

الباب الثالث

كيناتيكا البلمرة بالشقوق الحرة

كيناتيكا البلمرة بالشقوق الحرة :

يعتمد فهم الكثير عن الجزئيات الضخمة على الأبحاث الأولية التى قام بها العالم هيلمان ستودنجر وفريق البحث الذى كان معه والذى قام بنشر أكثر من 700 بحث فى هذا المجال.

وقد أدخل ستودنجر تعريف الجزئيات الضخمة حتى يميز نوع المواد التى يصل فيها الوزن الجزيئى للجزئى إلى أكثر من 10000. يسمى النظام بالجزئيات الضخمة إذا أظهر الصفات النوعية التالية (اللزوجة، تشتت الضوء، الترسيب العالى، الخواص التجمعية، وقد جهز ستودنجر الغروانيات الجزيئية وذلك من الغروانيات المجمعة) كمواضع تتصرف كأنها غرويات فى المحلول وذلك بكبر أحجام جزئياتها.

وفى الأصل نجد أن البوليمرات تعنى أن المادة تتتركب من جزئيات يصل تركيبها إلى X_n وذلك بتكرار وحدات تركيبية متشابهة قدرها n وحدة من X وحدات، وبإتحاد وحدات تركيبية مختلفة تصل إلى ما يسمى كوبوليمر ويرمز له بالرمز $X_n Y_m$ (وذلك بالمقارنة بالمبوليمر المقاس X_n).

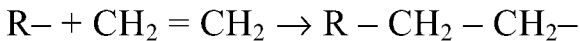
ويمكن التحدث عن مواد مثل البروتينات والأحماض النووية على أنها بوليمرات وذلك لإحتوائها على أعداد كبيرة من وحدات تركيبية متشابهة تتصل ببعضها بنفس الرابطة.

(a) أنواع التفاعلات المتعددة : Types of polyreactions

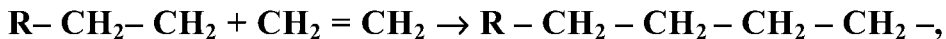
يمكن تحضير البوليمرات العالية من جزئيات صغيرة وذلك بطرق بلمرة مختلفة.

البلمرة بالإضافة: تحتوى على إضافة أحد الجزئيات إلى الآخر من خلال استخدام مكافئات غير مشبعة (روابط ثنائية مثلاً) فعلى سبيل المثال يتكون البولى إيثيلين بالإضافة المتعددة لوحدات $(CH_2=CH_2)$

وذلك للحصول على سلسلة بوليمرية ونمو السلسلة يحضر بتقديم ما يسمى بالشق الحر R التى تضيف إلى الجزئ الغير مشبع وذلك لتعطى شق كبير .



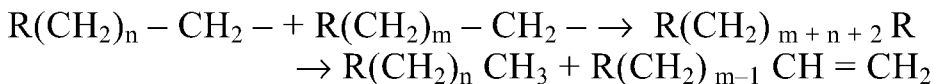
التى تضيف هى الأخرى إلى جزئ آخر من $CH_2 = CH_2$



ويمكن أن تستمر خطوات الإضافة بسرعة كبيرة من خلال وسط

النمو للبلمرة وفى النهاية يمكن أن يصطدم شقان ناميان $R(CH_2)_n -$
 $CH_2 -$

وتنتهى السلسلة البوليمرية إما بالإتحاد أو بعدم الإستعداد

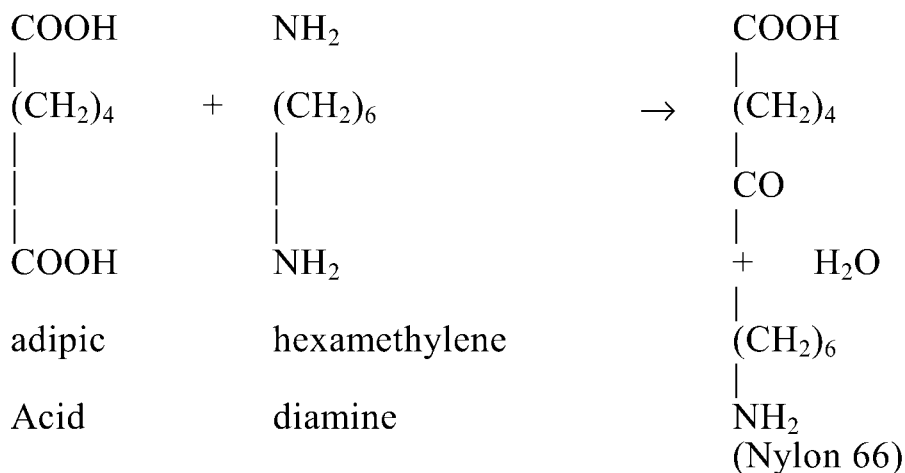


وإذا أخذنا نوعين من المونومر A ، B كمواد متفاعلة يحدث ما

يسمى بالكوبوليمر وذلك مع إمكانية الحصول على نوعيات مختلفة من الكوبوليمرات اعتماداً على نسبة A إلى B فى الناتج. والمثال العام فى الصناعة هو الكوبوليمر من الأسيتارين والبيوتادايين بنسبة تصل إلى 1:3 وذلك فى المطاط الصناعى والمسمى SBR.

البلمرة بالتكثيف: وهو نوع من التفاعلات تحدث من خلال نزع

جزئيات صغيرة وتكوين رابطة بين: مونومرين. كل واحد فيهم يحتوى على مجموعتين فعاليتين بحيث إن التفاعل يتكرر باستمرار لتكوين الجزئ الضخم والمثال على ذلك هو تحضير بولى أميد النايلون 66 وذلك بالعالم كاروذر 1934.



ويحتوى الناتج على مجموعات طرفية فعالة ويمكن أن تستمر عملية التكثيف وينتج مركب يصل وزنه الجزيئ إلى $\text{Mr} \sim 15000$. ولا يشترط أن يكون الصنف الفعال فى التفاعل البلمرة أن يكون شقاً ولكن يمكن أن يكون أيون أو أن يكون مترابط نشيط بالإتحاد مع عامل حفاز مناسب، ففي عام 1963 تقاسم كلاً من كارل زيغلر وجويليوناتا تقاسما جائزة نوبل وذلك لأبحاثهم فى تطوير تقنيات تحضير البولييمرات وذلك بنوعية من السيتريو أيزوميرزم. وكان مفتاح هذه التفاعلات هو إكتشاف العوامل الحفازة الغير متجانسة والمعتمدة على خليط من مركبات $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ وكذا TiCl_4 .

(b) توزيع الكتل المولارية:

من الواضح أن الجزيئات الضخمة والمكونة بأى من التفاعلات السابقة لا تحتوى كلها على نفس الكتلة المولارية m ، وبالتالي هناك توزيعاً لكتل الجزيئات الضخمة وذلك بإحتمال $W(m)$ حيث أن الكتلة تقع بين m ، $(m+dm)$ ، وعدم التماثل فى الكتل المولارية يتسبب فى العديد من المشاكل فى تفسير بعض الخصائص للجزيئات الضخمة فى المحاليل. ففي محلول من الأستاييرين فى البنزين كل جزيئات الأستاييرين تكون متماثلة وتعطى طرق تقدير الكتل المولارية

M نفس القيمة وذلك فى نطاق الخطأ التجريبي المسموح به. أما فى محلول من البولى ستايرين فى البنزين فإن كتل جزئيات البولىمر المنفردة تتوزع فى خلال مدى من القيم. وبالتالي تعطى الطرق المختلفة لتقييم الكتل المولارية من خواص المحاليل قيماً مختلفة للكتل المولارية لنفس البولىمر.

(c) الخواص التجمعية:

مثل الضغط الأسموزى وتعتمد على عدد الجزئيات فى المحلول. وعليه فإن كتلة المول المحسوبة من الخواص التجمعية هى المتوسط العددي وتتحدد بالعلاقة التالية:

$$\overline{M}_N = \frac{L \sum N_i \cdot m_i}{\sum N_i} \quad (58)$$

وللحصول على $\overline{M}_N$ نضيف حواصل كل كتلة مولارية قدرها m_i وعدد الجزئيات N_i التى تمتلك تلك الكتلة ونقسمها على العدد الكلى للجزئيات ثم نضربها فى عدد أفوجادرو. ففى حالة توزيع الكتل المولارية فإن المتوسط العددي يعطى الكتل المنخفضة.

نفرض أن لدينا نوعان من الجزئيات أحدها $Lm_1 = 100g. mol^{-1}$ والثانى يكون $Lm_2 = 10000g. mol^{-1}$. يكون المتوسط العددي $\overline{M}_N = 5050g. mol^{-1}$

وذلك بغض النظر عن كون أكثر من 99% من كتلة المادة توجد فى الجزئيات الثقيلة. فى التقديرات التجريبية للكتل المولارية والتى تعتمد فى ذلك على تشتيت الضوء تعتمد على كتل المواد فى الكسور المختلفة من الجزئيات، وتعطى هذه الطريقة المتوسط الكتلى وذلك كالتالى:

$$\overline{M}_m = \frac{L \sum Ni mi mi}{\sum Ni mi} = \frac{L \sum Ni mi^2}{\sum Ni mi} \quad (59)$$

نفرض أن هناك عينة تحتوى على 10% بالوزن من بوليمر وذلك بقيمة $Lm_1 = 10000 \text{g. mol}^{-1}$ ، 90% بالوزن من بوليمر نوعه $Lm_2 = 10000 \text{g. mol}^{-1}$ وعليه يكون:

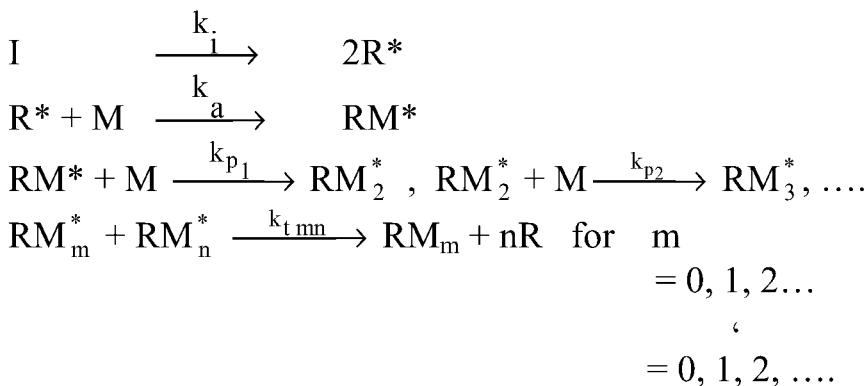
$$\overline{M}_m = \frac{0.1(10000) + 0.9(100000)}{1} = 91000 \text{g. mol}^{-1}$$

