

الباب السابع الكيمياء الغروية

الباب السابع

" الكيمياء الغروية "

Colloidal Chemistry

مقدمة :

أشتقت كلمة غرويات (Colloides) من الكلمتين اليونانيتين غراء (Colla) ويشبهه (eides) أي أنها تمثل علم المواد الشبيهة بالغراء .

تتكون الغرويات من جملة ثنائية يشكل أحد مكوناتها الماء أو وسط الانتشار (Phase Dispersante) . والمكون الآخر عبارة عن جسيمات صغيرة أكبر من الجزيئات الحقيقية وتتحصر أبعادها بين 10 , 1000 أنجستروم وتسمى الوسط المنتشر (Phase Dispersée) .

تبدو الجمل الغروية متجانسة وتشكل طوراً واحداً بالنسبة للعين المجردة ، ولكن فحص تلك المحاليل بالميكروسكوب يوضح أنها مؤلفة من عدد محدد من الجسيمات الصغيرة تسبح في وسط آخر قد يكون سائلاً أو غازياً ، ولذلك فالمحلول الغروي يشكل مجموعة غير متجانسة كثيرة الأطوار (أو ثنائية الأطوار) علي خلاف المحاليل الحقيقية المتجانسة .

تلعب درجة تشتت الجسيمات دوراً كبيراً في تحديد المجموعات المنتشرة . وتزداد درجة التشتت كلما صغرت أبعاد الجسيمات ، فإذا كانت الجسيمات ترسب خلال فترة زمنية محددة فإنها تشكل المعلقات (Suspensions) أما إذا كانت سرعة ترسيبها غير قابلة للقياس تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتتشرك جسيماتها في الحركة البراونية للجمله فإنها تشكل مجموعة غروية .

يشكل محلول التراب في الماء جملة غروية تتمتع جسيماتها بأبعاد لا تزيد عن 10^{-6} سم . وتتكون تلك الجسيمات من مجموعة من الجزيئات المختلفة ولكنها متجمعة ولها بنية ثابتة ضمن الوسط المنتشر (الماء) . وتتشكل أيضاً الجمل الغروية من جسيمات صلبة منتشرة ضمن وسط غازي مثل الدخان والضباب وغيرها . ولكن

سيتركز بحثنا علي المجموعات الغروية في الوسط السائل لأهميتها العملية الكبيرة .

الخواص العامة للغرويات :

- 1- تتمتع بضغط أسموزي صغير جداً .
- 2- تبعثر الضوء المر عبرها .
- 3- تنتشر الجسيمات المنتشرة داخل وسط الانتشار ببطئ شديد .
- 4- تمتاز الغرويات بعدم إستقرارها مقارنة بالمحاليل الحقيقية ولكنها أكثر إستقرار من المعلقات ويمكن إزالة إستقرارها بإضافة مواد كيميائية تقوم بدور المكثف لجسيماتها وتزيد بذلك سرعة ترسيبها بشكل كبير .
- 5- تتمتع الغرويات بظاهرة الهجرة الكهربائية مما يدل علي أنها جسيمات مشحونة .
- 6- تقوم الأغشية نصف المنفذة بفصل الجسيمات المنتشرة عن الوسط المنتشر (الماء) وتسمى تلك العملية فصل الجملة الغروية بالفرز (Dialyse) كما يمكن تسريع تلك العملية بتطبيق حقل كهربائي وتسمى عند ذلك طريقة الفصل بالفرز الكهربائي (Electrodialyse) .

• إذا أجرينا عملية مقارنة بين المحاليل الحقيقية من جهة والمحاليل الغروية من جهة أخرى نلاحظ أن النوع الأول يتكون من جزيئات أو أيونات منحلّة وتشكل طوراً متجانساً مع المحل (محلول كلوريد الصوديوم ، محلول الفينول ..) ولا تتمتع الجزيئات المنحلّة بأي سطح فاصل مع المحل وتكون درجة تشتتها ثابتة مع الزمن . بينما تحتوي المحاليل الغروية جسيمات لها سطح يفصلها عن المحل وبالتالي فإنها تتمتع بطاقة سطحية وتزداد تلك الطاقة مع إزدياد السطح أي مع نسبة الإنتشار للجسيمات المعلقة إلي أن تصبح أبعاد تلك الجسيمات قريبة من أبعاد الجزيئات الحقيقية فنلاحظ هبوطاً مفاجئاً للطاقة السطحية النوعية (الطاقة السطحية لوادة الكتلة) نظراً لإنعدام السطح الفاصل وحدث حالة تجانس بين المادة المنحلّة والمحل .

تصنيف المجموعات الغروية :

يمكن تصنيف المجموعات الغروية بطرق كثيرة ، إما اعتماداً علي الحالة

الفيزيائية للجسم المنتشر ولوسط الانتشار ، أو اعتماداً علي الفه الجسيمات المنتشرة للماء حيث تنقسم الي غرويات محبة للماء (**Lyophiles**) أو غرويات كارهة للماء (**Lyophobes**) .ويمكن تقسيمها الي غرويات ذات جسيمات كروية الشكل (غرويات الألبومين ، غرويات كيكوجين ، ..) وغرويات متطاولة الشكل (غرويات السيليلوز) ، وأخيراً يمكن تقسيمها تبعاً لدرجة تشتتها وتقسم الي ثلاثة أنواع رئيسية هي :

- درجة الانتشار الغروية وأبعاد جسيماتها أقل من 10^{-5} سم .
 - درجة إنتشار متوسطة وتتراوح أبعاد الجسيمات بين 10^{-4} الي 10^{-5} سم .
 - الجمل غير المتجانسة مجهرياً وتتمتع بجسيمات أبعادها أكبر من 10^{-4} سم .
- بينما تصنف المحاليل المحتوية علي جسيمات تقل أبعادها عن 10^{-7} سم ضمن المحاليل الحقيقية .

أ) مجموعات غروية محلولة في وسط صلب :

- الطور المنتشر صلب (صلب في صلب) تكون المادة المنتشرة صلبة ومثال عليها الخلائط المعدنية والزجاج الملون الخ .
- الطور المنتشر سائل (سائل في صلب) ، نذكر منها الجبن .
- الطور المنتشر غاز (غاز في صلب) ، الأسفنج ، الفحم النباتي .

ب) مجموعات غروية منحلة في وسط سائل :

- الطور المنتشر صلب (صلب في سائل) وتعتبر أهم أنواع الغرويات وأكثرها إنتشاراً ومنها محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .
- الطور المنتشر سائل (سائل في سائل) وتعرف بالمستحلبات .
- الطور المنتشر غاز (غاز في سائل) وتعرف بالرغويات ومنها الصابون في الماء .

ج) مجموعات غروية منحلة في وسط غازي :

- الطور المنتشر صلب (صلب في غاز) تكون كثافة المادة المشتتة صغيرة مما يسمح للغاز بحملها مثل دخان التبغ والغبار في الهواء .
- ونشير ألي أن الجسيمات يمكن أن تتكون من جزيئات ضخمة (بوليميرات) أو من

تجمع لأنواع مختلفة من الجزيئات (ميسيلاً) .

