

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 13

1446 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

م. ريا قباقلي

رئيس هيئة التحرير	أ. د. محمود حديد
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

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 (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
34-11	محمد أحمد إسماعيل د. ديب باكير د. محمد علي الشيخ	دراسة الترسيب الكهركيميائي لأيونات الرصاص من ملح خلات الرصاص ومعقد سترات الرصاص كل على حدة وتحديد الشروط المثلى للترسيب لكل من المركبين
56-35	حسام شقوف د.منتجب الحسن	استخدام التحويلات التكاملية الحجمية – السطحية لنقل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية – تفاضلية
86-57	صابرين محفوظ د. محمد بشير عرنوس د. عبد السميع هنانو	التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر <i>Aspergillus flavus</i> السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1
114-87	طلال الحسن فائز حزواني خالد الزبير	اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعقداتها مع المعادن (Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II})
146-115	غيث صالح د. منتجب الحسن	أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعمة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها بزمن استراحة واحد وبالشكل التنسوري الصامد
160-147	منار الخوري د ديب باكير د. يمن الهلال	التحليل الفولت أمبيرومترى الحلقي لغليبيريد في مستحضراتها الصيدلانية

دراسة الترسيب الكهركيميائي لأيونات الرصاص من ملح خلات الرصاص ومعقد سيترات الرصاص كل على حدة وتحديد الشروط المثلى للترسيب لكل من المركبين

محمد أحمد إسماعيل* _ د. ديب باكير** _ د. محمد علي الشيخ***

الملخص

في هذا البحث تم دراسة الترسيب الكهركيميائي لأيونات الرصاص على ركازات من الحديد وذلك من ملح خلات الرصاص وتم تغيير الشروط المطبقة من: التركيز - زمن الترسيب - كثافة التيار - درجة الحرارة - البعد بين المسريين - قيمة PH الوسط وذلك للحصول على أفضل نتيجة. ثم تم ترسيب أيونات الرصاص من معقد سيترات الرصاص المحضر مخبرياً ودراسة الشروط المثلى للحصول على أفضل طلاء.

تم المقارنة بين النتيجتين وتسجيل الملاحظات، وبالخلاصة تبين أنه عند استخدام معقد سيترات الرصاص كمصدر لأيونات الرصاص في الخلية الكهركيميائية حصلنا على سطح طلاء ذو مواصفات أفضل من طبقة الطلاء التي تم الحصول عليها من ملح خلات الرصاص في الحالة الأولى إذ تشكل لدينا باستخدام سيترات الرصاص سطح طلاء أملس ومتماسك وكثيم من معدن الرصاص ذو التصاق جيد باستخدام تركيز قليل وكثافة تيار منخفضة.

الكلمات المفتاحية: الرصاص - سيترات الرصاص - الترسيب الكهركيميائي - الركازة.

(* طالب ماجستير كيمياء فيزيائية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص سوريا

(** استاذ دكتور في الكيمياء الفيزيائية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

(*** استاذ دكتور في الكيمياء الفيزيائية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

Studying The Electrochemical Deposition of Lead ions from lead acetate salt and lead citrate complex separately and determining the optimal conditions for deposition for each of the two compounds.

Mohammad* PhD Deeb Bakeer** PhD Mohammad Ali Alshikh***

Abstract

In this research, the electrochemical deposition of lead ions on iron substrates from the lead acetate salt was studied and the applicable conditions were changed from: concentration - deposition time – current density – temperature – distance between the two probes – pH value of the medium in order to obtain the best result.

Then lead ions were precipitated from the laboratory-prepared lead citrate complex and the optimal conditions for obtaining the best coating were studied.

In conclusion, it turned out that when using the lead citrate complex as a source of lead ions in the electrochemical cell, we obtained a coating surface with better specifications than the coating layer obtained from the lead acetate salt in the first test. By using lead citrate, we formed a smooth, cohesive and opaque coating surface of lead metal with good adhesion .using low concentration and low current density

Key words: Lead - lead citrate - electrochemical deposition-Substrate.

*) Master of Physical Chemistry- Department of Chemistry- of Chemistry - Faculty of Science - Al-Baath University - Homs - Syria

**) Professor in Physical Chemistry: Department of Chemistry - Faculty of Science - Al-Baath University - Homs - Syria

***) Professor in Physical Chemistry: Department of Chemistry - Faculty of Science - Al-Baath University - Homs – Syria

1- المقدمة:

يقصد بالطلاء الكهركيميائي (الغلفاني) بأنه عملية ترسيب طبقة رقيقة من فلز معدني يملك شحنة كهربائية معينة على سطح جسم ناقل للتيار الكهربائي ويملك شحنة كهربائية معاكسة وذلك باستخدام التيار الكهربائي حيث يحدث ترسيب لأيون المعدني عندما يمر في محلوله الكهرليتي تيار كهربائي كمونه يساوي كمون إرجاع الأيون المطلوب ترسيبه.

تقسم عملية الترسيب الكهركيميائي للمعادن

من حيث عدد المعادن المترسبة إلى:

1 - الترسيب الكهركيميائي للمعادن المفردة: وفيها يتم ترسيب معدن واحد فقط.

2 - الترسيب الكهركيميائي للسبائك: وفيها يتم ترسيب معدنين أو أكثر بشكل

متزامن.

وتقسم من حيث تركيب وعاء التحليل إلى:

1 - الترسيب الكهركيميائي المائي: وهي العملية الأكثر شيوعا على المستوى

التجاري

2 - الترسيب الكهركيميائي اللامائي: نادرة الاستخدام وتكمن أهميتها في تقادي

التحليل الكهربائي للماء وانطلاق الاكسجين الذي يرافق عملية التحلل الكهربائي

الماء[1]

كان الترسيب الكهركيميائي محط اهتمام الباحثين لكونه طريقة سهلة ومنخفضة التكلفة قادرة على طلاء الأشكال المعقدة هندسياً بكفاءة عالية وبشكل متجانس خلال زمن قصير وهي صفات مميزة اقتصاديا وعمليا لا يمكن أن توفرها طرق الطلاء الأخرى.

يخدم الطلاء الكهركيميائي في:

- حماية المعادن من التآكل والتي تعد مشكلة ملحة محلياً وعالمياً ولا يمكن التغافل عنها لما تسببه من خسائر اقتصادية كبيرة وخطورة على الأرواح.
- تمكن من صناعة الالكتروودات المختلفة لأغراض بحثية بمعدات مخبرية بسيطة أو حتى لأغراض صناعية كهندسة المدخرات الكهربائية.
- يقدم الطلاء الكهركيميائي خدمة جمالية حيث يمكن طلاء المعادن الرخيصة بمعادن ثمينة مما يرفع قيمتها الاقتصادية والفنية. [2]

معدن الرصاص:

معدن الرصاص من المعادن الثقيلة ذو لون أبيض مزرق يقع في الجدول الدوري في المجموعة الرابعة والدور السادس بلوراته ذات شكل مكعب متمركزة الوجوه تبلغ طول الرابطة (رصاص - رصاص) فيه (3.49 Å)، وله نظائر مستقرة عدة منها:



وتمثل النظائر: (${}^{206}\text{Pb}$ ${}^{207}\text{Pb}$ ${}^{208}\text{Pb}$) المنتجات النهائية لسلسلة الاضمحلال الإشعاعي وتختلف نسبتها في البيئة بحسب مصادرها.

يملك الرصاص عدد ذري ($Z=82$) ووزناً ذرياً قدره ($M=207.2 \text{ g/mol}$) بتوزيع الكتروني على الشكل التالي:



وله خواص بارامغناطيسية اذ يحدث تهجين من النمط SP^3 معطياً أربع حزمات متساوية طاقياً تحوي كل منها إلكترونات عازياً.

الخصائص يمتلك كثافة عالية تبلغ (11.34 g/cm^3) وينصهر عند الدرجة (327.5 C°) ويغلي عند (1750 C°) وتُعزى هذه الكثافة العالية للخصائص بسبب عدده الذري المرتفع.

المعدن المقطوع حديثاً من الخصائص له بريق لامع يفقد هذا البريق في الهواء الرطب بسبب تشكل طبقة أكسيد الخصائص الثنائي على السطح وهذا الأكسيد يتفاعل مع غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي ويشكل كربونات الصوديوم التي تحمي المعدن من استمرار التفاعل. [3]

استخدامات الخصائص متنوعة ويدخل في صناعات عديدة فهو معدن مطاوع سهل التشكيل مقاوم للتآكل من أهم تطبيقاته هي بطاريات (حمض - رصاص) والتي تعد رغم وزنها الثقيل وحاجتها للصيانة الدورية طريقة اقتصادية لتخزين الطاقة وتستخدم في الآليات والمنشآت التي تحتاج للتزود بالطاقة في حالات الطوارئ [3] [4] [5]

ويستخدم الخصائص في تغليف كابلات الكهرباء ذات الجهد العالي والتي تكون ممتدة تحت الأرض وعرضة للرطوبة وفي عمق البحار وذلك كونه يتصف بمقاومته العالية للتآكل في الماء [3]

ويدخل أيضاً في الصناعات الالكترونية بشكل واسع كصناعة أقطاب جهاز التخطيط الكهربائي للقلب وصناعة معالجات الحواسيب [6]

الوزن الذري المرتفع للخصائص والكثافة العالية التي يتميز بها هذا المعدن تجعله مفيداً في الحماية من الإشعاع كأشعة غاما في منشآت الطاقة النووية والاشعة السينية في

المنشآت الطبية إضافة لاستخدامه في تبطين جدران الغرف الخاصة بتسجيل الصوت
حيث لديه القدرة على امتصاص الأمواج الصوتية والاهتزازات [3]

يدخل في تركيب سبائك البيوتر والقصدير بنسبة تصل إلى 20% إذ يحسن من
مواصفاتها من حيث الطرق والتصفية حيث تستخدم هذه السبائك في صناعة بعض
أنواع الحلي والأدوات المنزلية. [3]

إضافة لكونه يدخل مع القصدير في تركيب أسياخ اللحام والتي تعرف باسم لحام
القصدير المستعملة في الأدوات الكهربائية حيث تملك درجة انصهار منخفضة وموصلية
كهربائية جيدة. [3]

بطاريات حمض - رصاص:

يمثل انتاج هذا النوع من المدخرات أكثر من 85% من الاستخدام العالمي للرصاص
كونها ذات نظام كيميائي مفهوم بشكل جيد وتوفر الطاقة لتشغيل محركات الاحتراق
الداخلي إذ لازالت بطاريات حمض رصاص مستخدمة في أحدث السيارات نظرا لمكانتها
الراسخة في السوق. [7]

هذه الصناعة الضخمة المعتمدة على استخدام الرصاص يترتب عنها تلوث كبير بسبب
اتلاف هذه المدخرات بشكل غير مدروس لذلك كان من الضروري البحث في عملية
إعادة تدوير بطاريات حمض رصاص التالفة لسببين:

- الأول بيئي: إذ أن الرصاص من المعادن السامة ويكون التسمم بالرصاص
تراكمي من خلال التماس معه بشكل مقصود في المخابر أو في الصناعات
المعتمدة عليه دون أخذ شروط السلامة بعين الاعتبار أو غير مقصود من
خلال التعامل مع مواد حاوية على الرصاص بشكل مباشر أو التلوث البيئي

الناتج من عوادم السيارات والمعامل لفترة طويلة يسبب عندها تسمماً على مستوى الجملة العصبية والفشل الكلوي فضلاً عن التغيير النفسي والسلوكي للكائنات الحية وكل هذا يتعلق بمدة التعرض للرصاص وكمية المادة السامة الممتصة. [3][8][9]

● الثاني اقتصادي: فالحاجة الكبيرة للرصاص والطلب المتزايد عليه يحمل أعباء إضافية على عمليات البحث عن مصادر له ومن ثم استخراجه وتقنيته ليصبح جاهزاً للدخول في الصناعة في حين يمكن اعتماد البطاريات التآلفة كمصدر وافر للرصاص.

وهنا يجدر بالذكر أن عملية إعادة تدوير بطاريات حمض - رصاص رهينة أساليب التعدين الحراري في غالبية البلدان الأمر الذي يستهلك طاقة مرتفعة وتقنيات مكلفة فضلاً عن تلوث الهواء والماء. [10]

لذلك هناك حاجة ملحة للبحث وتطوير عمليات إعادة تدوير جديدة ومستحسنة تتسم بالكفاءة في استخدام الطاقة وبالتالي تحقق الاستدامة إضافة وكونها تحمي البيئة من خطر التلوث بالرصاص الأمر الذي تأخذه البلدان المتقدمة على محمل الجد حيث يخضع لرقابة مشددة.

الجدير بالذكر هنا أن عمليات الطلاء الغلفاني يمكن أن تعطي مؤشرات من خلال نتائج الاختبارات لعمليات استحصال للرصاص قد تكون مجدية اقتصادياً تستحق البحث فيها كونها تعتمد منظومات كهربائية غير معقدة وفي غالبيتها صديقة للبيئة وتستخدم تيارات منخفضة كما سيتبين من خلال البحث. [7]

2- الهدف من البحث:

الحصول على سطوح طلاء ملساء متماسكة من الرصاص النقي ذو التصاق جيد باستخدام تراكيز صغيرة وكثافة تيار منخفضة للحصول على طريقة طلاء اقتصادية وذات جودة عالية.

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مغذية كهربائية من الطراز FAC-6628 من إنتاج شركة Pro max.
- ميزان تحليلي من شركة precise السويسرية النموذج A xp220 بدقة أربعة أرقام بعد الفاصلة العشرية.
- جهاز الماء المقطر من إنتاج شركة millipone الفرنسية يقوم بإنتاج ماء أحادي التقطير منزوع الشوارد بناقلية منخفضة جدا لاتزيد عن $(0.066\mu\text{C})$ وبطاقة إنتاجية (4 l/h) .
- سخان كهربائي مزود بمحرك من الطراز 900.DG.01 من شركة Glassco الهندية .
- مقياس PH للناقلية الكهربائية ودرجة الحرارة طراز PL-700PC إنتاج شركة Khang Kine الصينية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- ☞ نترات الرصاص بنقاوة 99.0% إنتاج شركة Himedia
- ☞ خلات الرصاص بنقاوة 99.9% إنتاج شركة Himedia
- ☞ كلوريد البوتاسيوم بنقاوة 99.5% إنتاج شركة Srichem
- ☞ هيدروكسيد الصوديوم بنقاوة 99% انتاج شركة AtomsScientific
- ☞ حمض الأزوت 37% إنتاج شركة Merck
- ☞ حمض الكبريت 95-97 % إنتاج شركة Merck
- ☞ حمض الليمون بنقاوة 99+% إنتاج شركة Himedia
- ☞ ماء أحادي التقطير
- ☞ أقطاب من الفحم.

3-3- طريقة العمل:

تحضير صفائح الحديد لعملية الترسيب

أولاً بصنفرتها بورق زجاج قياس (2000) وتنظيفها من الصدأ والحصول على سطح ناعم وصقيل ثم نغسل الركائز الحديدية بالماء المقطر.

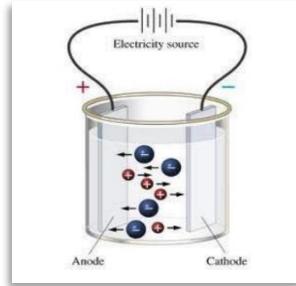
ثانياً إزالة الزيوت وبقايا لشحوم عن سطح الصفيحة الحديدية وذلك بغسلها باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 mol/l) بدرجة حرارة مرتفعة نسبياً (40 C°) لمدة (5 min) وبهذا نضمن تصين أي زيوت أو شحوم عالقة على سطح الصفيحة بعدها نغسل الركيزة بالماء المقطر الساخن لمدة دقيقتين لجرف أي مواد متشكلة على الركيزة.

دراسة الترسيب الكهروكيميائي لأيونات الرصاص من ملح خلات الرصاص ومعقد سترات الرصاص
كل على حدة وتحديد الشروط المثلى للترسيب لكل من المركبين

ثالثاً يتم تنشيط سطح المسرى باستخدام حمض الكبريت (0.3 mol/l) لمدة دقيقة واحدة
وأخيراً نغسل المسرى باستخدام الماء المقطر عدة مرات من أجل إزالة آثار أي مواد
كيميائية عالقة على السطح حيث يمكن لها أن تؤثر على جودة التصاق الراسب على
سطح الصفيحة وتنفل من بعدها الصفيحة إلى خلية الطلاء مباشرة.

يتم تحضير خلية العمل وفق التالي:

- مصعد (Anode): وهنا يمثله قلم الفحم.
- مهبط (Cathode): وهنا تلعب الركازة المعدنية الحديدية دور المهبط.
- المحلول الناقل للتيار الكهربائي: والذي يتم التعديل على تركيبه وتركيبه للحصول على النتيجة المثلى للطلاء.
- وعاء زجاجي معزول عن التفاعلات الكهروكيميائية والكيميائية يتضمن المهبط والمصعد والمحلول. الشكل (1)



الشكل (1)

يتم تشغيل المؤقت الزمني لقياس زمن عملية الترسيب وتغذية الخلية بتيار كهربائي محدد
وملاحظة التغيرات الحاصلة وتسجيل الملاحظات ونتائج التجربة في ظروف عدة
للحصول على أفضل طلاء وتحديد شروطه.

التفاعل الرئيسي هو تفاعل الارجاع الكهركيميائي الحاصل على سطح الركازة المعدنية:



وفيه يتم ارجاع أيونات الرصاص في محلول الخلية إلى الرصاص المعدني الذي يترسب على سطح الركازة المعدنية مشكلا طبقة رقيقة من الطلاء.

4- النتائج ومناقشتها:

4-1- الحالة الأولى:

ويتم فيها دراسة ترسيب الرصاص بحيث لا يوجد مواد محسنة أو مضافة إذ استخدم ملح خلاص الرصاص فقط كمصدر لأيونات الرصاص وتم استخدام حمض الازوت لتحريض الوسط ولم يتم استخدام كهربييت داعم.

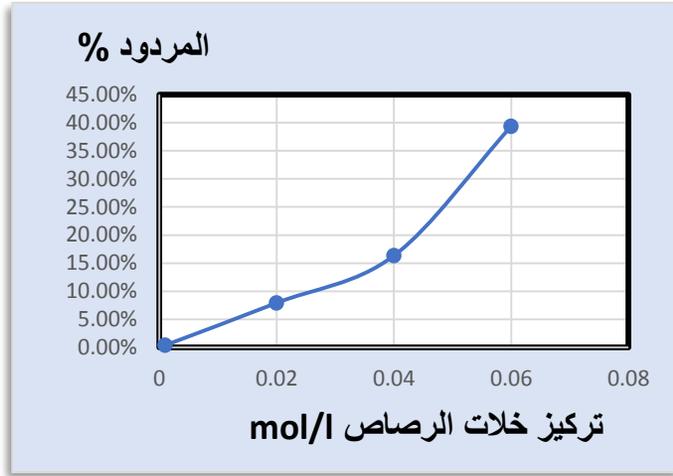
تم دراسة تأثير المتغيرات التالية على مواصفات طبقة الطلاء المتشكلة:

تركيز أيونات المعدن - كثافة التيار الكهربائي - زمن الترسيب - درجة الحرارة - درجة الحموضة - البعد بين المسارين - ودراسة تأثير تحريك المحلول.

❖ دراسة تأثير تغير تركيز ايونات المعدن على مواصفات طبقة الطلاء

تم تحضير عدة محاليل مختلفة التركيز من ملح خلاص الرصاص وتم تحميضها بحمض الازوت حيث بلغ تركيز حمض الازوت في كل عينة (0.05 mol/l)

وقد لوحظ أنه بزيادة التركيز فإن وزن الراسب المتشكل على الصفيحة يزداد. الشكل (2)



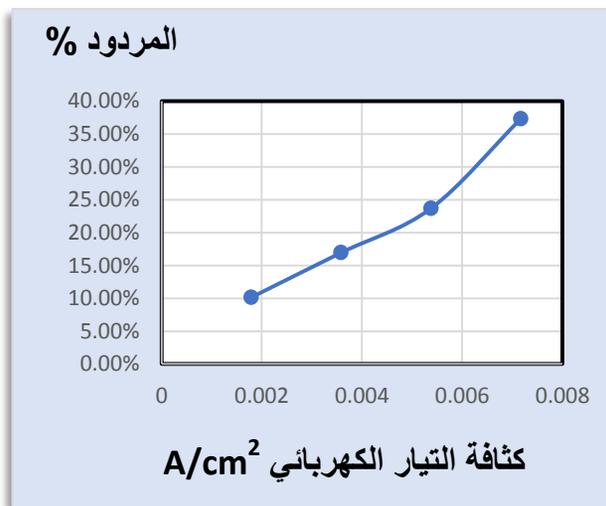
الشكل (2)

ولكن مواصفات طبقة الطلاء المتشكلة على سطح الركازة تختلف حيث تبين انه عند التراكيز المنخفضة تكون طبقة الطلاء هشة ومتقشرة أما عند التراكيز المرتفعة جدا يفقد الطلاء تجانسه، وكانت أفضل نتيجة طلاء عند تركيز (0.02 mol/l)

حيث كانت طبقة الطلاء متجانسة وملتصقة بشكل جيد مع سطح الركازة الحديدية.

❖ دراسة تأثير تغير كثافة التيار الكهربائي على مواصفات طبقة الطلاء:

حضرت أربعة محاليل بالتركيز الأمثل من الملح بالاعتماد على النتيجة السابقة حيث كان تركيز الملح في كل من المحاليل المحضرة (0.02 mol/l)، وتم تغيير شدة التيار المطبق من المغذية على الخلية وتبين أنه مع ازدياد كثافة التيار على المهبط فإن مردود عملية الترسيب يزداد. الشكل (3)



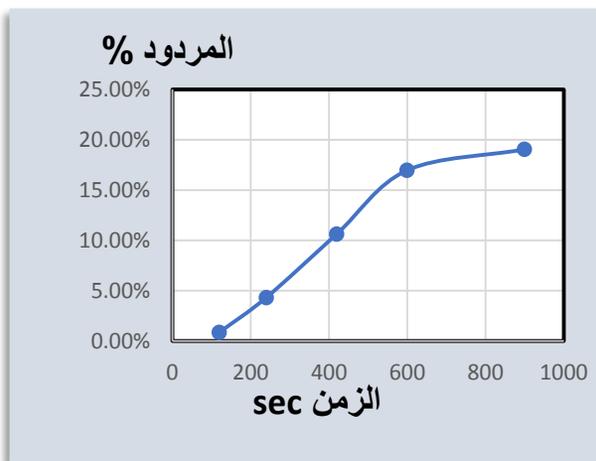
الشكل (3)

ولكن طبقة الطلاء المتشكلة تصبح خشنة وغير متجانسة يعود ذلك لتكثف الراسب على سطح الركازة.

إن أفضل مواصفات لطبقة الطلاء كانت عند تيار (0.01 A) وكانت كثافة التيار عندها (0.00179 A/cm^2) إذ أن الطلاء كان متجانس وكتيم و متماسك.

❖ دراسة تأثير الزمن على مواصفات طبقة الطلاء:

حضرت مجموعة عينات متماثلة تم فيها اعتماد التركيز الأمثل وكثافة التيار المثلى وفقا للنتائج السابقة وتم تغيير الزمن في كل منها من أجل فهم تأثير الزمن على مواصفات طبقة الطلاء وقد بينت النتائج بأن زيادة زمن الترسيب يعطي مردودا أعلى. الشكل (4) ولكن بنفس الوقت فإنه يؤدي لتشوه طبقة الطلاء حيث تصبح خشنة وهشة ولوحظ بأن أفضل نتيجة للطلاء كانت عند زمن (420 sec) أي ما يعادل (7 min).



الشكل (4)

❖ دراسة تأثير درجة الحرارة على مواصفات طبقة الطلاء:

حضرت هنا مجموعة عينات متماثلة تم فيها تثبيت التركيز وكثافة التيار والزمن بالقيم المثلى بالاعتماد على النتائج السابقة التي تعطي أفضل مواصفات لطبقة الطلاء وتم تغيير درجة الحرارة في كل عينة منها ولوحظ أن المرود يزداد مع ارتفاع درجات الحرارة.

الشكل (5)



الشكل (5)

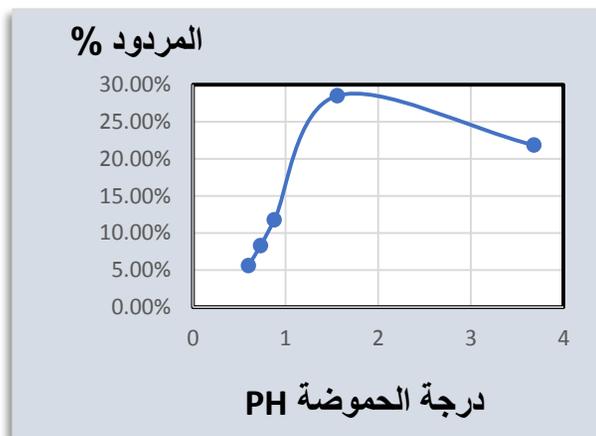
ولكن الطلاء يصبح مسامي هش وضعيف الالتصاق بالركازة الحديدية وقد كانت أفضل نتيجة للطلاء عند درجة حرارة (30 C°) حيث أعطى الترسيب ضمن هذه الشروط طلاء كئيم ومتجانس وملتصق وبشكل متين بالصفحة الحديدية

❖ دراسة تأثير درجة الحموضة PH على مواصفات طبقة الطلاء:

حضرت مجموعة عينات متماثلة تم فيها تثبيت التركيز وكثافة التيار والزمن ودرجة الحرارة بالقيم المثلى بالاعتماد على النتائج السابقة وتم إضافة حجوم مختلفة من محلول حمض الأزوت لكل منها (أي أنه تم تغيير تركيز حمض الأزوت) ودراسة الترسيب الكهركيميائي لها ولوحظ أنه مع ازدياد حموضة الوسط فإن مردود

عملية الترسيب يزداد حتى قيمة محددة بعدها فإن المردود ينخفض. الشكل (6)

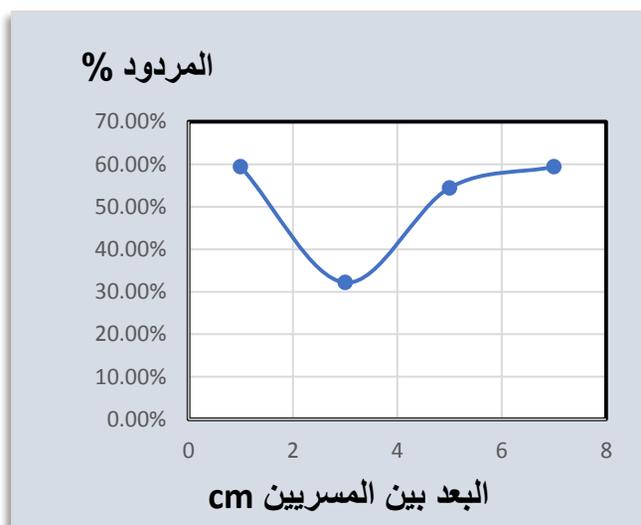
وكانت أفضل قيمة ($\text{PH}=1.56$) بتركيز (0.05 mol/l) لحمض الأزوت.



الشكل (6)

❖ دراسة تأثير البعد بين المسريين على مواصفات طبقة الطلاء:

حضرت مجموعة عينات متماثلة تم فيها تثبيت التركيز وكثافة التيار والزمن ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة وتم تغيير البعد بين الركازة الحديدية ومسرى الفحم ومراقبة تغير مواصفات طبقة الطلاء الناتج حيث لوحظ تناقص المردود مع زيادة البعد بين المسريين إلى حد معين عند القيمة (3 cm) ليزداد بعدها المردود مع زيادة المسافة الفاصلة بين المسريين. الشكل (7)



الشكل (7)

حيث كانت أفضل مواصفات لطبقة الطلاء هي عند بعد (3 cm) بين المسريين إذ أن الطلاء كان كثيما ومتجانسا وملتصق بشكل جيد بالركازة المعدنية.

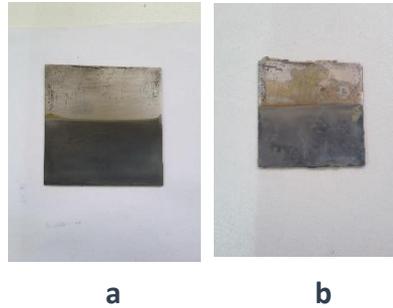
❖ دراسة تأثير تحريك المحلول على مواصفات طبقة الطلاء:

أما بالنسبة للتحريك فقد كان ذو أثر سيء على عملية الطلاء حيث أعطى طبقة غير متجانسة من الطلاء.

الشكل (8)-b يوضح مظهر طبقة الطلاء المتشكلة عند تحريك المحلول وتظهر طبقة غير متجانسة وخشنة النتائج النهائية أعطت طبقة طلاء بلون فضي داكن متماسك بشكل جيد ومتجانسة بمرود

(33.18 %) الشكل (8)-a

وبقيت الطبقة محافظة على خواصها وتماسكها وهذا يعود للالتصاق الجيد لمعدن الرصاص على سطح الركيزة الحديدية ومقاومة الرصاص للعوامل الجوية العادية ضمن درجة حرارة الغرفة.



الشكل (8)

دراسة الترسيب الكهروكيميائي لأيونات الرصاص من ملح خلات الرصاص ومعقد سترات الرصاص
كل على حدة وتحديد الشروط المثلى للترسيب لكل من المركبين

وقد كانت الشروط المثلى للطلاء موافقة للجدول التالي:

التحريك	البعد بين المسريين	درجة الحموضة PH	درجة الحرارة c	الزمن sec	كثافة التيار	التركيز
r/min	Cm				A/cm ²	M
0	3	1.56	30	420	0.00179	0.02

الجدول (1)

4-2- الحالة الثانية:

تم فيها دراسة ترسيب الرصاص من معقد سترات الرصاص بعد أن تم تحضيره وفق
المقال [11]

يذاب (0.46 g) من حمض الليمون النقي في (20 ml) من الماء المقطر ويضاف له
ملح نترات الرصاص (1.2g) ثم يحرك المزيج جيداً عند درجة حرارة (50 C°) طوال
فترة الليل.

في اليوم التالي يتم تبخير المحل (هنا المحل هو الماء) تحت الفراغ ليؤخذ الراسب بعدها
ويحل بالماء المقطر ويُترك في براد تحت درجة حرارة (4 C°) ليومين ليلاحظ بعها
تشكل بلورات عديمة اللون، ومن ثم تفصل البلورات بالترشيح وتجفف جيداً بهذا يتم
الحصول على (0.26 g) من معقد سترات الرصاص $[Pb(C_6H_6O_7)] \cdot nH_2O$.

بعد تحضير المعقد وتجفيفه تم تحضير عدة محاليل منه ودراسة تأثير المتغيرات
التجريبية السابقة نفسها عليه مع العلم أنه تم هنا إضافة ملح كلوريد البوتاسيوم بتركيز
(M = 0.005 mol/l) لمحلول الخلية في كل تجربة لتخفيف أثر المقاومة الأومية
لمحلول الخلية ورفع ناقليته والتقليل من تصاعد فقاعات غاز الهيدروجين على سطح

الركازة الحديدية بسبب إرجاع الهيدروجين الناتج عن التحلل الذاتي للماء إلى غاز الهيدروجين.

حيث وجدنا أن أفضل النتائج كانت عند الشروط:

التحريك <i>r/min</i>	البعد بين المسريين <i>Cm</i>	درجة الحموضة <i>PH</i>	درجة الحرارة <i>c</i>	الزمن <i>sec</i>	كثافة التيار <i>A/cm²</i>	التركيز <i>M</i>
0	3	3.68	30	1800	0.00179	0.01

الجدول (2)

الشكل (9) يوضح تشكل طبقة طلاء متجانسة وكتيمة وثابتة الالتصاق على سطح الركازة الحديدية بمردود (57.75 %) حيث بقيت طبقة الطلاء محافظة على لونها دون تغيير.