بينما :

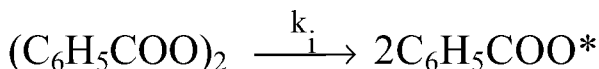
$$\overline{M}_N = \frac{0.1(10000) + 0.09(100000)}{0.19} = 52500 \text{g. mol}^{-1}$$

(d) كيناتيكية البلمرة بالشقوق الحرة:

الآن نتكلم عن الحركية الكيميائية لتفاعلات البلمرة فى المحاليل بالإضافة فى وجود الشقوق الحرة. وتتم هذه التفاعلات إما فى وجود مذيب أو بإستخدام مونومر نقى مع إضافة بعض المنشطات. نرسم لكل من المنشط والمونومر بالرمز I ، M. ويكون آلية التفاعل كالتالى:



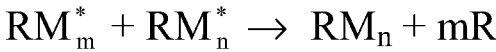
فى خطوة التنشيط يكون ثابت السرعة للتفاعل هو k_i ، وينحل المثبط حرارياً إلى حد ما ليعطى شقوقاً حرة R^* . وبالتالي هو إنحلال بيروكسيد البنزويل:



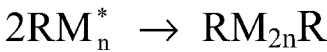


وذلك بثابت سرعة قدره k_a ، تضيف R^* إلى المونومر وفى خطوات النمو تكون ثوابت السرعة هى k_{p1} ، k_{p2} ويضاف المونومر إلى السلسلة النامية. فى خطوات النهاية تضاف السلاسل إلى بعضها لتعطى جزئيات البوليمر. وفى بعض الأحيان تحدث خطوة النهاية أساساً بانتقال ذرة هيدروجين بين R_n^* ، R_m^* (disproportionation) بطريقة عدم الاستبدال وذلك لتعطى جزئيان من البوليمر أحدهما يشتمل على رابطة ثنائية طرفية وللتبسيط نزعم أن نشاط الشقوق الحرة لا يعتمد على حجمها لدرجة أن كل خطوات النمو لها نفس ثابت السرعة والذى نسميه k_p حيث : $k_{p1} = k_{p2} = k_p$. وبالمثل نرى أن حجم الشق الحر لا يؤثر على ثوابت السرعة النهائية.

وبالتالى فإن $k_{t,mn}$ تعتمد على ما إذا كانت m تساوى أو لا تساوى n فالسرعات $d[RM_{2n}R]/dt$ ، $d[RM_{m+n}R]/dt$ وذلك لتفاعلات النهاية الأولية :



والتفاعل :



تتناسب مع السرعة التى تصطدم بها الجزئيات المتفاعلة فى وحدة الحجم من المحلول وذلك مثل سرعة التصادم لكل وحدة حجوم Z_{bb} التى نحصل عليها بوضع $b = c$ فى Z_{bc} وبالضرب فى $\frac{1}{2}$. سرعة التصادم لوحدة الحجوم للجزئيات المتشابهة والمحتوية على معامل زيادة قدره $\frac{1}{2}$ مقارنة بسرعة التصادم لوحدة الحجوم للجزئيات المتماثلة. وعليه فإن ثابت السرعة لخطوة النهاية بين جزئيات متشابهة تكون نصف خطوة النهاية بين جزئيات غير متشابهة.

$$m \neq n \quad \text{حيث أن} \quad k_{t,mn} = \frac{1}{2} k_{t,mn}$$

بالإشارة لثابت سرعة النهاية k_t نحصل على :

$$k_t = k_{t,mn} \text{ for all } n ,$$

$$k_{t,mn} = 2k_t \text{ for } m \neq n \dots (60)$$

ويكون معدل سرعة إستهلاك المونومر هي r_M وتعطى بالقيمة

التالية:

$$r_M = -d[M]/dt = k_a [R^*] [M] + k_p [RM^*] [M] + k_p [RM_2^*] [M] + \dots$$

$$\frac{-d[M]}{dt} \simeq k_p [M] \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n^*] \equiv k_p [M] [R_{tot}^*] \dots (61)$$

حيث أن $[R_{tot}^*]$ هي التركيز الكلى لجميع الشقوق. لإيجاد $[R_{tot}^*]$

وبالتالى $-d[M]/dt$ نطبق حالة الثبات التقريبية على كل شق حر:

حيث أن :

$$, d [RM^*] / dt = 0 \quad , \quad d [R^*] / dt = 0$$

$$d [RM_2^*] / dt = 0 \dots\dots$$

$$d [R_{tot}^*] / dt = 0 \quad \text{يعطى} \quad \text{.... وإضافة كل هذه المعادلات} \quad (62)$$

حيث أن:

$$[R_{tot}^*] = \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n^*]$$



ولكل خطوة نمو يستهلك شق وينتج شق فى كل خطوة وبالتالي فإن

$$d[R_{tot}^*] / dt \text{ كذلك} \quad , \quad [R_{tot}^*] \text{ لا تؤثر فى}$$

لذلك فإننا نحتاج إلى الأخذ فى الإعتبار خطوات الإبداء والإنهاء فى

$$\text{تطبيق نظرية حالة الثبات} \quad d[R_{tot}^*] / dt = 0 .$$

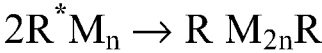
مساهمة خطوة التحفيز إلى $d[R_{tot}^*] / dt$ تساوى $(d[R^*]/dt)_i$

وهى السرعة التى يتكون بها الشق R^* فى خطوة التنشيط. وليس كل

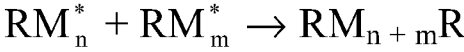
الشقوق R^* تنشط سلاسل البوليمر. بعضها يتحد ثانية مع I فى قفص المذيب التى تحيط بهم والآخر يقتصر على تفاعله مع المذيب. لذا تكتب المعادلة التالية:

$$(d[R_{tot}^*]/dt)_i = (d[R^*]/dt)_i = 2f k_i [I] \dots \quad (63)$$

حيث أن f هى كسر الشقوق R^* التى تتفاعل مع المونومر M وتقع قيمة f بين 0.3 ، 0.8. وتحدث خطوة الإنهاء للشق RM_n^* بالتفاعل التالى :



أو بالتفاعل التالى:



حيث أن : $m = 0, 1, 2, \dots$ ولكن $m \neq n$

مساهمة خطوات الإنهاء لسرعة إحتواء هذه الشقوق المحتوية على عدد n من المونومرات هى Z :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[RM_n^*]}{dt} \right)_t &= -2 k_{t, nn} [RM_n^*]^2 = k_{t, mn} [RM_n^*] \sum [RM_m^*] \\ &= -2k_t [RM_n^*] \sum_{m=0}^{\infty} [RM_m^*] = -2k_t [RM_n^*] [R_{tot}^*] \quad (64) \end{aligned}$$

وحيث أننا إستخدمنا المعادلة رقم (60). فإن السرعة الكلية لإستهلاك الشقوق فى خطوات الإنهاء على فرض إستخدام العلاقة (64).

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[R_{tot}^*]}{dt} \right)_t &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d[RM_n^*]}{dt} \right)_t = -2k_t [R_{tot}^*] \sum_{n=0}^{\infty} [RM_n^*] = \\ &= -2k_t [R_{tot}^*]^2 \quad (65) \end{aligned}$$

نجمع المعادلتين (64) ، (65) وتطبيق نظرية حالة الثبات نحصل على:

$$d(R_{tot}^*)/dt = (d[R_{tot}^*]/dt)_i + (d[R_{tot}^*]/dt)_t \quad \text{نحصل على :}$$

$$= 2 f_{ki} [I] - 2k_t [R_{tot}^*]^2 = 0$$

$$[R_{\text{tot}}^*] = (f / k_i k_t)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} \dots \quad (66)$$

بالتعويض فى المعادلة (61) نحصل على:

$$-d[M] / dt = k_p (f k_i / k_t)^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}} \dots \quad (67)$$

التفاعل أحادى الرتبة بالنسبة للمونومر ونصفى الرتبة بالنسبة للمنشط.

درجة البلمرة :

درجة البلمرة DP للبولىمر هى عدد المونومرات الموجودة فى البولىمر. فى وقت قصير قدره dt أثناء عملية البلمرة إفرض أن 10^4 من جزئيات المونومر M تستهلك وأن 10 جزئيات من البولىمر ذات أطوال سلسلة مختلفة قد تكونت. بإستخدام نظرية حالة الثبات فإن تركيزات المركبات الوسطية RM^* ، RM_2^* لا تتغير بقدر كبير. لذلك فإنه بلغة المواد فإن جزئيات البولىمر العشرة لابد أن تحتوى على 10^4 وحدات مونومرية ويكون متوسط درجة البلمرة خلال هذه الفترة الزمنية هى $\langle DP \rangle = 10^4 / 10 = 10^3$ نحن نرى أن:

$$\langle DP \rangle = -d[M] / d[P_{\text{tot}}]$$

حيث أن $[P_{\text{tot}}]$ هى التركيز الكلى لجزئيات البولىمر

$$\langle DP \rangle = \frac{-d[M]}{d[P_{\text{tot}}]} = \frac{-d[M]/dt}{d[P_{\text{tot}}]/dt} \dots\dots\dots$$

(68)

وحيث أن هناك جزئ بولىمر واحد يتكون عندما يتحد شقين معاً فإن سرعة تكوين البولىمر تكون نصف سرعة إستهلاك الشقوق فى خطوة الإنهاء

$$d[P_{\text{tot}}] / dt = -\frac{1}{2} (d[R_{\text{tot}}^*]/dt)_t = k_t [R_{\text{tot}}^*]^2 = f k_i [I] \dots \quad (69)$$

حيث إستخدمت المعادلات (65) ، (66)

بالتعويض فى المعادلة (66) ، المعادلة (68) فى (67) نحصل على (68)

$$\langle DP \rangle = \frac{k_p [M]}{[fk_t k_t]^{1/2}} \quad \text{وذلك للإنتهاء بالإتحاد}$$

إذا تمت عملية الإنتهاء بالطريقة الثانية (diproporation) فإن $\langle DP \rangle$ تكون نصف قيمتها فى الثانية (68). التركيز المنخفض فى مادة التشيط مقارنة بتركيز المونومر تناسب الحصول على درجة بلمرة $\langle DP \rangle$ عالية. تفاعلات البلمرة فى المحلول عادة ما تجرى فى درجة حرارة تتراوح فيها قيمة k_t بين 10^{-5} إلى 10^{-6} s^{-1} عند درجة 50°C ، أما k_t تتراوح من 10^6 إلى $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. وترجع القيم العالية إلى النشاط العالى للشقوق مع بعضها البعض وتتراوح قيم k_p من 10^2 إلى $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. عند تركيز مونومر $[M]=5 \text{ mol/dm}^3$ ، $\langle DP \rangle =$ ، $[I]=0.01 \text{ mol/dm}^3$ نجد أن $[R_{\text{tot}}^*]=10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ ، 7000

على الرغم من أن $k_p \gg k_t$ فإن التركيزات المنخفضة للشقوق مقارنة بتركيزات المونومر تجعل من المستحب للشقوق أن تتفاعل مع المونومر أكثر من تفاعلاتها مع بعضها وعليه تستطيل السلسلة إلى حد كبير قبل أن تتم عملية إنتهاءها.