خواص المحاليل الغروية :

1- الضغط الأسموزي :

سجل العالم نولت في عام 1748 تجربة الشهيرة والتي تمثلت بوضع الكحول في قربة (وعاء مصنوع من مائة الحيوان) وأغلقها ثم وضعها في ماء نقي ، لاحظ إنتفاخ الوعاء بشكل كبير فسر الظاهرة بأن القربة عبارة عن غشاء نصف نفاذ يسمح بالمرور بينما لا يسمح للكحول بذلك . ويزداد الضغط في داخل الوعاء نتيجة دخول الماء وتسمى تلك الزيادة بالضغط الأسموزي .
غير أن فانت هوف إفترض وجود علاقة بين الضغط الأسموزي والحجم ودرجة الحرارة مشابهة لعلاقة الغاز الكامل :

$$\pi .V = nRT \longrightarrow \pi = CRT \quad \dots\dots\dots (1)$$

حيث تمثل $C = n / V$ تركيز المادة المنحلة مقدره بالمول في لتر .
عندما يفصل محلولين لهما تركيزان مختلفان (أو محلول ومذيب) بواسطة حاجز نصف نفاذ ، يمرر جزيئات المذيب فقط ، نلاحظ تدفق المذيب عبر الحاجز من المحلول ذي التركيز الأصغر الي المحلول ذي التركيز الأكبر بغية جعل التركيزين متساويين . يلزم إذا تحقيق شرطان لظهور الضغط الأسموزي :

- وجود غشاء نصف نفاذ .
- يجب أن يفصل الغشاء بين محلولين مختلفين في التركيز .

* بتطبيق نظرية الضغط الأموزي علي المحاليل الغروية كما تطبق علي المحاليل الحقيقية ولكن صلاحية قانون فانت هوف محدودة في التراكيز الخفيفة جداً (أقل من

1%) بينما يظهر إنحراف كبير عن القانون في التراكيز العالية . وتعرضنا ثلاثة مشاكل أساسية عند تطبيق قانون فانت هوف علي المحاليل الغروية :

1-كيفية تقدير الوزن الجزيئي في حالة وجود إنحراف كبير عن قانون فانت هوف.
2- هل يمكن تفسير النتائج المستحصل عليها تجريبياً إستناداً الي أبعاد الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .

3- هل يمكن أن تقدم النتائج المستحصل عليها من الضغط الأسموزي معلومات كافية عن الروابط القائمة بين الجزيئات الضخمة المنحلة فيما بينها من جهة ، أو من تلك الجزيئات والمحل من جهة أخرى .

أجر الباحثان ماير ومس ميلان عام 1945 تعديل علي علاقة فانت هوف من أجل المحاليل الغروية الغير كهربية معتمدين علي النتائج التجريبية :

$$\pi = \frac{RT}{Mn} C + B C^2 + D C^3 + \dots \quad (2)$$

حيث ترمز C الي التركيز الوزني (جم / سم³) و \bar{Mn} الي متوسط الوزن الجزيئي العددي و B ، D عبارة عن ثوابت . يمكن إختصار العلاقة السابقة من أجل المحاليل المددة نسبياً بإهمال الحدود المتضمنة لتراكيز قوتها أكبر من الواحد ، وتصبح كما يلي:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{Mn} + B C \dots \quad (3)$$

تعطي هذه العلاقة متوسط الوزن الجزيئي العددي للجسيم الغروي عند دراسة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز .

التوازن الترسيبي الإنتشاري :

يتعرض الجسيم الغروي الي قوي مختلفة داخل المحلول الغروي وتؤدي تلك القوي الي إنتقال الجسيمات الغروية في اتجاهات مختلفة فهو ينتقل بتأثير الحركة الحرارية العشوائية من التراكيز العالية الي التراكيز المنخفضة ، كما أنه يتميز بحركة

براون الناتجة عن الصدمات التي يتلقاها الجسم الغروي من جزيئات وسط الانتشار والمتحركة تحت تأثير الحركة الجزيئية الحرارية ، وأخيراً الحركة الترسيبية الناتجة عن قوة الجاذبية الأرضية والمؤثرة علي الجسيمات الغروية .

تعطي العلاقة (4) سرعة إنتشار الجسيمات الغروية (dm / dt) :

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = -D \frac{dC}{dX} \quad \dots\dots (4)$$

حيث ترمز dm الي كمية المادة المارة عبر السطح S خلال الزمن t وترمز dC الي تغير التركيز بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار dX ، ووضعت إشارة الناقص لأن dC تتغير بشكل عكسي مع تغيرات dX . أما D فإنها تمثل معامل الإنتشار والذي أعطاه أينشتاين (Einstein) القيمة التالية من أجل الجسيمات الكروية :

$$D = \frac{R T}{N \cdot 6\pi r \eta} \quad \dots\dots (5)$$

حيث R = ثابت الغازات ، N = عدد أفوجادرو ،
 T = درجة الحرارة المطلقة ، r = نصف قطر الجسم ،
 η = لزوجة المحل

* تحدث عملية الإنتشار إذا في حالة وجود تدرج في التركيز ضمن المحلول ، تعاكسها عملية الترسيب التي تحدث من الأعلى الي الأسفل للجسيمات المتمتعة بكثافة أعلي من كثافة السائل ، أو من الأسفل للأعلي في الحالة المعاكسة . ويحدث بالنتيجة حالة توازن في الوسط محققاً شرط تساوي مجموع الطاقات الكيميائية طاقة الجاذبية الأرضية في كل نقطة من نقاط المحلول :

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots\dots = \mu_i + E_i = \text{Cons.} \quad \dots\dots (6)$$

حيث ترمز μ الي الطاقة الكيميائية و E الي الجاذبية الأرضية أما الأرقام 1, 2, .. i فتشير الي مستويات مختلفة علي طول حقل الجاذبية الأرضية .
تعطي قيمة الجاذبية الأرضية بالعلاقة التالية :

$$E = (m - m^\circ) g h N \quad \dots\dots (7)$$

حيث ترمز m الي كتلة الجسيم الغروي و m° الي كتلة السائل المزاح (ظاهرة أرشيدس) ، و g الي تسارع الجاذبية الأرضية و h الي إرتفاع الجسيم عن سطح الأرض و N عدد أفوجادرو .
لنفرض أن :

$$m^* = m - m^\circ = m \left(\frac{d - d^\circ}{d} \right) \quad \dots\dots (8)$$

حيث ترمز d الي الكتلة النوعية للجسيمات المعلقة و d° الكتلة النوعية لوسط الإنتشار ونعلم أن علاقة الطاقة الكيميائية هي :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{ Ln } C \quad \dots\dots (9)$$

فإذا درسنا مستويين مختلفين من الوسط الغروي 1 , 2 وإفترضنا حدوث عملية التوازن بينهما فيمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية :

$$RT \text{ Ln } C_1 + m^* g h_1 N = RT \text{ Ln } C_2 + m^* g h_2 N \quad \dots\dots (10)$$

وبالتعويض عن m^* بقيمتها و m / d بحجم الجسيم الغروي نحصل علي العلاقة التالية:

$$\text{Ln } \frac{C_1}{C_2} = \frac{g N}{R T} V (d - d^\circ) (h_2 - h_1) \quad \dots\dots (11)$$

وإذا كانت الجسيمات الغروية كروية الشكل فإن :

$$\text{Ln } \frac{C_1}{C_2} = \frac{g N}{R T} \frac{4\pi r^3}{3} (d - d^\circ) (h_2 - h_1) \dots\dots (12)$$

حيث ترمز r الي نصف قطر الجسيمات الغروية .