الشكل (9)

5- الخلاصة والاستنتاجات والتوصيات:

- تم في هذا البحث دراسة الترسيب الكهركيميائي لأيونات الرصاص من ملح خلات الرصاص ودراسة تأثير المتغيرات من التركيز وكثافة التيار والزمن ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة والبعد بين المسريين والتحرك وتأثير كل منها على مواصفات طبقة الطلاء المتشكلة ومقارنة النتائج وحساب المردود
- ثم تم دراسة ترسيب أيونات الرصاص من معقد سترات الرصاص بعد تحضيره مخبريا ودراسة تأثير المتغيرات السابقة على مواصفات طبقة الطلاء المتشكلة وحساب المردود
- أظهرت النتائج أن الطلاء الكهركيميائي من معقد سترات الرصاص وفق الشروط السابقة التي تم التوصل إليها مفضل عن الطلاء بالاعتماد على ملح خلات الرصاص.
- إذ أن طبقة الطلاء المتشكلة بالاعتماد على معقد سترات الرصاص كانت أقل مسامية من طبقة الطلاء الناتجة عن استخدام ملح خلات الرصاص حيث أن الطلاء يكون مستحسناً كلما قلت مساميته لكون طبقة الطلاء تصبح متماسكة مع بعضها بشكل أمتن.
- لوحظ بأن مردود عملية الطلاء في الحالة الثانية باستخدام معقد سترات الرصاص أعلى منه في الحالة الأولى التي اعتمد فيها ملح خلات الرصاص

مجلة جامعة البعث	سلسلة العلوم الأساسية	المجلد 46 العدد 13 عام 2024
محمد أحمد إسماعيل	د. ديب باكير	د. محمد علي الشيخ
(33.18 %)	>	(57.75 %)

الحالة الأولى	الحالة الثانية
خلات الرصاص	سيترات الرصاص

حيث يمكن اعتبارها طريقة سهلة لجمع الرصاص من محلوله الكهليلي عن طريق إرجاع أيونات الرصاص كهكيميائياً إلى شكلها المعدني وبنقاوة مرتفعة وذلك وفقاً للنتائج التي تم الوصول إليها في الجدول (2).

6- المراجع:

- [1] – Bilal, O. Baker, D. Moalla, H. (2017)- Studying Process of Electrochemical Deposition of (Cu-Zn) in the Presence of Organic Substances. Al Baath university. Homs, P 158.
- [2] – Al khoury, M. Baker, D. Al wehby, G. (2020)- Electrochemical deposition of Silver and Nickel with some improved materials. Al Baath university. Homs, P147.
- [3] – Sordo, J. Sordo, C. (2006)- Lead chemistry, Analytical Aspects, Environmental impact and Health Effects. Elsevier. Spain, P354.
- [4]- Tang, L. Li, A. Chen, H. Li, H. Chen, Q. Zhou, H. Wei, W. Zhang, W. Hu, J. Dou, C. Wang, H. Finlow, D. (2011)- The Electrochemical Performances of a novel lead – sodium binary grid alloy for lead – acid batteries. Electrochimica Acta. China P 4566- 4570.
- [5]- Hossain, M. Islam, M. Hossain, M. Yasmin, S. Shingho, S. Ananna, N. Mustafa, C. (2020). Effects of additives on the morphology and stability of PbO₂ films electrodeposited

on nickel substrate for light weight lead–acid battery application. Journal of Energy Storage. Bangladesh 27.

[6] – Ivanou, D, K. Ivanova, Yu.A. Lisenkov, A,D. Zheludkevich. Streltsov, E.A. (2012) Electrochemical deposition of lead and tellurium into barrierless nanoporous anodic aluminium oxide. . Electrochimica Acta. Belarus. P 65–70.

[7] – Tan, S. David, J. Jason, P. Geoffrey, H. (2019). Developments in electrochemical processes for recycling lead–acid batteries. Current Opinion in Electrochemistry. UK

[8] – Samuel, M. Venkatraman, S. Vijayakumar, N. Kanimozhi, V. Arbaaz, S. Stacey, R. Anusha, J. Choudhary, R. Lvov, V. Tavor, G. Senatov, F. Koppala, S. Swamiappan, S. (2022) Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human. journal of hazardous materials advances. Volume 7.

[9] – Kumar, K. Singh, D. (2023) Toxicity and bioremediation of the lead: a critical review. International Journal of Environmental Health. Volume 34.

[10]– He, W. Liu, F. Zhong, X. Yang, S. Shi, Z. (2021). Electrochemical extraction of lead from urea–1–ethyl–3–

methylimidazolium fluoride system containing PbO at 353 K.

Science Direct. 1140-1150

[11] – Kourgiantakis, M. Matzapetakis, M. Raptopoulou, C,P.

Terzis, A. Salifoglou, A. (2000)– Lead- citrate chemistry.

Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel

lead(II)- citrate aqueous complex. Inorganica Chimica Acta.

Greece. P 134- 138

استخدام التحويلات التكاملية الحجمية – السطحية لنقل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية – تفاضلية

حسام شقوف¹

أ.د.منتجب الحسن²

ملخص

في الكثير من الأحيان فإن تحويل مسألة قيم إبتدائية وحدية إلى مسألة معادلات تكاملية يمكن أن تقودنا إلى مسألة معادلات تكاملية، حلها أسهل من حل المسألة الأصلية [1,2]. من هذه الأمثلة تحويل معادلة هيلمهولتز التفاضلية الجزئية، المضاعفة من المرتبة الثانية يقودنا إلى معادلة تكاملية يكون حلها أسهل. في البحث، سنحول معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة إلى معادلة تكاملية سطحية، يمكن يكون حلها أسهل في معظم الأحيان من حل المعادلة الأصلية. وفي نهاية البحث سنعرض بعض المسائل للمناقشة.

¹ طالب دكتوراه في قسم الرياضيات – كلية العلوم – جامعة البعث.

² أستاذ في قسم الرياضيات – كلية العلوم – جامعة البعث.

الكلمات المفتاحية: التحويلات التكاملية الحجمية السطحية – معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة.

Volume – Surface Integral Transforms in Changing the Double Nonhomogeneous Helmholtz Partial Differential Equation of Third Order into Integro-Differential Equation

Husam Shkkouf³

Mountajab Al-Hasan⁴

Abstract

In ofen, changing initial- boundary value problem govarig certen phenomina into integral problem leds us to problem of integral equations of more simle solving [1,2]. For example, changing double Helmholtz partial differential equation of second order into integral equation may led to more simple problem for solving.

In paper, we transform the double Helmholtz partial differential equation of third order into surface integral equation. Finally, we end the paper by sujesting some problem for discussing.

³ Ph.D Student at Department of Mathematics-Faculty of Sciences – Al-Baath University.

⁴ Professor at Department of Mathematics-Faculty of Sciences – Al-Baath University.

Key Words: Valume – Surface Integral Transorms – BiHelmholtz Partial Differential Equation o Third Order.

1 . مقدمة :

في كثير من الأحيان من المفيد تحويل مسألة القيم الحدية والابتدائية التي تحكم ظاهرة فيزيائية معينة إلى مسألة معادلات تكاملية من النماذج المتعارف عليها (فريدهولم- فولتيرا....)، حيث المسألة الجديدة يمكن أن يكون حلها أسهل من المسألة الأصلية [1,2]. يمكن أن تكون تطبيقات نتائج هذا البحث جديرة بالإهتمام في ميكانيك الأوساط المادية القابلة للتشوه بشكل عام وفي ميكانيك الأجسام الدقيقة الاستقطاب (المرنة واللدنة) بشكل خاص. في الفترة 1965-2002 قام الباحث إغناشاك بتحويل كل معادلة Helmholtz البسيطة ومعادلة Helmholtz المضاعفة من المرتبة الثانية والمتجانستين إلى معادلة تكاملية، كما أشار نفس الباحث إلى فكرة تحويل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثانية وغير المتجانسة إلى مسألة معادلة تكاملية غير متجانسة، الأمر الذي يسهل حل المسألة (انظر [2]). بعدها في عام 2016 تم تعميم ذلك إلى معادلة هيلمهولتز المضاعفة من المرتبة الثانية غير المتجانسة [3].

2 . هدف وأهمية البحث:

أولاً: هدف البحث: في البحث سنحول معادلة Helmholtz التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية- تفاضلية، غير متجانسة.

ثانياً: أهمية البحث: في معظم الأحيان يمكن أن تفقدنا ظاهرة فيزيائية إلى معادلة هيلمهولتز المضاعفة من المرتبة الثالثة غير المتجانسة وعندئذ من المفيد تحويلها إلى مسألة معادلة تكاملية-تفاضلية، غير متجانسة حلها أسهل (الصفائح الحديدية ، النحاسية ، التوتائية، الصفائح المترابكة...).

3 . طرق وأدوات البحث :

في البحث سنقوم باستنتاج التحويل التكاملي الحجمي السطحي المتعلق بعادلة Helmholtz التفاضلية المضاعفة من المرتبة الثالثة وغير المتجانسة، انطلاقاً من التحويلات التكاملية الحجمية-السطحية المتعلقة بـ $\Delta, \Delta^2, \Delta^3$ ، حيث Δ هو مؤثر لابلاس التفاضلي السلمي، كل ذلك في منطقة متعددة الترابط من المرتبة n (مثال: زر من درجة: $n-1$).

لهذا الغرض نلزمنا التعاريف والملاحظات التالية في الفضاء المترى الإقليدي المألوف (\mathbb{R}^n, d) ، ذي n بعد حيث d هي المسافة الإقليدية المألوفة.

تعريف المنطقة متعددة الترابط من المرتبة m في الفضاء المترى الإقليدي المألوف (\mathbb{R}^n, d) :

نقول أن المجموعة الجزئية غير الخالية $A \subseteq \mathbb{R}^3$ تشكل منطقة متعددة الترابط من المرتبة m في (\mathbb{R}^n, d) اذا وفقط إذا تحقق الشرطان التاليان :

(1) A مفتوحة و مترابطة في \mathbb{R}^n ،

(2) أن تكتب جبهية A على الشكل $Fr(A) = \bigcup_{i=1}^m S_i$ ، حيث المجموعات S_i

مترابطة ومنفصلة متتى متتى.

مثال 1: زر الدرجة الصفرية  هو منطقة بسية الترابط في (\mathbb{R}^n, d)

مثال 2: زر الدرجة الأولى  هو منطقة ثنائية الترابط في (\mathbb{R}^n, d)

مثال3: زر الدرجة: $m-1$ ، حيث عدد الفراغات هو: $m-1$ ، هو منطقة متعددة الترابط من المرتبة m في (\mathbb{R}^n, d) .

مبرهنة غاوس: في منطقة متعددة الترابط من المرتبة m في الفضاء الإقليدي (\mathbb{R}^n, d) :

لتكن \mathbf{V} منطقة متعددة الترابط من المرتبة m في الفضاء (\mathbb{R}^n, d) ولنفرض أن:

$$Fr(A) = \bigcup_{i=1}^m S_i$$

، ولتكن أيضاً \vec{F} دالة متجهية معرفة على $\bar{\mathbf{V}}$ (حيث:

$\bar{\mathbf{V}} = \mathbf{V} \cup Fr(\mathbf{V})$) ومن الصف C^1 في \mathbf{V} ومن الصف C^0 في $\bar{\mathbf{V}}$ عندئذ:

$$\int_{\mathbf{V}} \text{div } \mathbf{F} dV = \sum_{i=1}^m \int_{S_i} \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.1)$$

حيث $\text{div } \mathbf{F}$ هو تقرق الدالة المتجهية \mathbf{F} في المنطقة متعددة الترابط \mathbf{V} ، أما \mathbf{n} هو متجه واحدة الناظم السطح S_i والموجه نحو خارج \mathbf{V} ، dV هو عنصر حجم من \mathbf{V} ، dS هو عنصر سطح من S_i .

فيمايلي سنقتصر على الفضاء الإقليدي ثلاثي البعد (\mathbb{R}^3, d) ، حيث تلزمنا المبرهنات الثلاث الهامة التالية المتعلقة بمطابقة Greem لأجل مؤثر لابلاس Δ وبمطابقة Greem لأجل مؤثر لابلاس المضاعف Δ^2 وبطابقة غرين لأجل مؤثر لابلاس المضاعف Δ^3 ، كل ذلك في المنطقة \mathbf{V} متعددة الترابط من المرتبة m في الفضاء الإقليدي ثلاثي البعد (\mathbb{R}^3, d) .

استخدام التحويلات التكاملية الحجمية - السطحية لنقل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من
المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية - تفاضلية

مبرهنة [1,2,3,4,5]: مطابقة غرين من أجل لابلاس Δ في المنطقة متعددة الترابط

V

لتكن U, V دالتان ملساوان بالقدر الكافي في \bar{V} عندئذ:

(3.2)

$$\int_V d\mathbf{V}(U \Delta V - V \Delta U) = \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS (U \frac{\partial V}{\partial n} - V \frac{\partial U}{\partial n})$$

$$\text{حيث: } \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} = (\mathbf{grad} U) \cdot \mathbf{n}$$

البرهان:

يعتمد البرهان على تحويل التكامل الحجمي السابق إلى تكامل سطحي في المنطقة
متعددة الترابط V مستخدمين في ذلك مبرهنة غاوس. لنلاحظ أن:

$$U \Delta V - V \Delta U = \mathbf{div}(U \mathbf{grad} V - V \mathbf{grad} U)$$

لأنه نعلم أن:

$$\mathbf{div}(f \cdot \mathbf{g}) = f \mathbf{div} \mathbf{g} + (\mathbf{grad} f) \cdot \mathbf{g}$$

وبالتالي :

$$\begin{aligned} \mathbf{div}(U \mathbf{grad} V - V \mathbf{grad} U) &= U \mathbf{div} \mathbf{grad} V + (\mathbf{grad} U) \cdot (\mathbf{grad} V) \\ &- V \mathbf{div} \mathbf{grad} U - (\mathbf{grad} V) \cdot (\mathbf{grad} U) \end{aligned}$$

وبمأن $\Delta \text{div grad} = \Delta$ يصبح لدينا:

$$U \Delta V - V \Delta U = \text{div}(U \text{ grad} V - V \text{ grad} U)$$

وبالتالي إذا طبقنا مبرهنة غاوس في المنطقة متعددة الترابط من المرتبة m على العلاقة السابقة، نحصل مباشرة على المطلوب.

مبرهنة 2 [1,2,3,4,5]: مطابقة غرين من أجل لابلاس المضاعف Δ^2 :

إذا كانت لدينا الدالتان U, V ، ملساوتان بالقدر الكافي في المنطقة متعددة الترابط \mathbf{V} ، عندئذ تتحقق المتطابقة التكاملية:

(3.3)

$$\int_{\mathbf{V}} (U \Delta^2 V - V \Delta^2 U) = \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS \left[(\Delta U) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}} - V \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U) + U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta V) - (\Delta V) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \right]$$

البرهان:

لنلاحظ أن:

$$U \Delta^2 V - V \Delta^2 U = \text{div} [(\Delta U) \text{ grad} V - V \text{ grad} (\Delta U) + U \text{ grad} (\Delta V) - (\Delta V) \text{ grad} U]$$

لأن:

$$\begin{aligned} & \text{div} [(\Delta U) \text{ grad} V - V \text{ grad} (\Delta U) + U \text{ grad} (\Delta V) - (\Delta V) \text{ grad} U] = \\ & (\Delta U) \text{ div grad} V + \text{grad} (\Delta U) \cdot \text{grad} V - V \text{ div grad} (\Delta U) - \text{grad} V \cdot \text{grad} (\Delta U) \\ & + U \text{ div grad} (\Delta V) + \text{grad} U \cdot \text{grad} (\Delta V) - (\Delta V) \text{ div grad} U - \text{grad} (\Delta V) \cdot \text{grad} U \\ & = U \Delta^2 V - V \Delta^2 U \end{aligned}$$

وبالتالي بتطبيق مبرهنة غاوس على طرفي العلاقة السابقة، في المنطقة متعددة الترابط نحصل على المطلوب.

4. النتائج والمناقشة:

يهدف الحصول على المطابقة التكاملية المتعلقة بمؤثر Helmholtz المضاعف من
المرتبة الثالثة والتي بدورها ستكون نقطة البداية للحصول على التمثيل التاملي التفاضلي
له المعادلة في المنطقة متعددة الترابط V يلزمنا صياغة وإثبات المبرهنة التالية.

مبرهنة 3: متطابقة غرين من أجل لابلاسيان المضاعف من المرتبة الثالثة Δ^3 :

إذا كانت U, V دالتان من الدرجة n مساوتان بالقدر الكافي في المنطقة متعددة
الترابط V ، عندئذ:

(4.1)

$$\int_V dV (U \Delta^3 V - V \Delta^3 U) = \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS [U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta^3 V) - V \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta^3 U) + (\Delta^2 U) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}} - (\Delta^3 V) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} + (\Delta U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta V) - (\Delta V) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U)]$$

البرهان:

لنلاحظ أن:

(4.2)

$$U \Delta^3 V - V \Delta^3 U = \mathbf{div} [U \mathbf{grad} (\Delta^2 V) - V \mathbf{grad} (\Delta^2 U) + (\Delta^2 U) \mathbf{grad} V - (\Delta^2 V) \mathbf{grad} U + (\Delta U) \mathbf{grad} (\Delta V) - (\Delta V) \mathbf{grad} (\Delta U)]$$

لأن :

$$\begin{aligned} & \text{div}[U \text{ grad}(\Delta^2 V) - V \text{ grad}(\Delta^2 U) + (\Delta^2 U) \text{ grad} V - (\Delta^2 V) \text{ grad} U + \\ & + (\Delta U) \text{ grad}(\Delta V) - (\Delta V) \text{ grad}(\Delta U)] = \\ & U \text{ div grad}(\Delta^2 V) + (\text{grad} U) \cdot \text{grad}(\Delta^2 V) \\ & - V \text{ div grad}(\Delta^2 U) - (\text{grad} V) \cdot \text{grad}(\Delta^2 U) \\ & + (\Delta^2 U) \text{ div grad} V + (\text{grad} \Delta^2 U) \cdot \text{grad} V \\ & - (\Delta^2 V) \text{ div grad} U - (\text{grad} \Delta^2 V) \cdot \text{grad} U \\ & + (\Delta U) \text{ div grad}(\Delta V) + (\text{grad} \Delta U) \cdot (\text{grad} \Delta V) \\ & - (\Delta V) \text{ div grad}(\Delta U) - (\text{grad} \Delta V) \cdot (\text{grad} \Delta U) \end{aligned}$$

وبما أن $\text{div grad} = \Delta$ يصبح المقدار السابق، بعد الاختصار يصبح مساوياً لـ

$$.U \Delta^3 V - V \Delta^3 U$$

الآن، بتطبيق مبرهنة غوص على طرفي العلاقة (4.2) في المنطقة معددة الترابط \mathbf{V} ، نحصل مباشرةً على المتطابقة التكاملية (4.1).

أما المبرهنة الرابعة فهي تعطينا مطابقة غرين لأجل مؤثر هيلمهولتز المضعف من المرتبة الثالثة:

مبرهنة 4: متطابقة غرين التكاملية من أجل مؤثر Helmholtz المضاعف من المرتبة

$$\text{الثالثة} \quad \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 :$$

ليكن U, V دالتان ملساوان بالقدر الكافي في المنطقة \mathbf{V} متعددة الترابط من المرتبة

m في الفضاء \square^3 والتي جبهيتها: $Fr(A) = \bigcup_{i=1}^m S_i$ ، ولتكن μ_1, μ_2, μ_3 ثلاثة أعداد

استخدام التحويلات التكاملية الحجمية - السطحية لنقل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من
المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية - تفاضلية

عقدية لا على التعيين ولنضع: $\square^2 \mu_i = \Delta + \mu_i^2$ حيث $i = 1, 2, 3$ ، عندئذ لأجل

مؤثر Helmholtz المضاعف من المرتبة الثالثة $\square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3$ تتحقق المطابقة

التكاملية التالية:

(4.3)

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbf{v}} (V \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 U - U \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 V) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) = \\ & = \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} \left\{ V \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 U - U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 V + (\square^4 V) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \right. \\ & \left. - (\square^4 U) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}} + (\Delta V) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U) - (\Delta U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta V) \right\} + \\ & + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] \left(V \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} - U \frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}} \right) dS(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

حيث : $\square^4 = \Delta^2 + (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\Delta = \Delta(\Delta + \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)$

البرهان : إن الطرف الأيسر للعلاقة (4.3) يكتب بالشكل:

(4.4)

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbf{v}} (V \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 U - U \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 V) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) = \\ & \int_{\mathbf{v}} (V \Delta^3 U - U \Delta^3 V) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) + (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2) \int_{\mathbf{v}} (V \Delta^2 U - U \Delta^2 V) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) + \\ & + (\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_1^2 \mu_3^2 + \mu_2^2 \mu_3^2) \int_{\mathbf{v}} (V \Delta U - U \Delta V) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

إذا عوضنا (3.2) و (3.2) و (4.1) من المبرهنات السابقة في العلاقة الأخيرة (4.4)

نحصل بعد التبسيط مباشرة على العلاقة (4.3).

مبرهنة 5:

لتكن U دالة ملساء بالقدر الكافي في المنطقة V متعددة الترابط من المرتبة m ذات

$$Fr(V) = \bigcup_{i=1}^m S_i$$

ولنعبر في V معادلة Helmholtz المضاعفة من المرتبة الثالثة:

$$\square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 U = -A \quad (4.5)$$

حيث U هي التابع المجهول و A تابع معطى. عندئذ تؤول المعادلة التفاضلية الجزئية السابقة إلى المعادلة التكاملية التفاضلية التالية:

(4.6)

$$U(\xi) = \int_V G A dV(\mathbf{x}) + M_1 \int_S dS(\mathbf{x}) \left[\frac{e^{i\mu_1 R}}{R} \frac{\partial L_1}{\partial \mathbf{n}} - L_1 \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{i\mu_1 R}}{R} \right) \right] \\ - M_2 \int_S dS(\mathbf{x}) \left[\frac{e^{i\mu_2 R}}{R} \frac{\partial L_2}{\partial \mathbf{n}} - L_2 \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{i\mu_2 R}}{R} \right) \right] + M_3 \int_S dS(\mathbf{x}) \left[\frac{e^{i\mu_3 R}}{R} \frac{\partial L_3}{\partial \mathbf{n}} - L_3 \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{i\mu_3 R}}{R} \right) \right]$$

حيث المؤثرات:

$$\square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 U = L_1 \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_3}^2 U = L_2 \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 U = L_3 \quad (4.7)$$

وحيث الثوابت:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_1^2 - \mu_3^2)} &= M_1 \\ \frac{1}{4\pi} \frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= M_2 \\ \frac{1}{4\pi} \frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_3^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= M_3 \end{aligned} \quad (4.8)$$

حيث G هي دالة غرين المتعلقة بالمعادلة:

$$\square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 G = -\delta(\mathbf{x} - \xi) \quad (4.9)$$

حيث $\delta(\mathbf{x} - \xi)$ هو توزيع ديراك الثلاثي فوق \square^3 وهو يعطى بالعلاقة:

$$\delta(\mathbf{x} - \xi) = \delta(x_1 - \xi_1) \cdot \delta(x_2 - \xi_2) \cdot \delta(x_3 - \xi_3) , \quad (4.10)$$

حيث: $\delta(x_i - \xi_i)$ هو توزيع ديراك على \square , $(i=1,2,3)$

$$\xi \equiv (\xi_1, \xi_2, \xi_3) \in \mathbf{V}, \mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, x_3) \in \mathbf{V} \quad (4.11)$$

وأخيراً تعطى $G = G(\mathbf{x}, \xi)$ بالعلاقة :

$$G = M_1 \frac{e^{i\mu_1 R}}{R} - M_2 \frac{e^{i\mu_2 R}}{R} + M_3 \frac{e^{i\mu_3 R}}{R} ; \quad (4.12)$$

$$R = |\mathbf{x} - \xi| ,$$

$$G = \sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \quad (4.13)$$

البرهان:

نعتبر في \mathbf{V} معادلتى هيلمهولتز المضاعفتين من المرتبة الثالثة (4.5) و (4.9).

باستخدام المبرهنة السابقة حيث: $U = U$, $V = G$ ، نجد:

(4.14)

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{V}} (G \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 U - U \square^2 \mu_1 \square^2 \mu_2 \square^2 \mu_3 G) d\mathbf{V}(\mathbf{x}) = \\ \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} \{G \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 U - U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 G + (\square^4 G) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \\ - (\square^4 U) \frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}} + (\Delta G) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U) - (\Delta U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta G) + \\ + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] (G \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} - U \frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}}) \} dS(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

بالتالي نحصل على:

(4.15)

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{V}} [-GA + U(\mathbf{x})\delta(\mathbf{x}-\xi)] d\mathbf{V}(\mathbf{x}) = \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS(\mathbf{x}) \{ [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 U \\ - U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \square^4 [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}] + (\square^4 [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}]) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \\ - (\square^4 U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}] + (\Delta [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}]) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U) \\ - (\Delta U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}]) + \\ + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] ([\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}] \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} - U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} [\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}]) \} \end{aligned}$$

وبما أن:

$$\int_{\mathbf{v}} U(\mathbf{x})\delta(\mathbf{x}-\xi)dV(\mathbf{x})=U(\mathbf{x}) , \quad (4.16)$$

(4.17)

$$\begin{aligned} \square^4 \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] &= [\Delta^2 + (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\Delta] \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \\ &= \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} N_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] ; \end{aligned}$$

حيث:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1^4 - (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\mu_1^2}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_1^2 - \mu_3^2)} &= N_1 \\ \frac{\mu_2^4 - (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\mu_2^2}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= N_2 \\ \frac{\mu_3^4 - (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\mu_3^2}{(\mu_1^2 - \mu_3^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= N_3 \end{aligned} \quad (4.18)$$

حيث تأخذ (4.17) الشكل الأبسط التالي:

(4.19)

$$\square^4 \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] = - \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} Q_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] ;$$

حيث :

$$\begin{aligned}\frac{\mu_1^2(\mu_2^2 + \mu_3^2)}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_1^2 - \mu_3^2)} &= Q_1 \\ \frac{\mu_2^2(\mu_1^2 + \mu_3^2)}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= Q_2 \\ \frac{\mu_3^2(\mu_1^2 + \mu_2^2)}{(\mu_1^2 - \mu_3^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} &= Q_3\end{aligned}\quad (4.20)$$

وهنا نشير أنه عند استنتاج العلاقة السابقة (4.19) استخدمنا العلاقات التوزيعية:

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{e^{i\mu_j R}}{R}\right) &= \Delta\left(\frac{1}{R}\right) - \mu_j^2 \frac{e^{i\mu_j R}}{R}, \\ \Delta\left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}\right] &= -\left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} \mu_j^2 M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R}\right];\end{aligned}\quad (4.21)$$

كما نشير إلى أنه عند استنتاج (4.17) و(4.17) والعلاقات السابقة، استخدمنا العلاقات التالية بين الجذور:

$$\frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_1^2 - \mu_3^2)} - \frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} + \frac{1}{(\mu_1^2 - \mu_3^2)(\mu_2^2 - \mu_3^2)} = 0$$

من المعادلات : (4.15) و(4.16) و(4.19) نحصل على:

(4.22)

$$\begin{aligned}
 U(\xi) = & \int_{\mathbf{v}} G A d\mathbf{V}(\mathbf{x}) + \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS(\mathbf{x}) \left\{ \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\square^4 U) \right. \\
 & + U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} Q_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] - \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \\
 & - (\square^4 U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] - \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} \mu_i^2 M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Delta U) \\
 & + (\Delta U) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} \mu_i^2 M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial U}{\partial \mathbf{n}} \\
 & \left. - U \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \right\} ;
 \end{aligned}$$

والتي بعد التبسيط تأخذ الشكل:

(4.23)

$$U(\xi) = \int_{\mathbf{v}} G A d\mathbf{V}(\mathbf{x}) + \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS(\mathbf{x}) \left\{ \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} H_j - \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} H_j M_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \right\}$$

حيث:

(4.24)

$$\begin{aligned}
 \{ \square^4 U - \mu_1^2 (\mu_2^2 + \mu_3^2) U - \mu_1^2 \Delta U + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] U \} &= H_1 \\
 \{ \square^4 U - \mu_2^2 (\mu_1^2 + \mu_3^2) U - \mu_2^2 \Delta U + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] U \} &= H_2 \\
 \{ \square^4 U - \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2) U - \mu_3^2 \Delta U + [\mu_1^2 \mu_2^2 + \mu_3^2 (\mu_1^2 + \mu_2^2)] U \} &= H_3
 \end{aligned}$$

وبعد سلسلة من العمليات الحسابية المعقدة والتبسيط والاختصار يمكن بسهولة الوصول إلى العلاقات الثلاث الآتية:

$$\begin{aligned} H_1 &= L_1 \\ H_2 &= L_2 \\ H_3 &= L_3 \end{aligned} \quad (4.25)$$

ويتعويض العلاقات الثلاث السابقة بصيغة $U(\xi)$ الأخيرة نحصل على:

$$U(\xi) = \int_{\mathbf{v}} GAd\mathbf{V}(\mathbf{x}) + \int_{\bigcup_{i=1}^m S_i} dS(\mathbf{x}) \left\{ \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} M_j \frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} L_j - \left[\sum_{j=1}^3 (-1)^{j-1} L_j M_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \left(\frac{e^{i\mu_j R}}{R} \right) \right] \right\} \quad (4.26)$$

نتيجة: لتكن لدينا جملة المعادلات التفاضلية التالية:

$$\begin{aligned} \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 U &= A_{11}U + A_{12}V + A_{13}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 U &= A_{21}U + A_{22}V + A_{23}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_3}^2 U &= A_{31}U + A_{32}V + A_{33}W, \\ \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 V &= B_{11}U + B_{12}V + B_{13}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 V &= B_{21}U + B_{22}V + B_{23}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_3}^2 V &= B_{31}U + B_{32}V + B_{33}W, \\ \square_{\mu_2}^2 \square_{\mu_3}^2 W &= C_{11}U + C_{12}V + C_{13}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_2}^2 W &= C_{21}U + C_{22}V + C_{23}W, \\ \square_{\mu_1}^2 \square_{\mu_3}^2 W &= C_{31}U + C_{32}V + C_{33}W, \end{aligned} \quad (4.27)$$

حيث:

$$\begin{aligned} A &= [A_{ij}]_{3 \times 3}, \\ B &= [B_{ij}]_{3 \times 3}, \\ C &= [C_{ij}]_{3 \times 3}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

ثلاثة مصفوفات أعداد معلومة. إضافة إلى ماتقدم ذكره لنفرض أيضاً أن الأنظمة الثلاثة السابقة (4.27)، تملك الشكل المستقل المشترك التالي:

$$\begin{aligned} \square^2_{\mu_1} \square^2_{\mu_2} \square^2_{\mu_3} U &= -L, \\ \square^2_{\mu_1} \square^2_{\mu_2} \square^2_{\mu_3} V &= -M, \\ \square^2_{\mu_1} \square^2_{\mu_2} \square^2_{\mu_3} W &= -N, \end{aligned} \quad (4.29)$$

حيث الدوال L, M, N معلومة و الدوال U, V, W مجهولة كل ذلك في المنطقة V متعددة الترابط من المرتبة m ذات الحدود $S = \text{Fr}(V) = \bigcup_{i=1}^m S_i$. عندئذ تملك الدوال المجهولة السابقة التمثيلات التكاملية التالية:

$$(4.30)$$

$$\begin{aligned} U(\xi) &= \int_V GL dV(\mathbf{x}) + \{M_1 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_1 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (A_{11}U + A_{12}V + A_{13}W) \\ &- (A_{11}U + A_{12}V + A_{13}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_1 R}}{R})] \\ &- M_2 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_2 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (A_{31}U + A_{32}V + A_{33}W) - (A_{31}U + A_{32}V + A_{33}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_2 R}}{R})] + \\ &M_3 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_3 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (A_{21}U + A_{22}V + A_{23}W) - (A_{21}U + A_{22}V + A_{23}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_3 R}}{R})] \}, \end{aligned}$$

(4.31)

$$\begin{aligned}
 V(\xi) = & \int_V GM dV(\mathbf{x}) + \{M_1 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_1 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (B_{11}U + B_{12}V + B_{13}W) \\
 & - (B_{11}U + B_{12}V + B_{13}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_1 R}}{R})] \\
 & - M_2 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_2 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (B_{31}U + B_{32}V + B_{33}W) - (B_{31}U + B_{32}V + B_{33}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_2 R}}{R})] + \\
 & M_3 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_3 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (B_{21}U + B_{22}V + B_{23}W) - (B_{21}U + B_{22}V + B_{23}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_3 R}}{R})] \},
 \end{aligned}$$

(4.32)

$$\begin{aligned}
 W(\xi) = & \int_V GN dV(\mathbf{x}) + \{M_1 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_1 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (C_{11}U + C_{12}V + C_{13}W) \\
 & - (C_{11}U + C_{12}V + C_{13}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_1 R}}{R})] \\
 & - M_2 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_2 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (C_{31}U + C_{32}V + C_{33}W) - (C_{31}U + C_{32}V + C_{33}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_2 R}}{R})] + \\
 & M_3 \int_S dS(\mathbf{x}) [\frac{e^{i\mu_3 R}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (C_{21}U + C_{22}V + C_{23}W) - (C_{21}U + C_{22}V + C_{23}W) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\frac{e^{i\mu_3 R}}{R})] \}
 \end{aligned}$$

5. النتائج والتوصيات:

أولاً: النتائج:

تم صياغة وإثبات خمسة مبرهنات ثلاثة منها مساعدة واثنان أساسية، على النحو التالي: في

الأولى والثانية (المساعدتين) تم صياغة وبرهان مطابقة غرين لأجل لابلاس البسيط Δ

ولابلاس المضاعف من المرتبة الثانية Δ^2 [4,5].

