الأفعال :

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_1 ، وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت O، وعزمها يساوي الصفر لأن نقطة تأثير هذه القوة تنطبق على مركز العزم O ومنه نجد أن :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{R}_1) = \vec{0}$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_2 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت C وتساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{R}_2) = \overrightarrow{OC} \wedge \overrightarrow{R}_2 = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ a & 0 & 0 \\ R_{2x} & R_{2y} & 0 \end{vmatrix} = aR_{2y} \vec{k} \quad (22)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_3 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت G وتحسب بالشكل :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{R}_3) = \overrightarrow{OG} \wedge \overrightarrow{R}_3 = (a + b)R_{3y} \vec{k} \quad (23)$$

ومنه نجد:

$$\sum_{i=1}^5 \overrightarrow{Mo}_o \overrightarrow{M}(\overrightarrow{P}_i) + \sum_{i=1}^3 \overrightarrow{Mo}_o \overrightarrow{M}(\overrightarrow{R}_i) = \left\{ -\frac{L_1}{2} m_1g \cos q_1 - m_2g \left(L_1 \cos q_1 + \frac{1}{2} \cdot L_2 \cos (q_1 + q_2) \right) - m_3g \left(\right. \right.$$

نعوض (16)، (24)، في (10) ومن ثم نسقط على \vec{k} نحصل على المعادلة التفاضلية الآتية :

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} (L_1 L_2 m_2 (2q_1 + q_2) \cos q_2 + a m_4 L_4 (q_3 + q_4) \cos (q_3 + q_4) \right. \\ & \quad + L_{30} L_4 m_4 (q_3 + q_4 + q_6) \cos (q_3 + q_4 - q_6 - \alpha) \\ & \quad + \frac{1}{3} (m_1 L_1^2 q_1 + m_3 L_{30}^2 q_6 + m_5 L_5^2 q_7) + \frac{1}{4} (L_2^2 m_2 (q_1 + q_2) \\ & \quad + L_4^2 m_4 (q_3 + q_4)) + \frac{1}{12} (m_2 L_2^2 q_2 + m_4 L_4^2 q_4) \\ & \quad \left. + a m_4 L_{30} q_6 \cos (q_6 + \alpha) + m_4 L_{30}^2 \cdot q_6 \right] \\ & = -g L_1 \cos q_1 \left(\frac{1}{2} m_1 + m_2 \right) - \frac{1}{2} m_2 g \cdot L_2 \cos (q_1 + q_2) - g L_{30} \left(\frac{1}{2} m_3 \cos q_6 \right. \\ & \quad \left. + m_4 \cos (q_6 + \alpha) \right) \\ & - a (m_3 g + m_4 g + m_5 g) - m_4 g \frac{1}{2} \cdot L_4 \cos (q_3 + q_4) - m_5 g \left(b + \frac{1}{2} L_5 \cos q_7 \right) \\ & \quad + a R_{2y} + (a + b) R_{3y} \end{aligned}$$

❖ لإيجاد معادلة التفاضلية للآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II):

أولاً: بتطبيق نظرية الطاقة الحركية :

$$T_0(S) = U + \square \quad (25)$$

تحسب بالشكل :

$$\begin{aligned} T_0(S) &= T_0(OA) + T_0(AB) + T_0(CB) + T_0(DE) + T_0(GE) + T_0(IF) \\ & \quad + T_0(JH) + T_0(HK) + T_0(LK) + T_0(MN) \\ & \quad + T_0(PN) \quad (26) \end{aligned}$$

الآن لنحسب الطاقة الحركية للمجموعة المادي المتمثلة بالآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II) بوصلة ذات مفصلين.

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب OA :

الطاقة الحركية للقضيب OA الذي كتلته m_1 وطوله r_1 ويتحرك حركة دورانية حول المحور OZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$\Rightarrow T_0(OA) = \frac{1}{6} m_1 \cdot r_1^2 \cdot q_1^2 \quad (27)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب AB :

الطاقة الحركية للقضيب AB الذي كتلته m_2 وطوله r_2 ويتحرك حركة عامة مستوية في المستوي OXY ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونينغ الثانية وبالتالي الطاقة الحركية تعطى بالشكل :

$$T_0(AB) = \frac{1}{24} \cdot m_2 \cdot r_2^2 \cdot q_2^2 +$$

$$\frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot \left[r_1^2 \cdot q_1^2 + \frac{1}{4} \cdot r_2^2 \cdot (q_1 + q_2)^2 + r_1 \cdot r_2 \cdot q_1 \cdot (q_1 + q_2) \cdot \cos q_1 \right] \quad (28)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب CB :

الطاقة الحركية للقضيب CB الذي كتلته m_3 وطوله r_{30} ويتحرك حركة دورانية حول المحور CZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(CB) = \frac{1}{2} \cdot I_{cz} \cdot q_{12}^2 \Rightarrow T_0(CB) = \frac{1}{6} \cdot m_3 \cdot r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 \quad (29)$$

حيث أن:

r_{30} هو الطول بين B و C

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب DE :

الطاقة الحركية للقضيب DE الذي كتلته m_4 وطوله r_4 يتحرك حركة مستوية عامة في المستوي OXY ، ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونينغ الثانية بالشكل :

$$T_0(DE) = T_{c_4}(DE) + T_0(c_4)$$

إن القضيب DE يتحرك دورانية حول المحور المار من مركز كتلته c_4 والعمودي على مستوي الحركة أي c_4z ، وبالتالي فإن :

$$T_{c_4}(DE) = \frac{1}{2} \cdot I_{c_4z} \cdot q_4^2 \Rightarrow T_{c_4}(DE) = \frac{1}{24} \cdot m_4 \cdot r_4^2 \cdot q_4^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_4 للقضيب DE بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$T_0(c_4) = \frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot v^2(c_4)$$