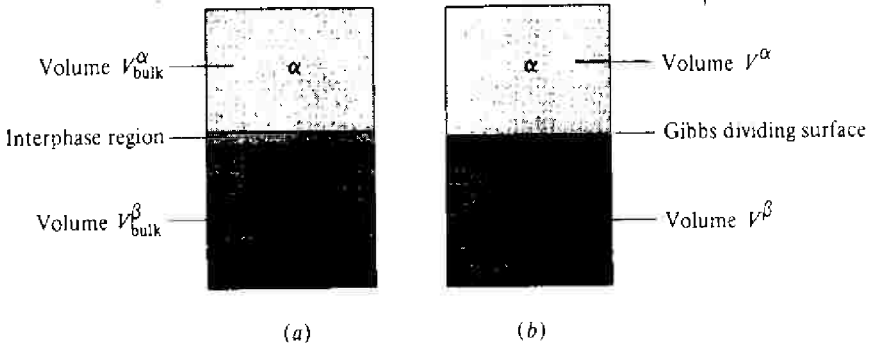
(e) الديناميكا الحرارية للسطوح:

هناك طريقتان للديناميكا الحرارية للأنظمة التى فيها التأثير السطحى يكون واضحاً حيث تعامل جوجين هايم فى عام 1940 مع الطبقة البين سطحية كوسط ثرموديناميكى ثلاثى الأوجه والتى لها حجم معين ، طاقة ذاتية ، إنتروپى. أما جبس فى عام 1878 فقد إستبدل النظام الحقيقى بنظام إفتراضى والتى إفتترضت فيها المنطقة الوسطية كأنها وسط ثنائى الأوجه والتى فيها يكون الحجم صفراً ولكن قيم الخواص الثرموديناميكية الأخرى ليست صفيرية. بالمقارنة بنموذج جبس

فإن طريقة جوجين هايم سهلة التخيل وهى شديدة الصلة بالوضع الفيزيائى الواقعى وعليه فإن طريقة جبس أكثر شيوعاً فى طريقة جبس فإن النظام الحقيقى للشكل (a) لوالذى يحتوى على أوساط α ، β بجانب المنطقة المتوسطة] ، يحل محله النظام التخيلى والمبين فى شكل (b). فى نموذج جبس الوسط α ، والوسط β مفصولين عن بعضهما بسطح سمكه صفرًا ويسمى سطح التقسيم لجبس. الأوساط α ، β على الجانبين لها نفس الخواص المستقلة كما هو الحال فى النظام الحقيقى. وضع السطح التقسيمى فى نظام جبس يكون تخيلى ولكنه يكون قريب جداً من المنطقة المتوسطة فى النظام الحقيقى الكميات المقاسة تجريبياً تكون فى الغالب مستقلة عن إختيار وضع السطح التقسيمى.

النظام النموذجى Model system

ويضيف نموذج سطح التقسيم مهما كانت قيم الخواص الترموديناميكية واللازمة لرسم النظام النموذجى ويكون لها نفس القيم الإجمالية للحجم، الطاقة الذاتية، والإنثروبى وكميات المكونات التى تحتويها النظام الحقيقى.



شكل (22)

(a) نظام من صنفين

(b) نظام جبس

سوف نستخدم الرمز سجما (σ) للتعبير عن الخاصية
الثرموديناميكية للسطح الفاصل (سطح التقسيم) و سطح التقسيم
يكون سمكه صفراً وحجمه صفراً أيضاً. أى أن $V^\sigma=0$. إذا كان
 V حجم النظام الحقيقى، V^α ، V^β حجوم الأوساط α ، β فى
النظام الحقيقى. يتطلب ذلك أن الحجم V يأخذ القيمة:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (69)$$

نفرض أن U_{bulk}^α ، V_{bulk}^α هما طاقة وحجم مقدار الوسط α فى
النظام الحقيقى القيمة المستقلة $U_{\text{bulk}}^\alpha / V_{\text{bulk}}^\alpha$ هى الطاقة لوحدة الحجم
(كثافة الطاقة) لمقدار الوسط α . بالتحديد كثافة الطاقة للوسط α
فى النظام النموذجى تساوى كثافة الطاقة $U_{\text{bulk}}^\alpha / V_{\text{bulk}}^\alpha$ لمقدار الوسط
 α فى النظام الحقيقى. حيث أن الوسط α للنظام النموذجى يكون
حجمه V^α ، الطاقة U^α للوسط النموذجى α هى:

$$U^\alpha = \left(\frac{U_{\text{bulk}}^\alpha}{V_{\text{bulk}}^\alpha} \right) V^\alpha \dots \quad (70)$$

بنفس النظام يمكن كتابة U^β للوسط النموذجى β وتكون الطاقة
الكلية الداخلية للنظام النموذجى هى:

$$U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$$

حيث أن U^σ هى الطاقة الزائدة للسطح.
وبالتحديد نجد أن الطاقة الكلية يجب أن تساوى الطاقة الذاتية
الكلية U للنظام الحقيقى.

$$\left. \begin{aligned} U^\beta + U^\sigma &= U - U^\alpha \\ \text{أو} \\ U^\alpha + U^\beta &= U - U^\sigma \end{aligned} \right\} \dots \quad (71)$$

يمكن تطبيق نفس الفكرة عن الأنثروبى وعليه:

$$S^\alpha = (S_{\text{bulk}}^\alpha / V_{\text{bulk}}^\alpha) V^\alpha , \quad S^\beta = (S_{\text{bulk}}^\beta / V_{\text{bulk}}^\beta) V^\beta ,$$

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \dots\dots\dots (72)$$

حيث أن S هي الأنتروبي الكلى للنظام الحقيقى ، S^α ، S^β ، S^σ

هى أنتروبيات لأوساط α ، β ، سطح التقسيم للنموذج ونفس الموضوع يطبق على كمية المكون i ، حيث أن:

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha \quad , \quad n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta \dots\dots\dots (73)$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad \text{أو} \quad n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \dots\dots\dots (74)$$

حيث أن c_i^α هو التركيز المولارى للمكون i فى مقدار الوسط α

للنظام الحقيقى (وبالتحقيق فى الوسط α للنظام النموذجى) ، n_i^α ، n_i^β ،

هى أعداد المولات للمكون i فى أوساط α ، β للنظام النموذجى ، n_i^σ

هى عدد مولات المكون i فى سطح التقسيم ، n_i هى العدد الكلى

لمولات i فى النظام الحقيقى (وفى النظام النموذجى) وتسمى الكمية

n_i^σ الزيادة السطحية الكمية المكون ، ويمكن أن تكون موجبة أو

سالبة أو صفر l' . وبالتحديد فإن:

$$n_i^\sigma \equiv n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \dots\dots\dots (75)$$

ومعناها أن كمية الزيادة السطحية n_i^σ هى الفرق بين كمية i فى

النظام الحقيقى وكمية المكون i الموجودة فى النظام إذا بقى التجانس

فى مقدار الوسطين α ، β حتى الوصول إلى سطح التقسيم.

تعتمد القيمة n_i^σ على وضع سطح التقسيم كما سنوضح فيما بعد .

نفرض أن تركيز المكون (i) c_i فى النظام الحقيقى يختلف

بإختلاف الإحداثى Z كما هو واضح فى المنحنى $c_i(Z)$ فى الشكل

المقابل شكل (23) المنطقة المتوسطة (البينية) تقع بين Z_1 ، Z_2 ويقع سطح

التقسيم عند Z_0 نتخيل النظام (والذى يبدأ عند $Z=0$ ويمتد حتى $Z=b$)

أنه يتقطع إلى قطع صغيرة (شرائح) موازية للمستوى البينى. نفرض أن

الشريحة الواحدة تحتوى على dn_i مولات من المكون i وأن سمكها هى

dz ، أن مساحة مقطعها هو h والحجم هو dv ويساوى $h dz$ وبالتالى فإن :

$$c_i = dn_i / dV$$

$$= dn_i / (\hbar dz)$$

$$dn_i = c_i \hbar dz \quad \text{وأن:}$$

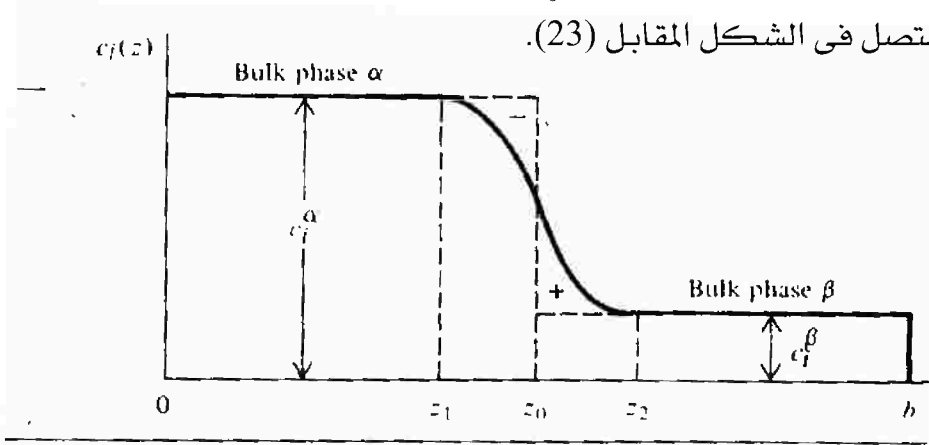
عدد المولات الكلى n_i للمكون i فى النظام نحصل عليه بجمع الكميات المتناهية فى الصغر dn_i لعدد الشرائح اللانهائى الذى تقطع إليه النظام. وهذا المجموع هو فى الحقيقة التكامل المحدود من 0 إلى b للمقدار

$$, \quad dn_i = c_i \hbar dz \quad ,$$

$$n_i = \hbar \int_0^b c_i dz$$

وتكامل المقدار $\int_0^b c_i dz$ هو المساحة التى تقع تحت الخط

المتصل فى الشكل المقابل (23).