في البحث تم صياغة وبرهان المبرهنة الثالثة حيث تم فيها إثبات مطابقة غرين من أجل
لابلاس المضاعف من المرتبة الثالثة Δ^3 ، أما في المبرهنة الرابعة تم إثبات مطابقة
غرين من أجل مؤثر هيلمهولتز التفاضلي الجزئي المضاعف من المرتبة الثالثة، وفي
المبرهنة الأخيرة وباستخدام ماسبق تم إعطاء الصيغة التكاملية المكافئة لمعادلة
Helmholtz المضاعفة من المرتبة الثالثة وغير المتجانسة. كل ماتقدم ذكره تم إثباته
على منطفة متعددة الترابط من المرتبة m .

ثانياً: التوصيات:

إن النتائج السابقة تفتح أمامنا أفق مناقشة المسألتين التاليتين المتعلقةتين بشروط سومر
فيلد المقاربية والتمثيلات التكاملية الموافقة لها:

المسألة الأولى: مناقشة الشروط المقاربية والتمثيلات التكاملية الموافقة من أجل جسم
مرن دقيق الإستقطاب وترموديناميكي وغير مركزي التناظر وذو سبع ثوابت مادية
ويوجد حمول ترموديناميكية متغيرة توافقياً مع الزمن.

المسألة الثانية : إعادة ماتقدم ذكره لأجل جسم مرن دقيق الإستقطاب وغير مركزي
التناظر، وأعقد؛ بثابت إضافي أي يصبح عدد الثوابت ثمانية بوجود حمول ترموديناميكية
متغيرة توافقياً مع الزمن.

المسألة الثالثة : إعادة ماتقدم ذكره لأجل مائع الترموديناميكي دقيق الإستقطاب من
نوع (إيرينغن)، بوجود وعدم وجود حمول ترموديناميكية.

6.Referencrs

[1] – Taleb Gareeba , Mountajab Al-Hasan , and Rasha Tulemat , 2009 – using volume–surface transforms for translating the differential equations of elastic body into integral equations , Journal of Al-Baath University,Vol.31, Nr.20, p.175–192.

[2] –Mohammad , K & Al –Hasan , M, 2011 – An integral – partial mathematical model of elastic body in the frame of linear dynamic thermoelasticity, Journal of Al-Baath University,Vol.33, Nr.25, p.119–148.

[3] – Mountajab Al-Hasan and Husam Shakkouf , 2016 – The Sommerfeld asymptotic conditions for displacements in Hooke elastic body with no vanishing body loads harmonically varying in time , Journal of Al-Baath University,Vol.38, Nr.4, p. 11–24.

[4] – Mountajab Al-Hasan and Husam Shakkouf , 2020 – The Sommerfeld asymptotic conditions for Nowacki's potentials corresponding to the solution for the Koiter–Mindlin elastic body

استخدام التحويلات التكاملية الحجمية – السطحية لنقل معادلة هيلمهولتز التفاضلية المضاعفة من
المرتبة الثالثة وغير المتجانسة إلى معادلة تكاملية – تفاضلية

with no vanishing body loads harmonically varying in time, Journal
of Al-Baath University, Vol.42, Nr.15, p. 129–150.

**[5] – Mountajab Al-Hasan and Husam Shakkouf , 2021 – The
radiation conditions and the corresponding integral representation
for the solution of the micropolar elastic body with no vanishing
body loads and heat source harmonically varying in time , Journal
of Al-Baath University, Vol.42, Nr.15, p. 33–62.**

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus* *flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

صابرين محفوظ (1) - أ.م.د. محمد بشير عرنوس (2) - أ.د. عبد السميع هنانو (3)

الملخص:

تُعد الأفلاتوكسينات سموماً حيوية المنشأ تُفرز بواسطة أنواع فطرية عديدة أبرزها فطر *Aspergillus flavus*، يصيب أنواعاً أساسية من المحاصيل الزراعية كالقمح والذرة والبقول السوداني، والتوابل والمكسرات، والفواكه المجففة، ينجم عن ذلك فساداً للأغذية وجعلها غير صالحة للاستهلاك نظراً للعواقب السمية الناتجة عن استهلاك المنتجات الملوثة متمثلة بحدوث خلل في الجهاز المناعي، ومشكلات في الخصوبة، واضطرابات في النمو؛ فضلاً عن التأثير الحاد بعد التسمم بهذه المركبات، إذ تعد مسؤولة عن التسبب بسرطان الكبد الذي يعد العضو الرئيس المستهدف عند التعرض للأفلاتوكسينات.

(1) طالبة دراسات عليا (دكتوراه)، قسم علم الحياة النباتية، كلية العلوم، جامعة دمشق، دمشق،

الجمهورية العربية السورية، sabrin.mahfouz@damascusuniversity.edu.sy

(2) الأستاذ المشرف، قسم علم الحياة النباتية، كلية العلوم، جامعة دمشق، دمشق، الجمهورية
العربية السورية،

bashir.arnous@damascusuniversity.edu.sy

(3) الأستاذ المشرف المشارك، مدير بحوث، هيئة الطاقة الذرية السورية، الجمهورية العربية

السورية، ashanano@oec.org.sy

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

نظراً للسعي الحثيث للحصول على منتجات غذائية خالية من التلوث الفطري ومفززاتها من السموم (الذيفانات)، لاسيما بعد التزايد الكبير على طلب الغذاء، كان لابد من البحث عن بدائل حيوية قادرة على السيطرة على الفطريات السامة والحد من إفرازها للذيفانات. تسلط هذه الدراسة الضوء على الفاعلية الحيوية المُحتملة لسلالات جرثومية معزولة من التربة؛ في كبح نمو فطر *Aspergillus flavus* ومنعه من إنتاج الأفلاتوكسين، وإجراء اختبار لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1 الأكثر ثباتية في تركيبه الكيميائي والأشد سمية. خلصت نتائج البحث إلى أن الفاعلية التضادية الحيوية لثمانية سلالات جرثومية تنتمي للأجناس *Acinetobacter, Bacillus, Pseudomonas* تمكنت من حصر نمو الفطر موضوع الدراسة، ومن بين هذه السلالات الموصفة منعت سبع سلالات منها فطر *A. flavus* من إفراز الأفلاتوكسينات على وسط الزرع مقارنة مع الشاهد الايجابي. كما بينت نتائج التجربة الأولية لتفكيك سم B1 تفردت سلالتين تابعتين لجنس *Bacillus* بالقدرة على تفكيكه جزئياً واستعماله كمصدراً وحيداً للكربون والطاقة.

الكلمات المفتاحية:

التربة، الجراثيم، فطر *Aspergillus flavus* ، الأفلاتوكسين B1، التفكيك الحيوي.

Investigation of the ability of bacterial strains isolated from local soil to bioinactivate the toxic fungus *Aspergillus flavus* and a preliminary test of their ability to biodegrade aflatoxin B1

Sabrin Mahfouz (1) , Dr. Bashir Arnous (2)

Dr. Abdulsamie Hanano (3)

Abstract

Aflatoxins are biological toxins that are excreted by many fungal species. The most prominent is *Aspergillus flavus* which infects major crops like wheat, corn, cotton, peas, seasoning, nuts, and dried fruits, it results in spoilage in food rendering it not valid for consumption due to toxic consequences when eating contaminated products. Among these influences immune system malfunction, fertility problems, growth disorders, as well as acute impact after poisoning by these compounds as it is considered responsible for causing liver cancer which is the main organ targeted when exposure to Aflatoxins.

-
- (1) Ph.D. Student, Department of plant Biology, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syrian Arab Republic. sabrin.mahfouz@damascusuniversity.edu.sy
 - (2) Supervisor, Department of plant Biology, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syrian Arab Republic, bashir.arnous@damascusuniversity.edu.sy
 - (3) Share Supervisor, Research Director, Syrian Atomic Energy Commission, Syrian Arab Republic, ashanano@oec.org.sy.

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

Owing to the relentless pursuit of food products free of fungal contamination and their toxins, especially after increasing the demand for food, there was a need to look for bio-preservatives capable of controlling toxic fungi and reducing their secretions of toxins. this study highlights the potential bioactivity of bacterial strains isolated from the soil in curbing *Aspergillus flavus* growth, preventing excreting of aflatoxins, and testing their ability to biodegradation of B1; the most consistent in chemical structure and the most toxic.

The research results showed that antifungal activity for eight bacterial strains belongs to the genera *Acinetobacter*, *Bacillus*, and *Pseudomonas* that enabled to limit growth studied fungus. there were seven isolated of the characterized strains that prevented the fungus from producing the toxin in medium culture; in comparison with the controlled experiment, the results of the initial test of biodegradation of Aflatoxins demonstrated uniqueness of two strains following to *Bacillus* genus can partial degradation f B1 and use it like a source of carbon and energy.

Keywords:

Soil, Bacteria, *Aspergillus flavus*, Aflatoxin B1, Biodegradation.

المقدمة:

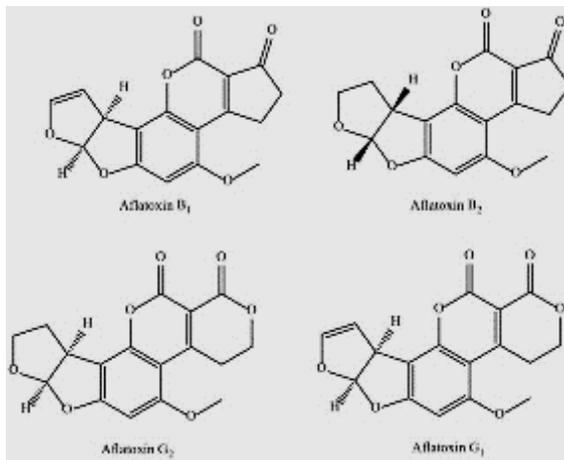
السموم الفطرية Mycotoxins مستقلبات ثانوية تنتجها الفطريات الخيطية في الأغذية أو في الأعلاف [1] مما ينجم عنه تلفاً في المواد الغذائية وفساداً في العلف [2]؛ وبالتالي تأثيرات صحية بالغة تتراوح ما بين التسمم الحاد إلى آثار طويلة الأمد كالتسبب في العوز المناعي والإصابة بالسرطان لدى الإنسان والحيوانات التي تناولت الغذاء الملوث [3].

تُعد الأنواع الفطرية المنتجة للسموم التابعة لأجناس: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Claviceps* الأكثر خطورة والأكثر شيوعاً في التسبب بالسمية [4]، من بين مئات عدة من السموم الفطرية المختلفة استحوذت ست مجموعات منها على أكبر قدر من الاهتمام تبعاً لآثارها السمي بالغ الشدة على الصحة وتهديدها لسلامة الغذاء ألا وهي: الأفلاتوكسينات aflatoxins، الأوكراتوكسينات ochratoxins، الباتولين patulin، الفيومونسنات fumonisins، الزيارالينون zearalenone، التريكوثيسينات Trichothecenes (النيفالينول nivalenol، الديوكسي نيفانول deoxynivalenol، مركبات T-2، HT-2) [5]، يُشار إلى الأفلاتوكسينات Aflatoxins بالمركبات الأشد سمية، إذ تُصنف ضمن المواد المسرطنة لتأثيرها في تركيب الـ DNA (Deoxyribonucleic acid) وتثبيط تصنيع الـ RNA (Ribonucleic acid) والبروتينات [6]، كما تسبب تشوهات الأجنة [7]. تُفرز من قبل سلالات فطرية عديدة إلا أن فطريات *Aspergillus*، *Aspergillus flavus*، *Aspergillus parasiticus* هي الأكثر إفرازاً للأفلاتوكسينات [6، 8].

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

يمثل جنس *Aspergillus* مجموعة واسعة من الفطريات الأكثر وفرة حول العالم، والتي تتميز بمقدرتها على تحمل الظروف البيئية القاسية [9]، يصيب فطر *Aspergillus* طيفاً واسعاً من المحاصيل الزراعية الأساسية مثل: القمح، الشعير، الفول السوداني، الذرة، القطن، والرز، كما يصيب المكسرات والفواكه المجففة، مسبباً تلوثاً في الحليب ومشتقاته، وكذلك العصائر، فينتج عنه خللاً في جودة الغذاء وقابليته للاستهلاك [10، 11]. تؤدي مشكلة تلف الغذاء الناتج عن النمو الفطري إلى خسائر ضخمة في الإيرادات العالمية سنوياً؛ إذ تشير الدراسات أن ما يقارب 5-10% من الغذاء في العالم و50% من الفاكهة والخضراوات في المناطق الاستوائية تُتلف سنوياً بسبب الفساد الفطري Fungal spoilage، كما يتسبب الهجوم الفطري على القمح والذرة والرز بخسائر سنوية في الإنتاج الزراعي العالمي تقدر بنحو 60 بليون دولار [12].

وفقاً للتركيب الكيميائي فإن الأفلاتوكسينات تشمل أربعة سموم رئيسية وهي:
G2,G1,B2,B1 [8]؛ يوضح الشكل 1 البنية الكيميائية لمركبات الأفلاتوكسين،
ومن بين هذه المجموعات الأربع يعد الأفلاتوكسين B1 الأكثر انتشاراً في الغذاء
والأشد سمية.



الشكل 1: البنية الكيميائية لمركبات الأفلاتوكسين [13]

تعد الأفلاتوكسينات من حيث خواصها مركبات صلبة عديمة الرائحة، تمتلك قابلية الانحلال في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والميثانول، كما تمتاز بمقدرتها على التآلق عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية UV ؛ مما يتيح الكشف عنها وتحليلها وتحديد تركيزها بطرائق التحليل الكروماتوغرافي [14]، من الجدير بالاهتمام أن الأفلاتوكسينات تكون بصورة مركبات نقية مقاومة لدرجة حرارة الغليان؛ لذلك لا تتفكك في عمليات طهي المواد الغذائية (الغلي أو القلي)، أو أن تتحطم بشكل جزئي [15].

نظراً للخطورة العالية التي تسببها مركبات الأفلاتوكسين لسلامة الغذاء، وعواقب التسمم المهددة لصحة الكائنات الحية المستهلكة، تُبذل جهود حثيثة عالمياً

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

لاتخاذ تدابير عملية للوقاية والمعالجة الفعّالة من هذه السموم، فكان التوجه الأول نحو استعمال مواد كيميائية حافظة مثل: بروبيونات الكالسيوم calcium propionate، ثنائي أكسيد الكبريت sulfur dioxide، سوريات البوتاسيوم potassium sorbate تجنباً للفساد الناتج عن نمو الخمائر والأعفان، كان هذا حلاً ناجحاً لحدٍ ما؛ لكنه يتعارض مع هدف المنتجات الغذائية الخالية من المواد الكيميائية الاصطناعية [16].

ومن ثم الاستعانة بمجموعة من الطرائق الفيزيائية لنزع السموم الفطرية اعتماداً على استخدام الحرارة، التآين الإشعاعي، والأشعة فوق البنفسجية [17]، أو بالاعتماد على طرائق المعالجة الكيميائية من خلال استخدام الحموض، أو مواد ذات طبيعة قلووية، مرجعة، مؤكسدة، مكلورة [18].

حيث تبين عدم كفاءة هذه الطرائق نظراً لوجود سلالات فطرية تمتلك المقدرة على المقاومة، فضلاً عن التأثير السلبي لهذه الوسائل على جودة المنتجات الغذائية إضافة إلى تكلفتها الاقتصادية العالية؛ ومن هنا ظهرت الحاجة لإيجاد بدائل آمنة وفعّالة واقتصادية للتغلب على مشكلة التلوث الفطري للغذاء. إذ تم التوجه نحو استعمال البدائل الحيوية bio-preservatives بهدف الحفاظ على الأغذية وزيادة مدة صلاحيتها وذلك بالاعتماد على الأحياء الدقيقة أو الصادات الحيوية المنتجة بواسطة هذه الكائنات [19-21]، إذ أثبتت دراسات علمية

الدور الحيوي الفعال الذي تتميز به بعض أنواع الجراثيم في تثبيط نمو الفطور السامة [22] ومقدرتها على التفكيك الحيوي لهذه السموم لاسيما الأخطر والأشد سمية "الأفلاتوكسينات" [23، 24].

أهداف البحث:

1. التحري عن عزلات جرثومية تتسم بفعالية حيوية وتوصيفها جزيئياً.
2. اختبار الفعالية الحيوية للسلالات الجرثومية الموصّفة في تثبيط نمو الفطر السام *Aspergillus flavus*.
3. اختبار الفعالية الحيوية للسلالات الجرثومية في كبح إفراز فطر *A. flavus* للأفلاتوكسين B1.
4. دراسة المقدرّة الحيوية الجرثومية على تفكيك الأفلاتوكسين بشروط المختبر.

المواد والطرائق:

1. جمع عينات التربة والزراعة الجرثومية:
جُمعت عينات التربة من أربع مناطق متفرقة (ريف دمشق: منطقتي معضمية الشام A، دير العصافير B، حمص C، السويداء D) عُزلت جراثيم التربة بتحضير معلق حيث وُزن 1 غ لكل عينة على حدة وأُديبت في 5 مل من محلول ملحي MSM (وسط أملاح معدنية Mineral salt medium) (نترات الصوديوم 4غ، فوسفات البوتاسيوم 3غ، كلوريد الأمونيوم 4غ، كبريتات المغنيزيوم المائية 0.2غ، كلوريد الصوديوم 1غ، كلوريد البوتاسيوم 1غ، كلوريد الكالسيوم 0.1غ، فوسفات الصوديوم 0.2غ، كبريتات

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

الحديدي (0.001غ)، وُضعت الأنابيب في حمام مائي بدرجة حرارة 30 م، مع الرج

بسرعة 105 دورة/دقيقة، 24 ساعة.

زُرِع 100 ميكرو لتر من معلق التربة على وسط منمي عام للأحياء الدقيقة "آغار مغذٍ

Nutrient agar"، حُضنت الأطباق بدرجة حرارة 30 م، 24 ساعة. تبعاً لكثافة النمو

الجرثومي عند الزرع مباشرةً، أُجريت سلسلة من التمديدات المتناقصة (10^3 إلى 10^6)،

وتمت الزراعة في الشروط سابقة الذكر.

2. توصيف العزلات الجرثومية:

تم تأكيد هوية العزلات الجرثومية على مستوى الجنس والنوع بتوصيفها جزئياً اعتماداً

على تقنية عالية الكفاءة تتمثل بسلسلة المورثة 16S rRNA، إذ تم العمل وفق الخطوات

الآتية:

• عزل الدنا الجينومي gDNA من العزلات الجرثومية النقية:

استُخلص DNA باستخدام (DNA extraction KIT- QIAGENE) وفق المراحل

المرفقة مع كعيدة الاستخلاص، بعد زراعة العزلات الجرثومية المدروسة في 10 مل

وسط LB (Luria–Bertani) السائل، وحُضنت أنابيب الزرع بدرجة حرارة 30 م، مع

الرج بسرعة 110 دورة/دقيقة، 24 ساعة.

• تضخيم المورثة 16S rRNA باستعمال تقانة PCR (polymerase chain

:reaction)

أجري تضخيم المورثة 16S rRNA من الدنا الجينومي تركيز 200 نانوغرام/مل بحجم تفاعل نهائي 25 ميكرو لتر، استخدمت المواد الكيميائية التالية في التفاعل: محلول موق Taq polymerase buffer (تركيز 10x)، نكليوتيدات حرّة منقوصة الأكسجين dNTPs (dioxynucleotid triphosphat) (25 ميلي مولر mM)، كبريتات المغنيزيوم (3 MgSO₄ ميلي مولر)، إنزيم البلمرة Taq polymerase (1.5 U)، بادئات Primers (16S rRNA Forward , 16S rRNA Reverse) تركيز 10 ميكرومول، بالتسلسل الموضّح في الجدول 1، عينة DNA ، ماء مقطر (منزوع الشوارد) عقيم لإتمام حجم التفاعل. عند إجراء التفاعل استعملت عينة DNA مدروسة سابقاً كشاهد إيجابي، تم التضخيم باستعمال جهاز Thermal cyclers، وفق المراحل الآتية: المرحلة الأولى رفع الحرارة لدرجة 94 م° مدة خمس دقائق، يليها 35 دورة (فك الارتباط Denaturation بدرجة حرارة 94 م°، الالتحام Annealing 58 م°، الاستطالة Extention 72 م°) مدة كل مرحلة دقيقة واحدة، والمرحلة الأخيرة بدرجة حرارة 72 م° مدة عشرة دقائق.

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

الجدول 1: تسلسل البادئات المستعملة لتفاعل PCR.

البادئة	التسلسل النكليوتيدي	حجم ناتج ال PCR Amplicon(bp)
S rRNA 16F	GCACAAGCGGTGGAGCATGTGG3' 5'	500
S rRNA 16R	5' GCCCGGGAACGTATTCACCG3'	

رُحلت قطع DNA بعد تضخيمها على هلامة الأغاروز تركيز 1% ، تمت قراءة تتالي النكليوتيدات لنواتج تضخيم المورثة 16S rRNA باستعمال جهاز (ABI 310 Genetic Analyzer, Applied Biosystems) - قسم التقانة الحيوية والبيولوجيا الجزيئية- هيئة الطاقة الذرية السورية.

تمت مقارنة تسلسل المورثة 16S rRNA الخاص بكل عزلة بالتسلسلات الموجودة في قاعدة البيانات الخاصة بالمعلومات الوراثية (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov>) NCBI باستعمال برنامج خاص بقراءة تتالي النكليوتيدات (Chromas- version 2.6.6)، وبناءً عليه حُدد جنس ونوع كل عزلة على حدة، تلا ذلك حفظ السلالات الجرثومية ضمن وسط LB سائل، بدرجة حرارة 4 م° لحين إتمام التجارب المخبرية.

3. انتقاء سلالات جرثومية مثبت مرجعياً مقدرتها على تفكيك السموم الحيوية:

بعد التوصيف الجزيئي انتُقيت الأنواع الجرثومية وفق تنوع مقدراتها الحيوية في تثبيط نمو أحد أنواع الفطور السامة، ومقدرتها على التفكيك الحيوي لأنواع مختلفة من الملوثات

العضوية المعنفة، من ضمنها السموم الفطرية (الميكوتوكسينات) مرجعياً، حيث تم التحري عن مقفرة تسع سلالات جرثومية تنتمي إلى الأجناس *Acinetobacter*، *Bacillus*، *Pseudomonas* على التنشيط الحيوي لنمو الفطر المدروس، وتفكيك الأفلاتوكسين B1.

4. اختبار التضادية الحيوية للسلالات الجرثومية في تنشيط نمو فطر

Aspergillus flavus:

في أولى مراحل العمل تم تنشيط نمو الفطر *Aspergillus flavus* على وسط مغذي خاص بزراعة الفطريات ديستروز بطاطا آغار "PDA" Patato Dextrose Agar، ديستروز بطاطا سائل "PDB" Patato Dextrose Broth، تم الحضن في درجة حرارة 28 م°، ولمدة أسبوع.

درست الفاعلية التضادية للسلالات الجرثومية على وسط مغذي ملائم لنمو الأحياء الدقيقة LB (Luria–Bertani)؛ حضّر معلق بوغي بأخذ مسحة من أبواغ الفطر النامي على وسط الزرع بعمر 5 أيام وحُلت ضمن وسط ملحي معقم MSM، غُمت أقراص الترشيح العقيمة بالمعلق البوغي، ثم نُقلت باستعمال الملقط المعقم وغرست في منتصف الوسط المغذي، باستعمال إبرة الزرع زُرعت مسحة مأخوذة من السلالة الجرثومية المدروسة في الزوايا الأربعة حول نقطة الزراعة الفطرية. حضنت الأطباق بدرجة 28 مئوية، لمدة

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

أسبوع. ومن ثم تتبع نمو الفطر بوجود السلالة الجرثومية لدراسة التأثير التثبيطي
المُحتمل.

5. دراسة التأثير الجرثومي في إفراز فطر *Aspergillus flavus* للأفلاتوكسين B1:

بعد تقييم كفاءة الجراثيم المدروسة حيويًا بتثبيط نمو الفطر، اختُبرت مقدرتها في الحد من
إفرازه للأفلاتوكسين B1، بزراعة النوع الجرثومي في وسط زراعة سائل 25 LB Broth
مل وذلك بأخذ مسحة من النوع الجرثومي المدروس ومزجها ضمن سائل الزراعة، ثم
مزج 500 ميكرو لتر من المعلق البوغي ضمن الوسط، حُضنت الأنابيب في حمام مائي
مضبوطة حرارته 28 م°، ورج 100 دورة/دقيقة، ولمدة أسبوع. كما حُضِر أنبوب زراعة
شاهد مزروع ضمنه الفطر المدروس فقط، وذلك بهدف دراسة الفرق بين المقدرة
الجرثومية المُحتملة في تثبيط إفرازه للأفلاتوكسين B1، وإنتاجه للسم عند النمو في الوسط
الزرعي بغياب النوع الجرثومي المثبط. بعد أسبوع التجربة استُخلص الأفلاتوكسين B1
بالطريقة الآتية [25]:

1. نُقل أنبوب الزراعة السائل 14000 دورة/دقيقة مدة 10 دقائق.
2. نُقل السائل الطافي إلى أرنينة زجاجية، ثم أُضيف 100 مل من المذيب
العضوي الكلورفورم، ثم وُضعت العينة على الرجاج مدة ساعة.
3. رُشح الوسط باستعمال ورقة ترشيح مُضاف لها سلفات الصوديوم، كُرر الترشيح
مرتين.

4. تم تبخير العينة باستعمال جهاز المبخر الدوار بعد ضبط حرارته 40 درجة مئوية، والضغط 474 مللي بار.

5. بعد تمام التجفيف حُلت العينة في 500 ميكرو لتر من الكلورفورم.

6. اختبر إنتاج الأفلاتوكسين بطريقة الكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer

Chromatography "TLC" بترحيل العينة على صفيحة السيلكا، ضمن

محلول الترحيل المركب من: كلورفورم، أسيتون 1:9.

7. تم ملاحظة تآلق الأفلاتوكسين المفرز أو غياب وجوده في العينات بواسطة

جهاز وحدة الكشف بالأشعة فوق البنفسجية UV.

6. اختبار التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1 بواسطة السلالات الجرثومية

المدرسة:

بعد دراسة الفاعلية التضادية للسلالات الجرثومية في التنشيط الحيوي لنمو الفطر والحد

من إفرازه للأفلاتوكسين B1، تم إجراء اختبار أولي للمقدرة الحيوية لأنواع الجرثومية

المدرسة على تفكيك الأفلاتوكسين؛ وذلك بزراعة النوع الجرثومي ضمن وسط ملحي

فقير بالمواد المغذية MSM يحتوي على B1 كمصدر وحيد للكربون والطاقة بتركيز 20

نانوغرام/ميكرو لتر، في ظروف حضانة: درجة الحرارة 30 م°، والرج 115 دورة/دقيقة، مدة

سنة أسابيع.

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

تم تتبع التدرك الحيوي للأفلاتوكسين بواسطة الجراثيم أسبوعياً بترحيل 10 ميكرو لتر من وسط الزراعة على صفيحة السيلكا، ومقارنة التآلق تحت أشعة UV مع الشاهد وسط الزراعة والأفلاتوكسين المضاف للوسط فقط.

نتائج البحث:

1. التوصيف الجزيئي للعزلات الجرثومية المعزولة من التربة:

وُصِّفَت العزلات الجرثومية المعزولة من الترب جزيئياً بناءً على تسلسل المورثة 16S rRNA بعد تضخيمها بتفاعل PCR ، إذ حُدد هوية 107 سلالات جرثومية، وُثق التسلسل النكليوتيدي للسلالات الجرثومية الموصَّفة على مستوى الجنس والنوع والأعلى موثوقية في قاعدة البيانات NCBI GeneBank databases تحت أرقام تعريفية (GenBank ID: from MW475085 To MW475154). بينت نتائج البحث أن جنس *Bacillus* كان الأكثر وفرة ضمن عينات التربة المدروسة حيث شكّل 37.38% من مجموع العزلات الجرثومية المدروسة، يليه الجنس *Acinetobacter* و *Pseudomonas* بنسبة 21.49%، 14.01% على الترتيب، الجدول

2.

الجدول 2: نتائج التوصيف الجزيئي للأنواع الجرثومية المنتقاة بهدف دراسة مقدراتها

الحيوية

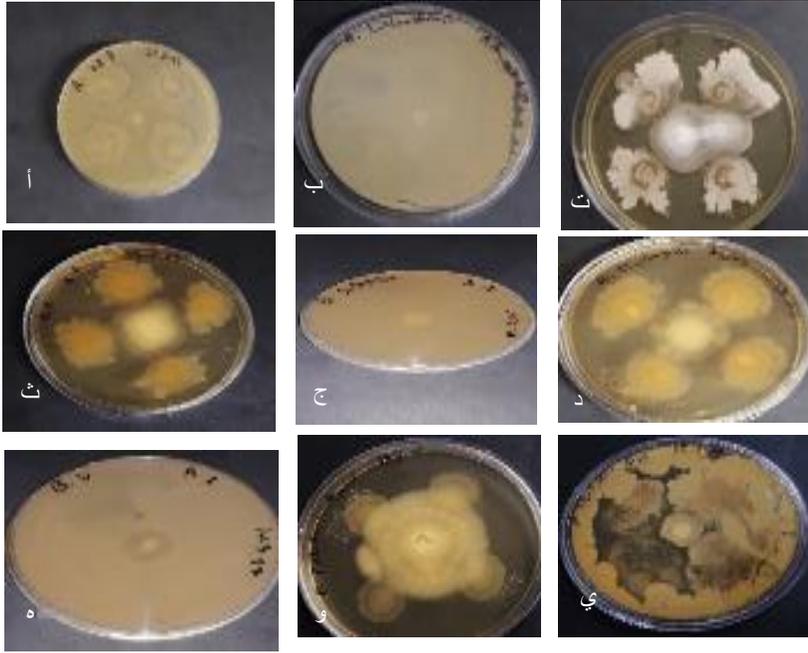
الرقم التعريفي 16S rDNA Accession N	السلالة	النوع المدروس	الجنس
MW475140	B3c	<i>A. baumannii</i>	<i>Acinetobacter</i>
MW475094	A1-3a	<i>B. licheniformis</i>	<i>Bacillus</i>
MW475117	A3-2f	<i>B. megaterium</i>	
MW475123	A3-3g	<i>B. pumilus</i>	
MW475119	A3-2j	<i>B. thuringiensis</i>	
MW475093	A1-2f	<i>B. subtilis</i>	
MW475097	A1-3d	<i>B. velezensis</i>	
MW475087	A1-1d	<i>P. putida</i>	<i>Pseudomonas</i>
MW475152	D2e	<i>P. stutzeri</i>	

2. التضادية الحيوية للسلالات الجرثومية ضد فطر *Aspergillus flavus*:

بينت نتائج اختبار الفاعلية الحيوية للسلالات الجرثومية في تثبيط نمو فطر *Aspergillus flavus* مقدرة ثمان سلالات من بين السلالات التسع المدروسة على الحد من نمو الفطر على وسط الزرع LB :

A. baumannii، *B. licheniformis*، *B. megaterium*، *B. pumilus*، *B. thuringiensis*، *B. subtilis*، *B. velezensis*، *P. stutzeri*. حيث تمثل الأثر التثبيطي في الحد من نمو الفطر تبعاً لقطر مستعمرة الفطر مقارنة بنمو مستعمرة الفطر الشاهد، كما تشكلت هالة تثبيط حول الفطر دلالة على الفاعلية التضادية عند السلالتين *B. subtilis*، *B. velezensis*. على خلاف ذلك تبين أن السلالة غير فعالة في تثبيط نمو الفطر *P. putida*، ومنعه من التبوغ؛ إنما التأثير كان عكسياً إذ نمى الفطر على حساب الجراثيم النامية. يوضح الشكل 2 نتائج اختبار التضادية.