تستخدم تلك العلاقة لحساب أنصاف أقطار الجسيمات الغروية ، كما يمكن إستخدامها لحساب عدد أفوجادرو تجريبياً بإستعمال جسيمات غروية معروفة الأبعاد .
 * نظراً للسرعة البطيئة التي تتحرك فيها الأجسام الغروية بفعل الجاذبية الأرضية نتيجة صغر حجمها فإن إستعمال القوة النابذة ضرورية لزيادة تلك السرعة لتصبح متناسبة مع زمن التجربة . وتستخدم لهذه الغاية المركزية (Centrifugeuse) أو فوق المركزية (Ultracentrifugeuse) .

نعلم أن قوة الجاذبية الأرضية تعطي بالعلاقة التالية في وسط كتلنة النوعية ρ :

$$F = m (1 - \bar{V} \rho) g \dots\dots (13)$$

حيث ترمز m الي كتلة الجسيم و \bar{V} الي الحجم النوعي للجسيم الغروي ويساوي بدورة الي الحجم المولي الجزيئي مقسوماً علي أفوجادرو (V / N) . عند وصول الجسيم الي سرعته الحدية تصبح تلك تلك القوة مساوياً الي سرعة الجسيم (dX/dt) مضروبة بمعامل الإحتكاك f :

$$f (dX/dt) = (1 - \bar{V} \rho) m g \dots\dots (14)$$

حيث أن مقلوب معامل الإحتكاك يساوي الي السرعة الموافقة لواحدة القوة .
 لنطبق مجال قوي الدفع المركزي علي الجملة الغروية فتصبح العلاقة (14) كما يلي:

$$f . (dX/dt) = (1 - \bar{V} \rho) m w^2 x \dots\dots (15)$$

حيث ترمز w الي السرعة الزاوية
 و x الي المسافة عن محور الدوران
 و ρ الي الكتلة النوعية للوسط الغروي .

تعتبر الكمية $\frac{dX}{dt}$ ثابتة من أجل نوع معين من الجزيئات المحددة . وفي محل معين مع ثبات درجة الحرارة وتسمى ثابت الترسيب (S) وتساوي التي سرعة الترسيب
 في مجال للدفع المركزي مساوياً للواحد ووحدات ثابت الترسيب (s) تساوي التي ¹³⁻¹⁰ ثانية .

وجد العالم ستوكس (Stokes) أن معامل الإحتكاك يعطي بالعلاقة التالي :

$$F = 6 \pi \eta r \quad \dots\dots (16)$$

حيث ترمز η التي معامل اللزوجة . يمكن الإستغناء عن المعامل f بمعامل آخر قابل للقياس التجريبي وتتناسب معه وهو معامل الإنتشار (علاقة 5) .
 يمكن إذا الحصول علي علاقة جديدة إعتماًداً علي العلاقتين (13) و (16) كما يلي :

$$M = \frac{R T s}{D (1 - \bar{V} \rho)} \quad \dots\dots (17)$$

تستعمل العلاقة (17) لحساب الوزن الجزيئي إعتماًداً علي سرعة الترسيب .
 يمكن تطبيق نظرية التوازن الترسيبي الإنتشاري في حالة تطبيق مجال الدفع المركزي أيضاً حيث تتساوي سرعة تحرك الجسيمات للخارج مع سرعة الإنتشار للداخل .
 تعطي سرعة الترسيب في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = C . dX / dt = C w^2 x M (1 - \bar{V} \rho) (1 / f) \dots\dots (18)$$

بينما سرعة الإنتشار فإنها تعطي بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = - (R T / f) dC / dX \quad \dots\dots (19)$$

تتساوي السرعتان في حالة التوازن :

$$dC / C = - \frac{M (1 - \bar{V} \rho) w x dX}{R T} \quad \dots\dots (20)$$

بتكامل العلاقة (20) بين الحدين X_2, X_1 نحصل علي ما يلي :

$$M = \frac{2 R T \text{Ln} (C_2 / C_1)}{(1 - \bar{V} \rho) w^2 (X_2^2 - X_1^2)} \quad \dots\dots (21)$$

تعطي العلاقة (21) متوسط الوزن الجزيئي الوزني .

الترسيب الحبيبي :

لندرس ترسب الجسيمات الحبيبية المعلقة والتي تزيد أبعادها عن 10^{-4} سم وبالتالي فإنها لا تشتت في الحركة البراونية . يؤثر علي الجسيم الكروي المعلق قوة تدفعه للأسفل في حالة كون كتلته النوعية d أكبر من الكتلة النوعية لوسط التشتت d° تعطي بالعلاقة التالية :

$$F = 4/3 \cdot \pi r^3 (d - d^\circ) g \quad \dots\dots (22)$$

تزداد سرعة الجسيم بتأثير تسارع الجاذبية الأرضية ويحدث تزايد لقوي مقاومة الوسط للحركة مع إزدياد سرعته تلك :

$$F_2 = f \cdot u = 6 \pi r \eta u \quad \dots\dots (23)$$

وفي مرحلة معينة تتساوي القوتان F_2, F_1 وتصبح السرعة ثابتة :

$$4/3 \cdot \pi r^3 (d - d^\circ) g = 6 \pi r \eta u \quad \dots\dots (24)$$

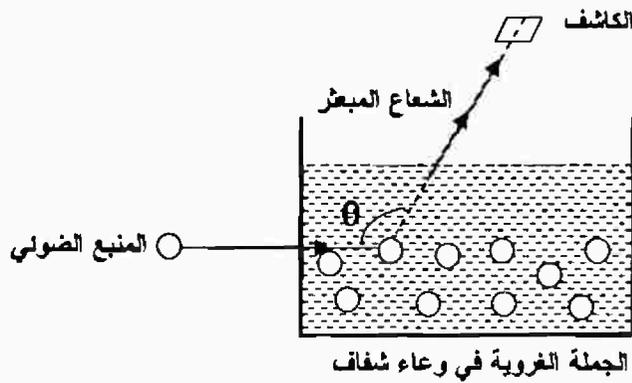
ومنه :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d^\circ) g}{\eta} \quad \dots\dots (25)$$

تستخدم العلاقة (25) لحساب أنصاف أقطار الجسيمات بدراسة سرعة تحركها في الوسط بعد معرفة لزوجة الوسط والكتلة النوعية لكل من الجسم الصلب المذيب . كما أنه بالإمكان تطبيق تلك العلاقة لحساب سرعة صعود الجسيمات الي السطح عندما تكون d° أكبر من d (حالة التعويم) .