ومنه الطاقة الحركية $T_0(c_4)$ هي :

$$T_0(c_4) = \frac{1}{2} \cdot m_4 r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + \frac{1}{4} \cdot r_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + r_{30} \cdot r_4 \cdot q_{12} \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_{12} - \alpha)$$

وبالتالي الطاقة الحركية للقضيب DE تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(DE) = \frac{1}{24} \cdot m_4 \cdot r_4^2 \cdot q_4^2 +$$

$$\frac{1}{2} \cdot m_4 \cdot \left[r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + \frac{1}{4} \cdot r_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + r_{30} \cdot r_4 \cdot q_{12} \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_{12} - \alpha) \right] \quad (30)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب GE :

الطاقة الحركية للقضيب GE الذي كتلته m_5 وطوله r_5 ويتحرك حركة دورانية حول المحور GZ والعمودي على مستوى الحركة، تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(GE) = \frac{1}{2} \cdot I_{Gz} \cdot q_5^2 \Rightarrow T_0(GE) = \frac{1}{6} m_5 \cdot r_5^2 \cdot q_5^2 \quad (31)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب FI :

الطاقة الحركية للقضيب FI الذي كتلته m_6 وطوله r_6 يتحرك حركة مستوية عامة في المستوي OXY ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونيغ الثانية بالشكل :

$$T_0(FI) = T_{c_6}(FI) + T_0(c_6)$$

إن القضيب FI يتحرك دورانية حول المحور المار من مركز كتلته c_6 والعمودي على مستوي الحركة أي c_6Z ، بالتالي فإن :

$$T_{c_6}(FI) = \frac{1}{2} \cdot I_{c_6Z} \cdot \dot{q}_6^2 \Rightarrow T_{c_6}(FI) = \frac{1}{24} \cdot m_6 \cdot r_6^2 \cdot \dot{q}_6^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_6 للقضيب FI بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$\begin{aligned} T_0(c_6) &= \frac{1}{2} \cdot m_6 \cdot v^2(c_6) \\ &= \frac{1}{2} \cdot m_6 \cdot \lambda^2 \cdot q_5^2 + \frac{r_6^2}{4} (q_5 + q_6)^2 + \lambda r_6 q_5 (q_5 \\ &\quad + q_6) \cos q_6 \end{aligned}$$

حيث أن :

$$\overrightarrow{Oc_6} = \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CG} + \overrightarrow{GF} + \overrightarrow{Fc_6}$$

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Oc_6} &= \left(a + b + \lambda \cos q_5 + \frac{r_6}{2} \cos(q_5 + q_6) \right) \vec{i} \\ &\quad + \left(\lambda \sin q_5 + \frac{r_6}{2} \sin(q_5 + q_6) \right) \vec{j} , \end{aligned}$$

$$b = |\overrightarrow{CG}|, \lambda = |\overrightarrow{GF}|$$

ومنه الطاقة الحركية للقضيب FI هي :

$$T_0(FI) = \frac{1}{24} \cdot m_6 \cdot r_6^2 \cdot \dot{q}_6^2 + \frac{1}{2} \cdot m_6 \cdot \left(\lambda^2 \cdot q_5^2 + \frac{r_6^2}{4} (q_5 + q_6)^2 + \lambda r_6 q_5 (q_5 + q_6) \cos q_6 \right) \quad (32)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب JH :

الطاقة الحركية للقضيب JH الذي كتلته m_7 وطوله r_7 ويتحرك حركة دورانية حول المحور

JZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(JH) = \frac{1}{2} \cdot I_{Jz} \cdot q_7^2 \Rightarrow T_0(JH) = \frac{1}{6} m_7 \cdot r_7^2 \cdot q_7^2 \quad (33)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب HK :

الطاقة الحركية للقضيب HK الذي كتلته m_8 وطوله r_8 ويتحرك حركة عامة في المستوي OXY، ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونيغ الثانية بالشكل :

$$T_0(HK) = T_{c_8}(HK) + T_0(c_8)$$

$$\Rightarrow T_{c_8}(HK) = \frac{1}{24} \cdot m_8 \cdot r_8^2 \cdot q_8^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_8 للقضيب HK بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$T_0(c_8) = \frac{1}{2} \cdot m_8 \cdot v^2(c_8) = \frac{1}{2} \cdot m_8 \cdot \left[r_7^2 \cdot q_7^2 + \frac{1}{4} \cdot r_8^2 \cdot (q_7 + q_8)^2 + r_7 \cdot r_8 \cdot q_7 \cdot (q_7 + q_8) \cdot \cos q_8 \right]$$

علماً أن :

$$\overrightarrow{Oc_8} = \overrightarrow{OC} + \overrightarrow{CG} + \overrightarrow{GI} + \overrightarrow{GH} + \overrightarrow{Hc_8}$$

$$\overrightarrow{Oc_8} = \left(a + b + c + r_7 \cos q_7 + \frac{1}{2} \cdot r_8 \cos(q_7 + q_8) \right) \vec{i} + \left(r_7 \sin q_7 + \frac{1}{2} \cdot r_8 \sin(q_7 + q_8) \right) \vec{j} , c = |\vec{Gj}|$$

وبالتالي الطاقة الحركية للقضيب AB تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(HK) = \frac{1}{24} \cdot m_8 \cdot r_8^2 \cdot q_8^2 +$$

$$\frac{1}{2} \cdot m_8 \cdot \left[r_7^2 \cdot q_7^2 + \frac{1}{4} \cdot r_8^2 \cdot (q_7 + q_8)^2 + r_7 \cdot r_8 \cdot q_7 \cdot (q_7 + q_8) \cdot \cos q_8 \right] \quad (34)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب LK :