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر *Aspergillus flavus* السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1



الشكل 2: صور توضيحية لنتائج اختبار التضادية الحيوية لسلالات الجرثومية المدروسة: أ. *A. subtilis*، ب. *A. baumannii*، ج. *A. licheniformis*، د. *A. thuringiensis*، هـ. *A. velezensis*، و. *P. putida*، ي. *P. stutzeri*، ث. *B. megaterium*، ج. *B. pumilus*، أ. *B. subtilis*.

3. تثبيط إفراز فطر *Aspergillus flavus* للأفلاتوكسين B1:

بينت نتائج التجربة أن سبع سلالات من بين السلالات المدروسة تمكنت من كبح نشاط الفطر، إذ تثبتت مقدرته على إنتاج الأفلاتوكسين ضمن وسط الزراعة، بينما السلالتين التابعتين لجنس *Pseudomonas* لم تتمكن من حد إفراز الأفلاتوكسين الجدول 3.

الجدول 3: نتائج مقدرة السلالات الجرثومية على تثبيط إفراز B1.

الجنس الجرثومي	النوع الجرثومي	نتيجة تثبيط إفراز B1 (+التثبيط/-التثبيط)
<i>Acinetobacter</i>	<i>A. baumannii</i>	+
<i>Bacillus</i>	<i>B. licheniformis</i>	+
	<i>B. megaterium</i>	+
	<i>B. pumilus</i>	+
	<i>B. thuringiensis</i>	+
	<i>B. subtilis</i>	+
	<i>B. velezensis</i>	+
<i>Pseudomonas</i>	<i>P. putida</i>	-
	<i>P. stutzeri</i>	-

4. اختبار التفكك الحيوي للأفلاتوكسين B1 بواسطة السلالات الجرثومية

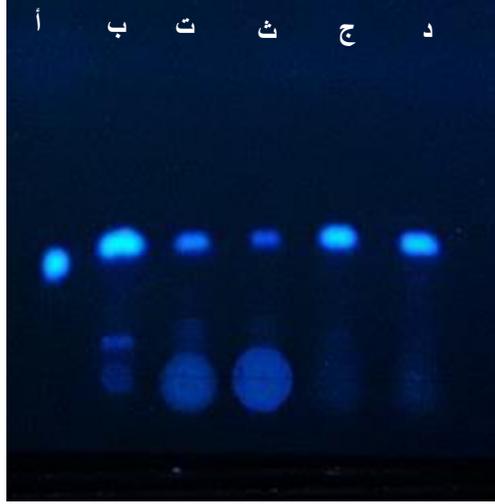
المدرسة:

تم تتبع نمو الجراثيم ضمن وسط الزراعة المضاف إليه الأفلاتوكسين كمصدراً وحيداً للطاقة أسبوعياً، في ختام أسابيع التجربة تبين حدوث تفكك جزئي لمركب B1 بواسطة سلالتين *B. megaterium* , *B. pumilus*، لوحظ ذلك من خلال انخفاض التآلق الواضح تحت أشعة UV مقارنة مع تآلق 1 ميكرو لتر من مركب العياري، وتآلق العينة الشاهد الحاوية على الوسط المستعمل المُعامل بالأفلاتوكسين فقط؛ مما يدل على انخفاض تركيزه في الوسط. وذلك على

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

خلاف بقية السلالات الجرثومية التي لم تتمكن من التعامل مع السم وتفكيكه.

يوضح الشكل 3 نتيجة الاختبار واختلاف التآلق بين العينات المدروسة.



الشكل 3: صورة توضيحية للمقارنة بين التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين، تبين نتائج الترحيل على صفيحة السيلكا تحت أشعة UV للعينات في الترتيب الآتي: أ. الأفلاتوكسين العياري، ب. الوسط المملح مضافاً إليه الأفلاتوكسين، ت. الوسط المملح بالسلالة *B. megaterium*، ث. الوسط المملح بالسلالة *B. pumilus*، ج. الوسط المملح بالسلالة *B. subtilis*، د. الوسط المملح بالسلالة *B. velezensis*.

المناقشة:

توافقت نتائج دراسة الفاعلية التضادية المميزة للأجناس الجرثومية: *Acinetobacter*، *Bacillus*، *Pseudomonas* مع دراسات سابقة تبرهن الدور الحيوي الذي تؤديه هذه الأجناس، إذ بينت دراسة في عام 2016 النشاط المضاد لفطر *Aspergillus* بواسطة مستقلبات ثانوية طيارة تفرزها عصيات *Acinetobacter baumannii* [26]، كما أكدت دراسة لنشاط جراثيم *B. licheniformis* ودورها في تثبيط نمو نوعين تابعين لجنس

Aspergillus: *A. flavus* ، *A. parasiticus* بنسبة 49%، 47% على الترتيب [27]،

لكن على خلاف الدراسات السابقة [28، 29] التي أثبتت مقدرة حيوية عالية بنسبة 93.6% لم تمتلك السلالة الجرثومية المدروسة فاعلية في التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين.

أما جنس *Bacillus Megaterium* تبين دراسة دور الببتيدات المفرزة بواسطة هذا النوع أثراً تثبيطياً في نمو فطر *Aspergillus flavus* ومنعه من تشكيل الأبواغ إضافة لتثبيط مقدرته على إفراز الأفلاتوكسين [30]، وهذا ماتم إثباته بالسلالة المدروسة في البحث من ناحية الفاعلية المميزة التي أبدتها في التضادية الحيوية ضد الفطر ومفرزته السامة.

كذلك وصّف في دراسات سابقة فاعلية التثبيط الحيوي لأنواع من الفطريات السامة من بينها فطر *Aspergillus* بواسطة مستقلبات حيوية مقاومة للحرارة، ولاختلاف درجات حموضة الوسط مفرزة بواسطة *B. pumilus* [31، 32].

يشتهر جنس *B. thuringiensis* في استثمار مقدراته في عمليات المكافحة الحيوية للآفات والممرضات النباتية [33، 34]، والفطور السامة لعل أهمها *A. flavus* [35] وهذا ما تم تأكيده في دراستنا، إذ ثبت النوع المذكور نمو الفطر وتبوغه.

تؤكد أبحاث عديدة تنوع الأدوار الحيوية للنوع الجرثومي *B. subtilis* أبرزها السيطرة الحيوية على فطر *A. flavus* [22، 36]، وهذا ماتم إثباته في دراستنا، حيث حدث من نمو الفطر المدروس، كما يتميز جنس *B. subtilis* بمقدرته الحيوية على تفكيك سموم

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على تثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

عضوية معدنة وشديدة الثباتية أهمها الأفلاتوكسين B1 [37، 38]؛ لكن بخلاف ذلك لم تتمكن السلالة المدروسة في بحثنا من النمو بوجود الأفلاتوكسين.

كما تؤكد دراسات عديدة حول النشاط المضاد للفطر الذي تتميز به *B. velezensis* من قبل الببتيدات الدهنية المفرزة بواسطة خلاياها؛ والتي تمكنها من كبح إنتاش الأبواغ، والحد من نموه الإعاشي [24، 39]. توافق نتائج اختبار التضادية الحيوية في هذا البحث نتائج الأبحاث السابقة إذ أبدت السلالة المدروسة دوراً تثبيطياً تمثل بنمو محدود للفطر وتشكل هالة تثبيط أحاطت بالمستعمرة الفطرية. على نقيض ذلك اختلفت نتائج هذا البحث مع الدراسات السابقة إذ لم تبد السلالة المدروسة فاعلية في منع الفطر من إنتاج سمه، كما لوحظ غياب مقدرتها على النمو بوجود الأفلاتوكسين، قد يُفسر ذلك باختلاف ظروف الزراعة مع الأبحاث السابقة التي تشير لحضن المستخلص الجرثومي بحرارة 80 م°، أدى ذلك لتفكيك عالي الفاعلية وصل لنسبة 94.70% [24].

تتميز الأنواع الجرثومية التي تنتمي لجنس *Pseudomonas* بتنوع أدوارها الحيوية في تفكيك سموم عضوية مختلفة، كذلك فعاليتها التضادية في تثبيط الفطر المدروس، اختلفت هذه الدراسة مع دراسات سابقة تبرهن دور *P. putida* في تثبيط نمو الفطر وكفاءتها في تفكيك مركب B1 بواسطة إنظيمات كإنظيم الليياز [40، 41]. ويُفسر ذلك لعدم توافر الظروف اللازمة لتحفيز إنظيمات التفكيك الحيوي عند النوع المدروس من درجة الحرارة ودرجة الحموضة pH الملائمة.

أما النوع الجرثومي *P. stutzeri* فتبين دراسة حديثة في عام 2022 كفاءة عالية في التثبيط الحيوي تُقدر بنسبة 100%، وفاعلية عالية في منعه من إفراز السم [42]، توافق نتائج البحث مع الدراسة المذكورة من ناحية المقدرة التثبيطية لنمو الفطر، لكن اختلفت معها بالكفاءة في منع الفطر من إفراز السم.

تُعد نتائج اختبار التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين واعدة لاستثمار المقدرة الحيوية للسلالتين في عمليات المعالجة الحيوية لعينات غذائية ملوثة، كما يمثل ماتم استخلاصه من نتائج نواة لأبحاث متطورة تهدف للتعلم بمسار التفكيك الحيوي ودراسة الآلية الدقيقة لتثبيط الفطر والسيطرة الحيوية على إنتاجه لمستقلباته السامة، وتفكيك مركب B1 الأشد سمية في الوسط الملوث به.

الاستنتاجات:

1. أثمر عن البحث توصيف جزئي لجراثيم معزولة من التربة المحلية.
2. تبين نتائج هذه الدراسة الدور الحيوي لسلالات من هذه الجراثيم في التثبيط الحيوي لنمو فطر *Aspergillus flavus* شديد السمية، كما تم تأكيد مقدرة سبع سلالات جرثومية على الحد من نشاط الفطر ومنعه من إفراز B1 في وسط الزراعة.
3. يقدم البحث دليلاً على تفرد سلالتين جرثوميتين *B. megaterium* , *B. pumilus* على تفكيك مركب B1 واستعماله كمصدر للكربون والطاقة.

التحري عن مقدرة سلالات جرثومية معزولة من ترب محلية على التثبيط الحيوي لفطر
Aspergillus flavus السام واختبار أولي لمقدرتها على التفكيك الحيوي للأفلاتوكسين B1

التوصيات:

1. متابعة التحري عن مقدرة السلالات الجرثومية التي أبدت فاعلية إيجابية في الاختبار الأولي للتفكيك الحيوي لمركب الأفلاتوكسين B1 من خلال الكشف الدقيق عن مستويات تفككه وذلك بطرائق الكروماتوغرافيا عالية الدقة.
2. استثمار الدور الحيوي الفعّال التي تؤديه جراثيم الترب في تفكيك الملوثات العضوية المعنّدة، وتحسين خصوبة التربة، وتعزيز نمو النباتات وحمايتها من الأمراض والآفات.

قائمة المراجع:

1. Daou, R., Joubrane, K., Maroun, R. G., Khabbaz, L. R., Ismail, A., & El Khoury, A. (2021). Mycotoxins: Factors influencing production and control strategies. AIMS Agriculture and Food, 6(1), 416-447
2. Iqbal, S. Z. (2021). Mycotoxins in food, recent development in food analysis and future challenges; a review. Current Opinion in Food Science, 42, 237-247.
3. YANG, Y., LI, G., WU, D., LIU, J., LI, X., LUO, P., ... & WU, Y. (2020). Recent advances on toxicity and determination methods of mycotoxins in foodstuffs. Trends in food science & Technology, 96, 233-252.
4. HAMAD, G. M., MEHANY, T., SIMAL-GANDARA, J., ABOU-ALELLA, S., ESUA, O. J., ABDEL-WAHHAB, M. A., & HAFEZ, E. E. (2023). A review of recent innovative strategies for controlling mycotoxins in foods. Food Control, 144, 109350..
5. ALSHANNAQ, A., & YU, J. H. (2017). Occurrence, toxicity, and analysis of major mycotoxins in food. International journal of environmental research and public health, 14(6), 632
6. COPPOCK, R. W., CHRISTIAN, R. G., & JACOBSEN, B. J. (2018). Aflatoxins. In Veterinary toxicology (pp. 983-994).
7. BENKERROUM, N. (2020). Chronic and acute toxicities of aflatoxins: Mechanisms of action. International journal of environmental research and public health, 17(2), 423.

- .8 EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (CONTAM), SCHRENK, D., BIGNAMI, M., BODIN, L., CHIPMAN, J. K., DEL MAZO, J., ... & WALLACE, H. (2020). Risk assessment of aflatoxins in food. Efsa Journal, 18(3), e06040.
- .9 CHO, H. J., SON, S. H., CHEN, W., SON, Y. E., LEE, I., YU, J. H., & PARK, H. S. (2022). Regulation of Conidiogenesis in *Aspergillus flavus*. Cells, 11(18), 2796.
- .10 AWUCHI, C. G., AMAGWULA, I. O., PRIYA, P., KUMAR, R., YEZDANI, U., & KHAN, M. G. (2020). Aflatoxins in foods and feeds: A review on health implications, detection, and control. Bull. Environ. Pharmacol. Life Sci, 9, 149-155.
- .11 EL-SAYED, R. A., JEBUR, A. B., KANG, W., & EL-DEMERDASH, F. M. (2022). An overview on the major mycotoxins in food products: Characteristics, toxicity, and analysis. Journal of Future Foods, 2(2), 91-102.
- .12 VARSHA, K. K., & NAMPOOTHIRI, K. M. (2016). Appraisal of lactic acid bacteria as protective cultures. Food Control, 69, 61-64.
- .13 BAKIRCI, G. T. (2020). Investigation of aflatoxins levels in commercial dried figs from western Turkey. International Food Research Journal, 27(2), 245-251.
- .14 NAZHAND, A., DURAZZO, A., LUCARINI, M., SOUTO, E. B., & SANTINI, A. (2020). Characteristics, occurrence, detection and detoxification of aflatoxins in foods and feeds. Foods, 9(5), 644.
- .15 KUMAR, P., MAHATO, D. K., KAMLE, M., MOHANTA, T. K., & KANG, S. G. (2017). Aflatoxins: A global concern

- for food safety, human health and their management. Frontiers in microbiology, 7, 2170.
- .16 LEYVA SALAS, M., MOUNIER, J., VALENCE, F., COTON, M., THIERRY, A., & COTON, E. (2017). Antifungal microbial agents for food biopreservation—A review. Microorganisms, 5(3), 37.
- .17 JAMES, A., & ZIKANKUBA, V. L. (2018). Mycotoxins contamination in maize alarms food safety in sub-Saharan Africa. Food Control, 90, 372-381.
- .18 KARLOVSKY, P., SUMAN, M., BERTHILLER, F., DE MEESTER, J., EISENBRAND, G., PERRIN, I., ... & DUSSORT, P. (2016). Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination. Mycotoxin research, 32, 179-205.
- .19 IORDACHE, F., GHEORGHE, I., LAZAR, V., CURUTIU, C., DITU, L. M., GRUMEZESCU, A. M., & HOLBAN, A. M. (2017). Nanostructured materials for prolonged and safe food preservation. In Food preservation (pp. 305-335).
- .20 DEY, S., & NAGABABU, B. H. (2022). Applications of food color and bio-preservatives in the food and its effect on the human health. Food Chemistry Advances, 1, 100019.
- .21 SINGH, V. P. (2018). Recent approaches in food bio-preservation-a review. Open veterinary journal, 8(1), 104-111.
- .22 FARZANEH, M., SHI, Z. Q., AHMADZADEH, M., HU, L. B., & GHASSEMPOUR, A. (2016). Inhibition of the *Aspergillus flavus* growth and aflatoxin B1 contamination on pistachio nut by fengycin and surfactin-producing *Bacillus subtilis* UTBSP1. The plant pathology journal, 32(3), 209.

- .23 SADIQ, F. A., YAN, B., TIAN, F., ZHAO, J., ZHANG, H., & CHEN, W. (2019). Lactic acid bacteria as antifungal and anti- mycotoxigenic agents: a comprehensive review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 18(5), 1403-1436.
- .24 SHU, X., WANG, Y., ZHOU, Q., LI, M., HU, H., MA, Y., ... & WU, L. (2018). Biological degradation of aflatoxin B1 by cell-free extracts of *Bacillus velezensis* DY3108 with broad pH stability and excellent thermostability. Toxins, 10(8), 330.
- .25 WACOO, A. P., WENDIRO, D., VUZI, P. C., & HAWUMBA, J. F. (2014). Methods for detection of aflatoxins in agricultural food crops.
- .26 KADHIM, M. J. (2016). In Vitro antifungal potential of *Acinetobacter baumannii* and determination of its chemical composition by gas chromatography-mass spectrometry. Der Pharma Chemica, 8(19), 657-665.
- .27 UL HASSAN, Z., AL THANI, R., ALNAIMI, H., MIGHELI, Q., & JAOUA, S. (2019). Investigation and application of *Bacillus licheniformis* volatile compounds for the biological control of toxigenic *Aspergillus* and *Penicillium* spp. ACS omega, 4(17), 17186-17193.
- .28 WANG, Y., ZHANG, H., YAN, H., YIN, C., LIU, Y., XU, Q., ... & ZHANG, Z. (2018). Effective biodegradation of aflatoxin B1 using the *Bacillus licheniformis* (BL010) strain. Toxins, 10(12), 497.
- .29 RISAN, M. H., & MUHSIN, A. H. (2015). Efficiency of *Bacillus licheniformis* to reduce aflatoxin B1 produced by *Aspergillus flavus*. Al-Nahrain Journal of Science, 18(2), 108-113

- .30 CHEN, Y., KONG, Q., & LIANG, Y. (2019). Three newly identified peptides from *Bacillus megaterium* strongly inhibit the growth and aflatoxin B1 production of *Aspergillus flavus*. Food Control, 95, 41-49.
- .31 HIGAZY, N. S., SALEH, A. E., HASSAN, Z. U., AL THANI, R., MIGHELI, Q., & JAOUA, S. (2021). Investigation and application of *Bacillus pumilus* QBP344-3 in the control of *Aspergillus carbonarius* and ochratoxin A contamination. Food Control, 119, 107464.
- .32 MUNIMBAZI, & BULLERMAN. (1998). Isolation and partial characterization of antifungal metabolites of *Bacillus pumilus*. Journal of applied microbiology, 84(6), 959-968.
- .33 BRAVO, A., LIKITVIVATANAVONG, S., GILL, S. S., & SOBERÓN, M. (2011). *Bacillus thuringiensis*: a story of a successful bioinsecticide. Insect biochemistry and molecular biology, 41(7), 423-431.
- .34 DOMÍNGUEZ-ARRIZABALAGA, M., VILLANUEVA, M., ESCRICHE, B., ANCÍN-AZPILICUETA, C., & CABALLERO, P. (2020). Insecticidal activity of *Bacillus thuringiensis* proteins against coleopteran pests. Toxins, 12(7), 430.
- .35 GE, J., HU, J., CUI, S., WANG, Y., XU, C., & LIU, W. (2024). Biosynthesis of Bt-Ag2O nanoparticles using *Bacillus thuringiensis* and their pesticidal and antimicrobial activities. Applied Microbiology and Biotechnology, 108(1), 157.
- .36 YUAN, S., WU, Y., JIN, J., TONG, S., ZHANG, L., & CAI, Y. (2023). Biocontrol Capabilities of *Bacillus subtilis* E11 against *Aspergillus flavus* In Vitro and for Dried Red Chili (*Capsicum annum* L.). Toxins, 15(5), 308.

- .37 SURESH, G., CABEZUDO, I., PULICHARLA, R., CUPRYS, A., ROUISSI, T., & BRAR, S. K. (2020). Biodegradation of aflatoxin B1 with cell-free extracts of *Trametes versicolor* and *Bacillus subtilis*. Research in Veterinary Science, 133, 85-91.
- .38 AL-MAMARI, A., AL-SADI, A. M., AL-HARRASI, M. M. A., BABU, S. S., AL-MAHMOOLI, I. H., & VELAZHAHAN, R. (2023). Biodegradation of aflatoxin B1 by *Bacillus subtilis* YGT1 isolated from yoghurt. International Food Research Journal, 30(1), 142-150.
- .39 LI, S., XU, X., ZHAO, T., MA, J., ZHAO, L., SONG, Q., & SUN, W. (2022). Screening of *Bacillus velezensis* E2 and the inhibitory effect of its antifungal substances on *Aspergillus flavus*. Foods, 11(2), 140.
- .40 SINGH, J., & MEHTA, A. (2022). The main Aflatoxin B1 degrading enzyme in *Pseudomonas putida* is thermostable lipase. Heliyon, 8(10).
- .41 SAMUEL, M. S., SIVARAMAKRISHNA, A., & MEHTA, A. (2014). Degradation and detoxification of aflatoxin B1 by *Pseudomonas putida*. International Biodeterioration & Biodegradation, 86, 202-209.
- .42 GONG, A. D., LEI, Y. Y., HE, W. J., LIAO, Y. C., MA, L., ZHANG, T. T., & ZHANG, J. B. (2022). The Inhibitory Effect of *Pseudomonas stutzeri* YM6 on *Aspergillus flavus* Growth and Aflatoxins Production by the Production of Volatile Dimethyl Trisulfide. Toxins, 14(11), 788.

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعقداتها مع المعادن (Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II})

طلال الحسن*، فائز حزواني**، خالد الزير***

ملخص البحث

تم تحضير المرتبطة (VHMB) بطريقتين الأولى الطريقة التقليدية وذلك وفق تفاعل تكاثف الحمض الأميني Valin و 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd ليعطي أساس شيف من النمط NO_2 ، أما الطريقة الثانية فهي طريقة الطحن باستخدام هاون ومدقة بدون استخدام مذيب، ثم حُضرت المعقدات المعدنية للمرتبطة (VHMB) مع أيونات المعادن التالية (Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II}) ونسبة مولية (1:1) كما هو موضح في الصيغ الآتية:



دُرست بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) ومطيافية (UV-VIS). أظهرت نتائج الدراسة توافقاً مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة، قيست الناقلية للمركبات وتبين أن جميع هذه المركبات غير كهليلتية، كما أعطت طريقة الطحن مردوداً أعلى بالمقارنة بالطريقة التقليدية.

كلمات مفتاحية: أحماض أمينية، الفالين، أسس شيف، معقدات معدنية.

(* طالب ماجستير كيمياء لا عضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

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

(*** دكتور في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الفرات - حمص - سوريا.

Synthesis and characterization of valine amino acid and its complexes with metals (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II})

Talal Alhassan^{*}, Faez hzwany^{**}, Kaled alzobar^{***}

Abstract

The ligand (VHMB) was prepared using two methods. The first method involved grinding valine amino acid (Valine) and 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde in an agate mortar without the use of a solvent. The second method was the traditional method, where the condensation reaction between Valine and 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde was carried out to form a Schiff base of the NO₂-type. The ligand (VHMB) was then complexed with divalent metal ions (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}) in a 1:1 molar ratio, resulting in the formation of the following metal complexes: [Cd (VHMB)Cl], [Cu (VHMB)Cl], and [Co (VHMB)Cl].

The ligand and prepared complexes were characterized using various spectroscopic techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H-NMR, 13C-NMR), and UV-visible spectroscopy (UV-VIS)., revealing that all of these compounds were non-electrolytes. Additionally, the grinding method yielded higher yields compared to the traditional method.

Keywords: Amino Acids, Valin, Schiff bases, Metal Complexes.

^{*}) inorganic Chemistry Master Student- Department of chemistry-Faculty of science-Albaath university Homs-Syria.

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

^{***}) professor, Department of chemistry-Faculty of science- Al-Furat university - Syria

1- مقدمة:

تُعتبر كيمياء المعقدات في الماضي تحديًا بالنسبة للعلماء، حيث كانت مركبات غير عادية وصعبة التفسير وفقاً للنظريات المعروفة في ذلك الوقت. وبناءً على الاكتشافات العلمية والتقدم في مجال الكيمياء، أصبح لدينا الآن فهماً أعمق لبعض هذه المركبات وتفاعلاتها [1-2-3]، من بين هذه المركبات المهمة، نجد الكلوروفيل والهيموغلوبين وسيسلاتين، وهذا ما جذب اهتمام الباحثين لاكتشاف واصطناع مركبات أخرى [4-5].

إنَّ أسس شيف المشتقة من الأحماض الأمينية هي إحدى هذه المركبات التي استُخدمت كمرتبطات لاصطناع معقدات معدنية إذ يتم الحصول عليها من خلال تفاعل تكاثف بين مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية ومجموعة الكربونيل في (الألدهيدات / الكيتونات) [6-7-8]، أبدت هذه المركبات ثباتية عالية وذوبانية أكبر في المذيبات العضوية مقارنةً بأسس شيف التقليدية [9-10]، كما يلعب الأس الهيدروجيني دوراً هاماً في تفاعل تكاثف الأحماض الأمينية مع الألدهيدات. وفي الغالب يتطلب تكوين أسس شيف المشتقة من الأحماض الأمينية وجود أساس وذلك بسبب تأثير أيون الزيترون (NH_3^+) [11-12].

مؤخراً زاد عدد الأوراق البحثية التي تتناول التطبيقات الاصطناعية أو التحليلية أو الطبية الحيوية للمرتبطات التي تحتوي على حمض أميني ومعقداتها زيادةً كبيرةً في السنوات القليلة الماضية [13]، وذلك لأن الأحماض الأمينية تتمتع بأهمية خاصة عند مقارنتها مع المركبات الكيميائية الأخرى، بمعنى أنها تعتبر حجر الأساس للكائنات الحية كونها تُشكل الوحدات الأساسية لبناء البروتينات [14-15]، وعلاوةً على ذلك تحتوي في هيكلها على مجموعات رئيسية وهي مجموعة الأمين ومجموعة الكربوكسيل مما يجعلها مركبات مخلبية جيدة وقادرة على تكوين معقدات مستقرة مع الأيونات المعدنية وأظهار أنشطة بيولوجية كبيرة [16-17].

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعدّاتها مع المعادن (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II})

تضمنت الطرق التقليدية لاصطناع قواعد شيف استخدام ظروف قاسية، مثل درجات الحرارة المرتفعة والمحفزات الحمضية أو القاعدية، والتي يمكن أن تولد منتجات ثانوية ضارة، ولهذا اكتسبت الطرق الاصطناعية الخضراء لتخليق قواعد شيف اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب الحاجة إلى أساليب أكثر صديقة للبيئة واستدامة في إنتاج المواد الكيميائية، وإعطاء مردوداً أفضل، وزمن تفاعل أقل مقارنةً مع الطريقة التقليدية [18].

2- هدف البحث:

يهدف البحث إلى:

- 1- اصطناع المرتبطة الجديدة (VHMB) وذلك انطلاقاً من الحمض الأميني الفالين و2-هيدوكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد بطريقتين التقليدية والطحن.
- 2- تحضير عدد من المعقدات المعدنية لهذه المرتبطة وذلك مع بعض أيونات المعادن الانتقالية Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}.
- 3- إثبات بنية المرتبطة والمعدّات المحضرة بالطرائق الطيفية والتقانات المتاحة.

3- القسم التجريبي:

3-1 التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي بروتوني و كربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker.
- جهاز الأشعة تحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية- قسم الكيمياء - جامعة البعث - سوريا.

- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Vis-UV) من شركة Jasco اليابانية (جامعة البعث).
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة البعث).
- جهاز درجة الأنصهار (جامعة البعث).
- مجفف لتجفيف العينات من إنتاج شركة (memmert).
- مرمدة من نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100°C
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.
- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2 المواد المستخدمة:

- الفالين ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$) إنتاج شركة (MERCK) بنقاوة (98%).
- 2-هيدروكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) إنتاج شركة (BDH) بنقاوة (98%).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) إنتاج شركة (BDH) بنقاوة (99%).
- إيثانول، ميتانول، كلوروفورم، هكسان، دي مثيل السلفوكسيد، إنتاج شركة (BDH).

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعدّاتها مع المعادن (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II})

- كلوريد الكوبالت (II) اللامائي CoCl₂ (Anhydrous chloride Cobalt) من إنتاج شركة (Merck) بنقاوة 98%.
- كلوريد النحاس (II) اللامائي CuCl₂ (Anhydrous chloride Copper) من إنتاج شركة (Merck) بنقاوة 98%.
- كلوريد الكاديوم (II) اللامائي CdCl₂ (Anhydrous chloride Copper) من إنتاج شركة (Merck) بنقاوة 98%.

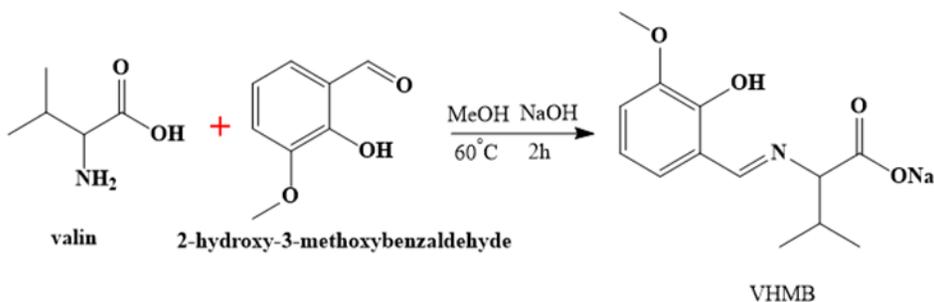
4- القسم العملي:

4-1- تحضير المرتبطة (VHMB):

تم تحضير المرتبطة

sodium (S, E)-2-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-3-methylbutanoate (VHMB)

وذلك وفق المخطط الآتي:



الطريقة الأولى: الطريقة التقليدية

نضع في حوجلة ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.117gr, 1mmol) من الفالين المذاب في (15ml) ميثانول نقي حاوي على (0.04gr-1mmol) هيدروكسيد الصوديوم ، وأجري التسخين مع التحريك حتى تمام الانحلال للمادة وذلك عند الدرجة (50C°) ، بعد ذلك اضيف (0.152gr-1mmol) 2-هيدوكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد المذاب في (10ml) ميثانول بالتنقيط مع استمرار تحريك مزيج التفاعل عند درجة الحرارة 60°C ولمدة (2) ساعة، ومراقبة سير التفاعل عن طريق كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حتى النهاية. بعد ذلك اختزل المحلول السابق الى النصف وترك في درجة حرارة المخبر لمدة 24 ساعة. حصلنا على راسب اصفر لامع تم تنقيته عن طريق غسله بالهكسان الساخن ثم إعادة بلورته بالإيثانول الساخن، كان وزنه بعد التجفيف (0.1933g) وبلغ مردود التفاعل (70.80%).

قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحد أنها تبلغ 140-142°C وهي تختلف عن درجة انصهار المواد الأولية حيث أن درجة انصهار الحمض الاميني الفالين 298°C والألدheid المستخدم 40°C مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

الطريقة الثانية: طريقة الطحن

تعد هذه الطريقة من طرائق الاصطناع الصديقة للبيئة حيث تم اصطناع المرتبطة (VHMB) وفق الخطوات الآتية:

تم وزن الفالين (0.117gr, 1mmol) وهيدروكسيد الصوديوم (0.04gr, 1mmol) ووضعهما في هاون وتم طحنهما باستمرار حتى أصبحت الخليط لزجاً، ثم تم إضافة- 2هيدروكسي-3-ميتوكسي البنزالدهيد (0.152gr, 1mmol) وطحنه بشكل مستمر حتى

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعدّاتها مع المعادن (Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II})

تحول لون المواد المتفاعلة إلى الأصفر، وتم الحصول على مسحوق صلب بعد حوالي 30 دقيقة. تمت عملية التفاعل في درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك غسل المنتج بالهكسان الساخن، ثم إعادة بلورته بالإيثانول الساخن، كان وزنه بعد التجفيف (0.2084gr) وبلغ مردود التفاعل (76.33%) [19].