الخواص الضوئية للغرويات :

تُعتبر المحاليل الغروية الضوء بدرجة كبيرة ، وكان أول الدارسين لهذه الظاهرة العالم تيندال (1871) وعرفت بإسمه . فلقد أرسل حزمة من الضوء الأبيض عبر جملة غروية من جسيمات الذهب ، وراقب الإشعاعات الضوئية المنطلقة بشكل عمودي علي مسار الحزمة الأصلية والناجمة عن إنكسار الأشعة الساقطة علي جسيمات الذهب . تراقب عادة الأشعة المبعثرة بدلالة الزاوية θ الفاصلة بين مسير الشعاع الساقط علي الجملة الغروية وبين المحور الذي تقاس عنده الإشعاعات المبعثرة (شكل 1) :



(شكل 1) مخطط يوضح قياس الأشعة المبعثرة

تتعلق كمية الضوء المبعثرة علي جسيم ما بسطح ذلك الجسيم . ولقد أعطي العالم ريلاي (Rayleigh) في عام 1871 أول قانون لتبعثر الضوء علي جسيمات صغيرة معلقة ضمن وسط مائع . تتناسب شدة الضوء المبعثر طردياً مع عدد الجسيمات في وحدة الحجم من المائع ، ومع مربع الجسيم الواحد (V^2) ، وتتناسب عكساً مع القوة الرابعة لطول موجة الضوء الساقط (λ^4) :

$$I = I^{\circ} K \frac{n V^2}{\lambda^4} \dots\dots (26)$$

وترمز K الي ثابت متعلق بالمجموعة المدروسة ويتعلق بقرنية إنكسار الطور المنتشر ووسط الإنتشار و I° الي شدة الضوء الساقط و I الي شدة الضوء المبعثر . ونظراً لكون كمية الضوء المبعثرة تتناسب عكسياً مع القوة الرابعة لشدة الضوء فإن الضوء وطول الموجة القصيرة (الضوء الأزرق) يتبعثر بشكل أكبر من الضوء ذو الموجة الطويلة (الضوء الأحمر) ، وهذا ما يفسر اللون الأزرق للسماء واللون الأحمر للشمس عند غروبها .

تتناسب كمية الضوء الكلية المبعثرة في كل الإتجاهات والناتجة عن مرور حزمة ضوئية علي جملة غروية أو معلق مع درجة التعكر (Turbidite) للجملة . لنفرض أن حزمة ضوئية كثافتها I° عبرت محلول سمكه X وكانت كثافة الضوء النافذ دون تبعثر I فإن :

$$I / I^{\circ} = e^{-tX} \dots\dots (27)$$

نلاحظ أن هذه العلاقة متشابهه لعلاقة إمتصاص الضوء (علاقة بيير لامبير) .

لزوجة المحاليل الغروية :

تتعلق لزوجة المحاليل الغروية بأبعاد وشكل الجسيمات ويعتمد عليها كثيراً في دراسة محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) . أعطي العالم أينشتاين في عام 1906 علاقة تربط بين لزوجة المحلول η ولزوجة المذيب η° والتركيز الحجمي φ من أجل الجسيمات كروية الشكل :

$$\eta = \eta^{\circ} (1 + 2.5 \varphi) \dots\dots (28)$$

تسمى النسبة η / η° اللزوجة النسبية ويرمز لها بالرمز η_{rel} أما الكمية $1 - \frac{\eta}{\eta^{\circ}}$ فإنها ترمز الي التزايد النوعي للزوجة نتيجة وجود الجسيمات الغروية ويرمز لها

بالرمز η_{sp} . وإصطلح علي تسمية نسبة اللزوجة النوعية الي التركيز الوزني عندما ينتهي التركيز الي الصفر ($\frac{\eta_{sp}}{C}$) عندما $C \rightarrow 0$) باللزوجة المميزة ويرمز لها بالرمز $[\eta]$ وتساوي الي :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \frac{\eta^o - 1}{C} \dots\dots (29)$$

حيث ترمز c الي التركيز الوزني ويقدر بـ جم/سم³ . وتحسب قيمة اللزوجة المميزة برسم القيم التجريبية لـ η_{sp} بدلالة التركيز الوزني c وتمديد المنحني البياني حتي يتقاطع مع محور العينات وتكون نقطة تقاطعة تلك مساوية الي $[\eta]$. وربط العالم **Staudinger** في عام 1932 بين اللزوجة المميزة والوزن الجزيئي للجسيمات المعلقة في العلاقة التالية :

$$[\eta] = K M \dots\dots (30)$$

وتم تعميم العلاقة فيما بعد لتصبح أكثر شمولية من العلاقة السابقة :

$$[\eta] = K M^\alpha \dots\dots (31)$$

حيث ترمز K الي ثابت يخض نوعاً معيناً من الجزيئات الضخمة (البوليميرات) و α كمية تعبر عن الشكل الهندسي للجزيئات الضخمة المنحلة ، و M للوزن الجزيئي .

الخواص الكهربائية وإستقرار الغرويات :

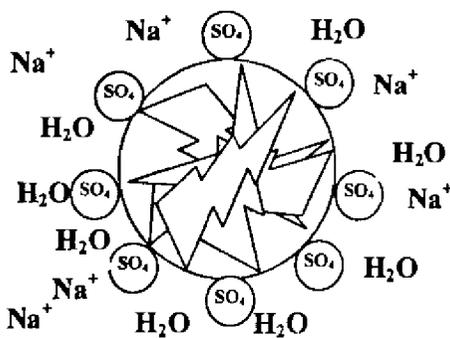
تحمل الجسيمات الغروية شحنة كهربائية فالغبار الموجود في الهواء وقطرات الماء المشكلة للغليوم كلها مشحونة كهربائياً ، ويستثنى منها بعض محاليل الجزيئات الضخمة إذا وضعت الدقائق الغروية في حقل كهربائي ، ودرست حركة جسيماتها بإستعمال المجهر الإلكتروني ، يلاحظ أن بعضها يتجة نحو القطب السالب بينما البعض

الأخر يتجه نحو القطب الموجب وتسمى هذه الظاهرة بالهجرة الكهربائية
(Electrophoresis) .

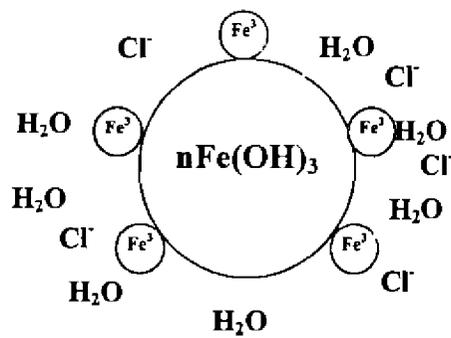
تحتوي الغرويات المتجانسة كيميائياً دقائق موحدة الشحنة ، أما سالبة أو موجبة .
وتكتسب شحنتها إما بتأين الجزيئات المشكلة لها أو بامتزاز نوعي لأيونات قادمة من
الوسط المذيب .

* أكدت الدراسات المتعاقبة لتلك الدقائق الغروية أنها تتشكل من طبقتين أساسيتين
ولذلك عرفت النظرية بإسم الطبقة الثنائية الكهربائية وهكذا فالجسيم الغروي ليس
جسيماً منتشراً ومولفاً من عدد كبير من الجزيئات ذات صفات فيزيائية معينة فحسب ،
ولكنه يشكل معقد تكون فيه مادة الطور المنتشر (نواة الجسيم) على علاقة فيزيائية
كيميائية محددة مع وسط الانتشار (المذيب) تربطهما طبقة ثنائية كهربائية من
الأيونات ويربطهما في بعض الأحيان غلاف مئين من جزيئات المذيب ، يسمى هذا
المعقد المؤلف من مواد مختلفة وربطة ببعضها البعض بالميسيل (Micelle) .

يشكل هيدروكسيد الحديد في الماء جسيمات غروية موجبة ناتجة عن إمتزازه
لأيونات الحديد الثلاثة Fe^{+3} (شكل 2) . بينما يشكل مركب دوديسيلسولفات
الصوديوم (Dodecylsulfate Sodium) جسيمات غروية مشحونة سلباً نتيجة
عملية التأين للجزيئات المشكلة لتلك الجسيمات وإستقرار أيونات الكبريتات السالبة على
السطح (شكل 3) .