الطاقة الحركية للقضيب LK الذي كتلته m_9 وطوله r_{90} ويتحرك حركة دورانية حول المحور LZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(LK) = \frac{1}{2} \cdot I_{LZ} \cdot q_9^2 \Rightarrow T_0(LK) = \frac{1}{6} m_9 \cdot r_{90}^2 \cdot q_9^2 \quad (35)$$

حيث أن: r_{90} هو الطول بين L و K

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب MN :

الطاقة الحركية للقضيب MN الذي كتلته m_{10} وطوله r_{10} يتحرك حركة مستوية عامة في المستوى OXY ، ولإيجاد طاقته الحركية نطبق نظرية كونينغ الثانية بالشكل :

$$T_0(MN) = T_{c_{10}}(MN) + T_0(c_{10})$$

إن القضيب MN يتحرك دورانية حول المحور المار من مركز كتلته c_{10} والعمودي على مستوى الحركة أي $c_{10}Z$ بالتالي فإن :

$$T_{c_{10}}(MN) = \frac{1}{2} \cdot I_{c_{10}Z} \cdot q_{10}^2 \Rightarrow T_{c_{10}}(MN) = \frac{1}{24} \cdot m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot q_{10}^2$$

أما الطاقة الحركية لمركز الكتل c_{10} للقضيب MN بالنسبة للمبدأ O فهي :

$$T_0(c_{10}) = \frac{1}{2} \cdot m_{10} \cdot v^2(c_{10})$$

وهنا استخدمنا العلاقة:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Oc_{10}} = & \left(a + b + c + d + r_{90} \cos(q_9 + \gamma) + \frac{1}{2} \cdot r_{10} \cos(q_{15} + q_{10}) \right) \vec{i} \\ & + \\ & \left(r_{90} \sin(q_9 + \gamma) + \frac{1}{2} \cdot r_{10} \sin(q_{15} + q_{10}) \right) \vec{j} \quad , d = |\vec{JL}| \end{aligned}$$

ومنه الطاقة الحركية $T_0(c_{10})$ هي :

$$T_0(c_{10}) = \frac{1}{2} \cdot m_{10} \cdot \left[r_{90}^2 \cdot q_9^2 + \frac{1}{4} \cdot r_{10}^2 \cdot (q_{15} + q_{10})^2 + r_{90} \cdot r_{10} \cdot q_9 \cdot (q_{15} + q_{10}) \cdot \cos(q_{15} + q_{10} - q_9 - \gamma) \right]$$

وبالتالي الطاقة الحركية للقضيب DE تعطى بالشكل الآتي :

$$T_0(MN) = \frac{1}{24} \cdot m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot q_{10}^2 + \frac{1}{2} \cdot m_{10} \cdot \left[r_{90}^2 \cdot q_9^2 + \frac{1}{4} \cdot r_{10}^2 \cdot (q_{15} + q_{10})^2 + r_{90} \cdot r_{10} \cdot q_9 \cdot (q_{15} + q_{10}) \cdot \cos(q_{15} + q_{10} - q_9 - \gamma) \right] \quad (36)$$

❖ حساب الطاقة الحركية للقضيب PN :

الطاقة الحركية للقضيب PN الذي كتلته m_{11} وطوله r_{11} ويتحرك حركة دورانية حول

المحور PZ والعمودي على مستوى الحركة تعطى بالشكل الآتي :

$$\Rightarrow T_0(PN) = \frac{1}{6} m_{11} \cdot r_{11}^2 \cdot q_{16}^2 \quad (37)$$

نعوض (37)، (36)، (35)، (34)، (33)، (32)، (31)، (30)، (29)، (28)، (27) في (26)

نجد ما يلي :

$$T_0(s) = \frac{1}{6} (m_1 \cdot r_1^2 \cdot q_1^2 + m_3 \cdot r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + m_5 \cdot r_5^2 \cdot q_5^2 + m_7 \cdot r_7^2 \cdot q_7^2 + m_9 \cdot r_{90}^2 \cdot q_9^2 + m_{11} \cdot r_{11}^2 \cdot q_{16}^2) + \frac{1}{2} (m_2 \cdot r_1^2 \cdot q_1^2 + m_2 r_1 \cdot r_2 \cdot q_1 \cdot (q_1 + q_2) \cdot \cos q_1 + m_4 r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + m_4 \cdot r_{30} \cdot r_4 \cdot q_{12} \cdot (q_3 + q_4) \cdot \cos (q_3 + q_4) + m_{10} r_{90}^2 \cdot q_9^2 + m_{10} \cdot r_{90} \cdot r_{10} \cdot q_9 \cdot (q_{15} + q_{10}) \cdot \cos (q_{15} + q_{10} - q_9 - \gamma)) + \frac{1}{8} (m_2 \cdot r_2^2 \cdot (q_1 + q_2)^2 + m_4 \cdot r_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 + m_6 \cdot r_6^2 \cdot (q_5 + q_6)^2 + m_8 \cdot r_8^2 \cdot (q_7 + q_8)^2 + m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot (q_{15} + q_{10})^2)$$

$$\frac{1}{24} (m_2 \cdot r_2^2 \cdot q_2^2 + m_4 \cdot r_4^2 \cdot q_4^2 + m_6 \cdot r_6^2 \cdot q_6^2 + m_8 \cdot r_8^2 \cdot q_8^2 + m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot q_{10}^2)$$

لنحسب الآن أعمال القوى الخارجية المؤثرة بالجملة و التي تمثل بقوى الثقل للقضبان المكونة لهذه الآلة ، إضافةً إلى قوى ردود الأفعال في المفاصل الثابتة .

