جامعة الموصل
كليــة التربيـــة للعلوم الصرفة

# دراسة عملية نظرية لثرموداينمك وحركية لامتزاز عدد من أصباغ الازوعلى سطح الفحم المنشط التجاري

**صلاح حكمت محمد شيـــت**

أطروحة دكتوراه

الكيمياء /الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

الأستاذ

**الدكتور عماد عبد الاله صالح الحيالي**

1440هـ 2019م

# الخلاصـة

تضـمنت هـذه الاطروحـة دراسـة امتـزاز عـدد مـن الاصـباغ ثنائيـة الازو المحضـرة مختبريـا علـى نـوع مـن الكـاربون المنشـط التجـاري. الاصـباغ المحضـرة تحتـوي فـي تركيبهـا علـى مركـب 4- أمينـو انتـي بـايرين 4-AAP و البيتـا نفثـول كمركبـات طرفيـة فـي تركيـب الصـبغة يتوسـطها ويوصـل بينهـا عـدد مـن مركبـات الامينـات التـي تتبـاين فـي تركيبهـا .وقـد ميـزت هـذه الصـبغات مـن خـلال دراسـة بعـض صـفاتها الفيزيائيـة وباسـتخدام عـدد مـن الطـرق الطيفيـة المتـوفرة فضـلا عـن بعـض الحسـابات النظرية.

ولغـرض تحديـد الظـروف المثلـى لعمليـة الامتـزاز فقـد اشـتمل البحـث علـى دراسـة العوامـل المـؤثرة علـى كفـاءة الامتـزاز مثـل زمـن التمـاس والتركيـز الابتـدائي للصـبغة والدالـة الحامضـية للوسـط المـائي لمحاليـل الاصـباغ وكميـة المـادة المـازة ودرجـة الحرارة .

وقد تم تطبيق البيانات العملية المحصل عليها من دراسة عملية الامتزاز عند الاتزان على المعادلات الرياضية لايزوثيرمات فرندلخ ولانكماير وتيمكن لغرض إعطاء وصفا ملائمـا لطبيعـة الأنظمـة المختـارة . وقـد انجـزت هـذه الدراسـة عنـد درجـات حراريـة مختلفة وفي مدى معين من التراكيز. وقد اعطى ايزوثيرمي فرندلخ ولانكماير انطباقا افضل من ايزوثيرم تيمكن .

وبالاعتمـاد علـى النتـائج التـي تـم الحصـول عليهـا مـن دراسـة الامتـزاز عنـد درجـات حرارية مختلفة حسبت قيم الدوال الثيرموداينميكية للامتزاز عند تراكيز ابتدائية مختلفة بالاسـتعانة بقـيم ثابـت الاتـزان الـذي حسـب مـن النسـبة بـين كميـة المـادة الممتـزة والمتبقية. ثم حسبت الدوال الثيرموداينميكية بالاستعانة من قيم ثابتي لانكماير ($K_L$) وفرندلخ ($K_F$) المحسوبين من تطبيق الايزوثيرمين على بيانات الامتزاز العملية عند الاتزان في مدى من التراكيز وعند درجات حرارية مختلفة.

كما حسبت قيم ثوابت اتزان الامتزاز عند درجات حرارية مختلفة من النسبة بين كمية المادة الممتزة وكمية المادة المتبقية في المحلول عند الاتزان ، وبالاستعانة بمعادلة فانت هوف حسبت قيم انثالبي الامتزاز ($\Delta H$) ومنها حسبت قيم ($\Delta G^\circ$ و $\Delta S^\circ$ ).

كما اشتملت الدراسة على تطبيق اربعة نماذج حركية على البيانات العملية للامتزاز بالاستعانة من نتائج دراسة تاثير زمن التماس وعند الفترة الزمنية التي يتباطأ فيها حدوث عملية الامتزاز (من 10 – 70 min).

هذه النماذج هي نموذج معادلة المرتبة الاولى الكاذبة والمرتبة الثانية الكاذبة والوفيج ونموذج التداخلات الجزيئية الضمنية وقد طبقت هذه النماذج الاربعة عند تراكيز ابتدائية مختلفة ودرجة حرارة ثابتة.