شكل 3 ميسيل سالبة لدوديسيلسولفات



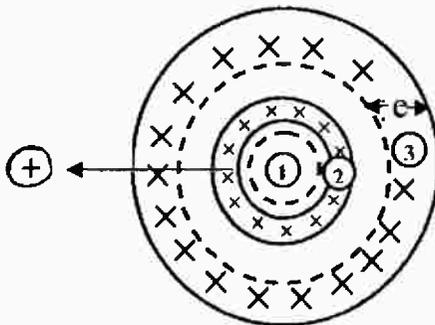
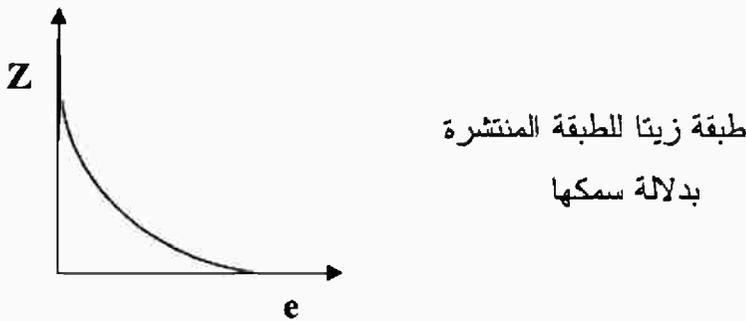
شكل 2 ميسيل موجبة لهيدروكسيد الحديد

يمكن توزيع مصادر الشحنة الكهربائية على الجسيمات الغروية إلى أربعة مصادر هي:

- إحلل ذرة مغنسيوم مكان ذرة ألومونيوم في داخل الألومين يؤدي الي ظهور شحنة سالبة .

• عندما تتواجد الجسيمات المشحونة داخل الوسط المائي ، فإنها تقوم بعملية جذب كهربائي للأيونات المخالفة لها بالإشارة وتوجيه لجزيئات الماء القطبية القريبة منها ، وتدفع الشحنات المخالفة لها بعيد عن الميسلا . تثبت الميسلا علي سطحها الأيونات المعاكسة لها وعدد من جزيئات الماء مشكلة الطبقة الثابتة ، بينما يتكون حولها خيمة من الأيونات المعاكسة لها بالإشارة وتسمى الطبقة المنتشرة ، وتكون المجموعة بكاملها (الجسيم الأصلي مع الطبقة الثابتة والطبقة المنتشرة) متعادلة كهربياً (شكل 4) .

- 1- الجسيم الأساسي وشحنته الأساسية .
- 2- الطبقة الثابتة .
- 3- الطبقة المنتشرة وسمكها .



شكل (52) الدقيفة الغروية وطبقاتها الثلاث (الميسلا)

إذا تعرضت الجملة الغروية لحقل كهربائي بغمس القطبين في داخل الجملة الغروية ، تهاجر الدقائق المشحونة بإتجاه القطب المخالف لها بالإشارة ، حاملة معها الطبقة الثابتة وجزئيات الماء الملتصقة بها . تتناسب سرعة الهجرة الكهربائية تلك مع الطاقة المطبق علي القطبين مقسوما علي المسافة بينهما ، كما تتناسب أيضاً مع الطاقة الموجودة بين سطح الجملة المتحركة من جهه والسطح الخارجي للطبقة المنتشرة وهو ما نسميه بالطاقة الإلكترونية حركية أو طاقة زيتا (Potentiel Zeta) وتعطي بالعلاقة التالية :

$$Z = \frac{K e q}{D} \dots\dots (32)$$

حيث $z =$ الطاقة الإلكترونية حركية $e =$ سمك الطبقة المنتشرة
 $q =$ شحنة الجملة المتحركة من أجل واحدة السطوح .
 $D =$ ثابت العزل الكهربائي $K =$ ثابت متعلق بحجم الجسيم ويساوي
 الي 4π للجسيمات الكروية الكبيرة و 6π للجسيمات الكروية الصغيرة .
 وتعطي حركية الهجرة الكهربائية m بالعلاقة التالية :

$$m = \frac{V}{P} \frac{Z D}{K \mu} \dots\dots (33)$$

حيث ترمز V الي سرعة الهجرة الكهربائية (سرعة تحرك الجسيم) و P مقدار تدرج الطاقة (قيمة الطاقة بين القطبين مقسومة علي البعد بينهما) و μ الي اللزوجة .
 وتبديل قيمة Z بما يساويها تصبح العلاقة (33) كما يلي :

$$m = \frac{e q}{\mu} \dots\dots (34)$$

ويرتبط إستقرار وثبات الجسيم المعلق بقيمة الطاقة الإلكترونية حركية (طاقة زيتا) أو بسرعة الهجرة الكهربائية . تتمتع المعلقات الثابتة بطاقة الكتروحركية من مرتبة 50 ميلي فولت ، بينما يعطي الطاقة لأقل من 20 ميلي فولت معلقات غير ثابتة .

تتم عملية إحداث حالة عدم إستقرار للمعلق الغروي بإنقاص قيمة الطاقة الإلكترونية وحركية وذلك بضغط الطبقة المنتشرة أو تكبير الطبقة الثابتة مما يخفف من تأثير الشحنة المركزية للجسيم المعلق وبالتالي تحدث حالة عدم إستقرار للجملة الغروية تقود الجسيمات الغروية الي التجمع مع بعضها البعض (حالة تكتل) وتكوين جسيمات أكبر حجماً ووزناً مما يزيد من سرعة ترسيبها . وتستعمل لهذه الغاية الكهروليينات مثل أيونات الحديد والألومونيوم وغيرها .

قياس أوزان الجزيئات الضخمة (البوليميرات) المشكلة لمحلول غروي :

تتكون الجزيئات الضخمة (البوليميرات) من عدد كبير من الجذور ويتجاوز وزنها الجزيئي الـ 5000 . إذا تكون الجزئ من نوع واحد من الجذور يرمز له بالرمز X_n حيث تعبر X عن الجذور و n عن عدد تلك الجذور في الجزئ الواحد ، بينما إذا كان يتكون من أنواع مختلفة من الجذور فيرمز له بالرمز $X_n Y_m Z_d$ ، وتكون أبعاد الجزيئات الضخمة محصورة بين 10 , 1000 \AA .

* يوجد مركبات كبيرة الوزن الجزيئي وطبيعية المنشأ مثل الألماس والمواد البروتينية والأحماض النووية والنشاء وغيرها . كما يوجد الكثير من الجزيئات الضخمة المصنعة منها البلاستيك والكواشوك والنايلون وغيرها .

تتحل تلك المركبات في الماء أو المذيبات الأخرى مشكلة محاليل غروية مستقرة ومتميزة عن الغرويات الأخرى بعدم تأثيرها بالفعل التكتلي وإملاكها لبعض خواص المحاليل الحقيقية ، ولكنها تشترك مع الغرويات بخواصها الأساسية نتيجة طول جزيئاتها الهائل والذي يقارب أبعاد الجسيمات الغروية ، ونذكر من تلك الخواص عدم مرورها عبر الأغشية نصف النفاذة وسرعة إنتشارها البطيئة وخواصها الضوئية وغيرها .

* يوجد نوعين من محاليل الجزيئات الضخمة ، يتميز النوع الأول بإحتوائه علي جزيئات ضخمة متساوية في الحجم والوزن وبذلك فإن المحلول يكون وحيد التوزع (Monodisperse) ، بينما يحوي النوع الثاني علي جزيئات ضخمة مختلفة في

درجة تجمعها وبالتالي فإنها تملك حجوماً وأوزاناً جزيئية مختلفة . نعتد في النوع الثاني علي حساب متوسط الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الأسموزي أو بطرق أخرى مهتمة علي خواص المحاليل الغروية .