2-4 الطريقة العامة لتحضير معقدات المعادن (Cu^{II} , Co^{II} , Cd^{II}) مع المرتبطة (VHMB):

(1) يوضع في حوجة كروية ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بقضيب مغناطيسي (للتحرك) ومبرد عكوس (0.338gr-1mmol) من المرتبطة المصنعة مذابة في (15ml) من الميثانول.

(2) يذاب (1mmol) من كلوريدات المعادن الثنائية اللامائية MCl_2 في (10ml) ميثانول (الإضافة بالتنقيط على مدى 15 دقيقة).

(3) يجري غليان مرتد (Reflux) لمدة (5) ساعات عند درجة (68°C) مع التحريك.

(4) بعد ذلك يختزل الحجم تقريبا الى (5ml).

(5) يبرد الناتج في درجة حرارة الغرفة ويترك الى اليوم الثاني ويفصل الراسب ويغسل بالكلوروفورم ومن ثم ببضع قطرات من الماء وأخيرا بثاني اتيل الايثر، ثم جفف ووزن وحسب المردود.

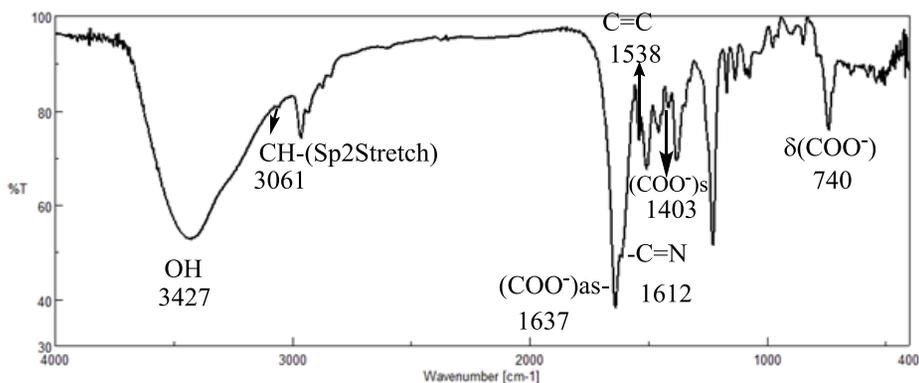
5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة بنية المرتبطة:

تم اصطناع المرتبطة (VHMB) وللتأكد من هويتها تم دراستها وفق المطيافيات الاتية (FT-IR) و (VU-VIS) و ($^1\text{H-NMR}$) و ($^{13}\text{C-NMR}$).

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (VHMB):

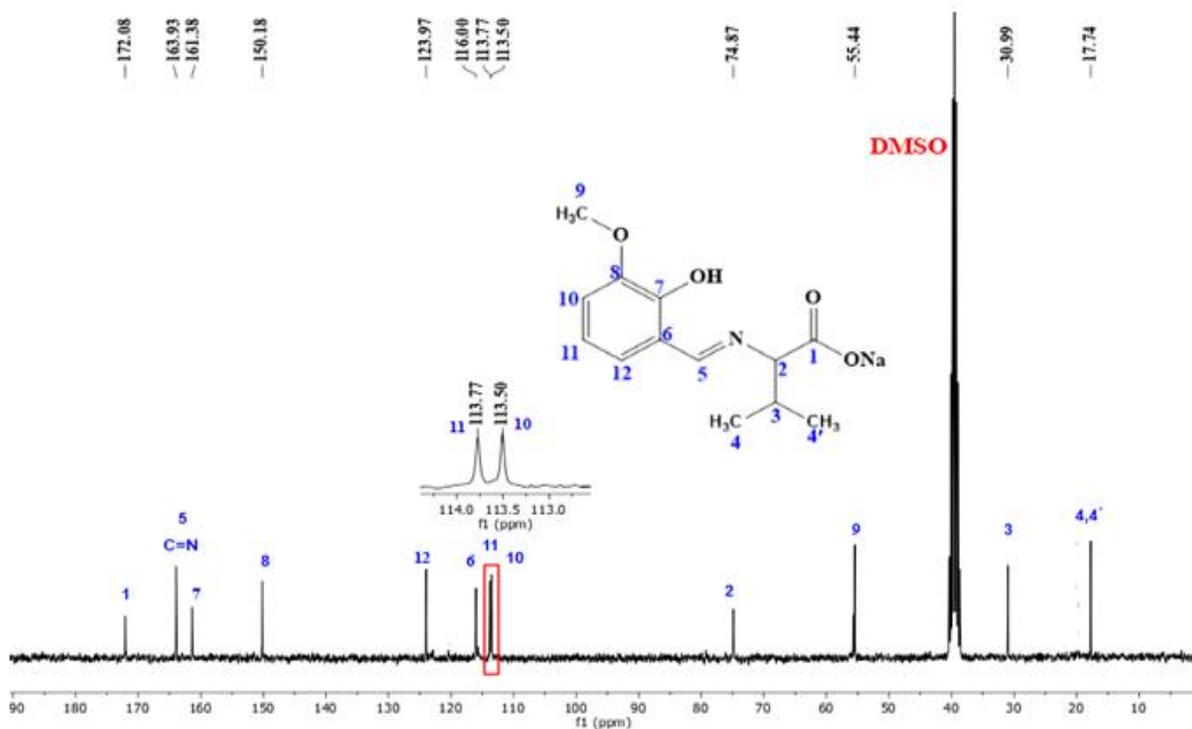
يلاحظ في طيف FT-IR للمرتبطة وجود عصابة امتصاص عند (1612cm^{-1}) عائدة لامتطاط الرابطة ($\text{C}=\text{N}$) واختفاء عصابات الامتصاص عائدة للزمر (NH_2) حني في الأمين و ($\text{C}=\text{O}$) في الألهيد كما تظهر عصابة امتصاص عند (3427cm^{-1}) عائدة للرابطة (O-H) وعصابتي امتصاص عند (1637cm^{-1}) و (1403cm^{-1}) على التوالي عائدة لاهتزاز الرابطة (COO^-)_{as} و (COO^-)_s على التوالي بالإضافة لعصابة امتصاص عند (1538cm^{-1}) العائدة لامتطاط الرابطة ($\text{C}=\text{C}$) كما هو موضح بالشكل (1)



الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمرتبطة (VHMB)

ثانياً: مطيافية الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة (VHMB):

تم تسجيل الطيف البروتوني $^1\text{H-NMR}$ والكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة في مذيب DMSO المديتر، حيث يظهر في الطيف $^{13}\text{C-NMR}$ الشكل (2) وجود 12 إشارة عائدة الى 13 ذرة كربون، مع الاخذ بعين الاعتبار التناظر في المركب المدروس، اذ يظهر انزياح عند 163.93ppm يعود لزمرة الايمين، وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (1).



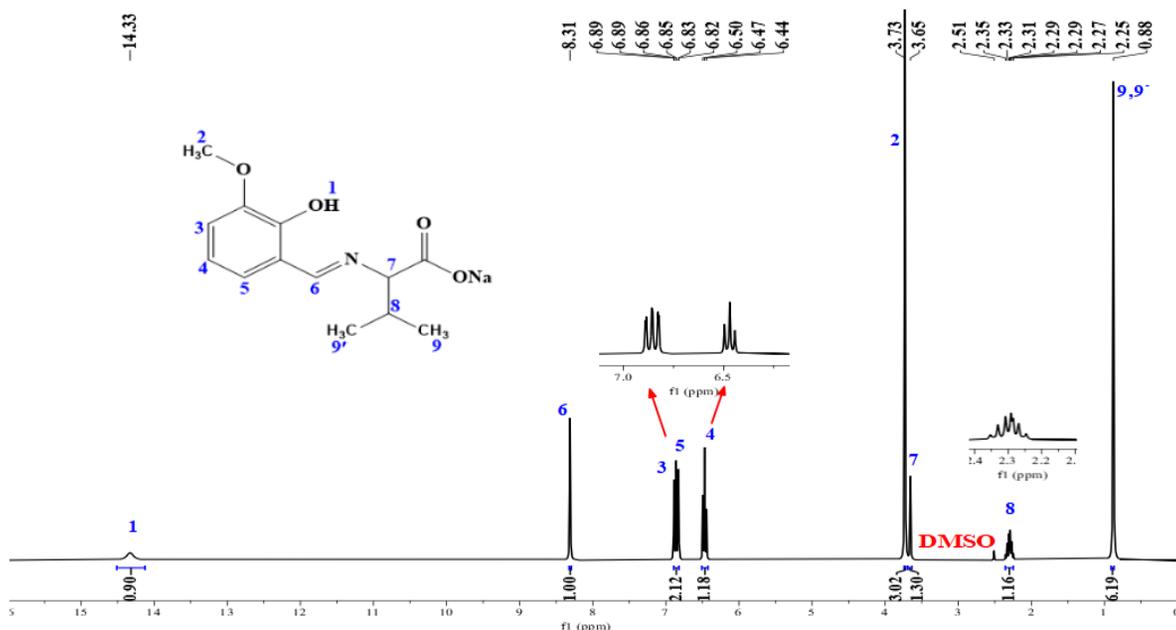
الشكل (2) طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبطة في مذيب DMSO

رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي δ ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي δ ppm
1	172.08	7	161.38
2	74.87	8	150.18
3	30.99	9	55.44
4,4'	17.74	10	113.50
5	163.93	11	113.77
6	116	12	123.97

الجدول (1) قيم الانزياحات الكيميائية في طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للمرتبط في مذيب DMSO المديتر

كما يظهر في طيف $^1\text{H-NMR}$ الشكل (3) وجود إشارة أحادية عند الانزياح (14.33ppm) تعود لزمرة الهيدروكسيل وإشارة أحادية عند الانزياح (8.31ppm) تعود لبروتون زمرة اليمين وانزياحات أخرى موضحة بالجدول (2).

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعدّاتها مع المعادن (Co^{II} , Cu^{II} , Cd^{II})



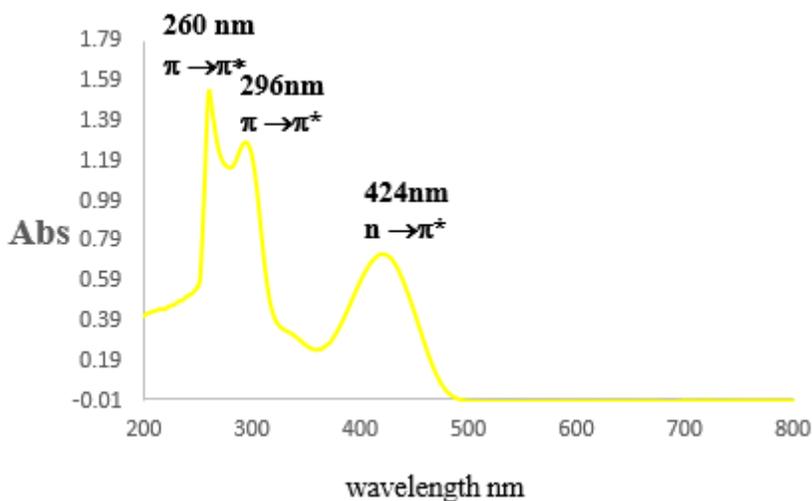
الشكل (3) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبط في مذيب DMSO

الانزياح الكيميائي δ ppm	عدد البروتونات ونوع الإشارة	الإشارة البروتونية
14.33	1H, S	OH
8.31	1H, S	6
6.86	2H, m	3,5
6.47	1H, S	4
3.37	3H, S	2
3.65	1H, S	7
2.29	1H, m	8
0.88	6H, S	9,9'

الجدول (2) قيم انزياحات الكيميائية في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبط في مذيب DMSO

ثالثاً: مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمرتبطة (VHMB):

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS) للمرتبطة (VHMB) في مذيب دي مثيل السلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1cm وبدرجة حرارة الغرفة ثلاث قمم واضحة عند (260nm,296nm,424nm) كما يوضح الشكل (4) يمكن أن تعزى الى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة حيث تمثل القمة الأولى والثانية ذات الشدة العالية عند(260nm,296nm) الانتقال الإلكتروني من النوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على مجموعة اليمين (C=N)، ومجموعة الكربوكسيل (COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية، أما القمة الثالثة ذات الشدة المنخفضة عند(424nm) فتمثل الانتقال الإلكتروني من النوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية والفينولية، ونيتروجين الأزوميثين في المركب.



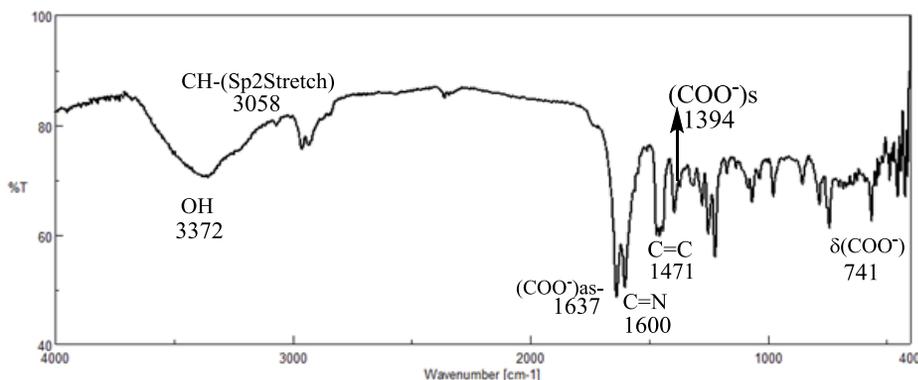
الشكل (4) طيف (UV-VIS) للمرتبطة (VHMB)

5-2- دراسة بنية المعقدات المعدنية المحضرة:

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu (VHMB) Cl] :

نلاحظ من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس الشكل (5) بمقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 1612cm^{-1} في المرتبطة الى 1600cm^{-1} في المعقد.

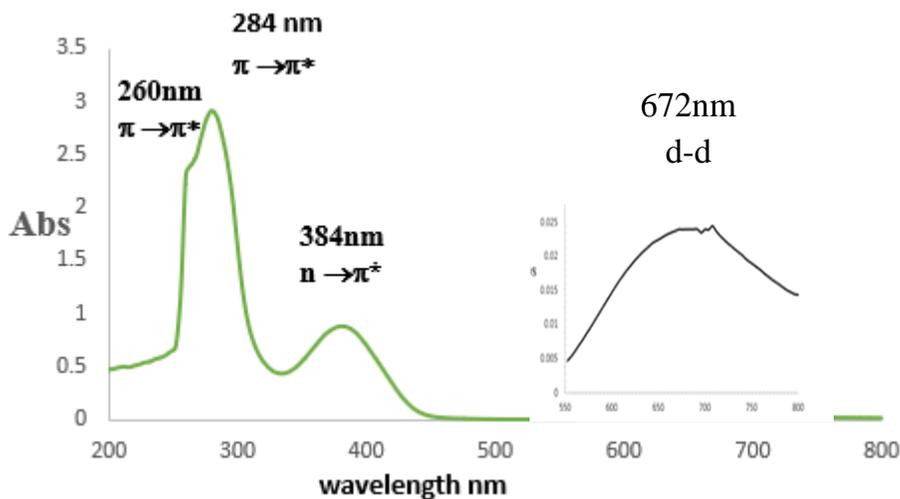
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 3427cm^{-1} في المرتبطة الى 3372cm^{-1} في المعقد بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسيلات هو 241cm^{-1} مما يدل على تساند الأيون المعدني Cu^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسيلات (COO^-) وذرة لأزوت في مجموعة الامين (C=N) وذرة اكسجين (O-H) [20-22].



الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد [Cu (VHMB) Cl]:

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد النحاس الشكل (6) وجود ثلاث قمم الأولى تقع عند (260nm) والثانية عند (284nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الايمين (C=N) ، ومجموعة الكربوكسيل (COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية، في حين أن القمة الثالثة والتي تقع عند (384nm) عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الاكسجين الكربوكسيلية ، في المعقد والتي انزاحت نحو الاطوال الموجية الادنى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، أيضاً نلاحظ ظهور قمة جديدة عند (672nm) عائدة للانتقالات الالكترونية (d-d).



الشكل (6) طيف (UV-VIS) لمعقد [Cu (VHMB) Cl]

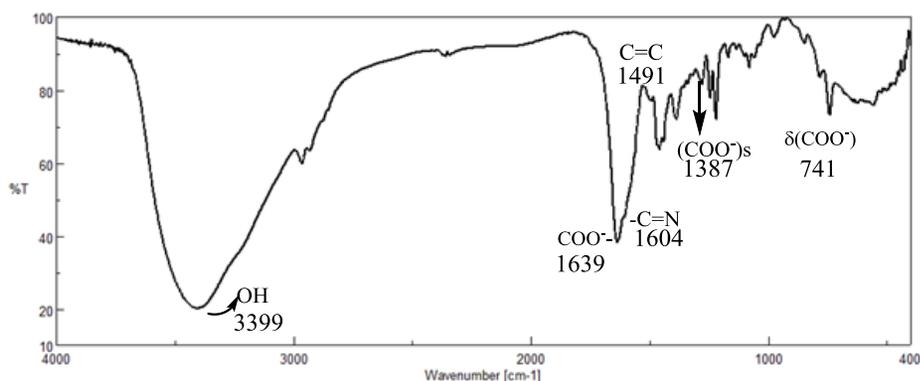
قيست درجة الانصهار للمعقد و لوحظ أنها تبلغ ($>300^\circ\text{C}$)، أيضاً قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي $17.33\mu\text{s}$

دراسة بنية معقد [Co (VHMB) Cl] مع المرتبطة (VHMB):

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Co(VHMB) Cl]:

يتبين من طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبالت الشكل (7) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 1612cm^{-1} في المرتبطة الى 1604cm^{-1} في المعقد.

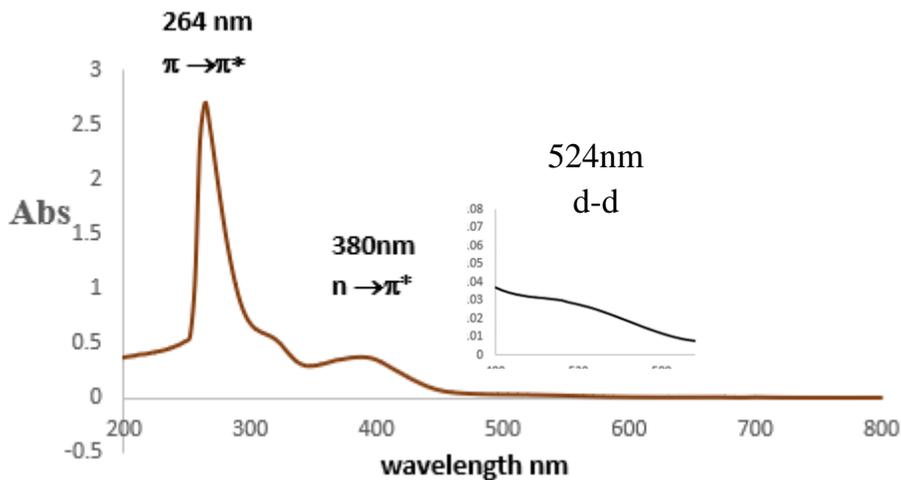
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 3427cm^{-1} في المرتبطة الى 3399cm^{-1} في المعقد، بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسييلات هو 252 cm^{-1} مما يدل على تساند الايون المعدني Co^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسييلات (COO^-) وذرة لازوت في مجموعة اليمين (C=N) وذرة اكسجين (O-H).



الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد [Co(VHMB) Cl]

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد [Co(VHMB) Cl]:

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكوبالت الشكل (8) وجود قمتين الأولى تقع عند (264nm) وهي عائدة للانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة اليمين (C=N) ، ومجموعة الكربوكسيل (COO^-)، والروابط (C=C) في الحلقة العطرية ، في حين أن القمة الثانية والتي تقع عند (380nm) عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الأكسجين الكربوكسيلية ، في المعقد والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأدنى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية، أيضاً نلاحظ ظهور قمة جديدة عند (524nm) عائدة للانتقال الإلكتروني (d-d).



الشكل (8) طيف (UV-VIS) لمعقد [Co(VHMB) Cl]

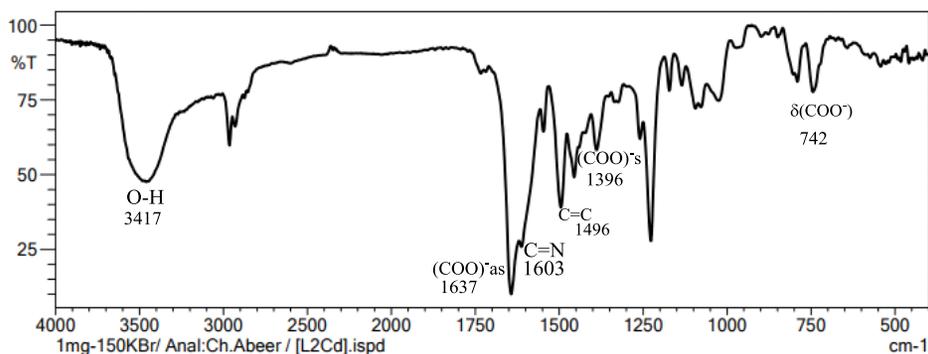
قيست درجة الانصهار للمعقد و لوحظ أنها تبلغ ($>300^\circ\text{C}$)، أيضاً قيسست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي $16.97\mu\text{s}$.

دراسة بنية معقد الكاديوم مع المرتبطة (VHMB):

أولاً: مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd(VHMB) Cl]

بالنسبة لمعقد الكاديوم يتبين من طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (9) لدى مقارنته مع طيف المرتبطة (VHMB) انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (C=N) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 1612cm^{-1} في المرتبطة الى 1603cm^{-1} في المعقد.

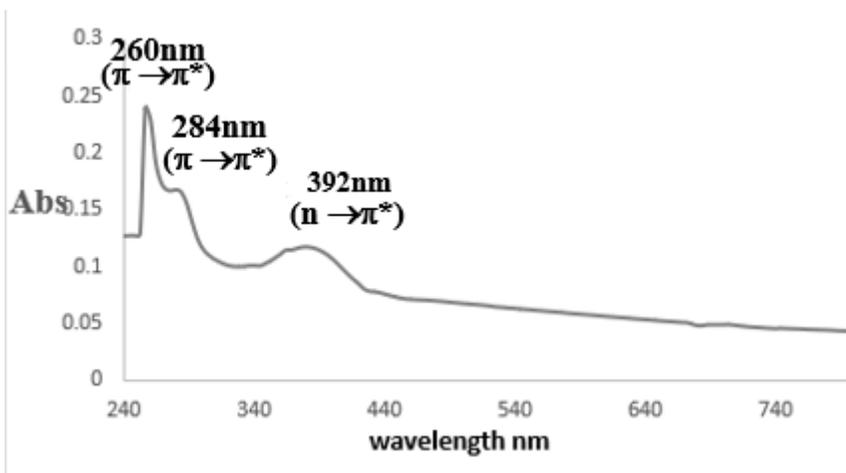
كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (O-H) نحو الاعداد الموجية الأدنى من 3427cm^{-1} في المرتبطة الى 3417cm^{-1} في المعقد بالإضافة الى ذلك وجد أن الفرق بين الاهتزاز المتناظر وغير المتناظر لمجموعة الكربوكسيلات هو 241 cm^{-1} مما يدل على تساند الايون المعدني Cd^{II} تم من خلال ذرة لأكسجين في مجموعة الكربوكسيلات (COO^-) و ذرة لازوت في مجموعة الايمين (C=N) وذرة الاكسجين (O-H).



الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد [Cd(VHMB) Cl]

ثانياً: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد [Cd(VHMB) Cl]:

نلاحظ في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكادميوم الشكل (10) وجود ثلاث قمم الأولى والثانية تقع عند (260nm, 280nm) على التوالي وهي عائدة للانتقالات الإلكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المعقد على مجموعة الامين ($C=N$) ومجموعة الكربوكسيل (COO^-)، والروابط ($C=C$) في الحلقة العطرية، في حين أن القمة الثالثة والتي تقع عند (392nm) عائدة للانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الإلكترونات الحرة على ذرة الأكسجين الكربوكسيلية والفينولية في المعقد والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأقل مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة، وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية.



الشكل (10) طيف (UV-VIS) لمعقد [Cd(VHMB) Cl]

قيست درجة الانصهار للمعقد و لوحظ أنها تبلغ ($>300^\circ C$)، أيضا قيست الناقلية الكهربائية للمعقد حيث كانت تساوي $17.23 \mu s$.

اصطناع وتوصيف مرتبطة جديدة للحمض الأميني الفالين ومعدّاتها مع المعادن (Co^{II}, Cu^{II}, Cd^{II})

الجدول (3) يوضح قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة ومعدّاتها المعدنية.

Compounds	$\nu(\text{OH})$ Cm^{-1}	$\nu(\text{CH}-(\text{Sp}^2\text{Stretch}))$ Cm^{-1}	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ Cm^{-1}	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ Cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$ Cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Cm^{-1}
VHMB	3427	3060	1638	1403	1612	1538
[Cu(VHMB) Cl]	3372	3058	1637	1394	1600	1471
[Co(VHMB) Cl]	3399	3058	1639	1387	1604	1491
[Cd(VHMB) Cl]	3417	3057	1637	1396	1603	1481

5-3 الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

أذبنا (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) ثم أضفنا محلول نترات الفضة AgNO_3 الممددة، فلاحظنا عدم تشكل أي راسب في المعقد المحضر مما يدل على عدم وجود شوارد الكلور في الكرة الخارجية لمعقد. قمنا بتخريب المعقد المحضر بإضافة عدة قطرات من حمض الأزوت المركز ونسخن قليلاً، ثم قمنا بإضافة محلول نترات الفضة الممددة فلاحظنا تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود شوارد الكلور في كرة التساند الداخلية.

5-4 تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

تحديد المحتوى المعدني لمعقد النحاس:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة (800°C) ، ووزن الأكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن.

أخذنا 0.051g من معقد النحاس وأضفنا إليه 1.5 ml من حمض الأزوت المركز ثم تم الترميد عند الدرجة 800°C ولمدة ساعة فتشكل لدينا أكسيد النحاس CuO وكان وزنه. 0.0112g

يتم حساب نسبة النحاس العملية كما يلي:

كل 79.55 g من CuO تحوي 63.55 g من Cu

كل 0.0112 g من CuO تحوي X g من Cu

$$X = 0.00902g$$

$$\% \text{ 17.6862} = X \times 100 = \frac{0.00902}{0.051} \text{ = نسبة النحاس العملية في المعقد}$$

يتم حساب نسبة النحاس النظرية كما يلي:



349.7gr

63.55 gr

0.051gr

Xgr

$$X = 0.00926gr$$

$$\% \text{ 18.1568} = X \times 100 = \frac{0.00926}{0.051} \text{ = نسبة النحاس النظرية في المعقد}$$

النسبة النظرية	النسبة العملية	المعقد
18.1568	17.6872	[Cu (VHMB) Cl]
17.100	16.2367	[Co (VHMB) Cl]
28.2337	27.8374	[Cd (VHMB) Cl]

الجدول (4) يوضح النسبة النظرية والعملية للمعادن في المعقدات

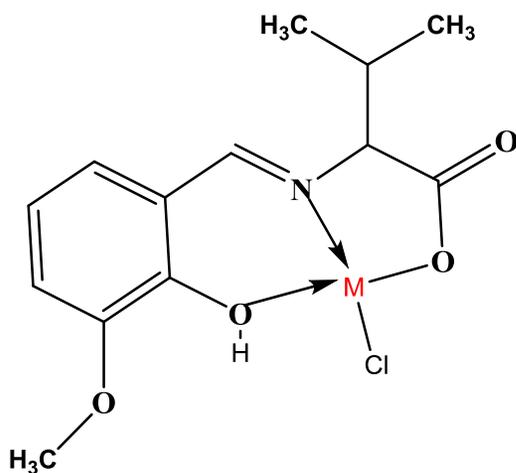
نورد في الجدول (5) قيم الناقلية للمعدّات المحضرة

المعدّد	الناقلية المولية (μS)	نوع المعدّد
[Cu (VHMB) Cl]	17.33	غير كهربيّ
[Co (VHMB) Cl]	16.97	غير كهربيّ
[Cd (VHMB) Cl]	17.23	غير كهربيّ

وبناءً على نتائج التحاليل الطيفية السابقة ومن دراسة المحتوى المعدني والناقلية للمعدّات السابقة

نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة [M(VHMB)Cl] حيث $M = \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$

وعدها التساندي (4) وبنيتها الفراغية كما في الشكل التالي:



جدول -6- يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمرتبطة ولمعقدات المحضرة

رموز المركبات	MOL. W	اللون	المردود YIELD %	MP °C	الذوبانية		
					G\MO L	COLO R	الكلوروفورم
VHMB	273.26	أصفر لماع	70.80% (76.33%)	140- 142°C	+	+HOT	+
[Cu (VHMB)Cl]	407.71	أخضر	94.34%	>300°C	-	~	+
[Co (VHMB)Cl]	403.10	بني غامق	82.83%	>300°C	-	~	+
[Cd (VHMB)Cl]	456.57	أبيض مصفر	85.69%	>300°C	-	~	+

- : لا ينحل

~ : ينحل جزئياً

+ : ينحل

النتائج:

- 1- تم تحضير المرتبطة لجديدة (VHMB) بالطريقة التقليدية وطريقة الطحن.
- 2- تم اصطناع المعقدات لهذه المرتبطة مع أيونات النحاس والكوبالت والكاديوم.
- 3- درست كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.
- 4- درست الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات السابقة وتبين انها غير كهربية.

6- المراجع:

- [1] Slone CS, Weinberger DA, Mirkin CA. The transition metal coordination chemistry of hemilabile ligands. *Progress in Inorganic Chemistry*. 1999 Jan 1;48:233-350.
- [2] Mohamed GG. Structural chemistry of some new azo complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001 Mar 1;57(3):411-7.
- [3] Aydin A, Korkmaz ŞA. Six coordination compounds: mode of cytotoxic action and biological evaluation. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*. 2016;3(3):313-28.
- [4] الخضر محمد مضر، دله عبد الهادي. الكيمياء اللاعضوية. 3 منشورات جامعة البعث. سوريا. 2554. الفصل الثامن الصفحة 32
- [5] Wang MZ, Meng ZX, Liu BL, Cai GL, Zhang CL, Wang XY. Novel tumor chemotherapeutic agents and tumor radio-imaging agents: potential tumor pharmaceuticals of ternary copper (II) complexes. *Inorganic Chemistry Communications*. 2005 Apr 1;8(4):368-71.
- [6] A Mohammed A, H Taher N. Synthesis and characterization of some cinnamaldehyde Schiff base complexes. *Rafidain Journal of Science*. 2008 Feb 28;19(1):45-51.
- [7] Mohamed GG, El-Gamel NE. Synthesis, investigation and spectroscopic characterization of piroxicam ternary complexes of Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with glycine and dl-phenylalanine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2004 Nov 1;60(13):3141-54.

- [8] Aghav BD, Patil SK, Lokhande RS. Synthesis, characterization and antibacterial properties of the ternary complexes of cerium with Schiff base derived from 4-aminoantipyrine and some amino acids. *Advances in Applied Science Research*. 2015;6(12):37-43.
- [9] Alafeefy AM, Bakht MA, Ganaie MA, Ansarie MN, El-Sayed NN, Awaad AS. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and anti-ulcerogenic activities of certain novel Schiff's bases as fenamate isosteres. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. 2015 Jan 15;25(2):179-83.
- [10] Kawashima A, Shu S, Takeda R, Kawamura A, Sato T, Moriwaki H, Wang J, Izawa K, Aceña JL, Soloshonok VA, Liu H. Advanced asymmetric synthesis of (1 R, 2 S)-1-amino-2-vinylcyclopropanecarboxylic acid by alkylation/cyclization of newly designed axially chiral Ni (II) complex of glycine Schiff base. *Amino Acids*. 2016 Apr;48:973-86.
- [11] Hosny NM. Synthesis, characterization, theoretical calculations and catalase-like activity of mixed ligand complexes derived from alanine and 2-acetylpyridine. *Transition Metal Chemistry*. 2007 Feb;32(1):117-24.
- [12] Raman N, Kulandaisamy A, Shunmugasundaram A, Jeyasubramanian K. Synthesis, spectral, redox and antimicrobial activities of Schiff base complexes derived from 1-phenyl-2, 3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one and acetoacetanilide. *Transition Metal Chemistry*. 2001 Feb;26:131-5.
- [13] Wang H, Yuan H, Li S, Li Z, Jiang M. Synthesis, antimicrobial activity of Schiff base compounds of cinnamaldehyde and amino acids. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. 2016 Feb 1;26(3):809-13.