شكل (23)

التغير فى تركيز المكون (i) بتغير الإحداثى z

إذا بقى التجانس فى مقدار الوسيطين α ، β حتى الوصول إلى سطح التقسيم عند z_0 فإن تركيز i يعطى بالخط العلوى الأفقى على يسار z_0 والخط السفلى الأفقى على يمين z_0 . بنفس الطريقة المستخدمة لتوضيح أن:

$$n_i = \hbar \int_0^b c_i dz_\beta$$

فإنه فى النظام النموذجى تكون كميات n_i^β ، n_i^α فى المعادلة هى عبارة عن $\hbar$ مضروبة فى المساحات أسفل وفوق الخطوط الأفقية على الترتيب.

لذلك فإن كمية الزيادة السطحية n_i^σ فى المعادلة (75) تساوى $\hbar$ مضروبة فى الفرق بين المساحة أسفل المنحنى $C_i(Z)$ والمساحات تحت الخطوط الأفقية C_i^α ، C_i^β . هذا الفرق فى المساحة يساوى المساحة المظلمة على يمين Z_0 فى الشكل (23) مطروحاً منها المساحة المظلمة على يسار Z_0 . فى الشكل (23) المساحات الموجبة والسالبة تقريباً تكون متساوية وعليه فإن n_i^σ تقريباً تساوى صفرأ لهذا الإختيار لسطح التقسيم. إذا تحرك سطح التقسيم فى الشكل (23) إلى ناحية اليمين فإن المساحة السالبة ستزيد على المساحة الموجبة وبالتالي فإن n_i^σ تعتبر سالبة أما إذا تحرك سطح التقسيم ناحية اليسار فإن n_i^σ تصبح موجبة.

وبالمثل يمكن أن نوضح أن كلاً من U^σ ، S^σ أيضاً تعتمدان على موضع سطح التقسيم وحيث أن كلاً من n_i^σ ، U^σ ، S^σ تعتمد على موضع سطح التقسيم فإن هذه القيم ليست عموماً مقاسة فيزيائياً. لابد أن نأخذ فى الاعتبار أن سطح التقسيم هى إفتراضية وليست متجهة لكى تمثل منطقة البين وسطية الحقيقية.

القانون الأول للديناميكا الحرارية هو $dU = dq - dw$ للنظام المغلق

$$dq = TdS$$

فى نظام ثنائى الصنف تعطى المعادلة:

$$dw_{rev} = -pdv + \gamma d\hbar$$

تعطى القيمة التالية:

$$dw_{rev} = -pdv + \gamma d\hbar$$

لذا نجد أن :

$$dU = TdS - pdv + \gamma d\hbar \quad \text{.. عملية إنعكاسية نظام مغلق} \quad (76)$$

للنظام مستوى بينى المفتوح يتطلب الأمر كتابة ما يلى:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma .. \quad (77)$$

تضاف إلى العلاقة (76) حيث أن μ_i^σ ، μ_i^β ، μ_i^α

هى الجهود الكيميائية للصنف i فى أوساط α ، β وعند سطح

التقسيم للنظام النموذج. وعند الإتزان فإن:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$$

نفرض أن μ_i هو الجهد الكيميائى للصنف i فى أى مكان فى

النظام.

التعبير (77) يصير عند الإتزان كالتالى:

$$u_i dn_i^\alpha + \sum_i u_i dn_i^\beta + \sum_i u_i dn_i^\sigma = \sum_i u_i d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i u_i dn_i$$

وحيث أننا نستعمل المعادلة:

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma$$

أو :

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta$$

فلنظام مفتوح يتكون من صنفين عند الإتزان نحصل على المعادلة:

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\hbar + \sum_i u_i dn_i \text{ (rev. proc, planar interphase)...} \quad (78)$$

وجود الصنف البينى يؤدي إلى استخدام $\gamma d\hbar$ فى dU

لكل من صنف α ، β فى نموذج جيبس نحصل على العلاقات التالية:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum_i u_i dn_i^\alpha , dU^\beta = TdS^\beta - pdV^\beta + \sum_i u_i dn_i^\beta .. \quad (79)$$

المعادلة (71) تعطى العلاقة التالية :

$$dU^\sigma = dU - dU^\alpha - dU^\beta$$

إستخدام المعادلتين (78) ، (79) بجانب العلاقات التالية :

$$dS^\sigma = dS - dS^\alpha - dS^\beta , dV = dV^\alpha + dV^\beta , dn_i^\sigma = dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta$$

تعطى العلاقة التالية:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma d\hbar + \sum_i u_i dn_i^\sigma \text{ rev. proc} \quad (80)$$

بتكامل المعادلة (80) لعملية يزيد فيها حجم نظام النموذج عند ثابت P ، T وعند تركيزات الأصناف مبدأً من الحالة (1) ومنهية بالحالة (2) تحت هذه الظروف فإن القيم المستقلة T ، γ ، μ_i ثابت وتوضع خارج علاقة التكامل. لذا نجد أن :

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 d\hbar + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \text{ const } T, P, \text{ conc.}$$

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T (S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma (\hbar_2 - \hbar_1) + \sum_i u_i (n_{i,2}^\sigma - n_{i,1}^\sigma)$$

نفرض أن الحالة الأولى (1) هي الحالة المحددة والناجمة من وصول الحجم للنظام النموذج إلى الصفر. جميع الخواص المستقلة في هذه الحالة تساوى صفراً وعليه تحذف القيم المشار إليها بالرمز (1) والحالة (2) هي الحالة العامة ويحذف الرقم (2) ونحصل على العلاقة التالية:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma \hbar + \sum_i u_i n_i^\sigma \dots\dots\dots (81)$$

المعادلة رقم (81) هي معادلة صحيحة لأي حالة في النظام.

التفاضل الكلى للعلاقة (81) يكون كالتالى :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma d\hbar + \hbar d\gamma + \sum_i u_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (82)$$

بمساواة الطرف الأيمن للمعادلتين (80) ، (81) نحصل على :

$$S^\sigma dT + \hbar d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \dots\dots (83)$$

المعادلة (83) هي مشابهة لمعادلة جبس دوهميم. وهى للسطوح الأصناف

الإفتراضية فى نموذج جبس للنظام وهى:

$$\sum_i n_i d\mu_i - \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0 \text{ const } T, P$$

فعند درجة حرارة ثابتة (T ثابتة) تصير المعادلة (83) كالتالى:

$$\hbar d\gamma = - \sum_i n_i^\sigma d\mu_i$$

والتي تسمى إيزوثيرم الإدمصاص لجبس.

تركيز (الزيادة) السطحي Γ_i^σ (جاما) للمكون i يحدد بالعلاقة التالية:

$$\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / h \dots (84)$$

ويعبر إيزوثيرم الإدمصاص لجبس كالآتي

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \text{ const } T \dots (85)$$

كما لوحظ حديثاً فإن $n_i^{\sigma,s}$ (وبالتالي $\Gamma_i^{\sigma,s}$) تعتمد على إختيار سطح التقسيم وليست كميات مقاسة عملياً وللحصول على كميات لها معنى فيزيائياً نختار سطح تقسيم معين ونرمز له بالرمز $\Gamma_i^{\sigma,s}$. سطح التقسيم المختار هو ذلك السطح الذي يجعل n_i^σ (وبالتالي Γ_i^σ) يكون صفراً حيث المكون (1) هو أحد المكونات للنظام وفي الغالب يكون هو المذيب. نفرض أن $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ هو الإدمصاص النسبي للمكون i بالنسبة للمكون (1). يلاحظ أن قيمة $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / h$ وذلك لسطح التقسيم الذي يجعل $n_i^\sigma = 0$. نجد أن $\Gamma_{i(1)}$ هو دالة للقيم التالية $C_1^\alpha, C_1^\beta, n_1, n_i, C_1^\beta, C_1^\alpha$ ، h والحجم v . جميع هذه القيم هي خواص مقاسة عملياً للنظام الحقيقي ولا تعتمد على وضع سطح التقسيم الافتراضى. لذا كانت القيمة $\Gamma_{i(1)}$ تقاس عملياً. ولسطح التقسيم الذي يجعل $n_i^\sigma, \Gamma_i^\sigma$ صفراً فإن إيزوثيرم الإدمصاص لجبس (85) يصير كالتالى:

$$d\gamma = - \sum_{i \neq 1} \Gamma_{i(1)} d\mu_i (\text{const } T) \dots (86)$$

كل القيم فى هذه المعادلة يمكن قياسها عملياً.

ومن التطبيقات الهامة لإيزوثيرم الإدمصاص لجبس على الأنظمة المكونة من صنفين والذي فيه يكون تركيزات المكونات (1)، (i) فى الصنف β تكون صغيرة جداً عنها فى الصنف α بمعنى أن: $C_1^\alpha \ll C_1^\beta, C_i^\alpha \ll C_i^\beta$. الأمثلة على هذه الأنظمة تتضمن (a) نظام

السائل - البخار التى فيها المذيب (1) والمذاب (i) للصنف α تكون غير ذائبة فى الصنف β . (b) نظام الصلب - السائل والتى فيها المذيب (1) والمذاب والمذاب (i) للسائل غير ذائبين فى الصلب (هذه الحالة تكون هامة فى الكيمياء الكهربائية). لهذه الأنظمة نجد أن:

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{n_1^s}{\hbar} \left(\frac{n_i^s}{n_1^s} - \frac{n_{i,bulk}^\alpha}{n_{1,bulk}^\alpha} \right) \text{ when } C_i^\alpha \gg C_i^\beta, >C_1^\alpha >> C_1^\beta.. \quad (87)$$

حيث أن n_1^s ، n_i^s هى أعداد مولات المواد (i) ، (1) فى المنطقة البينية للنظام الحقيقى (ليست النظام النموذجى) $n_{i,bulk}^\alpha$ ، $n_{1,bulk}^\alpha$ هى أعداد مولات كل من (i) ، (1) فى مقدار الصنف α للنظام الحقيقى. عندما تكون قيمة الإدمصاص النسبى $\Gamma_{i(1)}$ للمذاب (i) موجبة، فإن نسبة كمية المذاب إلى كمية المذيب (n_i^s / n_1^s) فى المنطقة البينية للنظام تكون أكبر من النسبة المقابلة $n_{i,bulk}^\alpha / n_{1,bulk}^\alpha$ وذلك فى قلب الصنف α والمكون (i) يقال عنه أنه مدمص بالموجب على المنطقة البينية شكل (23). عندما تكون $\Gamma_{i(1)}$ سالبة يقال عن i أنه مدمص بالسالب على المنطقة البينية. ويعرف الإدمصاص (الإمتزاز) بأنه تواجد المكون بكمية كبيرة فى المنطقة البينية مقارنة بالوسط (المنطقة الواقعة فى بطن السائل).