إن قياس الوزن الجزيئي إعتماًداً علي خاصية الضغط الأسموزي تعطي متوسط الوزن الجزيئي العددي \bar{M}_n نظراً لإعتماذ الضغط الأسموزي علي عدد الجسيمات الموجودة في وحدة الحجم من الجملة الغروية ، بينما قياس الوزن الجزيئي بطريقة تبعثر الضوء تعطي متوسط الوزن الجزيئي الوزني \bar{M}_w .

ليكن n_1 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_1 فيكون وزنها الكلي $m_1 = n_1 M_1$

n_2 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_2 فيكون وزنها الكلي $m_2 = n_2 M_2$

n_i عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_i فيكون وزنها الكلي $m_i = n_i M_i$

يعطي من أجل الجملة السابقة متوسط الوزن الجزيئي العددي بالعلاقة التالية :

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \dots (35)$$

وبطريقة مشابهة يمكن حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum m_i} \quad \dots (36)$$

وبما أن $M_i n_i = m_i$ فإن تبديلها بالعلاقة 36 يعطي ما يلي :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i m_i} \quad \dots (37)$$

نلاحظ أنه في الجمل الوحيدة التوزع تتساوي القيمتان \bar{M}_n و \bar{M}_w بينما هما تختلفان في الجمل عديدة التوزع .

تحضير الغرويات

طريقة الإذابة :

تحضير محاليل الجزيئات الضخمة بإجراء عملية إذابة لها في مذيب مناسب .
وتعتبر عملية إختيار المذيب مهمة جداً لأن ذلك يؤثر علي الجملة الناتجة فإما أن تكون غروية أو محلول حقيقي لا يتمتع بصفات المحلول الغروي - فإذا كان المذيب جيداً تتوزع الجزيئات بداخله بشكل إفرادي وتتشكل محلولاً حقيقياً ، أما إذا كانت درجة الإذابة ضعيفة نوعاً فإنها تشكل جملة غروية مؤلفة من تجمعات للجزيئات الضخمة داخل وسط الإنتشار (المذيب) . نذكر من تلك الأنواع محاليل البروتينات والصمغ في الماء .

طريقة الإنتشار : Dispersion

تحضر بعض أنواع الغرويات بإجراء عملية تجزأة للجسيمات الكبيرة الي أن يصل حجمها لمستوي الجسيمات الغروية ، حيث تتشكل ميسيلا مستقرة داخل الجملة الغروية .

تتم عملية الإنتشار بإستعمال الطرق التالية :

1- الطريقة الميكانيكية : وتتم بتطبيق قوي ميكانيكية علي الجسم الصلب لتفتيته الي أجزاء صغيرة جداً ، ويضاف أثناء عملية التفتيت تلك مواد كيميائية تمنع التصاق تلك الجسيمات مع بعضها من جديد (مواد فعالة سطحياً) .

2- الإنتشار بإستعمال الموجات فوق السمعية (Ultrasons) يتم تحويل الذبذبات الكهربائية ذات النوتر العالي الي موجات ميكانيكية تؤدي الي تنعيم المادة الصلبة الموضوعه ضمن مجالها .

3- الإنتشار بإستعمال القوس الكهربائي تستعمل هذه الطريقة لتحضير غرويات المعادن الثمينة وذلك بغمس قطبين من المعدن المراد الحصول علي معلقة في سائل ، ثم يقرب القطبين من بعضهما ويمرر التيار الكهربائي فيؤدي الي تناثر جسيمات المعدن علي شكل بخار يتكاثف بتأثير برودة السائل ويشكل معلقاً داخله

4- طريقة الغسل المتتالي للمادة الصلبة بالمذيب النقي : يمرر المذيب (وسط الإنتشار) النقي علي الجسم الصلب ذو الإذابة الضعيفة جداً مرات عديدة الي أن يتشكل محلول غروي نتيجة تأثير حركة السائل علي بنية الجسم الصلب مما يؤدي الي تفتيت أجزاء من سطحه و'نقلها الي المذيب .

5- طريقة الببتزة (Peptisation) : تتم عملية الببتزة بإضافة مواد كيميائية تتفاعل مع مادة راسبة مشكلة جسيمات غروية مشحونة ومستقرة في داخل الوسط .

طريقة التكاثر :

تحضر الغرويات إنطلاقاً من محلول حقيقي بإجراء عملية تجميع للجزيئات مع بعضها البعض الي أن تشكل ميسيلا ثابتة داخل وسط الإنتشار ويستعمل عادة لهذه الغاية مواد كيميائية تقوم بعملية ربط للجزيئات مع بعضها حتي الوصول الي مرحلة الجسيمات الغروية ، علماً أن هناك بعض المواد التي تتكاثر ذاتياً . ولكن تشكل الجسيمات الصغيرة لا يكفي للحصول علي مجموعات غروية مستقرة لمدة طويلة ما دامت غير مستقرة تكتلياً (قابلة للتكتيل) ، ولذلك فإن مرحلة التجمع لا بد أن تقف عند حد تشكل الغرويات وأن لا تنتقل الي تشكيل التكتلات الكبيرة ، وبالتالي تحولها الي معلقات تم ترسيبها . ويعتبر تشكل الطبقة الثنائية الكهربائية ضماناً لثبات الغرويات وإستقرارها .

" أمثلة محلولة "

مثال 1 :-

الضغط الأسموزي عند درجة 25م لمحلول من مادة برتوانية تركيزها 13.46 جرام/لتر يساوي 9.91 سم ماء . إحسب الوزن الجزيئي للبروتين المذاب .

الحل :-

نحول الضغط الأسموزي من سم ماء الي ضغط جو :

$$9.91 \times 10^{-2} \times 0.09678 = 0.9590898 \times 10^{-2} \text{ ضغط جو}$$

تعطي علاقة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز كما يلي :

$$\pi = \frac{m}{M} R T$$

وبالتطبيق العددي للعلاقة نحصل علي ما يلي :

$$0.959 \times 10^{-2} = 0.082 (273 + 25) \frac{13.46}{M}$$

ومنه فإن الوزن الجزيئي $M = 34297$

مثال 2 :-

الضغط الأسموزي لمحلول تركيزه 32.6 جرام/لتر من مادة منحلة يساوي الي 2.43 ضغط جو عند درجة الصفر المئوي. كم تصبح قيمة ذلك الضغط عند درجة 20 م لمحلول تركيزه 90.1 جرام/لتر من المادة نفسها .

الحل :-

لنفرض أن الوزن الجزيئي للمادة هو M إذاً :

$$2.43 = \frac{32.6}{M} (273) R \quad \dots(1)$$

$$\pi = \frac{90}{M} (293) R \quad \dots(2)$$

بقسمة العلاقة 1 علي العلاقة 2 وحساب قيمة الضغط للمحلول الثنائي = 7.21 ضغط جو .

مثال 3 :-

لدينا جسيمات من الذهب معلقة في الماء وأنصاف أقطارها هي كالآتي :

(أ) 0.01 مم (ب) 100 ميكرون (ج) 1.5 ميكرون

ما هو الزمن اللازم لهبوط كل منها مسافة 1 سم عند درجة 20 م . علماً بأن الكتلة النوعية للذهب 19.3 ولزوجة الماء عند تلك الدرجة 1.007×10^{-2} بوايز .