▪ \vec{P}_1 هي قوة ثقل القضيب OA وبالتالي عملها يساوي :

$$U(\vec{P}_1) = -\frac{1}{2} m_1 g r_1 \sin q_1 \quad (39)$$

▪ \vec{P}_2 هي قوة ثقل القضيب AB وبالتالي عملها يساوي :

$$U(\vec{P}_2) = -m_2 g (r_1 \sin q_1 + \frac{r_2}{2} \sin (q_1 + q_2)) \quad (40)$$

▪ \vec{P}_3 هي قوة ثقل القضيب CB وبالتالي عملها يعطى بالشكل :

$$U(\vec{P}_3) = \int \vec{P}_3 \cdot d\vec{OC}_3 \Rightarrow U(\vec{P}_3) = -\frac{1}{2} m_3 g r_{30} \sin q_{12} \quad (41)$$

▪ \vec{P}_4 هي قوة ثقل القضيب DE نحسب كما يلي :

$$U(\vec{P}_4) = \int \vec{P}_4 \cdot d\vec{OC}_4 \Rightarrow U(\vec{P}_4) = -m_4 g \left(r_{30} \sin (q_{12} + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot r_4 \sin (q_3 + q_4) \right) \quad (42)$$

▪ \vec{P}_5 هي قوة ثقل القضيب GE وبالتالي فإن عملها يساوي :

$$\begin{aligned} U(\vec{P}_5) &= \int \vec{P}_5 \cdot d\vec{OC}_5 \\ &= \int -m_5 g \vec{j} \cdot d \left(\left(a + b + \frac{1}{2} r_5 \cos q_5 \right) \vec{i} + \frac{1}{2} r_5 \sin q_5 \vec{j} \right) \\ &\Rightarrow U(\vec{P}_5) = -\frac{1}{2} m_5 g r_5 \sin q_5 \quad (43) \end{aligned}$$

▪ \vec{P}_6 هي قوة ثقل القضيب FI وبالتالي فإن عملها يعطى بالشكل :

$$U(\vec{P}_6) = \int \vec{P}_6 \cdot d\vec{O}c_6 \Rightarrow U(\vec{P}_6) = -m_6 g \left(\lambda \sin q_5 + \frac{r_6}{2} \sin(q_5 + q_6) \right) \quad (44)$$

▪ هي قوة ثقل القضيب JH وبالتالي فإن عملها يعطى بالشكل:

$$U(\vec{P}_7) = \int \vec{P}_7 \cdot d\vec{O}c_7, \vec{O}c_7 = \vec{O}C + \vec{C}G + \vec{G}J + \vec{J}c_7 = \left(a + b + c + \frac{r_7}{2} \cos q_7 \right) \vec{i} + \frac{r_7}{2} \sin q_7 \vec{j}$$

بالتالي فإن:

$$U(\vec{P}_7) = -m_7 g \left(\frac{r_7}{2} \sin q_7 \right) \quad (45)$$

▪ هي قوة ثقل القضيب HK تحسب:

$$U(\vec{P}_8) = \int \vec{P}_8 \cdot d\vec{O}c_8 \Rightarrow U(\vec{P}_8) = -m_8 g \left(r_7 \sin q_7 + \frac{1}{2} \cdot r_8 \sin(q_7 + q_8) \right) \quad (46)$$

▪ هي قوة ثقل القضيب LK تحسب بالشكل :

$$U(\vec{P}_9) = \int \vec{P}_9 \cdot d\vec{O}c_9, \vec{O}c_9 = \left(a + b + c + d + \frac{r_{90}}{2} \cos q_9 \right) \vec{i} + \frac{r_{90}}{2} \sin q_9 \vec{j}$$

ومنه:

$$U(\vec{P}_9) = -m_9 g \left(\frac{r_{90}}{2} \sin q_9 \right) \quad (47)$$

▪ هي قوة ثقل القضيب MN وبالتالي فإن عملها يعطى بالشكل:

$$U(\vec{P}_{10}) = \int \vec{P}_{10} \cdot d\vec{O}c_{10} \Rightarrow U(\vec{P}_{10}) = -m_{10} g \left(r_{90} \sin(q_9 + \gamma) + \frac{1}{2} \cdot r_{10} \sin(q_{15} + q_{10}) \right) \quad (48)$$

▪ هي قوة ثقل القضيب PN وبالتالي فإن عملها يعطى بالشكل :

$$U(\vec{P}_{11}) = \int \vec{P}_{11} \cdot d\vec{O}c_{11} \Rightarrow U(\vec{P}_{11}) = -m_{11}g \left(\frac{r_{11}}{2} \sin q_{16} \right) \quad (49)$$

حيث أن:

$$\vec{O}c_{11} = \vec{O}C + \vec{C}G + \vec{G}J + \vec{J}L + \vec{L}P + \vec{P}c_{11} = \left(a+b+c+d+e + \frac{r_{11}}{2} \cos q_{16} \right) \vec{i} + \frac{r_{11}}{2} \sin q_{16} \vec{j}$$

أما عمل قوى ردود الفعل في المفاصل الثابتة والتي هي O, C, G, J, L, P فهو معدوم وذلك

لأن نقطة تأثيرها لهذه القوى ثابتة، فالانتقال الذي تسببه معدوم ، ومنه نجد :

$$U(\vec{R}_1) = U(\vec{R}_2) = U(\vec{R}_3) = U(\vec{R}_4) = U(\vec{R}_5) = U(\vec{R}_6) = \vec{0} \quad (50)$$

مما سبق نجد أن العمل الحاصل للقوى الخارجية المؤثرة في هذه الآلة يعطى بالشكل:

$$U = \sum_{i=1}^{11} U(\vec{P}_i) + \sum_{i=1}^6 U(\vec{R}_i) \quad (51)$$

ومنه نجد أن:

$$U = -gr_1 \sin q_1 \left(\frac{1}{2} m_1 + m_2 \right) - gr_{30} \left(\frac{1}{2} m_3 \sin q_{12} + m_4 \sin(q_{12} + \alpha) \right) - \frac{1}{2} gm_2 r_2 \sin (q_1 + q_2) - \frac{1}{2} gm_4$$

$$gr_{90} \left(\frac{1}{2} m_9 \sin q_9 + m_{10} \sin (q_9 + \gamma) \right) - \frac{1}{2} gm_{10} \cdot r_{10} \sin (q_{15} + q_{10}) - \frac{r_{11}}{2} gm_{11} \sin q_{16}$$