- [14] Al-Garawi ZS, Tomi IH, Al-Daraji AH. Synthesis and characterization of new amino acid-schiff bases and studies their effects on the activity of ACP, PAP and NPA enzymes (In Vitro). Journal of Chemistry. 2012 Jan 1;9:962-9.
- [15] Tobriya SK. Biological applications of Schiff Base and its metal complexes-A Review. Int J Sci Res. 2014;3(9):1254-6.
- [16] Shahid N, Sami N, Shakir M, Aatif M. Synthesis, physico-chemical and DNA interactive studies of 1-tryptophan based mononuclear Schiff base complexes of first transition metal series. Journal of Saudi Chemical Society. 2019 Mar 1;23(3):315-24.
- [17] Abdel-Rahman, L.H., El-Khatib, R.M., Nassr, L.A., Abu-Dief, A.M., Ismael, M. and Seleem, A.A., 2014. Metal based pharmacologically active agents: Synthesis, structural characterization, molecular modeling, CT-DNA binding studies and in vitro antimicrobial screening of iron (II) bromosalicylidene amino acid chelates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, pp.366-378.
- [18] Mahmood AA. Green synthesis of Schiff bases: a review study. Iraqi Journal of Pharmacy. 2022 Jan 10;18(2):180-93.
- [19] Sulaiman Z, Na'aliya J, Umar AA. Solid state synthesis, characterization and antimicrobial studies of co (ii) and ni (ii) metal complexes with Schiff base derived from L-valine and vanillin. Bayero Journal of Pure and Applied Sciences. 2019;12(1):638-50.
- [20] Zhong GQ, Zhong Q. Solid–solid synthesis, characterization, thermal decomposition and antibacterial activities of zinc (II)

and nickel (II) complexes of glycine–vanillin Schiff base ligand. Green Chemistry Letters and Reviews. 2014 Jul 3;7(3):236-42.

- [21] Arish D, Nair MS. Synthesis, characterization and biological studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with pyrrol-1-histidinate. Arabian Journal of Chemistry. 2012 Apr 1;5(2):179-86.
- [22] Nakamoto K, Morimoto Y, Martell AE. Infrared spectra of metal chelate compounds. IV. Infrared spectra of addition compounds of metallic acetylacetonates1a. Journal of the American Chemical Society. 1961 Nov;83(22):4533-6.

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها بزمز استراحة واحد وبالشكل التنسوري الصامد

د. منتجب الحسن²

غيث صالح¹

ملخص البحث:

يتعلق البحث بالنموذج الرياضي لجسم مرن غير متماثل المناحي (Anisotropic) ومتجانس (Homogeneous)، ومعتبر البنية الجزيئية ويعاني من انفعالات قوة مرنة وانفعالات عزم مرنة، صغيرتين، ضمن المرونة الخطية، التحريكية، الدقيقة، مركزية التناظر، المترابطة مع الحرارة المعممة، حيث الفرق بين درجة الحرارة المطلقة والطبيعية صغير، وقانون التوصيل الحراري هو قانون Maxwell (1867)، بدلاً من قانون Fourier في التوصيل الحراري، الأمر الذي يقود إلى توصيل حراري من النمط الزائدي بسرعة موجية منتهية وزمن استرخاء واحد [1,2]. أن مثل هذا السلوك الترموديناميكي المعمم تمت مناقشته بالمعنى التقليدي من خلال الباحثين Lord و Shulman (1967) [3]، حيث يرمز لمثل هذا الجسم بالرمز (L-S). وبالمعنى الدقيق تمت مناقشته في [1,2] (1986-1992) من خلال الباحثين Kaliski و Nowacki لأجل الجسم الدقيق

¹ طالب دكتوراه في الرياضيات التطبيقية - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

² أستاذ في الرياضيات التطبيقية - قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التناظري الصامد

مركزي التناظر، والمتجانس ومتماثل المناحي..في البحث، أولاً: سنستنتج الطاقة الحرة
كتابع للانفعالات والحرارة المعممة، ومن ثم سنستنتج الشكل التناظري الناطق في النظام
الاحداثي الديكارتي للنموذج الرياضي للجسم الترموديناميكي المعمم الدقيق بزمن استرخاء
واحد والمناقش رياضياً (لأجل حالة خاصة) من خلال الباحثين Kaliski و Nowacki
والذي نرّمز له بالرمز (K-N). بعدها سنناقش الشكل التناظري الصامد، للنموذج
الرياضي العام للجسم المرن الدقيق (K-N) ، أخيراً سننهى البحث باقتراح عدد من
المسائل للمناقشة.

الكلمات المفتاحية: المرونة الحرارية الدقيقة ومركزية التناظر، المعممة يرمن
استرخاء واحد

The foundations of the generalized micropolar and centro-symmetric thermoelasticity with one relax time in the invariable tensorial form

Ghaith Saleh [†]

Prof.Dr. Mountajab Al-Hasan [‡]

Abstract

This paper concerns the mathematical linear model of generalized thermoelastic, homogeneous and anisotropic body, with microscopic structure and small elastic force and couple strains, subjected to generalized temperature field, in the frame of linear generalized coupled micropolar and centro-symmetric thermoelasticity that difference between the absolute and natural temperatures is small and the Maxwell hot conduction law (1867) is considerable instead of the classical Fourier one, which leads to hyperbolic heat conduction equation with finite wave speed and one relax time [1,2]. In classical sense, such a generalized thermodynamical behavior was proposed firstly by Lord and Shulman (1967) [3], for which the body shortly called (L-S). For the homogeneous and isotropic case of the

[†] PhD. Student at Department of Mathematics-Faculty of Science-Al-Baath University.

[‡] Professor in Applied Mathematics at Department of Mathematics-Faculty of Science-Al-Baath University..

micropolar and centro-symmetric generalized thermoelasticity, was proposed by Kaliski and Nowacki [1986-1992] [1,2].

In paper, first, we derive the general free energy as a functional of strains and generalized temperature, then in cartesian coordinate system, we derive the tensorial mathematical model of the micropolar centro-symmetric generalized thermoelastic (K-N) body, which in special case was discussed by Kaliski and Nowacki [1,2]. Next, we derive the invariance tensorial form of the general case of the (K-N) micropolar and centro-symmetric body. Finally, we end the paper by proposing some problems for discussing.

Key Word: The Generalized Micropolar and Centrosymmetric Thermoelasticity with one Relaxion Time .

1. مقدمة:

تعتبر النظرية الكلاسيكية (الخطية) للمرونة الحرارية (Carlson,1972) نقطة البداية لنظريات أخرى معقدة، تشمل: المرونة اللزجة الحرارية، والمرونة الحرارية مع انتشار، والمرونة الحرارية الكهرطيسية، والمرونة الحرارية بسرعات موجية منتهية. ظهرت نظرية المرونة المعقدة بزمان استرخاء واحد بنتيجة إجراء تعديل على معادلة التوصيل الحراري، التقليدية، حيث اقترح هذا التعديل Maxwell (1867) في إطار نظرية الغازات، من ثم Cattaneo (1948) في إطار التوصيل الحراري في الجسم القاسي، من ثم العديد من الباحثين، أبرزهم Lord و Shulman (1967) [3] في إطار الجسم القابل للتشوه.

في [3] تمت مناقشة الأسس والنموذج الرياضي للجسم الترموديناميكي المعمم (L-S) بزمان استرخاء واحد، ذلك في النظام الاحداثي الديكارتي. في [1,2] (1986-1992)، تمت مناقشة الأسس وبعض معادلات النموذج الرياضي الترموديناميكي المعمم ودقيق الاستقطاب ومركزي التناظر (K-N)، ذلك في الحالة الخاصة التي يكون فيها الجسم متجانس ومتماثل المناحي.

2. هدف وأهمية البحث:

يهدف البحث إلى استنتاج الشكل العام للطاقة الحرة كتابع للانفعالات والحرارة المعقدة، ومن ثم استنتاج الشكل التيسوري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي للنموذج الرياضي الترموديناميكي المعمم بزمان استرخاء واحد للجسم المرن دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر (K-N). كما يهدف إلى مناقشة الشكل التيسوري الصامد، للنموذج الرياضي الترموديناميكي المعمم بزمان استرخاء واحد للجسم المرن الدقيق (K-N)، كل ذلك عندما يكون الجسم متجانس وغير متماثل المناحي (Anisotropic) (الحالة الأعم)، حيث يشغل الجسم في لحظة البدء، منطقة B بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد.

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التناظري الصامد

أما أهمية البحث فتكمن بالآتي. النموذج الرياضي المعمم للجسم $(K-N)$ هو الأقرب من حيث التمثيل ليصف بشكل أدق المواد الموجودة في الطبيعة (حديد، ألمنيوم، نحاس، ... الخ)، فضلاً عن ذلك فإن الشكل التناظري الصامد لهذا النموذج، يمكننا من إسقاطه في ذلك النظام الاحداثي المنحني، الذي من جهة أولى يتناسب مع الحالة البدئية للجسم، ومن جهة أخرى يسهل فيه حل مسألة الجسم.

3. طرق لبحث:

سنعتمد تعميم الطريقة المستخدمة في [1,2] في استنتاج الطاقة الحرة للجسم المعتبر كتابع للانفعالات والحرارة المعممة وتعميم الطريقة المستخدمة في [3]، في استنتاج الشكل التناظري الناطق في النظام الاحداثي الديكارتي للنموذج الرياضي الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم المدروس المتجانس وغير متماثل المناحي. أخيراً سنعتمد تعميم الطريقة المستخدمة في [3,4,5,9,12,14,15] في إيجاد الشكل التناظري الصامد للأسس والنموذج الرياضي للجسم الترموديناميكي المعمم دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر $(K-N)$ بزمن استرخاء واحد، حيث الجسم متجانس وغير متماثل المناحي ويشغل في لحظة البدء، منطقة B بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 . لهذا الغرض نعرض فيمايلي تعريف الحالة الترموديناميكية المعممة للجسم الترموديناميكي المعمم، دقيق الاستقطاب ومركزي التناظر: $(K-N)$ ، وذلك بهدف استنتاج الطاقة الحرة المعممة لهذا الجسم الذي يشغل في لحظة البدء منطقة B بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 .

الحالة الترموديناميكية المعممة للجسم الترموديناميكي المعمم، دقيق الاستقطاب ومركزي

التناظر: $(K-N)$: توصف هذه الحالة من خلال مجموعة المقاطع التنسورية:

سنفترض أن جميع الأدلة اللاتينية i, j, k, \dots تأخذ القيم 1, 2, 3، وسنعمد رموز Einstein في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 ، ولتكن $Ox_1x_2x_3$ جملة إحداثية ديكارتية قائمة، ومباشرة، وعطالية، وقاعدتها هي (e_1, e_2, e_3) . إن العملية الترموديناميكية المعممة الدقيقة المرنة، ومركزية التناظر للجسم $(K-N)$ ، توصف بواسطة مجموعة المقاطع التنسورية $\{u, \varphi, \gamma, \kappa, \sigma, \mu, \varrho, \eta, q\}$ ، حيث u, φ مقطعان متجهيان، مستقلان يمثلان فيزيائياً، على الترتيب، حقل الإزاحات، وحقل التوجهات، كما أن γ, κ فهما مقطعان تنسوريان من المرتبة الثانية، وغير متناظران، وهما على الترتيب، حقل الانفعالات وحقل الانفعالات الدقيقة، و σ, μ مقطعان تنسوريان من المرتبة الثانية، وغير متناظران، وهما على الترتيب، حقل الاجهادات وحقل الاجهادات الدقيقة، كما أن $\varrho = \theta - \theta_0$ ، حيث θ مقطع الحرارة المطلقة في الجسم وهو مقطع سلمي، و θ_0 درجة حرارة الحالة الطبيعية للجسم³، (مقدار ثابت موجب)، أخيراً η, q ، على الترتيب هما مقطع الأنثروبية في الجسم وهو مقطع سلمي، ومقطع التدفق الحراري وهو مقطع متجهي. فإذا رمزنا بـ $A :=]0, \infty[$ و بـ $A := [0, \infty[$ ، فيمكن أن تمثل الحقول السابقة في $B \times A$ ، في النظام الإحداثي الديكارتي e_i ، بالشكل التالي:

$$\begin{aligned} u &= \hat{u}_i e_i, \quad \varphi = \hat{\varphi}_i e_i, \quad q = \hat{q}_i e_i, \\ \gamma &= \hat{\gamma}_{ij} e_i \otimes e_j, \quad \kappa = \hat{\kappa}_{ij} e_i \otimes e_j, \\ \sigma &= \hat{\sigma}_{ij} e_i \otimes e_j, \quad \mu = \hat{\mu}_{ij} e_i \otimes e_j, \end{aligned} \quad (3.1)$$

³ الحالة الطبيعية للجسم الترموديناميكي المعمم دقيق $(K-N)$ ، هي الحالة التي يندعم فيها كلاً من مقطع الأنثروبية η والمقاطع التنسورية: σ, μ و γ, κ والمقطع المتجهي q .

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التانسوري الصامد

حيث المصفوفتان $\hat{\rho}_i, \hat{u}_i$ في الطرف الأيمن العلاقة الأولى والثانية في (3.1) تمثل،
على الترتيب، مصفوفتي المركبات في القاعدة الديكارتية e_i ، لكل من مقطع الإزاحات \mathbf{u}
ومقطع التوجهات $\mathbf{\varphi}$ ، المصفوفتان $\hat{\kappa}_{ij}, \hat{\gamma}_{ij}$ الموجودتان في الطرف الأيمن للعلاقتين الرابعة
والخامسة في (3.1) فهما غير متناظرتان، وتمثلان، على الترتيب، مصفوفة المركبات
الديكارتية للمقطع التانسوري γ ، ومصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التانسوري κ ، أخيراً
المصفوفتان $\hat{\mu}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}$ الموجودتان في الطرف الأيمن للعلاقتين السادسة والسابعة في
(3.1) فهما غير متناظرتان، وتمثلان، على الترتيب، مصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع
التانسوري σ ومصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التانسوري μ . إن مجموعة المقاطع
التانسورية السابقة مجهولة، ويقابها المقاطع التانسورية، المعلومة التالية في $B \times A$ ؛ وهي:
مقطعا القوة الحجمية والعزم الحجمي، المتجهيين:

$$\mathbf{X} = \hat{X}_i \mathbf{e}_i, \mathbf{Y} = \hat{Y}_i \mathbf{e}_i \quad (3.2)$$

ومقطع كمية الحرارة في الجسم والمتشكلة في وحدة الحجم ووحدة الزمن: r وهو مقطع سلمي.

من أجل متطلبات البحث، يلزمنا فيمايلي التعاريف والنتائج التالية حول كل من الطاقة
الداخلية e والطاقة الحرة ψ لعنصر حجم لاغر انجني dV ، في اللحظة $t > 0$ [1,2,3].

تعريف 1: ندعو المقدار السلمي U ، المعطى بالعلاقة:

$$\dot{e} = \hat{\sigma}_{ji} \hat{\gamma}_{ji} + \hat{\mu}_{ji} \hat{\kappa}_{ji} - \hat{q}_{i,i} + r \quad (3.3)$$

ندعوه بالطاقة الداخلية لعنصر حجم لاغر انجني dV ، في اللحظة $t > 0$. في العلاقة

$$(3.3)، \text{ النقطة تعني المشتق الجزئي الزمني الأول؛ } \dot{f} \equiv \frac{\partial f}{\partial t}، \text{ الفاصلة الدليلية تعني}$$

$$\text{المشتق الجزئي بالنسبة لمتحولات الموضع؛ } f_{,i} \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

تعريف 2: ندعو المقدار السلمي ψ ، المعطى بالعلاقة:

$$\psi = e - \eta \theta \quad (3.4)$$

ندعوه بالطاقة الحرة لعنصر حجم لاغرانجي dV ، في اللحظة $t > 0$.

نتيجة 1: باشتقاق (3.4) جزئياً بالنسبة للزمن ومن ثم يتعوض (33) في العلاقة الناتجة، نجد:

$$\dot{\psi} = \hat{\sigma}_{ji} \dot{\gamma}_{ji} + \hat{\mu}_{ji} \dot{\kappa}_{ji} - \eta \dot{\theta} - \dot{\eta} \theta - \hat{q}_{i,i} + r \quad (3.5)$$

نتيجة 2: في الحالة الترموديناميكية الدقيقة، إذا فرضنا أن المتحولات المستقلة للحالة الترموديناميكية الدقيقة هي الانفعالات: $\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}$ ، والحرارة المطلقة θ والمركبات الديكارتية: \hat{q}_i لمتجه التدفق \mathbf{q} ، بينما توابع الحالة الترموديناميكية الدقيقة هي: الإجهادات: $\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}$ والأنتروبية η والطاقة الحرة ψ ، بالتالي يكون:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{ij} &= \hat{\sigma}_{ij}(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i), \quad \hat{\mu}_{ij} = \hat{\mu}_{ij}(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i), \\ \eta &= \eta(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i), \quad \psi = \psi(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i), \quad e = e(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i) \end{aligned} \quad (3.6)$$

تسمى العلاقات السابقة بالعلاقات التأسيسية، المعممة.

كما تلزمنا مترجمة Clausius-Duhem المعممة (المبدأ الثاني في الترموديناميك المعمم) بشكلها المحلي التالي [1,2,3]:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\hat{q}}_i + \frac{\hat{q}_i \theta_{,i}}{\theta} \leq 0 \quad (3.7)$$

حيث الرمز $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta}$ يعني اشتقاق ψ مع ثبات كل من: γ, κ, θ .

كما يلزمنا قانون انحفاظ الأنتروبية، المعمم التالي، بشكله المحلي [1,2,3]:

$$\theta \dot{\eta} = -\hat{q}_{i,i} + r - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\hat{q}}_i \quad (3.8)$$

يلزمنا أيضاً قانون Maxwell-Cattaneo التالي في التوصيل الحراري:

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} , \quad (3.9)$$

حيث L هو مؤثر المؤثر الاشتقاقي المعطى بالعلاقة:

$$L := 1 + t_0 \partial / \partial t ; t_0 > 0 \quad (3.10)$$

وهنا الثابت الموجب t_0 يدعى بزمن الاسترخاء، كما أن الرموز \hat{k}_{ij} تدل على المركبات الديكارتية لمقطع التوصيل الحراري \mathbf{k} ، وهي تحقق:

$$\hat{k}_{ij} = \hat{k}_{ji} , \hat{k}_{ij} \vartheta_{,i} \vartheta_{,j} > 0 , \quad (3.11)$$

ومن أجل متطلبات الفقرة القادمة، أيضاً نلزمنا، معادلات الحركة والعلاقات الهندسية التالية للجسم المعتبر الدقيق ومركزي التناظر (K-N)، والمحقة في $B \times A^+$ [2]:

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{u}_i , \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\phi}_i , \quad (3.12)$$

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k , \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j} , \quad (3.13)$$

حيث ϵ_{ijk} هو تيسور Levi-Chivit النسبي من المرتبة الثالثة، بالوزن $w = \frac{1}{2}$ [8]، ρ تمثل الكتلة الحجمية للجسم وهي تتبع للموضع، كما أن J تمثل العطالة الدورانية للجسم، وهي أيضاً تتبع للموضع.

إن العلاقات التأسيسية (3.6) يجب أن تتوافق مع كل من المتراجحة (3.7) ومع قانون انحفاظ الأنتروبية (3.8)، ومع قانون التوصيل الحراري المعمم (3.9) - (3.13).

4. النتائج والمناقشة:

1.4 . الطاقة الحرة المعممة بزمن استرخاء واحد كتابع لمتحولات الحالة الترموديناميكية

الدقيقة: $\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i$: نبدأ بالنتيجة التالية.

نتيجة 1: ترتبط توابع الحالة الترموديناميكية الدقيقة: $\eta, \hat{\mu}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}$ مع الطاقة الحرة المعممة،

الدقيقة: ψ بالعلاقات التأسيسية التالية:

$$\hat{\sigma}_{ji} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\kappa q \theta}, \quad \hat{\mu}_{ji} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}} \right)_{\gamma q \theta}, \quad \eta = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\gamma \kappa \theta} \quad (4.1)$$

حيث الرمز $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\kappa q \theta}$ يعني اشتقاق ψ مع ثبات كل من: κ, q, θ ،

والرمز $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}} \right)_{\gamma q \theta}$ يعني اشتقاق ψ مع ثبات كل من: γ, q, θ ، أما الرمز $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\gamma \kappa \theta}$

فيعني اشتقاق ψ مع ثبات كل من: γ, κ, θ .

البرهان: من العلاقة الرابعة في (3.6)، نجد أن:

$$\dot{\psi} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\kappa q \theta} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}} \right)_{\gamma q \theta} \dot{\hat{\kappa}}_{ji} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\theta} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\gamma \kappa \theta} \dot{\hat{q}}_i \quad (4.2)$$

وينتج الآن من (3.5) و (3.8) و (4.2) أن:

$$0 = \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\kappa q \theta} - \hat{\sigma}_{ji} \right\} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} + \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}} \right)_{\gamma q \theta} - \hat{\mu}_{ji} \right\} \dot{\hat{\kappa}}_{ji} + \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\gamma \kappa \theta} + \eta \right\} \dot{\theta} \quad (4.3)$$

إن الطرف الأيمن في (4.3) هو تركيب خطي بالمحولات المستقلة: $\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \hat{\theta}$. بالتالي
(4.3) تتحقق إذا وفقط إذا تحققت العلاقات (4.1).

بنشر الطاقة الحرة المعممة الدقيقة $\psi(\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i)$ في متسلسلة Tylor في جوار الحالة الطبيعية: $(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0})$ حيث الصفين الأولين (في المركبة الأولى والثانية) يدلان على المقطع التيسوري الصفري، أما الصف الأخير (في المركبة الأخيرة) يدل على المقطع المتجهي الصفري، فإننا نحصل على:

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) = & \psi(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) + \frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\gamma}_{ji} + \\ & + \frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\kappa}_{ji} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \vartheta + \frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{q}_k + \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{\gamma}_{kl}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{kl} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \hat{\kappa}_{kl}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} + \right. \\ & + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{\kappa}_{kl}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\gamma}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \theta}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\gamma}_{ji} \vartheta + \\ & + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \theta}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\kappa}_{ji} \vartheta + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\gamma}_{ji} \hat{q}_k + \\ & + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{\kappa}_{ji} \hat{q}_k + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \vartheta \hat{q}_k + \\ & \left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{q}_k \partial \hat{q}_\ell}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \hat{q}_k \hat{q}_\ell + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \vartheta^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (4.3)$$

ينتج عن (4.1) أنه في الحالة الطبيعية $(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0})$ يكون:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\mathbf{kq}\theta} (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji}} \right)_{\gamma\mathbf{q}\theta} (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) = \\ &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\gamma\mathbf{k}\theta} (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

في الحالة الطبيعية فإن: فإن كل من $\psi(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0})$ و $\frac{\partial \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0})$ هو قيمة ثابتة، يمكن أن نفرضها معدومة، دون المساس بعمومية المسألة.

ينتج ذلك وعن (4.4) وعن الاكتفاء في المنشور السابق، بقوى الانفعالات والحرارة والتدفق الحراري، التي مجموعها لا يزيد عن الـ 2 (الأمر الذي يتوافق مع الجسم المرن الدقيق ومركزي التناظر المعتبر، ذي الانفعالات الصغيرة جداً، ومع حالة كون $|\frac{\theta - \theta_0}{\theta_0}| \ll 1$ ، أن المنشور السابق يأخذ الشكل التالي:

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) &= \frac{1}{2} \hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{k}\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{k\ell} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{k\ell} + \\ &+ \hat{b}_{jik\ell}^{\gamma\mathbf{k}\cdot\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\kappa}_{k\ell} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \vartheta - \hat{\zeta}_{ji}^{\mathbf{k}\theta:\gamma\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{ji} \vartheta - \hat{\gamma}_{jik}^{\gamma\mathbf{q}\cdot\mathbf{k}\theta} \hat{\gamma}_{ji} \hat{q}_k \\ &- \hat{\varepsilon}_{jik}^{\mathbf{k}\mathbf{q}\cdot\gamma\theta} \hat{\kappa}_{ji} \hat{q}_k - \hat{\rho}_j^{\theta\mathbf{q}\cdot\gamma\mathbf{k}} \vartheta \hat{q}_j + \frac{1}{2} \hat{d}_{ji}^{\gamma\mathbf{k}\theta} \hat{q}_j \hat{q}_i + \psi_0(\vartheta) \end{aligned} \quad (4.5)$$

حيث: $\psi_0(\mathcal{G})$ تابع لـ \mathcal{G} فقط، و:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{\kappa}\theta\mathbf{q}} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{\gamma}_{k\ell}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \quad \hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \hat{\kappa}_{k\ell}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \\ \hat{d}_{ji}^{\gamma\mathbf{\kappa}\theta} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{q}_j \partial \hat{q}_i}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \quad \hat{b}_{jik\ell}^{\gamma\mathbf{\kappa}:\theta\mathbf{q}} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{\kappa}_{k\ell}}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \\ \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{\kappa}\mathbf{q}} &= -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \theta}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \quad \hat{\zeta}_{ji}^{\mathbf{\kappa}\theta:\gamma\mathbf{q}} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \theta}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \quad (4.6) \\ \hat{\gamma}_{jik}^{\gamma\mathbf{q}:\mathbf{\kappa}\theta} &= -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\gamma}_{ji} \partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \quad \hat{\varepsilon}_{jik}^{\mathbf{\kappa}\mathbf{q}:\gamma\theta} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \hat{\kappa}_{ji} \partial \hat{q}_k}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}), \\ \hat{\rho}_j^{\theta\mathbf{q}:\gamma\mathbf{\kappa}} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \hat{q}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \theta_0, \mathbf{0}) \end{aligned}$$

حيث المعاملات $\hat{a}_{jik\ell}^{\mathbf{\kappa}\theta\mathbf{q}}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية⁴، ثابتة الانفعال الدقيق $\mathbf{\kappa}$ ، وثابتة التدفق الحراري \mathbf{q} ، المعاملات $\hat{c}_{jik\ell}^{\gamma\theta\mathbf{q}}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية، ثابتة الانفعال γ ، وثابتة التدفق الحراري \mathbf{q} ، كذلك المعاملات $\hat{d}_{ji}^{\gamma\mathbf{\kappa}\theta}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية، ثابتة الانفعال γ وثابتة الانفعال الدقيق $\mathbf{\kappa}$ ، المعاملات $\hat{b}_{jik\ell}^{\gamma\mathbf{\kappa}:\theta\mathbf{q}}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية ثابتة التدفق \mathbf{q} ، على مرحلتين؛ الأولى ثابتة الانفعال γ ، والثانية ثابتة الانفعال الدقيق $\mathbf{\kappa}$ ، المعاملات $\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{\kappa}\mathbf{q}}$ محسوبة في ظروف ثابتة التدفق \mathbf{q} وثابتة الانفعال الدقيق $\mathbf{\kappa}$ ، وعلى مرحلتين؛ الأولى ثابتة الانفعال γ والثانية إيزوتيرمية، المعاملات $\hat{\zeta}_{ji}^{\mathbf{\kappa}\theta:\gamma\mathbf{q}}$ محسوبة في ظروف ثابتة التدفق \mathbf{q} وثابتة الانفعال γ ، وعلى مرحلتين؛ الأولى ثابتة الانفعال الدقيق $\mathbf{\kappa}$ والثانية إيزوتيرمية، المعاملات $\hat{\gamma}_{jik}^{\gamma\mathbf{q}:\mathbf{\kappa}\theta}$ محسوبة في

⁴ العملية الإيزوتيرمية (Isothermal Process) هي العملية التي تكون فيها: $\mathcal{G} = 0$.

ظروف إيزوتيرمية ثابتة الانفعال الدقيق κ ؛ وعلى مرحلتين؛ الأولى ثابتة الانفعال γ ، والثانية ثابتة التدفق q ، المعاملات $\hat{\varepsilon}_{jik}^{\kappa q: \gamma \theta}$ محسوبة في ظروف إيزوتيرمية ثابتة الانفعال γ ، وعلى مرحلتين؛ الأولى ثابتة الانفعال الدقيق κ ، والثانية، ثابتة التدفق q ، أخيراً المعاملات $\hat{\rho}_j^{\theta q: \gamma \kappa}$ محسوبة في ظروف ثابتة الانفعال γ وثابتة الانفعال الدقيق κ ، وعلى مرحلتين؛ الأولى إيزوتيرمية، والثانية ثابتة التدفق q .

ينتج من العلاقات (4.5) و (4.6)_{1,2,3} أن المعاملات $\hat{a}_{jikl}^{\kappa \theta q}$ ، $\hat{c}_{jikl}^{\gamma \theta q}$ ، $\hat{d}_{ji}^{\gamma \kappa \theta}$ تمثل على الترتيب، المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الرابعة، والتي أيضاً تليها المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الرابعة، أما الأخيرة فهي المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الثانية، كما ينتج عن نفس العلاقات (4.5) و (4.6)_{1,2,3}، أن هذه المركبات تحقق الخواص التناظرية التالية:

$$\hat{a}_{jikl}^{\kappa \theta q} = \hat{a}_{klji}^{\kappa \theta q} \quad , \quad \hat{c}_{jikl}^{\gamma \theta q} = \hat{c}_{klji}^{\gamma \theta q} \quad , \quad \hat{d}_{ji}^{\gamma \kappa \theta} = \hat{d}_{ij}^{\gamma \kappa \theta} \quad (4.7)$$

كما ينتج العلاقات: (4.5) و (4.6)_{5,6,9} ومن عدم تناظر المقطعين التنسوريين γ و κ ، أن: $\hat{\eta}_{ji}^{\gamma \theta: \kappa q}$ ، $\hat{\zeta}_{ji}^{\kappa \theta: \gamma q}$ ، $\hat{\rho}_j^{\theta q: \gamma \kappa}$ هي كميات، أولها تمثل المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الثانية وغير متناظر، وثانيها أيضاً تمثل المركبات الديكارتية لمقطع تنسوري من المرتبة الثانية وغير متناظر، وأخرها يمثل المركبات الديكارتية لمقطع متجهي.

أما باقي الكميات: $\hat{\varepsilon}_{jik}^{\kappa q: \gamma \theta}$ ، $\hat{\gamma}_{jik}^{\gamma q: \kappa \theta}$ ، $\hat{b}_{jikl}^{\gamma \kappa: \theta q}$ فهي لا تمثل مركبات ديكارتية لمقاطع تنسورية، وإنما لمقاطع شبه تنسورية؛ كونها تغيير أشارتها عند انعكاس النظام الاحداثي الديكارتي [2]. هذا من جهة أولى.

من جهة أخرى، كون أن الجسم الدقيق مركزي التناظر فالطاقة الحرة لا تحتوي حدود مستطيلة، باستثناء الحد المستطيل المعبر عن ترابط الحرارة المعممة مع الإجهاد γ [1,2]؛

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التنسوري الصامد

أي باستثناء الحد المستطيل: $\hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \hat{\gamma}_{ji} \mathcal{G}$. - ينتج مما تقدم أن:

$$\hat{b}_{jikl}^{\gamma\kappa:\theta q} = 0, \hat{\zeta}_{ji}^{\kappa\theta:\gamma q} = 0, \hat{\gamma}_{jik}^{\gamma q:\kappa\theta} = 0, \hat{\varepsilon}_{jik}^{\kappa q:\gamma\theta} = 0, \hat{\rho}_j^{\theta q:\gamma\kappa} = 0 \quad (4.8)$$

وبذلك تأخذ الطاقة الحرة المعممة للجسم الترموديناميكي المعمم الدقيق ومركزي التناظر،
الشكل التالي:

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) = & \frac{1}{2} \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta q} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{kl} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta q} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} \\ & - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \hat{\gamma}_{ji} \mathcal{G} + \frac{1}{2} \hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta} \hat{q}_j \hat{q}_i + \psi_0(\mathcal{G}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

2.4 . العلاقات التأسيسية المعممة بزمن استرخاء واحد كتتابع لمتحولات الحالة
الترموديناميكية الدقيقة: $\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i$:

ينتج عن الطاقة الحرة المعممة (4.9) وعن العلاقات التأسيسية المصفوفية (4.1)، أن
العلاقات التأسيسية كتتابع لمتحولات الحالة الترموديناميكية الدقيقة: $\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \theta, \hat{q}_i$ تأخذ
الشكل التالي:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{ji} &= \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta q} \hat{\gamma}_{kl} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \mathcal{G}, \\ \hat{\mu}_{ji} &= \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta q} \hat{\kappa}_{kl}, \\ \eta &= \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \hat{\gamma}_{ji} - \frac{\partial \psi_0}{\partial \theta}(\mathcal{G}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

ندعوا العلاقات (4.10) بالعلاقات التأسيسية المعممة (الشكل الأول)، حيث ندعوا العلاقتين
الأولى والثانية في (4.10)، بعلاقتي Duhamel–Neumann، الترموديناميكية المعممة
بزمن استرخاء واحد للجسم المرن الدقيق مركزي التناظر (K–N)، وغير متماثل المناحي.