واخيرا فقد انجزت بعض الحسابات النظرية ذات العلاقة بالابعاد الهندسية للصبغات قيد الدراسة فضلا عن قيم اخرى تمثل تغير قيم الطاقات الناتجة عن التشوهات التركيبية فيها وقيم طاقات الاوربيتالات( HOMO و LUMO ) والشحنات الموجودة على الذرات الفعالة في جزيئة الصبغة لاسيما ذرات نيتروجين اصرتي الازو. ثم حسبت قيم بعض الدوال المشتقة من طاقات الاوربيتالات (HOMO و LUMO ) والتي تصف صلابة الجزيئة وارومانيتها ومدى فعاليتها كالكتروفيل او نيكلوفيل وقد اجريت دراسة احصائية للكشف عن قوة علاقة هذه الدوال مع كفاءة الامتزاز ومن ثم تم تفسير عملية الامتزاز من خلال هذه القيم محاولة في توفير دعم وتفسير للقيم العملية لعملية الامتزاز .

# Abstract

This research work is concerned with studying the adsorption of a number of di-azo dyes on a commercial activated carbon. The synthesized dyes varies in their structures، AAP and beta-Naphthol are being located on both sides of the main structure of the dye.

A combination of aromatic amines, varies in their structure represented the central parts of the prepared dyes The prepared days were identified by the available spectroscopic methods, physical and chemical test and theoretical calculations.

The work included studying the factors affecting adsorption efficiency such as ; contact time, initial concentration, pH of the medium, adsorbent dose , and temperature.

The study included application of adsorption isotherms; Freundlich, Langmuir, Tempkin, on the experimental data of the studied systems. The fitting is carried out at varies temperatures and in a certain range of concentrations. aimed to give a detailed desanption to the adsorption system.

The isotherms parameters were used to describe the nature of the adsorption system and the relation between the dye and carbon surface. Three different sets of thermodynamic functions were calculated depending on the results obtained from studying the adsorption at various temperatures. The first set is determined at various different initial concentrations, by using the equilibrium constants (The ration between the concentration of the adsorbed and free dye in solution at equilibrium). Anthor two sets of thermodynamic functions are calculated depending on the values of Freundlich ($K_F$) and Langmiur ($K_L$) constants.

These sets are determined at certain range of concentrations and different temperatures. The adsorption is also conducted at various

temperatures between (15-55$^{o}$C) and at different initial concentration. The thermodynamic functions are estimated. The stududy included application of four kinetic models depanding on the results of contact time in the slow period of adsorption (10-70 min).these models are pseudo first order, Pseudo second order, Elovich and intraparticel diffusion equations.

Theoretical calculations were carried out by using quantum mechanical methods. Parameters relating to energies of geometrical distortions, HOMO and LUMO orbital, and electron densities on the hetro atoms are determined. Additional parameters derived from the energies of HOMO and LUMO orbitals are calculated. These parameters describe the hardness, aromaticity and reactivity of the dye molecules and could give an indication for their stabilities. Statistical analysis is performed in order to correlate the theoretical parameters with the adsorption efficiency of the considered dyes. The analysis is aimed to get a satisfactory elucidation and support to the experimantal part of the adsorption process.

Finally, the overall results conclude that, the linearity of the dye molecules, their spatial arrangements, nature of substituents and their type of inter- and intra- molecular interactions, play a major role in the determination of the adsorption efficiency of dyes on the carbon surface.

University of Mosul
College of Education
forPure Sciences

# Experimental and Theoretical Studies of the Thermodynamic and Kinetic of the Adsorption of A Number of Azo Dyes on the Surface of A Commercial Activated Carbon

**Salah Hekmat Mohammed Sheet**

**Ph.D.Thesis**
**Physical Chemistry**

**Supervised by**

**Prof.**
**Dr.Emad Abdulilah.Saleh Al-Hyali**

2019 A.D 1440 A.H