وبالتالي المعادلة التفاضلية للآلة الناتجة عن دمج آلي واط (II) تعطى بالشكل :

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{6}(m_1 \cdot r_1^2 \cdot q_1^2 + m_3 \cdot r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + m_5 \cdot r_5^2 \cdot q_5^2 + m_7 \cdot r_7^2 \cdot q_7^2 + m_9 \cdot r_{90}^2 \cdot q_9^2 \\
 & + m_{11} \cdot r_{11}^2 \cdot q_{16}^2) + \frac{1}{2}(m_2 \cdot r_1^2 \cdot q_1^2 + m_2 r_1 \cdot r_2 \cdot q_1 \cdot (q_1 \\
 & + q_2) \cdot \cos q_1 + m_4 r_{30}^2 \cdot q_{12}^2 + m_4 \cdot r_{30} \cdot r_4 \cdot q_1 \cdot q_{12} \cdot (q_3 \\
 & + q_4) \cdot \cos(q_3 + q_4 - q_{12} - \alpha) + m_6 \lambda^2 \cdot q_5^2 + m_6 \lambda r_6 q_5 (q_5 \\
 & + q_6) \cos q_6 + m_8 \cdot r_7^2 \cdot q_7^2 + m_8 \cdot r_7 \cdot r_8 \cdot q_7 \cdot (q_7 + q_8) \cdot \cos q_8 \\
 & + m_{10} r_{90}^2 \cdot q_9^2 + m_{10} \cdot r_{90} \cdot r_{10} \cdot q_9 \cdot (q_{15} + q_{10}) \cdot \cos(q_{15} + q_{10} \\
 & - q_9 - \gamma)) + \frac{1}{8}(m_2 \cdot r_2^2 \cdot (q_1 + q_2)^2 + m_4 \cdot r_4^2 \cdot (q_3 + q_4)^2 \\
 & + m_6 \cdot r_6^2 \cdot (q_5 + q_6)^2 + m_8 \cdot r_8^2 \cdot (q_7 + q_8)^2 + m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot (q_{15} \\
 & + q_{10})^2) + \frac{1}{24}(m_2 \cdot r_2^2 \cdot q_2^2 + m_4 \cdot r_4^2 \cdot q_4^2 + m_6 \cdot r_6^2 \cdot q_6^2 \\
 & + m_8 \cdot r_8^2 \cdot q_8^2 + m_{10} \cdot r_{10}^2 \cdot q_{10}^2) \\
 & = -gr_1 \sin q_1 \left(\frac{1}{2}m_1 + m_2\right) - gr_{30} \left(\frac{1}{2}m_3 \sin q_{12}\right. \\
 & + m_4 \sin(q_{12} + \alpha)) - \frac{1}{2}gm_2 r_2 \sin(q_1 + q_2) \\
 & - \frac{1}{2}gm_4 r_4 \sin(q_3 + q_4) - \frac{1}{2}gm_5 L_5 \sin q_5 \\
 & - m_6 g \left(\lambda \sin q_5 + \frac{r_6}{2} \sin(q_5 + q_6)\right) - gr_7 \sin q_7 \left(\frac{1}{2}m_7\right. \\
 & + m_8) - \frac{1}{2}m_8 g \cdot r_8 \sin(q_7 + q_8) + gr_{90} \left(\frac{1}{2}m_9 \sin q_9\right. \\
 & + m_{10} \sin(q_9 + \gamma)) - \frac{1}{2}gm_{10} \cdot r_{10} \sin(q_{15} + q_{10}) \\
 & \left. - \frac{r_{11}}{2} gm_{11} \sin q_{16} + h\right)
 \end{aligned}$$

ثانياً: نطبق نظرية العزم الحركي بالشكل:

$$\frac{d}{dt} \vec{\sigma}_o(s) = \sum_{i=1}^{11} \overrightarrow{Mom}_o(\vec{P}_i) + \sum_{i=1}^6 \overrightarrow{Mom}_o(\vec{R}_i) \quad (52)$$

لنبدأ بحساب العزم الحركي للمجموعة المادية المتمثلة بالآلة الناتجة عن دمج آلي (II)،
بوصلة ذات مفصلين، وذلك بحساب العزم الحركي لكل قضيب من قضبان هذه الآلة، على
النحو التالي :

❖ العزم الحركي للقضيب OA:

الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على مستوى الحركة وبالتالي :

$$\vec{\sigma}_o(OA) = I_{OZ}q_1\vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(OA) = \frac{1}{3}.m_1r_1^2q_1\vec{k} \quad (53)$$

❖ العزم الحركي للقضيب AB:

الذي يتحرك حركة عامة في المستوي OXY، يعطى بحسب نظرية كونينغ الأولى بالشكل :

$$\vec{\sigma}_o(AB) = \left(\frac{1}{12}m_2r_2^2q_2 + \frac{r_2^2}{4}m_2(q_1 + q_2) + \frac{r_1r_2}{2}m_2(2q_1 + q_2)\cos q_2 \right) \vec{k} \quad (54)$$

❖ العزم الحركي للقضيب CB:

العزم الحركي للقضيب CB الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على
مستوي الحركة وبالتالي:

$$\vec{\sigma}_o(CB) = I_{CZ}q_{12}\vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(CB) = \frac{1}{3}m_3r_{30}^2q_{12}\vec{k} \quad (55)$$