إذا أخذنا معنى $\Gamma_{i(1)}$ فى الاعتبار فإننا نعود إلى أيزوثيرم جبس للإدمصاص للنظام المكون من مكونين فإن المعادلة (86) تقرأ هكذا:

$$d\gamma = - \Gamma_{2(1)} d\mu_2 \text{ (const T. binary syst.) } \dots \quad (88)$$

على الأقل واحد من الصنفين إما أن يكون صلب أو سائل. ممكن أن نسمى هذا الصنف α . فلهذا الصنف نطبق المعادلة التالية:

$$\mu_2 = \mu_2^{0,\alpha}(T, P) + RT + \ell n a_2^\alpha$$

إعتماد الضغط على $u_2^{0,\alpha}$ يكون ضعيفاً للصنف المكثف. ونجد أن الشد السطحي يقاس فى الغالب فى وجود الهواء عند ضغط ثابت

قدره 1 جو. وعليه فعند درجة حرارة ثابتة T ممكن إستعمال العلاقة :
 $du_2 = RTd\ln a_2^a$ وتصير العلاقة (88) كالتالى:

$$\Gamma_{2(l)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2^a} \right)_T \text{ binary syst.} \quad (89)$$

إذا إستعملنا معيار التركيز المولارى للمذاب (2) فإن فعاليته فى الصنف (α) هو:

$$a_2^a = \gamma_{C,2} C_2^a / C^0.$$

إذا كان الوسط α مخفف لدرجة كافية بحيث نعتبره مخفف نموذجى فإن:

$$a_2^a = C_2^a / C^0.$$

حيث أن: $C^0 \equiv 1 \text{ mol/dm}^3$

وتعتبر المعادلة (89) كالتالى:

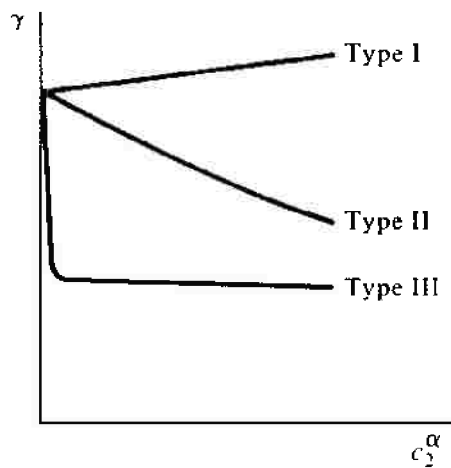
$$\Gamma_{2(l)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(C_2^a / C^0)} \right)_T \text{ binary syst., ideally dil.soln.} \quad (88)$$

ميل المنحنى الناتج من رسم العلاقة بين الشد السطحى للمحلول γ و ($\ln C_2^a / C^0$) عند درجة الحرارة المستخدمة يساوى $-RT \Gamma_{2(l)}$ ويسمح بحساب $\Gamma_{2(l)}$. إذا كان المحلول ليس مخففاً بالدرجة الكافية فإن قيم معامل الفعالية تكون مطلوبة لإيجاد $\Gamma_{2(l)}$. المعادلة (88) تبين أن $\Gamma_{2(l)}$ تكون موجبة إذا قل الشد السطحى بزيادة تركيز المذاب وتكون سالبة إذا إزدادت γ بزيادة التركيز C_2^a . يمكن متابعة سلوك المذابات (المواد الذائبة) فى المحاليل المائية المخففة وتنقسم إلى ثلاث أنواع شكل (23) Type (1): المذاب ينتج زيادة بسيطة فى γ بزيادة التركيز والمثال على ذلك هو معظم الأملاح الغير عضوية والسكريوز. الزيادة فى γ بزيادة تركيز المذاب يمكن تفسيره على أساس أن زيادة فرصة التجاذب بين الأيونات المختلفة. الشحنة فى قلب الصنف مقارنة بالطبقة السطحية يقلل

عدد الأيونات فى الطبقة السطحية ويزيد تبعاً لذلك سالبية الإدمصاص γ فى (Type II). المذاب يعطى إنخفاض ثابت وحقيقى فى γ بزيادة التركيز. الأمثلة على ذلك هى معظم المركبات العضوية التى تذوب بقلّة فى الماء. والمواد العضوية التى تذوب فى الماء عادة تحتوى على جزء قطبى (المثال هو مجموعتى COOH ، OH) وجزء غير قطبى هو جزء الهيدروكربون. هذه الجزئيات تميل إلى التجمع فى الطبقة السطحية حيث تحور نفسها بحيث تكون الأجزاء القطبية تتجه ناحية وتتفاعل مع (تتداخل) جزئيات الماء القطبية فى بطن المحلول وتتجه أجزائها غير القطبية خارج بطن المحلول. الإدمصاص الموجب الناتج يقلل γ .

أما النوع الثالث (type III) من المذابات فإن γ تظهر إنخفاضاً سريعاً متبوعاً بثبات مفاجئ كلما زاد التركيز (للمواد الذائبة) تشتمل الأمثلة على ذلك: أملاح الأحماض العضوية ذات السلسلة المتوسطة الطول (الصابون RCOO^-NO^+)، أملاح كبريتات الألكيل $(\text{ROSO}_2 \text{O}^-\text{Na}^+)$ ، أملاح الأمين الرباعية $[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-]$ ، أملاح الألكيل السلفوناتية $(\text{RSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+)$ ، ومركبات البولى أكس إيثيلين $[\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ حيث تتراوح n من (5) إلى (15). المواد من النوع الثالث تمتاز بقوة على السطح [الثبات الواضح فى قيمة γ يحدث عند التركيز الحرج للميسيل]

المذاب الذى يخفض الشد السطحي بدرجة كبيرة يسمى مادة ذات نشاط سطحي أو سيففاكتانت. المذابات من النوع الثالث تعمل كمنظفات ومواد ذات نشاط سطحي واضح وفيها تخفض الشد السطحي من 72 إلى 39 dyn/cm فى تركيز قدره 0.008 mol/dm^3 من المحلول المائى للمركب $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+]$ عند درجة 25°C الإنخفاض فى قيمة γ تساعد على إزالة الأوساخ الدهنية من السطوح العملية.



(شكل 24) منحنيات توضيح العلاقة بين الشد السطحي γ وتركيز المحلول المائي

للمذاب

الأسئلة

- 1- أذكر التقنيات المستخدمة لتقدير أحجام وأشكال الجزيئات الكبيرة ؟
- 2- تكلم عن قياسات الضغط الأسموزى لتقدير الكتل المولارية للجزيئات الضخمة؟
- 3- إشرح الأسباب التى جعلت محاليل الجزيئات الضخمة غير مثالحة وبين حساب حجم الانحرافات ؟
- 4- أكتب عما يلى: حرارة ثيتا - المحاليل أحادية التشتت - المحاليل عديدة التشتت - البولى إلكتروليتات - الديلزة ؟
- 5- قارن بين المتوسط العددى والمتوسط الكتلى للكتل المولارية ؟
- 6- تكلم عن تأثير دونان وإستنتاج تعبيرات عن تأثير القوى الأيونية على الإتزان الأسموزى ؟
- 7- إشرح عملية الطرد المركزى الفوقى ووضح العلاقة بين سرعة الترسيب والأشكال والكتل المولارية للجزيئات الضخمة ؟
- 8- فسر كيفية الحصول على الكتل المولارية من حسابات الإتزان بالترسيب ؟
- 9- إشرح أساسيات وتطبيقات الإلكتروليتات وترشيح الحبل ؟
- 10- عرف اللزوجة الذاتية، بين كيفية قياسها وإشرح معناها ؟
- 11- ناقش تطبيقات قياسات التشتت الضوئى لتحديد الأشكال والكتل المولارية للجزيئات الضخمة ؟
- 12- إشرح معنى المقاطع التالية: التركيب الأولى والثانوى والثالثى وإزالة الطبيعة للبروتينات ؟
- 13- أوصف التركيب الحلزوني العشوائى للجزيئات، إربط بين الحجم والتركيب للجزيئ وإشرح دور الأنتروبي التركيبى ؟
- 14- صف طبيعة الروابط الببتيدية ودورها فى تقدير التركيب الثانوى للبروتينات ؟

- 15- عرف المحلول الغروي وقارن بين الصول والأيروصول والمستحلب. وقارن بين الأصناف الليوفوبية والليوفيلية ؟
- 16- إشرح طرق تضجير وتنقية المحاليل الغروية ؟
- 17- وضح ما هو المقصود بالميثلة والتركيز الحرج للميثلة وأهمية الميثلات ؟
- 18- تكلم عن ثبات المحاليل الغروية بالإشارة إلى الطبقة المزدوجة الكهربية. وإشرح قاعدة شولتز - هاردى ونقطة تساوى الجهد الكهربى ؟
- 19- إشرح ما هو المقصود بالزيادة السطحية وإشتق معادلة جيبس للشد السطحي ؟

مسائل عامة على الكتاب

- 1- تحتوى معلق على عدد متساوى من الدقائق بأوزان جزيئية 10000 ، 20000. إحسب كلاً من $\bar{M}_m$ ، $\bar{M}_N$. يحتوى معلق آخر على دقائق ذات كتل متساوية بأوزان جزيئية 10000 ، 20000. إحسب كلاً من $\bar{M}_m$ ، $\bar{M}_N$ ؟
- 2- القيم التالية حصلنا عليها للضغوط الأسموزية لمادة النيتروسييلولوز فى الأسيتون عند 20°C ؟

$C(g.dm^{-3})$	1.16	3.66	8.38	19.0
$\pi (cm H_2O)$	0.62	2.56	8.00	25.4

- احسب القيمة المحدودة للنسبة π/C ومن ثم إحسب $\bar{M}_N$ ؟
- 3- اشتق العالم هيوجين المعادلة التالية للضغط الأسموزى π لمحلول بوليمر كدالة لتركيز المذاب C_2 :

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \xi \right) C_2 + \frac{RT\rho_1}{3M_1\rho_2^3} C_2^2 + \dots$$

حيث أن ρ_1 ، ρ_2 هى كثافات المذيب والمذاب، M_1 هى الكتلة المولارية للمذيب. وأن M_2 هى المتوسط العددي للكتلة المولارية للبوليمر ξ هى ثابت التداخل للمحلول. وقد وردت قيم عن طريق العالم باون وآخرين تبين أنه عند إدخال قيم الثوابت عند 25°C تصير معادلة هيوجين كالتالى:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + 2.03 \times 10^5 \left(\frac{1}{2} - \xi \right) C_2 + 6.27 \times 10^4 C_2^2 + \dots$$