الحل :-

يعطي قانون الترسيب الحبيبي كما يلي :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r (d - d^o) g}{\eta} = \frac{h}{t}$$

وبتطبيق القانون عددياً علي الحالة (أ) نجد ما يلي :

$$\frac{1}{t_1} = \frac{2}{9} \frac{(0.01)^2 \times 10^{-2} (19.3 - 1) 980}{1.007 \times 10^{-2}}$$

الزمن الأول $t_1 = 2.509$ ثانية (زمن الحالة أ)

الزمن الثاني $t_2 = 7$ ساعة (زمن الحالة ب)

الزمن الثالث $t_3 = 3.6$ عام (زمن الحالة ج)

مثال 4 :-

درست جملة غروية لمسحوق الذهب بواسطة المجهر وجمعت النتائج التجريبية في

الجدول التالي :

25.0	40.4	67.6	140.0	219.8	328.9	601.2	959.4	n
11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	Δ h

حيث تمثل n عدد الجسيمات الغروية التي تم عدّها بواسطة المجهر بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار h . فإذا علمت أن الجسيمات كروية الشكل ونصف قطرها 62.5×10^{-7} سم والكتلة النوعية للذهب 19.32 جرام/سم³ وأن درجة حرارة التجربة 16.7 م . أحسب عدد أفوجادرو اعتماداً على تلك النتائج .

الحل :-

نعلم أن علاقة التوازن الترسيبي الإنتشاري هي :

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{G N}{R T} \frac{4\pi r^3}{3} (d - d^\circ) (h_2 - h_1)$$

نعتبر أن d° تساوي الواحد وأن قيم C بالقيم n لأنها تمثل التركيز . يمكن إذاً حساب عدة قيم لعدد أفوجادرو من أجل مستويات مختلفة .

الحالة الأولى : نختار n_1 مع n_5 فيكون :

$$140 = n_5 , 959.4 = n_1 \quad 44.4 = 11.1 \times 4 = h$$

نبدل في العلاقة أعلاه :

$$\ln \frac{959.4}{140} = \frac{4 \times 981 \times N \times 44.4 \times 10^{-4} \times 3.14 (62.5 \times 10^{-7})^3 \times 18.32}{8.315 \times 10^7 \times 289.9 \times 3}$$

$$\text{ومنه } N = 5.69 \times 10^{23}$$

تعامل مستويات أخرى بالطريقة السابقة نفسها ونحصل على النتائج التالية :

$$h_2 - h_6 \quad N = 6.45 \times 10^{23}$$

$$h_3 - h_7 \quad N = 6.19 \times 10^{23}$$

$$h_4 - h_8 \quad N = 6.42 \times 10^{23}$$

وتحسب القيمة المتوسطة فتكون 6.19×10^{23} وتعتبر تلك القيمة قريبة جداً من قيمة عدد أفوجادرو 6.023×10^{23}

مثال 5 :-

أجري أحد الباحثين تجربة لقياس الوزن الجزيئي لمادة كربونيل الهيموجلوبين مستعملاً جهاز (طريقة التوازن في مجال قوي الدفع المركزي) .

يلخص الجدول التالي نتائج التجربة علي محلول تركيزة الأولي 1 جرام في 100 سم³ من المحلول :

X ₁	4.36	4.41	4.46	4.51	4.56	4.61
X ₂	4.31	4.36	4.41	4.46	4.51	4.65
C ₁ %	0.64	0.73	0.83	0.93	1.06	1.22
C ₂ %	0.56	0.64	0.73	0.83	1.93	1.06

إذا علمت أن : T = 293.3 كيلفن و W = 912 ثانية⁻¹ و V = 0.749 مل / جرام والكتلة النوعية المتوسطة للمحلول ρ = 0.9988 جرام/مل .
إحسب الوزن الجزيئي لمادة كربونيل الهيموكلوبين .
الحل :-

تعطي علاقة التوازن ضمن الشروط السابقة كما يلي :

$$M = \frac{2RT \ln(C_2/C_1)}{(1-\bar{V}\rho)w^2(X_2^2 - X_1^2)}$$

نطبق تلك العلاقة علي القيم الواردة في الجدول ، ونحصل علي قيم متقاربة للوزن الجزيئي يكون متوسطها 7200 . ونعطي فيما يلي مثالاً واحداً :

$$X_1 = 4.56 \text{ Cm} \quad C_1 = 1.061 \%$$

$$X_2 = 4.61 \text{ Cm} \quad C_2 = 1.22 \%$$

$$M = \frac{2 \times 8.315 \times 10 \times 293.3 \text{ Ln} \frac{1.22}{1.061}}{(1 - 0.9988 \times 0.749)(912)^2 [(4.61)^2 - (4.56)^2]} = 70900$$

وهكذا تتعامل النتائج الأخرى .

مثال 6 :-

في جهاز لقياس اللزوجة تم إستعمال كرة زجاجية قطرها 0.4 سم لقياس لزوجة سائل . فإذا علمت أن تلك الكرة قد إستغرقت زمناً قدره 5 ثانية لقطع مسافة 18 سم ضمن السائل . فاحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل علماً بأن الكتلة النوعية للسائل 1.2 جرام / سم³ وللكرة الزجاجية 1.7 جرام / سم³ .

الحل :-

تعطي علاقة الترسيب الحبيبي كما يلي :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d^o) g}{\eta}$$

ولكن السرعة u تساوي المسافة h مقسومة علي الزمن t أي : $u = h / t$ إذا :

$$\eta = \frac{2 t r^2}{9 h} (d - d^o) g$$

نبدل بالقيم العددية :

$$\eta = \frac{2 \times 5 \times (0.2)^2}{9 \times 18} (1.7 - 1.2) 981 = 1.211$$

للزوجة = 1.211 بوز (Poises) أي جرام . سم⁻¹ . ثا⁻¹

أما اللزوجة الحركية للسائل فإنها تساوي الي الزوجة مقسومة علي الكتلة النوعية :

$$\text{اللزوجة الحركية} = \frac{\eta}{d^{\circ}} = \frac{1.211}{1.2} = 1 \text{ ستوكس (Stocks) أي سم}^2 \text{ . ثا}^{-1} \text{ .}$$

مثال 7 :-

يعطي الجدول التالي اللزوجة النوعية (η_{sp}) لقسمين مختلفين في مجال التركيز من

محلول نيتروسيلايوز في خلاص البوتيل عند درجة 20 م :

القسم الأول :

0.109	0.0545	0.0273	0.0136	0.00682	C	(مول)
104.2	17.85	4.575	1.593	0.760	η_{sp}	اللزوجة النوعية

القسم الثاني :

0.0182	0.00909	0.00455	0.00227	0.00114	C	(مول)
68	10.8	2.858	1.060	0.444	η_{sp}	اللزوجة النوعية

علماً بأن قيمة الثابت $K = 1.4 \times 10^{-3}$ للجملة الغروية المدروسة .

عين قيمة الوزن الجزيئي لنتروسيلايوز في القسمين السابقين .

الحل :-

تعطي اللزوجة النوعية بالعلاقة التالية :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^{\circ}}{\eta^{\circ}}$$

حيث ترمز η الي لزوجة المحلول و C الي التركيز و η° الي لزوجة المذيب النقي .