❖ العزم الحركي للقضيب DE:

العزم الحركي للقضيب DE الذي حركته عامة في المستوي وبالتالي نطبق نظرية كونينغ الأولى
نجد:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_o(DE) = & \left[\frac{1}{12} m_4 r_4^2 q_4 + a \left(m_4 r_{30} q_{12} \cos(q_{12} + \alpha) + m_4 \frac{r_4}{2} (q_3 + q_4) \cos(q_3 + q_4) \right) \right. \\ & \left. + m_4 r_{30}^2 \cdot q_{12} + \frac{r_4^2}{4} m_4 (q_3 + q_4) + \frac{r_{30} r_4}{2} m_4 (q_3 + q_4 + q_{12}) \cos(q_3 + q_4 - q_{12} - \alpha) \right] \vec{k} \quad (56) \end{aligned}$$

❖ العزم الحركي للقضيب GE:

العزم الحركي للقضيب GE الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على مستوي الحركة OXY يعطى بالشكل:

$$\vec{\sigma}_o(GE) = I_{GZ} q_5 \vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(GE) = \frac{1}{3} \cdot m_5 r_5^2 q_5 \vec{k} \quad (57)$$

❖ العزم الحركي للقضيب FI:

أما العزم الحركي للقضيب FI الذي حركته المستوية عامة في المستوي OXY يعطى بالشكل:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_o(FI) = & \vec{\sigma}_{c_6}(FI) + \vec{\sigma}_o(c_6) = I_{c_6 Z} q_6 \vec{k} + \vec{O}c_6 \wedge m_6 \vec{V}(c_6) \\ & \vec{\sigma}_o(FI) = \left[\frac{1}{12} m_6 r_6^2 q_6 \right. \\ & \left. + (a + b) \left(m_6 \lambda q_5 \cos(q_5) + m_6 \frac{r_6}{2} (q_5 + q_6) \cos(q_5 \right. \right. \\ & \left. \left. + q_6) \right) \right. \\ & \left. + m_6 \lambda^2 \cdot q_5 + \frac{r_6^2}{4} m_6 (q_5 + q_6) + \frac{\lambda r_6}{2} m_6 (2q_5 + q_6) \cos(q_6) \right] \vec{k} \quad (58) \end{aligned}$$

❖ العزم الحركي للقضيب JH:

العزم الحركي للقضيب JH الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على مستوي الحركة OXY يعطى بـ :

$$\vec{\sigma}_o(JH) = I_{JZ} q_7 \vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(JH) = \frac{1}{3} \cdot m_7 r_7^2 q_7 \vec{k} \quad (59)$$

❖ العزم الحركي للقضيب HK:

العزم الحركي للقضيب DE الذي حركته عامة في المستوي OXY يُحسب بتطبيق نظرية
نظرية كونيغ الأولى بالشكل:

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_o(Hk) &= \vec{\sigma}_{c_8}(HK) + \vec{\sigma}_o(c_8) = I_{c_8z}q_8\vec{k} + \vec{Oc_8} \wedge m_8\vec{V}(c_8) \\ \vec{\sigma}_o(HK) &= \left[\frac{1}{12}m_8r_8^2q_8 + (a+b+c) \left(m_8r_7q_7 \cos(q_7) + m_8\frac{r_8}{2}(q_7+q_8) \cos(q_7+q_8) \right) + \right. \\ &\quad \left. m_8r_7^2.q_7 + \frac{r_8^2}{4}m_8(q_7+q_8) + \frac{r_7r_8}{2}m_8(2q_7+q_8) \cos(q_8) \right] \vec{k} \quad (60)\end{aligned}$$

❖ العزم الحركي للقضيب LK:

العزم الحركي للقضيب LK الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على
مستوي الحركة OXY يعطى بـ :

$$\vec{\sigma}_o(LK) = I_{Lz}q_9\vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(LK) = \frac{1}{3}.m_9r_{90}^2q_9\vec{k} \quad (61)$$

❖ العزم الحركي للقضيب MN:

العزم الحركي للقضيب MN الذي حركته عامة في المستوي OXY، لحسابه نطبق نظرية
كونيغ الأولى ؛ نجد:

$$\vec{\sigma}_o(MN) = \vec{\sigma}_{c_{10}}(MN) + \vec{\sigma}_o(c_{10}) = I_{c_{10}z}q_{10}\vec{k} + \vec{Oc_{10}} \wedge m_{10}\vec{V}(c_{10})$$

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_o(MN) = & \left[\frac{1}{12} m_{10} r_{10}^2 q_{i0} \right. \\ & + (a + b + c + d) \left(m_{10} r_{90} q_9 \cos(q_9 + \gamma) \right. \\ & + m_{10} \frac{r_{10}}{2} (q_{i5} + q_{i0}) \cos(q_{15} + q_{10}) \left. \right) + m_{10} r_{90}^2 \cdot q_9 \\ & + \frac{r_{10}^2}{4} m_{10} (q_{i5} + q_{i0}) \\ & + \frac{r_{90} r_{10}}{2} m_8 (q_9 + q_{i5} \\ & \left. + q_{i0}) \cos(q_9 + \gamma - q_{15} - q_{10}) \right] \vec{k} \quad (62) \end{aligned}$$

❖ العزم الحركي للقضيب PN:

العزم الحركي للقضيب PN الذي يتحرك حركة دورانية حول المحور الأفقي العمودي على مستوي الحركة OXY يعطى بـ :

$$\vec{\sigma}_o(PN) = I_{PZ} q_{i6} \vec{k} \Rightarrow \vec{\sigma}_o(PN) = \frac{1}{3} \cdot m_{11} r_{11}^2 q_{i6} \vec{k} \quad (63)$$