حيث أن π يعبر عنها بوحدة $g.cm^{-2}$ ، C_2 بوحدة $g.cm^{-3}$ وأن $\rho_2 = 1.080 g.cm^{-3}$. وكانت القراءات لعينة واحدة من البولى ستارين هى كالتالى:

$10^3 C_2$	1.55	2.56	2.93	3.80	5.38	7.80	8.68
π	0.16	0.28	0.32	0.47	0.77	1.36	1.60

إرسم هذه العلاقات على هيئة خط مستقيم وعين كلاً من قيم M_2 ، ξ

4- إثبت أن متوسط الجذر التربيعى من نهاية إلى نهاية الطول فى سلسلة بوليمر خطى وذلك بدوران حر حول الروابط للسلسلة هى R^2 $= Na^2$ حيث أن N هى عدد الروابط لطول قدره a . وعليه إحسب متوسط الجذر التربيعى من نهاية إلى نهاية لجزئ بوليمر على هيئة سلسلة M للجزئى هى 10^5 ؟

5- فى محلول هيموجلوبين الحصان المذاب فى الماء عند $20^\circ C$ فإن:

$$D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$s = 4.41 \times 10^{-3} \text{ s},$$

$$v = 0.749 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1},$$

$$\rho = 0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

إحسب الوزن الجزيئى ؟

6- اللزوجة منسوبة إلى المذيب النقى لجزء من البولى ستايرين $\bar{M}_N$ له هى 280000 مذابة فى تترالين عند $20^\circ C$ هى:

conc, (%)	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25
η_γ	1.05	1.12	1.25	1.59	2.70

إحسب الأس α فى معادلة ستاودنجر. وعليه إحسب اللزوجة النسبية لمحلول 0.10 من البولى ستايرين $\bar{M}_N$ لها هى 500000 فى نفس المذيب ؟

7- اللزوجة النسبية لمحلول يحتوى على 1.00gm من البوليمر مذاب فى 100 cm^3 هى 2.800. وفى محلول تركيزه نصف تركيز السابق تكون اللزوجة النسبية هى 1.800.

(a) إحسب اللزوجة الحقيقية (على فرض أن الرسم البيانى يعطى خط مستقيم ثم أحسب الجزء المقطوع بالخط) ؟

(b) إذا كانت قيم k ، a فى معادلة مارك - هونيك هى على التوالى 5.00×10^{-4} ، 0.600. إحسب الوزن الجزيئى للبوليمر ؟

- 8- معامل الانتشار لجزئ الإنسولين فى الماء عند 20°C هو $8.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. إحسب متوسط الزمن اللازم لجزئ إنسولين لإنتشاره خلال مسافة تساوى قطر الخلية الحية، حوالى $10 \mu\text{m}$ ؟
- 9- إحسب القيمة الأكثر احتمالاً لطول السلسلة لجزئ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ حيث أن طول الرابطة C-C هو 0.15 nm وزاوية الرابطة هى $109^{\circ} 28'$ ؟
- 10- لمحلول ثلاثى نترات السليولوز ($M_r = 140000$) فى الأسيتون، فإن $dn/dc = 0.105 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ وأن $n_0 = 1.3589$. إحسب نسبة شدة الضوء المنبعث إلى الضوء الساقط عند أطوال موجبة قدرها 400، 700nm من خلال محلول سمك الخلية له هى 1.00 cm وذلك لبوليمر يحتوى على $2.00 \text{ gm}/100 \text{ cm}^3$ ؟
- 11- فى دراسة إلكتروفوريتية لمحلول مائى للبروتين إتضح أن هناك نوعان من البروتين وذلك بقيم $M_r = 60000$ ، 120000 . فى محلول يحتوى على 1.76% من البروتين بالوزن عند 25°C فإن قيمة (n) للبروتين الكبير تكون 1.56 مرة قدر تلك التى للبروتين الصغير.
- (a) إحسب $\bar{M}_N$ ، $\bar{M}_m$ للبروتين فى المحلول ؟
- (b) إحسب لزوجة المحلول وذلك على إعتبار أن جزئيات البروتين تتصرف كأنها كرات صلبة كثافتها $1.290 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ؟
- (c) إحسب نسبة معاملات الترسيب (s) للبروتين ؟
- 12- إفرض أن لدينا وزن موضوع على شريط مطاطى بحيث تحفظه تحت قوى شد ثابتة. إذا سخنا شريط المطاط بعد ذلك هل سينخفض الوزن أم سيرتفع. إعطى إجابة ثرموديناميكية ثم حاول إجراء تجربة ؟

13- الضغوط الأسموزية لمحاليل من البولى ستايرين فى الطولوين
قيست عند 25°C بالنتائج التالية :

Cp/mg cm^{-3}	3.2	4.8	5.7	6.9	7.8
h/cm	3.11	6.22	8.40	11.73	14.90

حيث h هو إرتفاع المحلول الذى كثافته هى 0.867gcm^{-3}
المقابلة للضغط الأسموزى. إحسب الكتلة المولارية، R.M.M. للبوليمر برسم العلاقة بين h/Cp ،

14- الضغط الأسموزى لجزئ من البولى قينيل كلوريد فى الكيتون
يتشتت عند 25°C وكانت كثافة المذيب (التي تساوى كثافة
المحلول) هى 0.798gcm^{-3} . إحسب الكتلة المولارية والمعامل B
لهذا الجزئ من القراءات التالية:

$\text{Cp}/(\text{g}/100\text{cm}^3)$	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
h/cm	0.48	1.12	1.86	2.76	3.88

15- إحسب المتوسط العددى R.M.M. ، والمتوسط الكتلى
R.M.M. لخليط يتكون من كميتين متساويتين من نوعين من
البوليمر أحدهما له $\text{Mr} = 62000$ والآخر هو $\text{Mr} = 78000$ ؟

16- فى عملية بلمرة نتجت توزيع جاوسيان للبوليمرات بمعنى أن نسبة
الجزئيات التى لها R.M.M فى المدى Mr إلى $\text{Mr} + d\text{Mr}$
منسوبة إلى $\exp\left\{- (\text{Mr} - \overline{\text{Mr}})^2 / 2\Gamma\right\} d\text{Mr}$ ما هو المتوسط
العددى والمتوسط الكتلى R.M.M. عندما يكون التوزيع فى
مدى ضيق ؟

17- إحسب الحجم المستبعد وذلك بتعبير الحجم الجزيئى على أساس
أن الجزئيات كرات قطرها a . إحسب المعامل الأسموزى فى حالة
فيروس بشى ستانت حيث $a \approx 14.0\text{nm}$ ، الهموجلوبيين حيث
 $a \approx 32\text{nm}$ ؟

18- إحسب نسبة المساهمة إلى الضغوط الأسموزية لواحد جرام / 100 cm^3 من فيروس بشى ستنت ($M_r \approx 1.07 \times 10^7$) . والهيموجلوبين $\S M_r \approx 66500$

19- نصف القطر المؤثر لحلزون عشوائى a_{eff} مرتبط بنسف القطر التدويرى R_g بالعلاقة $R_g \approx \gamma a_{\text{eff}}$ بالقيمة $\gamma \approx 0.85$. إحسب تعبير المعامل أسموزى B وذلك معبراً عنه بعدد وحدات السلسلة وذلك لـ (a) سلسلة متصلة بحرية. (b) سلسلة بزوايا رباعية الأوجه. إحسب B لقيمة $\ell = 154 \text{ pm}$ ، $N=4000$ $\S$

20- إحسب المعامل الأسموزى B وذلك لسلسلة بولى إثيلين حلزون عشوائى لها $R.M.M$ ، M_r ثم إحسبها لـ $M_r = 56000$ $\S$

21- مع الأخذ فى الاعتبار تأثير إضافة الملح $X^{2-} (M^+)_2$ إلى المحلول البولى إلكترولىتى $(M^+)_v P^{v-}$. أوجد تعبير للفروق فى تركيزات الأيونات على جانبى غشاء منفذ لكل شئ ما عدا البولى أنيون $\S$

22- وضح أن النسبة $[Na^+]_L/[Na^+]_R$ فى إتزان دونان يساوى $x + (1+x^2)^{1/2}$ حيث أن $\gamma = v[P]/2[Na^+]_R$ ثم إرسم النسبة كمعامل لتركيز البولى إلكترولىت $\S$

23- إحسب سرعة التشغيل فى (r.p.m.) ذلك لجهاز الطرد المركزى الفوقى المطلوبة للحصول على تدرج تركيزى مقاس فى تجربة إتزان الترسيب على إعتبار أن التركيز فى قاع الخلية 5 مرات أكبر منه عند القمة. إستخدم $r_{\text{top}} = 5.0 \text{ cm}$ ، $r_{\text{bottom}} =$ ، 7.0 cm ، $M_r \approx 10^5$ ، $\rho v_s \approx 0.75$ ، $T=25^\circ\text{C}$ $\S$

24- فى تجربة للطرد المركزى الفوقى عند 20°C على سيرم البيومين بوفين حصلنا على النتائج التالية:

$$\rho = 1.001 \text{ g cm}^{-3} , v_5 = 1.112 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\omega / 2\pi = 322 \text{ Hz}.$$

γ / cm	10	11	12	13	14
C/gdm^{-3}	0.5354	0.4695	0.4067	0.3479	0.2940

ما هي قيمة ρ ؟

25- فى دراسة على الترسيب على الهيموجلوبين فى الماء أعطت ثابت ترسيب $S = 4.5 \times 10^{-13} \text{ s}$ عند 20°C . معامل الانتشار هو $6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ عند نفس درجة الحرارة. احسب الكتلة المولية للهيموجلوبين باستخدام $v_s = 0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ وذلك للحجم النوعى الجزئى، كثافة المحلول ρ هي 0.9989 cm^{-3} ؟

26- احسب نصف القطر التأثيرى لجزئ الهيموجلوبين وذلك بدمج النتائج فى المسألة السابقة بمعلومة لزوجة المحلول وهى :

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

27- معامل الانتشار لألبومين سيريوم بوقين ببيضاوى مفلطح هو $6.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ عند 20°C ، وكان الحجم النوعى الجزئى هو $0.734 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ، وثابت الترسيب هو $5.0 \times 10^{-13} \text{ s}$ فى محلول كثافته هي 1.0023 g cm^{-3} ولزوجته هي $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. احسب أبعاده ؟

28- سرعة ترسيب البروتين المفصول حديثاً قيست عند 20°C بسرعة دوران 50000 r.p.m وكانت القياسات كما يلى :

t/s	0	300	600	900	1200	1500	1800
r/cm	6.127	6.153	6.179	6.206	6.232	6.258	6.284

احسب ثابت الترسيب S والكتلة المولية للبروتين على أساس أن الحجم النوعى الجزئى (والمقاس فى البكنوميتر) هو $0.728 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ومعامل الانتشار هو $7.62 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ عند 20°C وكانت كثافة المحلول هي: 0.9981 g cm^{-3} ؟

29- إقترح شكل جزئ البروتين الوارد فى المثال السابق على أساس أن لزوجة المحلول هى $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند 20°C .