يبقى علينا الآن، تحديد قيمة الحد $(g) \frac{\partial \psi_0}{\partial \theta}$ ، في الطرف الأيمن للعلاقة الأخيرة في

(4.10)، والذي يتم باتباع مايلي. من العلاقة الأخيرة في (4.10)، نلاحظ أن: $\eta = \eta(\hat{\gamma}_{ji}, \theta)$

بالتالي يكون:

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \hat{\gamma}_{ji}} \right)_{\theta} d\hat{\gamma}_{ji} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \right)_{\gamma} d\theta \quad (4.11)$$

هذا من جهة أولى. ومن جهة ثانية يحسب العلاقة الأخيرة في (4.10) يكون:

$$d\eta = \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} d\hat{\gamma}_{ji} - \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \theta^2}(g) d\theta \quad (4.12)$$

وينتج من (4.11) و(4.12) أن:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \right)_{\gamma} = -\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \theta^2}(g) \quad (4.13)$$

إن المقدار $\theta \left(\frac{\partial \eta}{\partial \theta} \right)_{\gamma}$ هو مقدار ثابت [2,3,4,5]، يدعى بالحرارة النوعية للجسم المرن

الدقيق ومركزي التناظر (K-N)، خلال تشوه ثابت γ ، ونرمز لهذا المقدار الثابت

بالرمز c_{γ} . ينتج عن ذلك وعن (4.13)، أن:

$$-\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \theta^2}(g) = \frac{c_{\gamma}}{\theta} \quad (4.14)$$

بمكاملة طرفي العلاقة السابقة مرة واحدة على المجال $[\theta_0, \theta]$ ، وبالأخذ بعين الاعتبار

أن: $\frac{\partial \psi_0}{\partial \theta}(0) = 0$ ، نحصل على:

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التيسوري الصامد

$$-\frac{\partial \psi_0}{\partial \theta}(\vartheta) = c_\gamma \ln \frac{\theta}{\theta_0} = c_\gamma \ln \left(1 + \frac{\vartheta}{\theta_0}\right) \quad (4.15)$$

ينتج عن (4.15) أن العلاقة الأخيرة في (4.10) تصبح بالشكل:

$$\eta = \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} + c_\gamma \ln \left(1 + \frac{\vartheta}{\theta_0}\right) \quad (4.16)$$

وإذا نشرنا الكمية $\ln \left(1 + \frac{\vartheta}{\theta_0}\right)$ في متسلسلة Tylor في جوار الحالة الطبيعية $\vartheta=0$ ،

وأخذنا بعين الاعتبار فرضيات الجسم $(|\vartheta/\theta_0| \ll 1)$ ، يمكننا إذاً الاكتفاء بالحد الأول فقط

من هذا المنشور، حيث نحصل على: $\ln \left(1 + \frac{\vartheta}{\theta_0}\right) \cong \frac{\vartheta}{\theta_0}$. ينتج عن ذلك وعن (4.15)

وعن كون $\psi_0(0) = 0$ ، أن: $\psi_0(\vartheta) = -\frac{c_\gamma}{2\theta_0} \vartheta^2$. استناداً إلى ما تقدم تصبح الطاقة

الحرية المعممة ψ والأنتروبية η بالشكل:

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) = & \frac{1}{2} \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{kl} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} \\ & - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \vartheta + \frac{1}{2} \hat{d}_{ji}^{\gamma\kappa\theta} \hat{q}_j \hat{q}_i - \frac{c_\gamma}{2\theta_0} \vartheta^2, \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\eta = \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} + \frac{c_\gamma}{\theta_0} \vartheta \quad (4.18)$$

الحدان الأول والثاني في الطرف الأيمن للعلاقة (4.17) له لهما طابع الانفعال، حيث

الحد الأول له طابع الانفعال والحد الثاني له طابع الانفعال الدقيق. الحدان الرابع

والخامس لهما طابع حراري، حيث الحد الخامس له طابع حراري بحت والحد الرابع له

طابع تدفق حراري. بينما الحد الثالث له طابع مزيج للطابعين السابقين، وهو يعبر عن

التأثير المتبادل بين مقطع تنسور الانفعال والمقطع الحراري. في (4.17)، أيضاً،

المقادير $\hat{a}_{j i k l}^{\kappa \theta q}$ تمثل المعاملات الميكانيكية، والمعاملات $\hat{c}_{j i k l}^{\gamma \theta q}$ تمثل المعاملات الميكانيكية الدقيقة للجسم المرن الدقيق (K-N). المعاملات $\hat{d}_{j i}^{\gamma \kappa \theta}$ تمثل المعاملات الحرارية المعممة بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق ومركزي التناظر (K-N)، بينما المقادير $\hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q}$ ترتبط بالمعاملات الميكانيكية وكذلك بالمعاملات الحرارية لهذا الجسم، لذلك تدعى بالمعاملات الترموميكانيكية للجسم المرن الدقيق (K-N).

تعريف (مقطع المقاومة الحرارية):

ندعو المقطع التتسوري من المرتبة الثانية، والمتناظر λ ، والذي تعطى مركباته الديكارتية $\hat{\lambda}_{j i}$ بالعلاقة:

$$\hat{d}_{j i}^{\gamma \kappa \theta} = \frac{t_0}{\theta_0} \hat{\lambda}_{j i} \quad (4.19)$$

يدعى مقطع المقاومة الحرارية بزمن استرخاء واحد t_0 للجسم المرن الدقيق ومركزي التناظر (K-N).

ينتج عن (4.19) أن الطاقة الحرة المعممة بزمن استرخاء واحد t_0 تملك الشكل:

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{j i}, \hat{\kappa}_{j i}, \theta, \hat{q}_i) = & \frac{1}{2} \hat{a}_{j i k l}^{\kappa \theta q} \hat{\gamma}_{j i} \hat{\gamma}_{k l} + \frac{1}{2} \hat{c}_{j i k l}^{\gamma \theta q} \hat{\kappa}_{j i} \hat{\kappa}_{k l} \\ & - \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} \hat{\gamma}_{j i} \mathcal{G} + \frac{t_0}{2\theta_0} \hat{\lambda}_{j i} \hat{q}_j \hat{q}_i - \frac{c_\gamma}{2\theta_0} \mathcal{G}^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

تعريف (السلوك الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N)):

ندعو مجموعة المقاطع التتسورية المجهولة $\{\hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{i j}, \hat{\kappa}_{i j}, \hat{\sigma}_{i j}, \hat{\mu}_{i j}, \mathcal{G}, \eta, \hat{q}_i\}$ والتي تحقق في $B \times A$ ، العلاقات (3.7)-(3.13) و(4.10) و(4.10)_{1,2} و(4.20)-(4.18)

ندعوها بالسلوك الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N)،
والموافقة الحمل الترموديناميكي الحجمي المعمم (المعطى) $\{ \hat{X}_i, \hat{Y}_i, r \}$.

ملاحظة I: واضح أن النظام (3.13)-(3.7) و (4.10) و (4.10)_{1,2} و (4.20)-(4.18) الذي يصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم الدقيق (K-N)، المتوافق في $B \times A$ مع الحمل الترموديناميكية المعلومة $\{ \hat{X}_i, \hat{Y}_i, r \}$ ، هو نظام معقد، فعادةً ما نقوم باختصار هذا النظام إلى نظام يحتوي أقل عدد ممكن من المقاطع التيسورية المجهولة. فعلى سبيل المثال، بحذف مقطع الأنتروبية η من هذا لنظام، نجد أن السلوك الترموديناميكي المعمم يوصف من خلال مجموعة المقاطع التيسورية $\{ \hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \vartheta, \hat{q}_i \}$ والمحكومة بدورها في $B \times A$ بواسطة نظام المعادلات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (4.21)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{\hat{u}}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\hat{\phi}}_i, \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} \psi(\hat{\gamma}_{ji}, \hat{\kappa}_{ji}, \theta, \hat{q}_i) = & \frac{1}{2} \hat{a}_{jikl}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \hat{\gamma}_{kl} + \frac{1}{2} \hat{c}_{jikl}^{\mathbf{Y}\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{ji} \hat{\kappa}_{kl} \\ & - \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{ji} \vartheta + \frac{1}{2} \hat{d}_{ji}^{\mathbf{Y}\mathbf{K}\theta} \hat{q}_j \hat{q}_i - \frac{c_{\mathbf{Y}}}{2\theta_0} \vartheta^2, \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$-\hat{q}_{i,i} + r - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \hat{q}_i} \right)_{\mathbf{Y}\mathbf{K}\theta} \hat{q}_i = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \dot{\hat{\gamma}}_{ji} + c_{\mathbf{Y}} \dot{\vartheta}, \quad (4.24)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jikl}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{kl} - \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{Y}\theta:\mathbf{K}\mathbf{q}} \vartheta, \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jikl}^{\mathbf{Y}\theta\mathbf{q}} \hat{\kappa}_{kl}, \quad (4.25)$$

$$L\hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j}, \quad (4.26)$$

وهنا نشير إلى أنه تم استنتاج (4.24) من (3.8) و (4.18) بعد استخدام العلاقة $\theta \equiv \theta_0$ في الطرف الأيسر للعلاقة (38).

ملاحظة 2: أيضاً النظام (4.26) - (4.21) الذي يصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم الدقيق (K-N)، المتوافق في $B \times A$ مع الحمول الترموديناميكية المعلومة $\{ \hat{X}_i, \hat{Y}_i, r \}$ ، هو نظام معقد، ويمكن تبسيطه بالشكل التالي. باهمال الحد الثالث في الطرف الأيسر للمعادلة (4.24) (وهذا ممكن بسبب صغره)، عندئذ لا يوجد داعي للعلاقة (4.23)، وعندئذ يوصف السلوك الترموديناميكي المعمم للجسم المرن الدقيق (K-N) من خلال مجموعة المقاطع التتسورية $\{ \hat{u}_i, \hat{\phi}_i, \hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \vartheta, \hat{q}_i \}$ وبواسطة نظام المعادلات:

$$\hat{\gamma}_{ji} = \hat{u}_{i,j} - \epsilon_{kji} \hat{\phi}_k, \quad \hat{\kappa}_{ji} = \hat{\phi}_{i,j}, \quad (4.27)$$

$$\hat{\sigma}_{ji,j} + \hat{X}_i = \rho \ddot{u}_i, \quad \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} + \hat{\mu}_{ji,j} + \hat{Y}_i = J \ddot{\phi}_i, \quad (4.28)$$

$$-\hat{q}_{i,i} + r = \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \hat{\gamma}_{ji} + c_\gamma \dot{\vartheta}, \quad (4.29)$$

$$\hat{\sigma}_{ji} = \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta q} \hat{\gamma}_{kl} - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} \vartheta, \quad \hat{\mu}_{ji} = \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta q} \hat{\kappa}_{kl}, \quad (4.30)$$

$$L \hat{q}_i = -\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j}, \quad (4.31)$$

3.4 . معادلة التوصيل الحراري الزائدية، المعممة بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N): نحصل عليها من العلاقتين (4.29) و (4.31) (بعد تطبيق المؤثر L على طرفي (4.29))، حيث نحصل على المعادلة التالية المحققة في $B \times A$:

$$c_\gamma L \dot{\vartheta} + \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\kappa q} L \hat{\gamma}_{ji} = (\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} + Lr$$

أو:

$$(\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} - c_\gamma L \dot{\vartheta} - \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} L \dot{\gamma}_{ji} = -Lr \quad (4.32)$$

أو:

$$(\hat{k}_{ij} \vartheta_{,j})_{,i} - c_\gamma (\dot{\vartheta} + t_0 \ddot{\vartheta}) - \theta_0 \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} L \dot{\gamma}_{ji} = -Lr \quad (4.33)$$

تمثل (4.32) أو (4.33) معادلة التوصيل الحراري الزائدية المعممة بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المعتبر (K-N).

4.4 . نموذج Lamé الرياضي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N): نحصل على هذا النموذج الرياضي من خلال حذف مجموعة الحقول $\{\hat{\gamma}_{ij}, \hat{\kappa}_{ij}, \hat{\sigma}_{ij}, \hat{\mu}_{ij}, \hat{q}_i\}$ من العلاقات (4.31)-(4.27)، عبر الخطوتين التاليتين. في الخطوة الأولى نعوض (4.27) في (4.30)، فنحصل على العلاقات التالية المحققة في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{ji} &= \hat{a}_{jikk}^{\mathbf{K}\theta\mathbf{q}} (\hat{u}_{\ell,k} - \epsilon_{nk\ell} \hat{\varphi}_n) - \hat{\eta}_{ji}^{\gamma\theta:\mathbf{Kq}} \vartheta, \\ \hat{\mu}_{ji} &= \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \hat{\varphi}_{\ell,k}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

في الخطوة الثانية نعوض (4.34) في (4.28)، ونعوض العلاقة الأولى من (4.27) في معادلة التوصيل الحراري المعممة (4.32) نحصل على المعادلات التالية المحققة في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned}
 & [\hat{a}_{j i k l}^{\kappa \theta q} (\hat{u}_{\ell, k} - \epsilon_{n k l} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} \mathcal{G}]_{, j} - \rho \ddot{\hat{u}}_i = -\hat{X}_i, \\
 & \epsilon_{i j k} [\hat{a}_{j k m l}^{\kappa \theta q} (\hat{u}_{\ell, m} - \epsilon_{n m l} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{j k}^{\gamma \theta: \kappa q} \mathcal{G}] + \\
 & + (\hat{c}_{j i k l}^{\gamma \theta q} \hat{\phi}_{\ell, k})_{, j} - J \ddot{\hat{\phi}}_i = -\hat{Y}_i, \\
 & (\hat{k}_{i j} \mathcal{G}_{, j})_{, i} - c_{\gamma} L \dot{\mathcal{G}} - \theta_0 \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} L (\hat{u}_{i, j} - \epsilon_{k j i} \hat{\phi}_k) = -L r,
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

لكن ينتج عن خواص مناوب Levi-Chivita وعن تناظر $\hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q}$ ، أن:

$$\epsilon_{i j k} \hat{\eta}_{j k}^{\gamma \theta: \kappa q} = \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} \epsilon_{k j i} = 0 \tag{4.36}$$

وبذلك تأخذ المعادلات (4.35) شكلها النهائي التالي في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned}
 & [\hat{a}_{j i k l}^{\kappa \theta q} (\hat{u}_{\ell, k} - \epsilon_{n k l} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} \mathcal{G}]_{, j} - \rho \ddot{\hat{u}}_i = -\hat{X}_i, \\
 & \epsilon_{i j k} \hat{a}_{j k m l}^{\kappa \theta q} (\hat{u}_{\ell, m} - \epsilon_{n m l} \hat{\phi}_n) + (\hat{c}_{j i k l}^{\gamma \theta q} \hat{\phi}_{\ell, k})_{, j} - J \ddot{\hat{\phi}}_i = -\hat{Y}_i, \\
 & (\hat{k}_{i j} \mathcal{G}_{, j})_{, i} - c_{\gamma} L \dot{\mathcal{G}} - \theta_0 \hat{\eta}_{j i}^{\gamma \theta: \kappa q} L \hat{u}_{i, j} = -L r,
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

نضيف إلى ذلك الشروط الحدية والابتدائية التالية.

الشروط الابتدائية في B :

$$\hat{u}_i(\cdot, 0) = \hat{u}_{i0}, \quad \dot{\hat{u}}_i(\cdot, 0) = \dot{\hat{u}}_{i0} \quad \text{in } B, \tag{4.38}$$

$$\hat{\phi}_i(\cdot, 0) = \hat{\phi}_{i0}, \quad \dot{\hat{\phi}}_i(\cdot, 0) = \dot{\hat{\phi}}_{i0} \quad \text{in } B, \tag{4.39}$$

$$\mathcal{G}(\cdot, 0) = \mathcal{G}_0, \quad \dot{\mathcal{G}}(\cdot, 0) = \dot{\mathcal{G}}_0 \quad \text{in } B, \tag{4.40}$$

حيث المقاطع التمسورية الناطقة: $\{\hat{u}_{i0}, \dot{\hat{u}}_{i0}, \hat{\phi}_{i0}, \dot{\hat{\phi}}_{i0}, \mathcal{G}_0, \dot{\mathcal{G}}_0\}$ مفروضة في B ,

الشروط الحدية على $\partial B \times A$:

$$\hat{u}_i = \hat{u}'_i , \quad \hat{\phi}_i = \hat{\phi}'_i \quad \text{on } \partial B_1 \times A , \quad (4.41)$$

$$\left. \begin{aligned} & [\hat{a}_{jikl}^{\mathbf{k}\theta\mathbf{q}} (\hat{u}_{\ell,k} - \epsilon_{nkl} \hat{\phi}_n) - \hat{\eta}_{ji}^{\mathbf{y}\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} \mathcal{G}] \hat{n}_j = \hat{p}'_i , \\ & \hat{c}_{jikl}^{\mathbf{y}\theta\mathbf{q}} \hat{\phi}_{\ell,k} \hat{n}_j = \hat{m}'_i , \end{aligned} \right\} \text{on } \partial B_2 \times A , \quad (4.42)$$

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}' \quad \text{on } \partial B_3 \times A , \quad (4.43)$$

$$-\hat{k}_{ij} \mathcal{G}_{,j} \hat{n}_i = q' \quad \text{on } \partial B_4 \times A , \quad (4.44)$$

حيث:

$$\partial B = \partial B_1 \cup \partial B_2 = \partial B_3 \cup \partial B_4 , \quad (4.45)$$

$$\partial B_1 \cap \partial B_2 = \partial B_3 \cap \partial B_4 = \Phi , \quad (4.46)$$

والمقاطع التسنورية الناطقة $\{ \hat{u}'_i , \hat{\phi}'_i , \hat{p}'_i , \hat{m}'_i , \mathcal{G}' , q' \}$ مفروضة، و المركبات الديكارتية لمقطع الوحدة المتجهي \mathbf{n} على السطح ∂B ، والموجه نحو خارج ∂B .

تعريف: ندعو المقاطع التسنورية الناطقة: $\{ \hat{u}_i , \hat{\phi}_i , \mathcal{G} \}$ (النتائج)، المحققة للمعادلات الترموديناميكية المعممة (4.37)، وللشروط الابتدائية (4.40)-(4.38) والشروط الحدية (4.41)-(4.46)، ندعوها بسلوك Lamé الترموديناميكي المعمم في $B \times A$ للجسم الدقيق مركزي التناظر (k-N)، والمتوافق مع الحمول الترموديناميكية المفروضة (المسببات):

$$\{ \hat{X}_i , \hat{Y}_i , r , \hat{u}_{i0} , \hat{u}'_{i0} , \hat{\phi}_{i0} , \hat{\phi}'_{i0} , \mathcal{G}_0 , \mathcal{G}'_0 , \hat{u}'_i , \hat{\phi}'_i , \hat{p}'_i , \hat{m}'_i , \mathcal{G}' , q' \} \quad (4.47)$$

5.4 . الشكل التتسوري الصامد للسلوك الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N).

سنناقش الشكل التتسوري الصامد للسلوك الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N) المتجانس وغير متماثل المناحي، باتباع طريقة هي تعميم الطريقة المستخدمة في [9,12,14,15]، انطلاقاً من حقيقة أن اللامتغيرات ومنها المقاطع التتسورية، لا تتغير بتغيير النظام الاحداثي المنحني. يتألف الشكل التتسوري الصامد، للسلوك الترموديناميكي المعمم بزمن استرخاء واحد للجسم الدقيق المدروس (K-N) المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء المنطقة بسيطة الترابط والمحدودة B في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 ، هو عبارة عن مجموعة المقاطع التتسورية $\{ \mathbf{u}, \boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\vartheta}, \mathbf{q} \}$ التي تحقق المعادلات التتسورية الصامدة، التالية في $B \times A$ [12,14,15]:

$$\boldsymbol{\gamma} = (\nabla \mathbf{u})^T + \boldsymbol{\varphi}_{\times \times} \quad , \quad \boldsymbol{\kappa} = (\nabla \boldsymbol{\varphi})^T \quad , \quad (4.48)$$

$$\text{div } \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{X} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad , \quad \boldsymbol{\sigma}_{\times} + \text{div } \boldsymbol{\mu} + \mathbf{Y} = J \ddot{\boldsymbol{\varphi}} \quad , \quad (4.49)$$

$$- \text{div } \mathbf{q} + r = c_{\gamma} \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \theta_0 \boldsymbol{\eta}^{\boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\theta} : \boldsymbol{\kappa} \mathbf{q}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad , \quad (4.50)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{a}^{\boldsymbol{\kappa} \boldsymbol{\theta} \mathbf{q}} [\boldsymbol{\gamma}] - \boldsymbol{\eta}^{\boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\theta} : \boldsymbol{\kappa} \mathbf{q}} \boldsymbol{\vartheta} \quad , \quad \boldsymbol{\mu} = \mathbf{c}^{\boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\theta} \mathbf{q}} [\boldsymbol{\kappa}] \quad , \quad (4.51)$$

$$L \mathbf{q} = -\mathbf{k} \nabla \boldsymbol{\vartheta} \quad , \quad (4.52)$$

حيث: الرمز: $\nabla = \mathbf{e}_i \partial_i$ ؛ $\nabla \mathbf{u} \equiv \text{grad } \mathbf{u} = \hat{u}_{i,j} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$ ، والرمز الرمز \mathbf{Q}^T يدل على منقول المقطع التتسوري \mathbf{Q}^5 ، والرمز: $\boldsymbol{\varphi}_{\times \times}$ هو المقطع التتسوري المحوري المولد

⁵ انظر [12] صفحة 6.

أسس المرونة الحرارية الدقيقة المعممة مركزية التناظر والنموذج الترموديناميكي الدقيق المعمم لها
بزمن استراحة واحد وبالشكل التيسوري الصامد

بالمقطع المتجهي $\boldsymbol{\varphi}$ ؛ $\boldsymbol{\varphi}_{\times\times} = \epsilon_{ijk} \hat{\varphi}_k \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$ ، و $\boldsymbol{\sigma}_{\times}$ هو المقطع المتجهي المحوري

المولد بالجزء التناظري العكسي للمقطع التيسوري $\boldsymbol{\sigma}$ ؛ $\boldsymbol{\sigma}_{\times} = \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_{jk} \mathbf{e}_i$ ، والرمز div

يرمز للتفرق: $\text{div } \boldsymbol{\sigma} = (\partial_j \hat{\sigma}_{ji}) \mathbf{e}_i$ ، حيث ∂_k يمثل المشتق الجزئي بالنسبة للموضع

التيسوريين $\boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}}$ و $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ ، والرمز $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$: $\partial_k \hat{\sigma}_{ji} = \frac{\partial \hat{\sigma}_{ji}}{\partial X_k} \equiv \hat{\sigma}_{ji,k}$ ؛ X_k

يمثل الجداء الداخلي للمقطعين $\boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}}$: $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \hat{\boldsymbol{\eta}}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \dot{\boldsymbol{\gamma}}_{ji}$ ، وبحسب تعريفه يعطى بـ : $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \hat{\boldsymbol{\eta}}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}}$. كما

أن: $\mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}}[\boldsymbol{\gamma}] = \hat{a}_{jikl}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \dot{\gamma}_{kl} \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_i$ ، و $\mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}}[\boldsymbol{\kappa}] = \hat{c}_{jikl}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \dot{\kappa}_{kl} \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_i$ ، أخيراً:

$$\mathbf{k} \nabla \vartheta = \hat{k}_{ij} \vartheta_{,j} \mathbf{e}_i$$

5.5 . الشكل التيسوري الصامد للنموذج الرياضي من نوع Lamé للجسم الترموديناميكي

الدقيق المعمم (K-N)، المتجانس، وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء

المنطقة بسيطة الترابط B ومحدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 :

نحصل على هذا النموذج الرياضي من النظام المعادلاتي التيسوري الصامد (4.48)-(4.52)

بحذف المقاطع التيسورية: $\boldsymbol{\gamma}$ ، $\boldsymbol{\kappa}$ ، $\boldsymbol{\sigma}$ ، $\boldsymbol{\mu}$ ، \mathbf{q} ، ذلك باتباع مايلي . بتعويض (4.48) في

(4.50) و (4.51)، ومن ثم الأخذ بعين الاعتبار أن $[10]$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : (\nabla \dot{\mathbf{u}})^T &= \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : \nabla \dot{\mathbf{u}} \quad , \quad \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : \dot{\boldsymbol{\varphi}}_{\times\times} = 0 \quad , \\ \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}}[\boldsymbol{\gamma}] &= \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} [(\nabla \mathbf{u})^T] + \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} [\boldsymbol{\varphi}_{\times\times}] \quad , \\ \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}}[\boldsymbol{\kappa}] &= \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}} [(\nabla \boldsymbol{\varphi})^T] \quad , \quad (\boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}})_{\times} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (4.53)$$

فحصل على المعادلات التيسورية الصامدة، التالية المحققتين في $B \times A^+$

$$- \text{div } \mathbf{q} + r = c_{\gamma} \dot{\vartheta} + \theta_0 \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : \nabla \dot{\mathbf{u}} \quad , \quad (4.54)$$

⁶ الجداء الداخلي لمقطعين تيسوريين من المرتبة الثانية، احدهما توافقي والآخر تخالفي، هو المقطع الصفري.

$$\sigma = \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \varphi_{\times\times} \right] - \eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \mathcal{g}, \quad \mu = \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \varphi)^T \right] \quad (4.55)$$

كما نحصل على المعادلة التيسورية الصامدة التالية المحققة في $B \times A^+$:

$$\sigma_{\times} = \left\{ \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \varphi_{\times\times} \right] \right\}_{\times} \quad (4.56)$$

بتطبيق المؤثر L على طرفي (4.54)، وبالأخذ بعين الاعتبار استقلال c_{γ} و $\eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}}$

عن الزمن نحصل على المعادلة التيسورية الصامدة التالية المحققة في $B \times A^+$:

$$- \operatorname{div} L \mathbf{q} + Lr = c_{\gamma} L \dot{\mathcal{g}} + \theta_0 \eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : \nabla (L\dot{\mathbf{u}}), \quad (4.57)$$

في الخطوة الأخيرة، بتعويض (4.55) و (4.56) في (4.49) و (4.52) في (4.57)،

نحصل على معادلات الإزاحة والدوران والحرارة التالية بشكلهما التيسوري الصامد

في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned} & \operatorname{div} \left\{ \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \varphi_{\times\times} \right] \right\} - \operatorname{div} \left(\eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \mathcal{g} \right) + \mathbf{X} = \rho \ddot{\mathbf{u}}, \\ & \left\{ \mathbf{a}^{\kappa\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \varphi_{\times\times} \right] \right\}_{\times} + \operatorname{div} \left\{ \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \varphi)^T \right] \right\} + \mathbf{Y} = J \ddot{\varphi}, \quad (4.58) \\ & \operatorname{div} (\mathbf{k} \nabla \mathcal{g}) + Lr = c_{\gamma} L \dot{\mathcal{g}} + \theta_0 \eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} : \nabla (L\dot{\mathbf{u}}), \end{aligned}$$

وبما أن [12.p.12]:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^T &= \mathbf{k}, \quad \operatorname{div} \left(\eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \mathcal{g} \right) = \mathcal{g} \operatorname{div} \eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} + \eta^{\gamma\theta:\kappa\mathbf{q}} \nabla \mathcal{g}, \\ \operatorname{div} \left(\mathbf{k}^T \nabla \mathcal{g} \right) &= (\nabla \mathcal{g}) \cdot \operatorname{div} \mathbf{k} + \mathbf{k} \cdot \nabla (\nabla \mathcal{g}), \end{aligned} \quad (4.59)$$

فتأخذ المعادلات التيسورية (4.58)، الشكل التالي في $B \times A^+$:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left\{ \mathbf{a}^{\mathbf{k}\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \boldsymbol{\varphi}_{\times\times} \right] \right\} - \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} \nabla \vartheta - \vartheta \operatorname{div} \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} + \mathbf{X} &= \rho \ddot{\mathbf{u}}, \\ \left\{ \mathbf{a}^{\mathbf{k}\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \boldsymbol{\varphi}_{\times\times} \right] \right\}_{\times} + \operatorname{div} \left\{ \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \boldsymbol{\varphi})^T \right] \right\} + \mathbf{Y} &= J \ddot{\boldsymbol{\phi}}, \\ \mathbf{k} \cdot \nabla (\nabla \vartheta) + (\nabla \vartheta) \cdot \operatorname{div} \mathbf{k} - c_{\gamma} L \dot{\vartheta} - \theta_0 \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} : \nabla (L \dot{\mathbf{u}}) &= -Lr, \end{aligned} \quad (4.60)$$

إلى ذلك نضيف الشروط الحدية والابتدائية، الصامدة التالية:

الشروط الابتدائية في B :

$$\mathbf{u}(\cdot, 0) = \mathbf{u}_0, \quad \dot{\mathbf{u}}(\cdot, 0) = \dot{\mathbf{u}}_0 \quad \text{in } B, \quad (4.61)$$

$$\boldsymbol{\varphi}(\cdot, 0) = \boldsymbol{\varphi}_0, \quad \dot{\boldsymbol{\varphi}}(\cdot, 0) = \dot{\boldsymbol{\varphi}}_0 \quad \text{in } B, \quad (4.62)$$

$$\vartheta(\cdot, 0) = \vartheta_0, \quad \dot{\vartheta}(\cdot, 0) = \dot{\vartheta}_0 \quad \text{in } B, \quad (4.63)$$

حيث المقاطع التيسورية الناطقة: $\{\mathbf{u}_0, \dot{\mathbf{u}}_0, \boldsymbol{\varphi}_0, \dot{\boldsymbol{\varphi}}_0, \vartheta_0, \dot{\vartheta}_0\}$ مفروضة في B ,

الشروط الحدية على $\partial B \times A$:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}', \quad \boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}' \quad \text{on } \partial B_1 \times A, \quad (4.64)$$

$$\left. \begin{aligned} \left\{ \mathbf{a}^{\mathbf{k}\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \mathbf{u})^T + \boldsymbol{\varphi}_{\times\times} \right] - \boldsymbol{\eta}^{\gamma\theta:\mathbf{k}\mathbf{q}} \vartheta \right\} \mathbf{n} &= \mathbf{p}', \\ \left\{ \mathbf{c}^{\gamma\theta\mathbf{q}} \left[(\nabla \boldsymbol{\varphi})^T \right] \right\} \mathbf{n} &= \mathbf{m}', \end{aligned} \right\} \text{on } \partial B_2 \times A, \quad (4.65)$$

$$\vartheta = \vartheta' \quad \text{on } \partial B_3 \times A, \quad (4.66)$$

$$-(\mathbf{k} \nabla \vartheta) \mathbf{n} = q' \quad \text{on } \partial B_4 \times A, \quad \text{on } \partial B_4 \times A, \quad (4.67)$$

والمقاطع التيسورية الناطقة $\{u', \phi', p', m', \theta', q'\}$ مفروضة، و n مقطع الواحدة المتجهي العمودي على السطح ∂B ، والموجه نحو خارج ∂B .