ولنحسب الآن عزوم القوى الخارجية المؤثرة في هذه الآلة و التي تمثل بقوى النقل للقضبان المكونة لهذه الآلة بالإضافة على قوى ردود الأفعال في المفاصل O,C,G,J,L,P:

1. حساب عزوم قوى ثقل القضبان :

❖ عزم القوة \vec{P}_1 التي هي قوة ثقل القضيب OA وتعطى بالشكل :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\vec{P}_1) = \overrightarrow{Oc_1} \wedge \vec{P}_1 = -\frac{r_1}{2} m_1 g \cos q_1 \vec{k} \quad (64)$$

❖ عزم القوة \vec{P}_2 التي هي قوة ثقل القضيب AB ويعطى بالشكل :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Mom}_o(\vec{P}_2) &= \overrightarrow{Oc_2} \wedge \vec{P}_2 \\ &= -m_2 g \left(r_1 \cos q_1 + \frac{1}{2} \cdot r_2 \cos(q_1 + q_2) \right) \vec{k} \quad (65) \end{aligned}$$

❖ عزم القوة \vec{P}_3 التي هي قوة ثقل القضيب CB تحسب بالشكل :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_3) = \overrightarrow{Oc}_3 \wedge \overrightarrow{P}_3 = -m_3g \left(a + \frac{r_{30}}{2} \cos q_{12} \right) \vec{k} \quad (66)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_4 التي هي قوة ثقل القضيب DE يعطى بـ:

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_4) = \overrightarrow{Oc}_4 \wedge \overrightarrow{P}_4 = -m_4g \left(a + r_{30} \cos (q_{12} + \alpha) + \frac{1}{2} \cdot r_4 \cos (q_3 + q_4) \right) \vec{k} \quad (67)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_5 التي هي قوة ثقل القضيب GF، ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_5) = \overrightarrow{Oc}_5 \wedge \overrightarrow{P}_5 = -m_5g \left(a + b + \frac{1}{2} r_5 \cos q_5 \right) \vec{k} \quad (68)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_6 التي هي قوة ثقل القضيب FI، ويساوي :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_6) &= \overrightarrow{Oc}_6 \wedge \overrightarrow{P}_6 \\ &= -m_6g \left(a + b + \lambda \cos q_5 + \frac{r_6}{2} \cos (q_5 + q_6) \right) \vec{k} \quad (69) \end{aligned}$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_7 التي هي قوة ثقل القضيب JH، ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_7) = \overrightarrow{Oc}_7 \wedge \overrightarrow{P}_7 = -m_7g \left(a + b + c + \frac{r_7}{2} \cos q_7 \right) \vec{k} \quad (70)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_8 التي هي قوة ثقل القضيب HK، ويساوي :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_8) &= \overrightarrow{Oc}_8 \wedge \overrightarrow{P}_8 \\ &= -m_8g \left(a + b + c + r_7 \cos q_7 + \frac{1}{2} \cdot r_8 \cos (q_7 \right. \\ &\quad \left. + q_8) \right) \vec{k} \quad (71) \end{aligned}$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_9 التي هي قوة ثقل القضيب LK، ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_o(\overrightarrow{P}_9) = \overrightarrow{Oc}_9 \wedge \overrightarrow{P}_9 = -m_9g \left(a + b + c + d + \frac{r_{90}}{2} \cos q_9 \right) \vec{k} \quad (72)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_{10} التي هي قوة ثقل القضيب MN، ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{P}_{10}) = \overrightarrow{Oc}_{10} \wedge \overrightarrow{P}_{10} = -m_{10}g \left(a + b + c + d + r_{90} \cos(q_9 + \gamma) + \frac{1}{2} \cdot r_{10} \cos(q_{15} + q_{10}) \right) \vec{k}$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{P}_{11} التي هي قوة ثقل القضيب PN، ويساوي :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{P}_{11}) &= \overrightarrow{Oc}_{11} \wedge \overrightarrow{P}_{11} \\ &= -m_{11}g \left(a + b + c + d + e + \frac{r_{11}}{2} \cos q_{16} \right) \vec{k} \quad (74) \end{aligned}$$

حساب عزوم قوى ردود الأفعال :

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_1 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت O وعزمها يساوي الصفر لأن

نقطة تأثير هذه القوة تنطبق على مركز العزم O بالتالي نجد أن :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{R}_1) = 0 \quad (75)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_2 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت C ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{R}_2) = \overrightarrow{OC} \wedge \overrightarrow{R}_2 = aR_{2y} \vec{k} \quad (76)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_3 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت G و d حسب بالشكل :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{R}_3) = \overrightarrow{OG} \wedge \overrightarrow{R}_3 = (a + b)R_{3y} \vec{k} \quad (77)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_4 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت J بالنسبة للمبدأ O :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{R}_4) = \overrightarrow{OJ} \wedge \overrightarrow{R}_4 = (a + b + c)R_{4y} \vec{k} \quad (78)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_5 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت L ويساوي :

$$\overrightarrow{Mom}_O(\overrightarrow{R}_5) = \overrightarrow{OL} \wedge \overrightarrow{R}_5 = (a + b + c + d)R_{5y} \vec{k} \quad (79)$$

❖ عزم القوة \overrightarrow{R}_6 وهي قوة رد الفعل في المفصل الثابت P ويساوي :

$$\overrightarrow{\text{Mom}}(\overrightarrow{R_6}) = \overrightarrow{OP} \wedge \overrightarrow{R_6} = (a + b + c + d + e)R_{6y}\vec{k} \quad (80)$$