30- اللزوجة للمحاليل من البولى أيزوبيوتيلين فى البنزين مقاسة عند 24°C (θ - درجة الحرارة θ للنظام) وكانت النتائج كما يلى :

$C/(\text{g}/100 \text{ cm}^3)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.647	0.690	0.733	0.777	0.821	0.865

على أساس المعلومات الواردة فى جدول (10) .

إحسب R.M.M. للبوليمر. ؟

31- إحسب نصف قطر الحركة التدويمية لـ (a) كرة صلبة نصف قطرها a ، (b) قضيب مستقيم طويل نصف قطره a وطول ℓ .
وضح أنه فى حالة الكرة الصلبة يكون الحجم النوعى V_s ،
$$R_g/\text{nm} \approx 0.056902 \left\{ (v_s/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \text{Mr} \right\}^{1/2}$$

إحسب R_g لصنف Mr له هو 100000 ، $v_s = 0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ فى حالة قضيب نصف قطره 0.5nm ؟

32- على أساس المعلومات الواردة فى المسألة وتعبير R_g للصلب الكروى المشتق فى المسألة (31). صنف الأصناف التالية على أساس أنها شبيهة بالشكل الكروى أو الشكل القضيبى

	$\frac{\text{Mr}}{66 \times 10^3}$	$\frac{V_s/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}}{0.752}$	<u>Measured R_g/nm</u>
Serum albumin	66 x 10 ³	0.752	2.98
Bushy stunt virus	10.6 x 10 ⁶	0.741	12.0
DNA	4 x 10 ⁶	0.556	117.0

33- فى مذيب الفورماميد وجد أن البولى γ - بنزيل - L - جلوتاميت) بتجارب التشيت الضوئى أنها لها نصف قطر الحركة التدويمية تتناسب مع Mr ، أما البولى ستايرين المذاب فى البيوتانون فإن R_g له تتناسب مع $\text{Mr}^{1/2}$. أذكر تقريراً يوضح أن البوليمر الأول شكله عبارة عن قضيب صلب أما البوليمر الثانى فيكون حلزون عشوائى ؟

34- قدر زمن الارتباط التدويرى لأليومين سيروم فى الماء عند 25°C على أساس كرة نصف قطرها 3.0nm . ما هى القيمة لرابع كلوريد الكربون فى رابع كلوريد الكربون عند 25°C على أساس أن $[a(\text{C.Cl}_4) = 250 \text{ Pm}]$ ؟

35- نحن الآن نولى إهتماماً للوصف الثرموديناميكى لشد المطاط. الملاحظ هو الشد t والطول ℓ (مثل P ، V للغازات). حيث أن $dW = t d\ell$. فإن المعادلة الأساسية هى $dU = T dS + t d\ell$ (على فرض إهمال القيمة $p dv$). إذا كانت $G = U - TS - t\ell$. أوجد تعبيراً لكل من dG ، dA^{-} . ثم إستنتج علاقات ماكسويل:

$$(\partial S / \partial \ell)_T = - (\partial t / \partial T)_\ell ,$$

$$(\partial S / \partial t)_T = - (\partial \ell / \partial T)_t$$

36- إستمرار للتحليل الثرموديناميكى إستنتج المعادلة الحالة للمطاط:

$$(\partial U / \partial \ell)_T = t - T (\partial t / \partial T)_\ell$$

37- الشد السطحي لمجموعة من المحاليل المائية لمادة ذات نشاط سطحي المقاسة عند 20°C . النتائج كالتالى:

$[A] \text{ mol dm}^{-3}$	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
$\gamma / \text{m N m}^{-1}$	72.8	70.2	67.7	65.1	62.8	59.8

احسب التركيز الزيادة السطحية ؟

38- قيم الشد السطحي π الذى تعمله المادة ذات النشاط السطحي فى المسألة السابقة. ثم إثبت إمكان تطبيق العلاقة:

$$\pi \sigma = n_D^{(\sigma)} RT$$

39- التوترات السطحية لمحاليل مائية للأملاح أكثر من تلك الخاصية بالماء النقى. هل يتجمع الملح عند السطح ؟

40- التوترات السطحية لمحاليل الأملاح فى الماء عند تركيزات (c) يمكن التعبير عنها بالقيمة:

$$\gamma = \gamma^* + (C / \text{mol dm}^{-3}) \Delta \gamma.$$

قيم $\Delta \gamma$ عند 20°C عند المنطقة الملامسة لـ $C = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

هى على التوالى كما يلى:

$$\Delta \gamma / \text{mNm}^{-1} = 1.4 (\text{KCl}),$$

$$1.64 (\text{NaCl})$$

$$2.7 (\text{Na}_2 \text{CO}_3)$$

احسب تركيزات الزيادة السطحية عندما يكون التركيز

للمحلول فى الداخل هو 1 mol dm^{-3} ؟

الملاحق Appendices

Appendix 1

Common prefixes used in the Metric Systems

<i>Prefix</i>	<i>Multiple</i>	<i>Symbol</i>
Deci	10^{-1}	d
centi	10^{-2}	c
milli	10^{-3}	m
micro	10^{-6}	μ
nano	10^{-9}	η
pico	10^{-12}	p
deca	10	da
hecto	10^2	h
kilo	10^3	k
mega	10^6	M
giga	10^9	G
Tera	10^{12}	T

Appendix 2

Physical Constants

Speed of light	=	$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Boltzmann constant k	=	$1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Planck's constant (h)	=	$60625 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro constant (N)	=	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gas constant (R)	=	$8.314 \text{ HJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
		$1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
		$82.053 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1 angstrom (Å)	=	$10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm} = 10^{-4}\mu\text{m} = 10^{-1}\text{nm}$
1 litre (l) = 10^{-3}m^3	=	$1\text{ dm}^3 = 10^3\text{ cm}^3$
In x	=	$2.303 \log_{10} x$
Bohr's radius a_0	=	$0.52918 (\text{Å})$

Appendix 3

Activity coefficient γ or f of ions at different ionic strengths

<i>Ionic strength Of solution</i>	<i>Charge of ion Z</i>		
	± 1	± 2	± 3
0.001	0.98	0.78	0.73
0.002	0.97	0.74	0.66
0.005	0.95	0.66	0.55
0.01	0.92	0.60	0.47
0.02	0.90	0.53	0.37
0.05	0.84	0.50	0.2J
0.1	0.8J	0.44	0.16
0.2	0.80	0.41	0.14
0.3	0.81	0.42	0.14
0.4	0.82	0.45	0.17
0.5	0.84	0.50	0.21

Appendix 4

Solubility product K_{sp} of sparingly soluble electrolytes at 25°C

AgCl	1.8×10^{-10}
Ag ₂ CrO ₄	4.0×10^{-12}
Ag ₂ SO ₄	2×10^{-5}
PbCl ₂	2×10^{-5}
PbBr ₂	9.1×10^{-6}
PbI ₂	8.0×10^{-9}
PbCrO ₄	1.8×10^{-14}
Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}
Cd(OH) ₂	2×10^{-14}
Fe(OH) ₂	1×10^{-15}
Fe(OH) ₃	3.8×10^{-38}

Appendix 5

<i>SI base units</i>		<i>SI derived units</i>		
Meter	m	Newton	N	kg m/sec ²
Kilogram	Kg	Pascal	Pa	N/m ²
Second	s (sec)	Joule	J	kg m ² /sec ²
Ampere	A	Watt	W	J/sec
Kelvin	K (°K)	Coulomb	C	A sec
Mole	mol	Volt	V	J A ⁻¹ sec ⁻¹
		Ohm	Ω	V/A
		Siemens	S	Ω ⁻¹
		Faraday	F	A sec/V
		Hertz	H	sec ⁻¹

Other units

Angstrom	Å	10^{-8}
Atmosphere	atm	101.325 N/m^2
Bar	bar	10^5 N/m^2
Calorie	cal	4.184 J
Dyne	dyn	10^{-5} N
Erg	erg	10^{-7} J
Inch	in	2.54 cm
Millimeter of Mercury	mmHg (Torr)	$13.5951 \times 980.665 \times 10^{-2} \text{ N/m}^2$
Pound	lb	0.4535025 kg

Appendix 6

Conversion Factors for Electromagnetic Radiation.

(To convert data in units of x shown in the first column to the units indicated in the remaining columns, multiply or divide as shown).

Units of x	Frequency Hz	Wave -number cm^{-1}	Energy			Wave-length. cm
			kcal/mol	erg	eV	
Hz	$1.00 x$	$3.34 \times 10^{-11} x$	$9.54 \times 10^{-14} x$	$6.63 \times 10^{-27} x$	$4.14 \times 10^{-15} x$	$\frac{3.00 \times 10^{10}}{x}$
cm^{-1}	$3.00 \times 10^{-10} x$	$1.00 x$	$2.86 \times 10^{-3} x$	$1.99 \times 10^{-16} x$	$1.24 \times 10^{-4} x$	$\frac{1.00}{x}$
kcal/mol	$1.05 \times 10^{13} x$	$3.50 \times 10^2 x$	$1.00 x$	$6.95 \times 10^{-14} x$	$4.34 \times 10^{-2} x$	$\frac{2.86 \times 10^{-3}}{x}$
erg	$1.51 \times 10^{26} x$	$5.04 \times 10^{15} x$	$1.44 \times 10^{13} x$	$1.00 x$	$6.24 \times 10^{11} x$	$\frac{1.99 \times 10^{-16}}{x}$
eV	$2.42 \times 10^{14} x$	$8.07 \times 10^3 x$	$2.31 \times 10^1 x$	$1.60 \times 10^{-12} x$	$1.00 x$	$\frac{1.24 \times 10^{-4}}{x}$
cm	$\frac{3.00 \times 10^{10}}{x}$	$\frac{1.00}{x}$	$\frac{2.86 \times 10^{-3}}{x}$	$\frac{1.99 \times 10^{-16}}{x}$	$\frac{1.24 \times 10^{-4}}{x}$	$1.00 x$
mm	$\frac{3.00 \times 10^{17}}{x}$	$\frac{1.00 \times 10^7}{x}$	$\frac{2.86 \times 10^4}{x}$	$\frac{1.99 \times 10^{-9}}{x}$	$\frac{1.24 \times 10^{-3}}{x}$	$1.00 \times 10^{-7} x$

Appendix 7

Summary of Mathematical Concepts used in chemistry.:

In this appendix a list of most widely used mathematical relations are given which are used at different places in the text of physical chemistry.