تعريف: ندعو المقاطع التيسورية الناطقة: $\{u, \phi, \theta\}$ (النتائج)، المحققة للمعادلات الترموديناميكية المعممة (4.60)، وللشروط الابتدائية (4.63)-(4.61) والشروط الحدية (4.64)-(4.67)، ندعوها بالشكل التيسوري الصامد لسوك Lamé الترموديناميكي المعمم في $B \times A$ للجسم الدقيق مركزي التناظر (K-N)، والمتوافق مع الحمول الترموديناميكية المفروضة (المسبيات):

$$\{ X, Y, r, u_0, \dot{u}_0, \phi_0, \dot{\phi}_0, \theta_0, \dot{\theta}_0, u', \phi', p', m', \theta', q' \} \quad (4.68)$$

5. الاستنتاجات والمقترحات:

أولاً) الاستنتاجات: استنتجنا الشكل التيسوري الناطق والصامد للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية Lamé الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق (K-N) المتجانس وغير متماثل المناحي، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط B محدودة في المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد R^3 . وتكمن أهمية النتائج بأنه يمكن اسقاطها في نظام الإحداثيات المنحنية، الملائم الذي فيه يسهل حل المسألة.

ثانياً) المقترحات: يمكن أن نختم البحث باقتراح ثلاث مسائل للمناقشة، هي الآتية:

المسألة الأولى: مناقشة الشكل التتسوري الناطق في نظام احداثي منحني كفي، للأسس الترموديناميكية المعممة ولعملية $Lame$ الترموديناميكية المعممة للجسم الدقيق $(K-N)$ المتجانس وغير متماثل المناحي.

المسألة الثانية: مناقشة مبدأ انحفاظ الطاقة الكلية للجسم الدقيق $(K-N)$ بلغة $\{u, \phi, \theta\}$ وبلغة $\{\sigma, \mu, q\}$ ، ذلك بالشكلين التتسوريين الصامد والناطق في نظام احداثي منحني كفي.

المسألة الثالثة: مناقشة الشكلين التتسوريين الصامد والناطق في نظام إحداثي منحني كفي لكل من العملية الترموديناميكية المعممة بزمني استراحة وسلوك $Lame$ الترموديناميكي المعمم بزمني استراحة $[1]$ ، والمتوافقين مع الجسم الدقيق $(K-N)$ المتجانس وغير المتماثل المناحي.

المراجع

- [1]- Kaliski, S. , 1992 - Vibrations and Waves,Part B:Waves, Polish Scientific Publishers PWN Ltd.—Warszaw.
- [2] –Nowacki, W , 1986 - Theory of Asymmetric Elasticity , Warsaw , PWN.
- [3]- Ignaczak, J., Starzewski, M.O., 2010 - Thermoelasticity with Finite Wave Speeds, Oxford University Press Inc., New York.
- [4]- Hetnarski, R.B., Ignaczak, J., Eslami, M.R., Noda, N., Sumi, N., and Tanigawa, Y.,2013 - Theory of Elasticity and Thermal Stresses, Springer Science+Business Media Dordrecht.
- [5] – Hetnarski, R.B., and Ignaczak, J., 2011 - The Mathematical Theory of Elasticity , Second Edition , CRC Press,Taylor & Francis Group,6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300,Boca Raton, FL 33487-2742.
- [6]- *Bertold Lysik*, 1970 - Matematyczne Podstawy Teorii Sprężystości, Politechnika Wroclwska.
- [7]- Drobot , S ,1971-On Cosserat Continua , Zastos .Math. 12, 323 -346
- [8]-*Heinbockel ,J.H*, 1996- Introduction to Tensor Calculus and Continuum Mechanics, Department of Mathematics and Statistics, Old Dominion University.
- [9] - Al-Hasan, M. and Attiah, W., 2019 -The Hooke thermodynamical model in a curve coordinate system, Journal of Al-Baath University,Vol.41, Accepted for Publication in 15/7/2019.
- [10]-*Philippe G.Ciarlet* , 2005 - An Introduction To Differential Geometry with Applications to Elasticity , Liu Bie Ju Centre For

mathematical Sciences ,Gty Unversity of Hong Kong , Department of mathematics.

[11]- *K. Hackl & M. Goodarzi*, 2010 - An Introduction to Linear Continuum Mechanics, Lecture Notes, Ruhr-University Bochum, Faculty of Civil and Environmental Engineering.

[12]- *Truesdell C.*, 1984 - Mechanics of Solids, Volume II, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.

[13]- *Hung Nguyen-Schäfer*, 2017 - Tensor Analysis and Elementary Differential Geometry for Physicists and Engineers, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[14]- *Alaa Khallouf*, 2021-The foundations of the generalized thermoelasticity with one relax time in the invariable tensorial form, Accepted for Publication in August 2021, Journal of Tartous University.

[15] – Mountajab Al-Hasan and Rameh Rajab Deeb , **2022** – The Invariance tensorial forms of the energy balance for the (L-S) thermodynamical body of one relax time in terms of $\{\mathbf{u}, \mathcal{J}\}$ and of $\{\mathbf{S}, \mathbf{q}\}$, Journal of Al-Baath University, Vol.44, Nr.1, p. 79-104.

التحليل الفولت أمبيرومترى الحلقى لجليوريد في

مستحضراتها الصيدلانية

منار الخوري (1) أ.د. ديب باكير (2) د. يمن الهلال (3)

الملخص

هدف هذا البحث هو دراسة السلوك الكهركيميائي للجليوريد كدواء لمرض السكري في شكله النقي والصيدلاني بوساطة تقنية حساسة ومنخفضة التكلفة. تعتمد الطريقة المستخدمة على الخواص الكهركيميائية لجليوريد التي تعود لعدد من الزمر الكهركيميائية الموجودة في صيغته في وسط حمضي من حمض كلور الماء بتركيز (0.5 M) HCl على مسرى الذهب بوجود مسرى مقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الفولتومتريّة الحلقية (Cyclic Voltammetry (CV). وقد أظهرت الدراسة وجود موجة كاتودية غير عكوسة بشكل واضح مع انتقائية عالية متضمنة نقل أربعة إلكترونات. كما حُدثت الحركية التي يخضع لها تفاعل الإرجاع وتم اقتراح الآلية للتفاعلات الحاصلة على سطح المسرى، و دراسة تأثير تغيير التركيز على عملية الإرجاع. حُدث الجليوريد كميّاً في المستحضر الصيدلاني الحاوي عليه (غلوسنات 5 mg) في الوسط الحمضي.

الكلمات المفتاحية: الطريقة الفولتومتريّة الحلقية، جليوريد، مسرى الذهب، الداء السكري، المستحضرات الصيدلانية.

(1) طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

(2) أستاذة دكتور - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

(3) أستاذة مساعد - كلية الصيدلة - جامعة البعث.

Cyclic Voltammetric Analysis of Glyburide in Pharmaceutical Formulations

Manar Alkhoury ^{1*}

Deeb Bakir ²

Yumen Hilal ³

A b s t r a c t

The aim of this work was to the determination of glyburide as antidiabetic in its pure form and dosage forms by delicate method and low cost. The method proposed depends on the electrochemical properties of glyburide, which are due to some of the electrochemical groups in its formula using cyclic voltammetry method in (HCl 0.5 M) at gold electrode versus Ag/AgCl. An irreversible cathodic peak appeared involving the transfer of ($4e^-$) four-electrons. Determine the kinetics that the reduction reaction and we proposed the mechanism for the reactions occurring on the surface of the electrode. The effect of changing concentration on the reduction was studied. This method was applied successfully to determine the content of glyburide in commercial pharmaceutical products (5 mg- Glu-stat) in acidic medium.

Keywords: Cyclic voltammetry method, Glyburide, Gold electrode, Diabetes mellitus, Pharmaceutical Formulations.

¹ Doctor's student in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.

² Prof. Dr. in Electrical Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University, Homs, Syria.

³ Dr. in Pharmaceutical Analytical and Food Chemistry– Faculty of Pharmacy at Al-Baath University, Homs, Syria.

1- المقدمة:

داء السكري هو اضطراب استقلابي مزمن يتميز بارتفاع مستوى الجلوكوز في الدم يؤدي مع الوقت إلى حدوث مشاكل في أجهزة الجسم ولاسيما الأعصاب والأوعية الدموية [1,2]. تم تطوير عدة أدوية خافضة للسكر انطلاقاً من السلفونيل يوريا والبيغوانيدات انتهاءً بمثبطات نواقل صوديوم جلوكوز SGLT2 الأحدث والتي تعمل بشكل مستقل عن الانسولين [3,4].

خافضات سكر الدم الفموية:

تستخدم لعلاج النمط الثاني من السكري وتضم:

محرّضات إفراز الأنسولين (Insulin Secretagogues): منها**مجموعة السلفونيل يوريا Sulfonylureas**

تقسم أدويتها إلى:

*الجيل الأول: Tolbutamide و Chlorpropamide و Tolazamide وقد قلّ استخدام هذه الأدوية.

*الجيل الثاني: Glyburide (Glybinclamide) و Glipizide و gliclazide و Glimepiride.

الغليبيريد: Glyburide

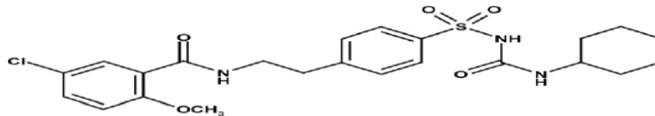
المعروف أيضاً باسم غليبينكلاميد Glybinclamide، هو دواء مضاد السكري في فئة الأدوية التابعة لمجموعة السلفونيل يوريا، تم تطويره في عام (1966م) [5].

الخواص الكيميائية:

الغليبيريد عبارة عن مسحوق بلوري أبيض ينحل في الكحول، ضعيف الانحلال في الماء، (pKa= 6.8)، صيغته الكيميائية (C₂₃H₂₈ClN₃O₅S)

وكتلته المولية هي (494.03 g.mol⁻¹) [6,7] وصيغته المنشورة موضحة في الشكل

(1):



الشكل (1) الصيغة المنشورة للغليبيريد (Glyburide)

تم تحديد الغلبيينكلاميد باستخدام التحليل الفولت أمبيرومترى ذو الموجة المربعة (square - wave voltammetric method)، ودراسة سلوكه الكهركيميائي في مجال واسع من الـ pH (4-11). أظهر استخدام وسط واقي برينتون- روبنسون بتركيز (0.04M) عند (pH=9) ظهور قمة إرجاع عند كمون (-1160 mV) وذلك باستخدام مسرى الفضة كلوريد لفضة (Ag/AgCl) كمسرى مقارن. تراوح المجال الخطي ما بين $(0.25-7.81 \mu\text{g.mL}^{-1})$ حيث $(R^2=0.9998)$. طُبقت الطريقة المُطورة لتحديد الغلبيينكلاميد في المستحضرات الدوائية^[8].

دُرس السلوك الكهركيميائي للغلبيوريد على مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE باستخدام وسط واقي برينتون- روبنسون عند قيم pH مختلفة بين (6-11) باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية فظهرت قمة مصعدية شبه عكوسة متضمنة نقل الكترون واحد تقابل عملية تحفيز الهيدروجين، حيث لاحظ (M. A. El-Attar, M. M. Ghoneim) انزياح كمونات الأكسدة نحو القيم الأكثر ايجابية كلما نقصت قيمة الـ pH. دُرس أيضاً التحليل الفولت أمبيرومترى بالتراكم الادمصاصي المهبطي ذو الموجة المربعة-SW (square-wave adsorptive cathodic stripping) AdCS في شكله النقي ومستحضراته الصيدلانية (Daonil 5 mg) وفي المصل البشري، حد-د (M. A. El-Attar, M. M. Ghoneim) حد التحديد الكمي (9.88) $(2 \times 10^{-8} \text{ M})$ LOQ: $(2.964 \text{ ng.mL}^{-1})$ وحد الكشف $(6 \times 10^{-9} \text{ M})$ LOD: في شكله النقي. أما في المصل البشري $(24.7 \text{ ng.mL}^{-1})$ LOQ: $(5 \times 10^{-8} \text{ M})$ حد التحديد الكمي $(7.41 \text{ ng.mL}^{-1})$ LOD: $(1.5 \times 10^{-8} \text{ M})$ حد الكشف^[9].

2- هدف وأهمية البحث:

• أهمية البحث:

يستمد البحث أهميته من خلال استخدام طرائق التحليل الكهربائي التي تميزت بحساسيتها العالية بالإضافة إلى أنها أقل كلفة وزمن مقارنة بالطرائق الأخرى وذلك لتحديد الغلبيوريد.

• هدف البحث:

دراسة آلية وحركية عملية الإرجاع الكهركيميائية (تحديد المرحلة المحددة لسرعة التفاعل والتحكم بنواتج التفاعل) على مسرى الذهب في وسط حمضي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية، بالإضافة إلى امكانية التحديد الكيفي والكمي للغليوريد.

3- مواد وطرق البحث:

- الأجهزة:

(1) محطة فولط - أمبيرومترية: من طراز (AMEL-433) انتاج شركة Amel Instruments الإيطالية تعمل على مسرى الزئبق القطار، بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل البلاتين والذهب والغرافيت الزجاجي، المسرى المقارن (فضة / كلوريد فضة)، ويمكن استخدام العديد من الأجهزة:

.Voltammetry, Polarography

(2) ميزان تحليلي: من شركة Precisa السويسرية نموذج (XB220A) بدقة أربع أرقام بعد الفاصلة.

- الأدوات المستخدمة:

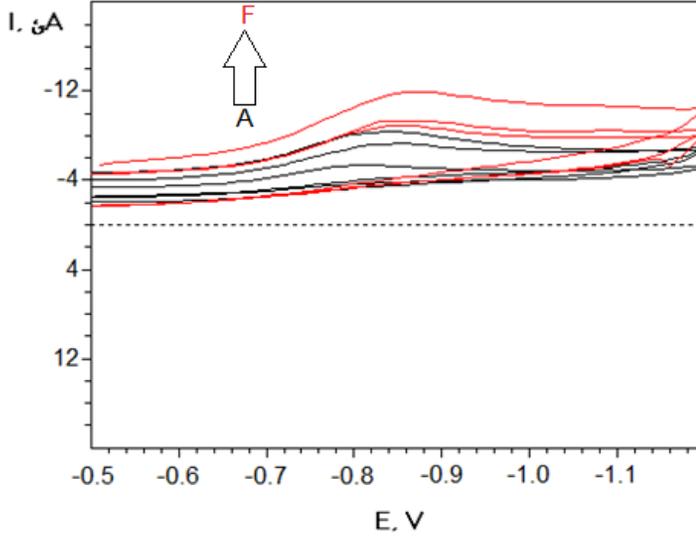
دوارق وبياسر وماصات وسيلندرات بسعات مختلفة.

- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حمض كلور الماء HCl نقاوته (99.8%) من انتاج شركة Merck.
- مضغوطات (Glu-stat) تحتوي كل مضغوظة (5 mg) من غليوريد.

4- القسم العملي والمناقشة:

دراسة الإرجاع الكهركيميائي للغليوريد في وسط حمضي على إلكترود الذهب: دُرِس الإرجاع الكهركيميائي للمركب الدوائي للغليوريد في وسط حمضي على إلكترود الذهب باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ومن أجل ذلك حُدد كمون بداية الإرجاع (0.00 mV)، وكمون نهاية الإرجاع (-1300 mV)، و معدل المسح (mV/s) (50)، وبعد التخلص من الأكسجين المنحل بقرقرة المحلول بغاز الأزوت النقي لمدة عشرين دقيقة تم الحصول على المنحني الموضح في الشكل(2).



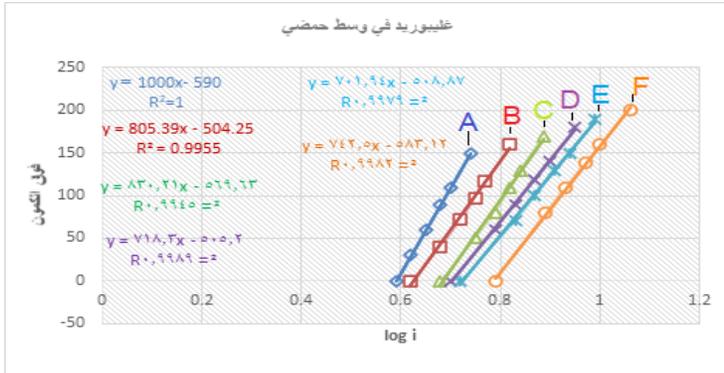
الشكل(2): المنحنيات الفولت أمبيرومترية الحلقية لتراكيز مختلفة للغلبيوريد
(A: 7×10^{-6} - B: 1×10^{-5} - C: 1.45×10^{-5} - D: 2×10^{-5} - E: 2.42×10^{-5} - F: 3.37×10^{-5} M)
في وسط حمضي من HCl (0.5 M) على مسرى الذهب.

تم تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنقولة خلال العملية المسروبة من خلال :
استنتاج قيمة تيار التبادل الموافقة لكل تركيز من خلال دراسة تغير فوق الكمون η
بدلالة $\log i$ وفق علاقة تافل:

$$^{[10]} \eta = a + b \log i \quad \dots \dots \text{eq.1}$$

حيث: $(a = - \frac{RT}{anF} \log i_0)$ ، و $(b = \frac{RT}{anF})$

من أجل تراكيز مختلفة للغلبيوريد كما هو موضح في الشكل(3):

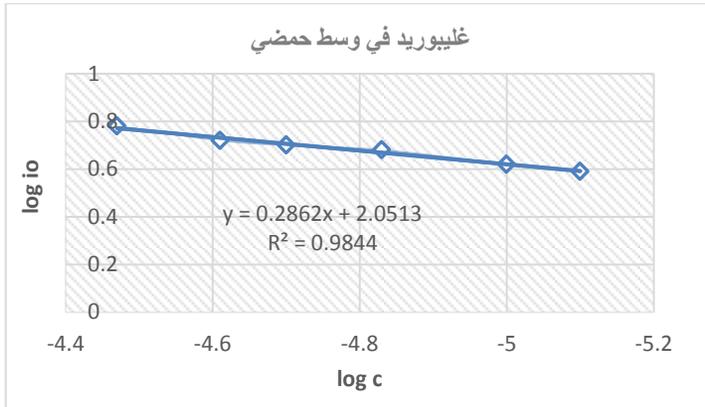


الشكل(3): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للغلبيوريد في وسط حمضي

ثم تم تحديد قيمة معامل النقل (α) بالاعتماد على علاقة تيار التبادل [11]:

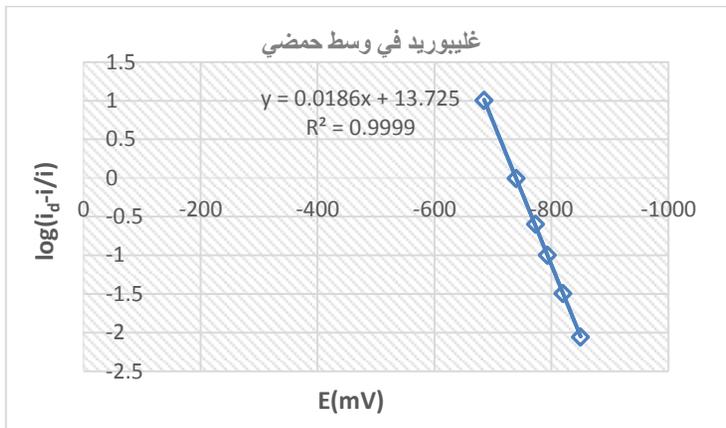
$$\log i_0 = \log k + (1 - \alpha)\log c \quad \dots \text{eq.2}$$

وذلك من خلال رسم العلاقة بين $\log i_0$ بدلالة $\log c$ كما في الشكل (4).



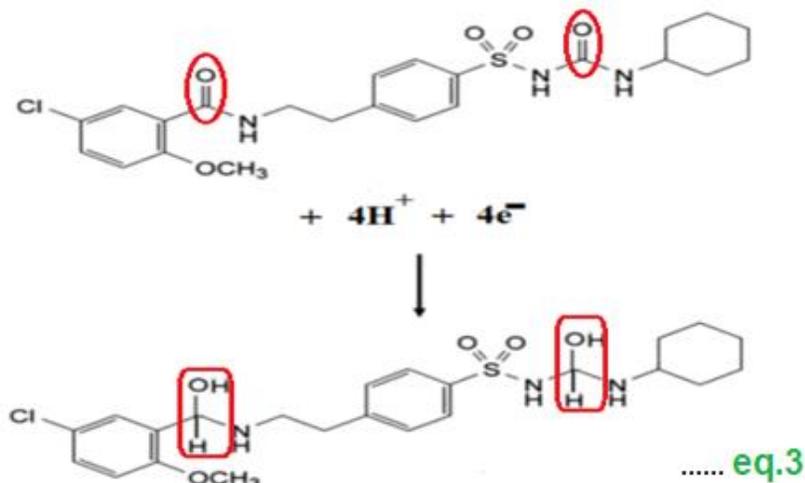
الشكل(4):تغيرات قيم تيار التبادل $\log i_0$ بدلالة تغير التركيز $\log c$ في وسط حمضي

ومن مقارنة ميل المنحني المعبر عنه في الشكل(4) مع القيمة ($1 - \alpha$) وفقاً لعلاقة تيار التبادل تم إيجاد قيمة معامل النقل ($\alpha = 0.7138$) في الوسط الحمضي وبعد استنتاج قيمة معامل النقل قمنا برسم تغيرات ($\log \frac{i_d - i}{i}$) بدلالة الكمون (E) لحساب عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية الشكل(5).



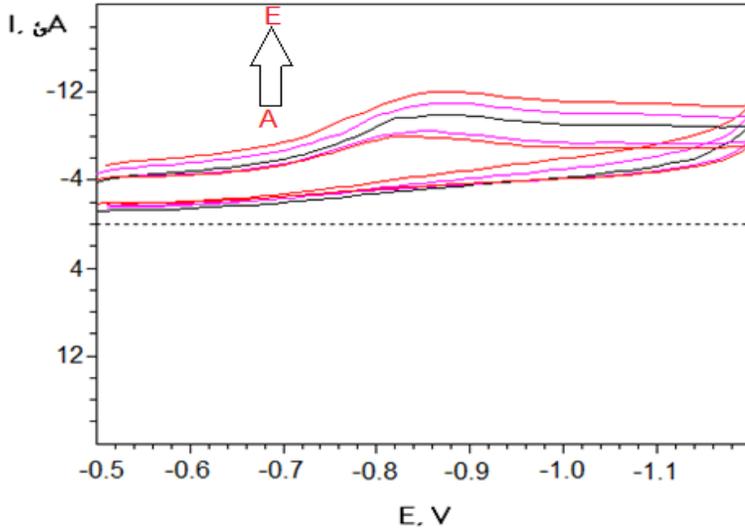
الشكل(5):تغيرات $\log(i_d - i/i)$ بدلالة الكمون E في وسط حمضي

نلاحظ أن ميل هذه العلاقة الخطية هو (0.0186) وبتطبيق العلاقة ($m=0.059/an$) نجد أن قيمة ($n=4.4$) وبالتالي عدد الالكترونات الكلي المتبادل هو أربعة الكترونات ($4e^-$) حيث يتم نقل أربعة الكترونات بموجة كاتودية واحدة غير عكوسة (أي بمرحلة واحدة) وهذا يوافق إرجاع مجموعة الكربونيل ($C=O$) إلى مجموعة الغول الموافقة ($C-OH$) وفق المعادلة الآتية:



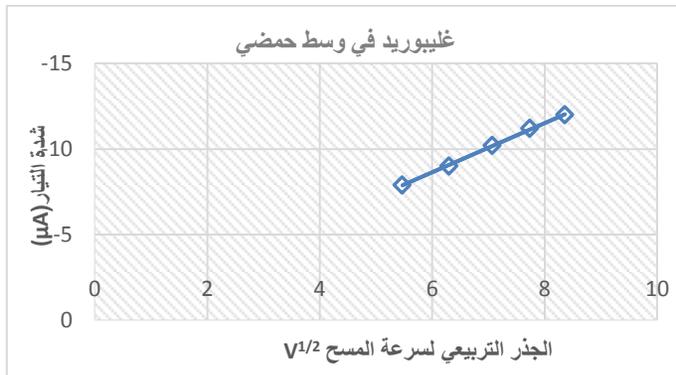
تأثير معدل المسح في الإرجاع الكهركيميائي للغليبيريد:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي للغليبيريد عند معدلات مسح مختلفة بوجود وسط حمضي (0.5 M) HCl لتحديد آلية انتقال جزيئات الغليبيريد من عمق المحلول إلى سطح إلكترود الذهب باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي على إلكترود الذهب خاضعة للحركية الانتشارية أو للحركية الكيميائية اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح كما هو مبين في الشكل (6).



الشكل (6): المنحنيات الفولتامترية الحلقية لتأثير معدلات مسح مختلفة الكهروكيميائي للجليوريد في وسط حمضي من HCl (0.5 M) على مسرى الذهب

يبين الشكل (6) ظهور موجة كاتودية واضحة عند جميع معدلات المسح، ولتوضيح تابعة القيم الحدية للتيار لمعدلات المسح قمنا برسم المنحني الذي يمثل تغيرات شدة التيار الحدي مع الجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة $V^{1/2}$ كما هو موضح في الشكل (7).

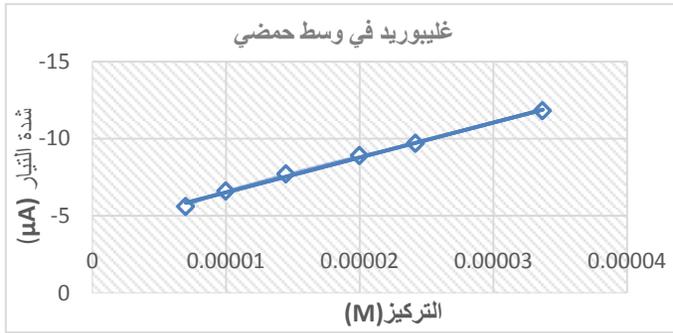


الشكل (7): تابعة القيم الحدية للتيار إلى الجذر التربيعي لسرعة المسح لإرجاع الجليوريد في وسط حمضي HCl (0.5 M)

يوضح الشكل (7) طبيعة العلاقة الخطية بين القيم الحدية للتيار والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة، ومن هنا يمكننا استنتاج أن عملية الإرجاع في الوسط الحمضي تتم وفق الحركية الانتشارية، أي أن الحركية المسيطرة على تفاعل الإرجاع هي حركية انتشارية.

دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهروكيميائي للجليبوريد في وسط حمضي على إلكترود الذهب :

تمت دراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع في وسط حمضي على إلكترود الذهب، وذلك لتحديد المجال الخطي بين القيم الحدية للتيار والتركيز اعتماداً على الطريقة الفولتومترية الحلقية، ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية من تراكيز مختلفة للجليبوريد نلاحظ من الشكل السابق (2) أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة التيار ولتحديد تابعة القيم الحدية للتيار إلى التركيز، تم رسم العلاقة بين القيم الحدية للتيار والتركيز:



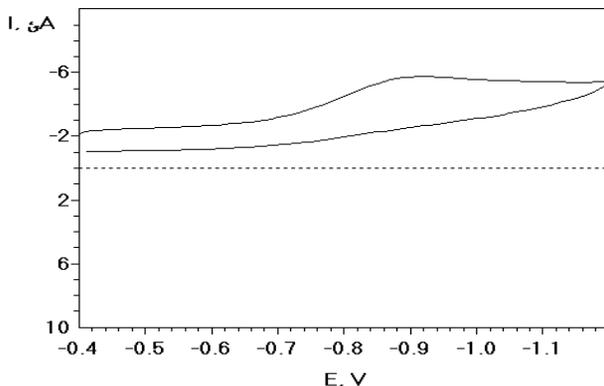
الشكل (8) تابعة القيم الحدية للتيار إلى تراكيز مختلفة من جليبوريد في وسط حمضي

يوضح الشكل (8) أن التابعة خطية ضمن هذا المجال من التراكيز في الوسط الحمضي.

تحديد الجليبوريد كمياً في العينات الواقعية :

تم تحليل عينة دوائية تجارية تحتوي على الجليبوريد (غلوستات 5 mg Glu-stat)، من أجل تحديد قابلية تطبيق الطريقة الكهروكيميائية المقترحة في تحليل العينات الدوائية حيث أخذ عشرين حبة من الدواء طحنت إلى مسحوق ثم أخذت وزن حبة واحدة وحلت

بقليل من الميثانول، وأكمل الحجم حتى (100 ml) باستخدام وسط حمضي من HCl(0.5 M) ثم تم تمديده، تم تسجيل المنحني الفولتامترية للعينة كما هو موضح في الشكل(9).



الشكل (9) المنحني الفولتامترية الحلقية للإرجاع
الكهروكيميائي لعينة غلوساتات في وسط حمضي من HCl(0.5 M)
على مسرى الذهب بمعدل مسح (50 mV/s)

تم تحديد نسبة المادة الفعالة في المستحضر الدوائي (غلوساتات 5 mg Glu-stat) بوجود وسط حمضي (97.6%) تقع ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي^[12].

5-الاستنتاجات:

1. لدى دراسة مركب الغليبوريد لاحظنا أن للمركب خصائص كهروكيميائية تعود لعدد من الزمر الكهروكيميائية الموجودة في صيغتها والتي تمت دراستها بالطريقة الكهروكيميائية الحلقية على مسرى الذهب، حيث وجدنا أنه يخضع لعملية مسروية مهبطية في وسط حمضي (HCl) على مسرى الذهب، و لاحظنا ظهور قمة واحدة للمادة.

2. اقترحنا الآلية للتفاعلات الحاصلة على سطح المسرى، حيث أن القمة تعود لارجاع زمري الكربونيل (-CO) في الصيغة الكيميائية للجليبوريد، وقمنا بحساب عدد الإلكترونات المتبادلة وفقاً للعلاقات الرياضية، ووجدنا أنها تساوي $(4e^-)$.
3. يخضع تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي للجليبوريد في الوسط الحمضي إلى الحركة الانتشارية (هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل).
4. تم تطبيق هذه الطريقة بنجاح لتحديد الجليبوريد في المستحضرات الصيدلانية المتوفرة في الأسواق السورية بمرادود يقع ضمن المجال النموذجي المسموح به وفق دستور الأدوية الأمريكي USP، بالنظر إلى الوقت القصير للتحليل.

6-التوصيات:

إن الطرائق المطورة في هذا البحث تصلح من أجل تحديد الجليبوريد في المضغوطات بدون اعاقاة من السواغات المضافة ونقترح تطبيقها في ضبط الجودة للمستحضرات الصيدلانية المدروسة.

7-المراجع:

1. Menke A, Casagrande S, Geiss L, Cowie CC. Prevalence of and Trends in Diabetes Among Adults in the United States, 1988–2012. JAMA. 2015 Sep 8; 314(10):1021–9. [PubMed: 26348752]
2. Ehrenkranz JR, Lewis NG, Kahn CR, Roth J. Phlorizin: a review. Diabetes/metabolism research and reviews. 2005 Jan-Feb;21(1):31–8. [PubMed: 15624123]
3. Mudaliar S, Henry RR, Boden G, Smith S, Chalamandaris AG, Duchesne D, et al. Changes in insulin sensitivity and insulin secretion with the sodium glucose cotransporter 2 inhibitor dapagliflozin. Diabetes technology & therapeutics. 2014 Mar; 16(3):137–44. [PubMed: 24237386]
4. Scheen AJ. Pharmacodynamics, efficacy and safety of sodium-glucose co-transporter type 2 (SGLT2) inhibitors for the treatment of type 2 diabetes mellitus. Drugs. 2015 Jan; 75(1):33–59. [PubMed: 25488697]
5. Marble A., 1971- "Glibenclamide, a new sulphonylurea: whither oral hypoglycaemic agents?", Drugs, 1 (2), 109-15.
6. Hennessey J.V., Bustamante M.A. and Teter M.L.,1994- Bedtime dosing of glyburide and the treatment of type II diabetes mellitus, Am. J. Med. Sci., 308, 234.
7. Jaber L.A., Antal E.J. and Welshman I.R., 1996- Pharmacokinetics and pharmacodynamics of glyburide in young and elderly patients with NIDDM, Ann. Pharmacother., 30, 472.
8. Süslü I and Altınöz S.,2011- Determination of Glimpiride in Pharmaceutical Formulations by Square -Wave Voltammetric Method, Current Analytical Chemistry., 7(4), 333-340.

9. El-Attar M. A., Ghoneim M. M.,2021- Electro-reduction, Quantification and Pharmacokinetic Studies for the Anti-Hyperglycemic Drug Glibenclamide Using Stripping Voltammetric method: Development and Validation. Egypt. J. Chem., 64 (4), 2013 – 2024. <http://ejchem.journals.ekb.eg/>.
10. 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.
11. BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - Physical Chemistry 3. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.
12. The United States Pharmacopeia and the National Formulary, USP 41-NF 36,2018.