ومنه المعادلة التفاضلية للآلة الناتجة عن دمج آلتى واط (II) باستخدام نظرية العزم الحركي تعطى بالشكل التالي :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} (r_1 r_2 m_2 (2q_1 + q_2) \cos q_2 + a m_4 r_4 (q_3 + q_4) \cos (q_3 + q_4) \right. \\ + r_{30} r_4 m_4 (q_3 + q_4 + q_{12}) \cos (q_3 + q_4 - q_{12} - \alpha) \\ + (a + b) m_6 r_6 (q_5 + q_6) \cos (q_5 + q_6) \\ + \frac{\lambda r_6}{2} m_6 (2q_5 + q_6) \cos (q_6) \\ + (a + b + c) m_8 r_8 (q_7 + q_8) \cos (q_7 + q_8) \\ + r_7 r_8 m_8 (2q_7 + q_8) \cos (q_8) \\ + (a + b + c + d) m_{10} r_{10} (q_{15} + q_{10}) \cos (q_{15} + q_{10}) \\ + r_{90} r_{10} m_8 (q_9 + q_{15} + q_{10}) \cos (q_9 + \gamma - q_{15} - q_{10})) \\ + \frac{1}{3} (m_1 r_1^2 q_1 + m_3 r_{30}^2 q_{12} + m_5 r_5^2 q_5 + m_7 r_7^2 q_7 + m_9 r_{90}^2 q_9 \\ + m_{11} r_{11}^2 q_{16}) + \frac{1}{4} (r_2^2 m_2 (q_1 + q_2) + r_4^2 m_4 (q_3 + q_4) \\ + r_6^2 m_6 (q_5 + q_6) + r_8^2 m_8 (q_7 + q_8) + r_{10}^2 m_{10} (q_{15} + q_{10})) \\ + \frac{1}{12} (m_2 r_2^2 q_2 + m_4 r_4^2 q_4 + m_6 r_6^2 q_6 + m_8 r_8^2 q_8 + m_{10} r_{10}^2 q_{10}) \\ + a m_4 r_{30} q_{12} \cos (q_{12} + \alpha) + m_4 L_{30}^2 \cdot q_{12} \\ + (a + b) m_6 \lambda q_5 \cos (q_5) + m_6 \lambda^2 \cdot q_5 \\ + (a + b + c) m_8 r_7 q_7 \cos (q_7) + m_8 r_7^2 \cdot q_7 \\ + (a + b + c + d) m_{10} r_{90} q_9 \cos (q_9 + \gamma) + m_{10} r_{90}^2 \cdot q_9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 = & -\frac{1}{2}m_1gr_1 \cos q_1 - m_2gr_1 \cos q_1 - \frac{1}{2}m_2g \cdot r_2 \cos(q_1 + q_2) \\
 & - gr_{30} \left(\frac{1}{2}m_3 \cos q_{12} + m_4 \cos(q_{12} + \alpha) \right) - a(m_3g + m_4g \\
 & + m_5g + m_6g + m_7g + m_8g + m_9g + m_{10}g + m_{11}g) \\
 & - m_4g \frac{1}{2} \cdot r_4 \cos(q_3 + q_4) - m_5g \frac{1}{2} r_5 \cos q_5 \\
 & - b(m_5g + m_6g + m_7g + m_8g + m_9g + m_{10}g + m_{11}g) \\
 & - m_6g \left(\lambda \cos q_5 + \frac{r_6}{2} \cos(q_5 + q_6) \right) - c(m_7g + m_8g + m_9g \\
 & + m_{10}g + m_{11}g) - m_7g \frac{r_7}{2} \cos q_7 - m_8g(r_7 \cos q_7 \\
 & + \frac{1}{2} \cdot r_8 \cos(q_7 + q_8)) - d(m_9g + m_{10}g) - m_9g \frac{r_{90}}{2} \cos q_9 \\
 & - m_{10}g(r_{90} \cos(q_9 + \gamma) + \frac{1}{2} \cdot r_{10} \cos(q_{15} + q_{10})) - e(m_{11}g) \\
 & - m_{11}g \frac{r_{11}}{2} \cos q_{16} + a(R_{2y} + R_{3y} + R_{4y} + R_{5y} + R_{6y}) \\
 & + b(R_{3y} + R_{4y} + R_{5y} + R_{6y}) + c(R_{4y} + R_{5y} + R_{6y}) + d(R_{5y} \\
 & + R_{6y}) + eR_{6y}
 \end{aligned}$$

النتائج والمقترحات :

تم الحصول على المعادلة التفاضلية لآلة واط (II) وللآلة الناتجة عن دمج آتي واط (II) بطريقتين (نظرية الطاقة الحركية ونظرية العزم الحركي).

وفي النهاية نقترح إجراء الدراسة السابقة على كل من:

-الآلتين واط و واط من النوع (I)

-والآلة الناتجة عن دمج آتي من النوع (I) بمفاصل مرنة .

المراجع العلمية :

- [1]_إطروحة ، دكتوراه ، مصطفى حسن ، جامعة صوفيا ، 2006
- [2]_ مصطفى حسن ، خالد العلي الطعيمة ، "دراسة حول دمج الآلتين الرباعية و التساعية"،
جامعة البعث , 2021,
- [3]_ Howell, L.L compliant Mechanisms, New York–Chichester–
Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto, John Wiley& Sons, Inc., 2001.
- [4]_ Lobontiu, N. Compliant Mechanisms. Design of Flexural Hinges,
CRC Press, Boca Raton–London–New York–Washington.D.C,2002.
- [5]_ "Ch Mechanism" November2007,
- [6]_ Hamid Mehdi holi and Saad " Optimization of Watt's Six–bar
Linkage to
Generate Straight and Parallel Leg "University of technology December,
motion
2008 ، 7.p
- [7]_ M.Plecnik _J.M.McCarthy," Numerical Synthesis of Six–bar Linkag
es for Mechanical Computation" 2012 ,23.p
- [8]_ J.Michael McCarthy _ J.Reinkensmeyer, "The Kinematic Design of
Six–bar Linkages Using Polynomial Homotopy Continuation", University
of California, 2015 ,319.p