Logarithms :

$$\ln a = 2.303 \log a \text{ or } \log_e a = 2.303 \log_{10} a$$

$$\log mn = \log m + \log n + \dots$$

$$\log m/n = \log m - \log n$$

$$\log m^n = n \log m$$

Use of logarithms in chemistry : A few examples

$$1. \text{ Arrhenius Equation } k = Ae^{-E/RT}$$

It can be written as:

$$\log k = \log A - E/2.303 RT$$

The energy of activation E can be obtained by plotting $\log K$ versus $\frac{1}{T}$. The slope of the straight line would yield $E/2.303 R$ and thus, the energy of activation E can be calculated.

2. pH of the solution can be obtained by using the logarithmic relation

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

3. Rate laws in chemical kinetics

First order chemical reaction is given by

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

4. Entropy calculations for ideal gases

For an isothermal change, the entropy change ΔS for a reversible process is expressed as,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

5. Stirling's approximation

For large values of N , the Stirling's approximation may be represented as

$$\ln N! = n \ln N - N$$

6. Presentation of entropy (S) in terms of partition function (Z)

$$S = \frac{E}{T} + k \ln z$$

Some other Mathematical Relations :

Exponentials :

$$e^x e^y e^z \dots = e^{x+y+z+\dots}$$

$$e^x / e^y = e^{x-y}$$

$$(e^x)^a = e^{ax}$$

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$$

$$e^{\theta} = 1 + \theta + \frac{1}{2}\theta^2 + \dots$$

Taylor's expansions

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_a (x-a)^n$$

Differentiation :

$$\frac{d}{dx}(x^n) = n x^{n-1}$$

$$\frac{d}{dx}(c) = 0 \quad [\text{Differentiation of a constant is zero}]$$

$$\frac{d}{dx}(u+v) = \frac{d}{dx}(u) + \frac{d}{dx}(v)$$

$$\frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{v \frac{du}{dx} - u \frac{dv}{dx}}{v^2} \quad \text{when } v \neq 0$$

$$\frac{d}{dx}(\sin x) = \cos x$$

$$\frac{d}{dx}(\cos x) = -\sin x$$

$$\frac{d}{dx}(\tan x) = \sec^2 x$$

$$\frac{d}{dx}(\cot x) = -\operatorname{cosec}^2 x$$

If $\phi = f(x, y)$ and ϕ is an exact differential, then

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial x}$$

If

$$u = f(x, y),$$

then

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

If $G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$

then $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 + \dots$

$$dE = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dF = -SdT + VdP$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Integration :

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int \sin x dx = -\cos x$$

$$\int \cos x dx = \sin x$$

$$\int \sec^2 x dx = \tan x$$

$$\int \operatorname{cosec}^2 x dx = -\cot x$$

$$\int \sec x \tan x dx = \sec x$$

$$\int \operatorname{cosec} x \cot x dx = -\operatorname{cosec} x$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$$

Integral calculus in chemistry :

Integral calculus is widely used in chemistry

A few examples are

(i) In thermodynamics :

The work done (w) by the surroundings on the system is given by the integration of the factor $P.dv$ i.e.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

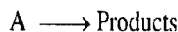
$$= P(v_2 - v_1)$$

$$W = P\Delta V$$

(2) In chemical kinetics :

Deduction of rate laws: A mathematical expression which gives the rate $\frac{dx}{dt}$ as a function of concentration of reactants is called the rate law,

For a first order chemical reactions



$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$$

which on integration gives,

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

The solution of Quadratic Equations

Any quadratic equation can be expressed in the following form

$$ax^2 + bx + c = 0$$

In order to solve a quadratic equation, the following formula is used,

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Example: Solve the quadratic equation

$$3x^2 + 13x - 10 = 0$$

In this case, $a = 3$, $b = 13$, $c = -10$

$$\begin{aligned} x &= \frac{-13 \pm \sqrt{(13)^2 - 4 \cdot 3 \cdot (-10)}}{2 \times 3} \\ &= \frac{-13 \pm 17}{6} \end{aligned}$$

The two roots are therefore,

$$\begin{aligned} x &= \frac{-13+17}{6} & \text{and} & & x &= \frac{-13-17}{6} \\ &= 0.67 & & & &= -5 \end{aligned}$$

Appendix 8

Eutectic Mixtures

The eutectic temperature O_E is the lowest temperature at which both the solid components of a mixture are in equilibrium with the liquid phase. O_m denotes the melting temperature.

<i>Components</i>	<i>Melting temperatures O_m</i>	<i>Composition of eutectic mixture % by mass</i>	<i>Eutectic temperature O_E</i>
Sn	232	63.0	183
Pb	327	37.0	
Sn	232	91.0	
Zn	420	9.0	124
Bi	271	55.5	
Pb	327	44.5	
Bi	271	60.0	146
Cd	321	40.0	
Cd	321	84.0	
Zn	420	17.0	270
Sn	232	99.2	
Cu	1083	0.8	

Appendix 9

Composition of the Atmosphere

<i>Gas</i>	<i>Volume percent in dry air</i>
N ₂	78.09
O ₂	20.95
Ar	0.93
CO ₂	0.03
Ne	0.0018
He	0.00052
Kr	0.00011
H ₂	0.00005
Xe	0.000009
Rn	6×10^{-18}

Table of atomic weights

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic number</i>	<i>Atomic weight</i>
Actinium	Ac	89	(227)
Aluminium	Al	13	27.0
Americium	Am	95	(243)
Antimony	Sb	51	121.8
Argon	Ar	18	40.0
Arsenic	As	33	74.9
Astatine	At	85	(210)
Barium	Ba	56	137.3
Berkelium	Bk	97	(247)
Beryllium	Be	4	9.0
Bismuth	Bi	83	209.0
Boron	B	5	10.8
Bromine	Br	35	79.9
Cadmium	Cd	48	112.4
Calcium	Ca	20	40.1
Californium	Cf	98	40.1
Carbon	C	6	12.0
Cerium	Ce	58	140.1
Cesium	Cs	55	132.9
Chlorine	Cl	17	35.5
Chromium	Cr	24	52.0
Cobalt	Co	27	58.9
Copper	Cu	29	63.5
Curium	Cm	96	(247)
Dysprosium	Dy	66	162.5
Mercury	Hg	80	200.6
Molybdenum	Mo	42	95.9
Neodymium	Nd	60	144.2
Neon	Ne	10	20.2
Neptunium	Np	93	(237)
Nickel	Ni	28	58.7
Niobium	Nb	41	92.9
Nitrogen	N	7	14.0
Nobelium	No	102	(259)

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic number</i>	<i>Atomic weight</i>
Osmium	Os	76	190.2
Oxygen	O	8	16.0
Palladium	Pd	46	106.4
Phosphorus	P	15	31.0
Platinum	Pt	78	195.1
Plutonium	Pu	94	(242)
Polonium	Po	84	(210)
Potassium	K	19	39.1
Praseodymium	Pr	59	140.9
Promethium	Pm	61	(145)
Protactinium	Pa	91	(231)
Radium	Ra	88	(226)
Radon	Rn	45	(222)
Rhenium	Re	75	186.2
Rhodium	Rh	45	102.9
Rubidium	Rb	37	85.5
Einsteinium	Es	99	(254)
Erbium	Er	68	167.3
Europium	Eu	63	152.0
Fermium	Fm	100	(252)
Fluorine	F	9	19.0
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	157.3
Gallium	Ga	31	69.7
Germanium	Ge	32	72.6
Gold	Au	79	197.0
Hafnium	Hf	72	178.5
Helium	He	2	4.0
Holmium	Ho	67	164.9
Hydrogen	H	1	1.0
Indium	In	49	114.8
Iodine	I	53	126.9
Iridium	Ir	77	192.9
Iron	Fe	26	55.8
Krypton	Kr	36	83.8

<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic number</i>	<i>Atomic weight</i>
Lanthanum	La	57	138.9
Lawrencium	Lr	103	(260)
Lead	Pb	82	207.2
Lithium	Li	3	6.9
Lutetium	Lu	71	175.0
Magnesium	Mg	12	24.3
Manganese	Mn	25	54.9
Mendelevium	Md	101	(256)
Ruthenium	Ru	44	101.1
Samarium	Sm	62	150.4
Scandium	Sc	21	45.0
Selenium	Se	34	79.0
Silicon	Si	14	28.1
Silver	Ag	47	107.9
Sodium	Na	11	23.0
Strontium	Sr	38	87.6
Sulfur	S	16	32.1
Tantalum	Ta	73	180.9
Technetium	Tc	43	(99)
Tellurium	Te	52	127.6
Terbium	Tb	65	158.9
Thallium	Tl	81	204.4
Thorium	Th	90	232.0
Thulium	Tm	69	168.9
Tin	Sn	50	118.7
Titanium	Ti	22	47.9
Uranium	U	92	238.0
Vanadium	V	23	50.9
Wolfram (Tungsten)	W	74	183.9
Xenon	Xe	54	131.3
Ytterbium	Yb	70	173.0
Yttrium	Y	39	88.9
Zinc	Zn	30	65.4
Zirconium	Zr	40	91.2

Note: The atomic weight for each element is based on the carbon-12 scale. Parantheses denote atomic weight for most stable for best known isotope.

المراجع

Physical chemistry of surfaces. A.W. Adamson; Wiley, New York, 1976.

Colloid science. A.E. Alexander and P. Johnson; Clarendon Press, Oxford, 1949.

The dynamical character of a sorption. J. de Boer; Clarendon Press, Oxford, 1953.

The structure and action of proteins. R.E. Dickerson and I. Geiss; Benjamin, Menlo Park, 1969.

Physical biochemistry. K. E. van Holde; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.

Physical biochemistry. D. Freifelder; W. H. Freeman, San Francisco, 1976.

Basic physical chemistry for the life sciences. V.R. Williams, W.L. Mattice, and H.B. Williams; W.H. Freeman, San Francisco, 1978.

Principles and problems in physical chemistry for biochemists (2nd edn), N.C. Price, and R.A. Dwek; Clarendon Press, Oxford, 1979.

Biochemistry. L. Stryer; W.H. Freeman, San Francisco, 1981.

Physical chemistry of macromolecules. C. Tanford; Wiley, New York, 1961.

Principles of polymer chemistry. P. Flory; Cornell University Press, 1953.

The handbook of biochemistry. H. Sober (ed); Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968.

Principles of polymer chemistry, Brivi, rijski – Beer Ulock 2 Moscow (1975).