وتعطي اللزوجة المميزة [η] بالعلاقة التالية :

$$[\eta] = K \bar{M}$$

حيث ترمز M الي الوزن الجزيئي . والعلاقة التي تربط بين النوعين من اللزوجة هي:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

لتحديد قسمة اللزوجة $[\eta]$ نرسم النسبة $\frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة C وتكون نقطة التقاطع مع محور العينات ممثلة للقيمة $[\eta]$ (أي قيمة اللزوجة النسبية من أجل التركيز المنتهي الي الصفر) . ولكن نظراً لصعوبة تحديد تلك القيمة بالرسم نتيجة الهبوط الشديد للمنحني البياني ، يفضل الإستعاضة عنه بالمنحني البياني $\text{Log} \frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة C ومن ثم نحصل علي قيمة $\text{Log} [\eta]$ وبالتالي قيمة $[\eta]$. بعد ذلك تطبق العلاقة التالية :

$$[\eta] = K \bar{M} \quad \text{ومنها نحدد قيمة الوزن الجزيئي . وتكون النتائج كما يلي :$$

$$\text{الوزن الجزيئي في القسم الأول} = 58000$$

$$\text{الوزن الجزيئي في القسم الثاني} = 240000$$

نلاحظ فرقاً كبيراً بين القيمتين رغم كون المركب نفسة في الحالتين ، يفسر ذلك بعدم صلاحية العلاقة في كافة مجالات التركيز ، ولذلك يجب إستخدام العلاقة المعدلة :

$$[\eta] = K \bar{M}^a$$

مثال 8 :-

(أ) معلق يحوي أوزاناً متساوياً من الجسيمات وزنها الجزيئي 20000 ، 10000 .
أحسب (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي \bar{M}_n والوزني \bar{M}_w .
(ب) إذا كانت أعداد الجزيئات متساوية أحسب \bar{M}_n و \bar{M}_w .

الحل :-

$$m = m_1 = m_2$$

(أ)

$$\bar{M}_n = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2}{m_1 + m_2} = \frac{m (10000 + 20000)}{2m} = 15000$$

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 \times 10000 + n_2 \times 20000}{n_1 + n_2}$$

$$m_1 = m_2 = n_1 M_1 = n_2 M_2$$

ولكن لدينا :

$$n_1 = 2n_2$$

وبالتالي :

إذاً :

$$\bar{M}_n = \frac{40000}{3} = 13333$$

(ب)

$$n_1 = n_2$$

$$\bar{M}_m = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = 16667$$

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = 15000$$

الأسئلة

1- محلول عديدي أيزو البوتيلين (Polyisobutylene) في حلقي الهكسان تركيزه 0.01 جرام / سم³ . أحسب قسمة الضغط الأسموزي عند درجة 25 م اعتماداً على العلاقة التالية :

$$\pi / C = RT / \bar{M} n + B C$$

علماً أن $\bar{M} n = 254000$ و $B = 6.32 \times 10^{-4}$ من أجل ضغط أسموزي مقدار بالدينة / سم² وتركيزاً مقدراً بالجرام / سم³ .
 قارن النتيجة المستحصل عليها مع حالة المحلول المثالي .

2- مادة عضوية منحلّة في الماء تعطي ضغطاً (أسموزي) يعادل ارتفاع عمود من الماء قدره 10 سم عند درجة 25 م . فإذا علمت أن الوزن الجزيئي للمادة العضوية يعادل 40000 جرام للمول الواحد . فاحسب تركيز المحلول .

3- تم إستعمال كرة (كتلتها النوعية 1.3 جرام / سم³ قطرها 0.6 سم لقياس لزوجة سائل كتلته النوعية 0.987 جرام / سم³ وذلك في جهاز قياس اللزوجة .
 فإذا علمت أن الكرة قد إستغرقت زمناً قدره 3.1 ثانية لقطع مسافة قدرها 79 سم ضمن السائل . أحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل .

4- يعطي الجدول أدناه الضغط الأسموزي عند درجة 20 م لمحلول نيترو السيليلوز في الأسيتون بدلالة التركيز :

19.0	8.38	3.66	1.16	التركيز (جرام / سم ³)
25.4	8.0	2.56	0.62	الضغط الأسموزي (سم ماء)

لحسب النسبة الحدية π / C ومن ثمّ احسب $\bar{M} n$.

5- تم الحصول على حمض AND وزنه الجزيئي 5×10^6 ، وثابت ترسيبه (s) يساوي 13.2×10^{-13} بينما حجمة النوعي الجزئي \bar{V} عند درجة 20م هو 0.530 .

أحسب معامل الإنتشار لهذا الحمض .

6- لزوجة الزجاج السائل عند درجة 800 م هي 10^6 بوبز وكتلته النوعية 3.5 جرام / سم³ . ما هو الزمن اللازم لتقطع كرة من البلاتين مسافة 1 سم خلال ذلك الزجاج السائل مع العلم أن الكتلة النوعية للكرة في تلك الدرجة من الحرارة هي 20 جرام / سم³ .

7- ما هي قيمة الضغط الأسموزي عند درجة 37 م لمحلول يحوي 1.71 جرام من السكروز ($M = 342$) المنحلة في 100 مل من الماء والذي علي تماس مع الماء النقي بواسطة غشاء نصف نفاذ .

8- يعطي محلول هيموجلوبين المستخرج من الحصان في الماء وعند درجة 20 م القيم التالية :

$$D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ Cm / Sec} \quad \bar{v} = 0.749$$

$$S = 4.41 \times 10^{-13} \text{ Sec} \quad \rho = 0.9982 \text{ g / Cm}^3$$

أحسب الوزن الجزيئي لمادة الهيموجلوبين .

9- يعطي محلول نترات السيليلوز في الأسيتون (الوزن الجزيئي 140000) القيم التالية :

$$dn / dC = 0.105 \text{ Cm}^3 / \text{g} \quad n^{\circ} = 1.3589$$

أحسب نسبة الضوء النافذ الي الضوء الساقط علي محلول منه تركيزه 20 جرام / لتر وسمكه 1 سم عند طولي الموجة 4000 , 7000 Å .

10- تم دراسة التوازن الترسيبي الإنتشاري لمحلول غروي (Rouge Congo) وحيد التوزع بإستعمال فوق المثقلة ضمن الشروط التالية :

التركيز الأولي للجزيئات الضخمة 0.10 جرام / لتر .
 سرعة الدوران $n = 299.6$ دورة / ثانية ($W = 2 \pi n$)
 الحجم النوعي الجزيئي $\bar{v} = 0.60$ والكتلة النوعية $\rho = 1$ جرام / سم³

$$X_1 = 5.72 \text{ Cm} \quad C_1 = 39.76 \quad X_2 = 5.75 \quad C_2 = 42.18$$

أحسب الوزن الجزيئي لتلك الجزيئات الضخمة .

11- تم تعيين الوزن الجزيئي للألبومين اعتماداً علي التوازن الترسيبي الإنتشاري وباستخدام المثقلة . فإذا علمت أن :

$$X_1 = 4.33 \text{ Cm} \quad C_1 = 0.645\% \quad C_2 = 1.3\% \quad X_2 = 4.63 \text{ Cm}$$

$$\bar{v} = 0.748 \text{ ml / g}$$

$$\rho = 1 \text{ g / ml}$$

عدد الدورات في الدقيقة لمحور المثقلة $n = 8200$ ($W = 2 \pi n$)
 أحسب الوزن الجزيئي للألبومين .