

الباب الثاني

الخواص الطبيعية للمركبات الضخمة

الخواص العامة لمركبات الجزيئات الضخمة :

تتميز مركبات الجزيئات الضخمة ببعض الخواص العامة التي تسمح بفصل كيمياء هذه المركبات إلى علم مستقل. فلا يمكن شرح هذه الخواص إستناداً إلى مفاهيم الكيمياء الكلاسيكية. لذا فمن الضروري أثناء دراسة خواصها إدخال مفاهيم جديدة وعامة بالنسبة لفصيلة هذه المركبات .

الوزن الجزيئى للبوليمرات :

إن الميزة الأولى لكيمياء مركبات الجزيئات الضخمة هي إحتوائها على مفهوم جديد تماماً عن الوزن الجزيئى.

فقيمة الوزن الجزيئى فى مركبات الجزيئات الصغيرة عبارة عن ثابت يعين ذاتية المركب الكيمياءى، ويدل تغير الوزن الجزيئى دائماً على الإنتقال إلى مادة أخرى كما يرافقه تغير ملحوظ فى الخواص. وعندما ينتقل أحد أنواع الفصيلة المتجانسة (homologous series) إلى نوع آخر (أى أثناء تغير قيمة الوزن الجزيئى) يحدث تغير فى الخواص الفيزيائية للمادة يمكن الإستفادة منه فى فصل هذه المتجانسات (homologues) بعضها عن بعض.

وتتفق تغيرات الخواص الفيزيائية فى الفصيلة المتجانسة المعطاة مع النسبة بين الفرق التجانسى ومقدار الوزن الجزيئى للمتجانس (homologue).

ونرى فى الجدول (7) الذى يتضمن درجات غليان بعض الهيدروكربونات أن قيمة هذه النسبة تتناقص بإستمرار كلما إزداد الوزن الجزيئى كما يتناقص أيضاً الفرق بين درجة الغليان. فمثلاً يعادل الفرق بين نقطتى غليان الميثان والإيثان 73 درجة مئوية، بينما يعادل 8 درجات فقط بالنسبة لجينترىا كونتان ولدوتريا كونتان. ويكون الفرق التجانسى لبولى الإيثيلين الذى يبلغ وزنه الجزيئى

1400 أقل من 1٪ من الوزن الجزيئي. فى حين يعادل أقل من 0.1٪ لنفس البوليمر الذى يبلغ وزنه الجزيئى ~ 14000. ومن الواضح، أنه عندما تكون القيمة النسبية للفرق التجانسى صغيرة جداً، يكون تغير الخواص الفيزيائية غير ملحوظ أثناء الانتقال من قرين إلى آخر. ويعطينا الخط البيانى الموجود فى الشكل (2) صورة واضحة عن هذه الحالة. وهكذا يتضاءل الاختلاف فى الخواص الفيزيائية بين القرائن المستقلة عند إزدیاد الوزن الجزيئى بحيث تفقد هذه القرائن (يطلق عليها إسم القرائن البوليميرية) ذاتيتها عندما يصبح وزنها الجزيئى كبيراً جداً.

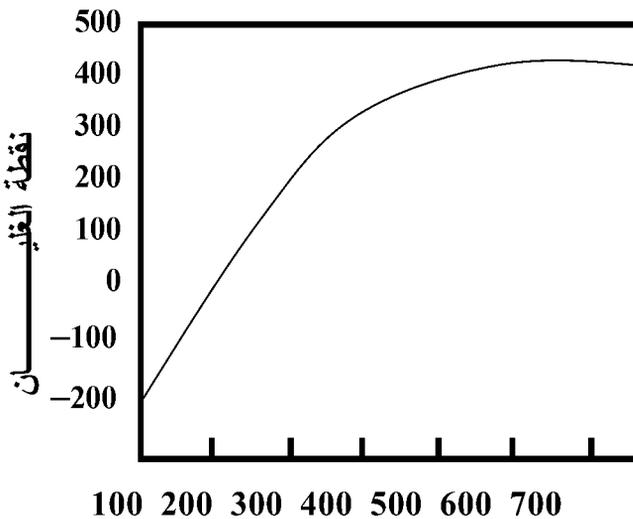
جدول (7)

درجات غليان الهيدروكربونات

إرتفاع درجة الغليان	درجة الغليان	نسبة الفرق التجانسى إلى الوزن الجزيئى	الوزن الجزيئى	الصيغة	الميدروكربون
-	-161.6	-	16	CH ₄	الميثان
73	-88.6	47~	30	C ₂ H ₆	الإيثان
46.5	-42.1	32~	44	C ₃ H ₈	البروبان
41.6	-0.5	24~	58	C ₄ H ₁₀	n-البوتان
36.5	36	20~	72	C ₅ H ₁₂	n-البنتان
-	302	-	436	C ₃₁ H ₆₄	جنتريا الكونتان
8	210	3.1	450	C ₃₂ H ₆₆	دوتريا الكونتان
-	291	-	492	C ₃₅ H ₇₂	بنتاتريا الكونتان
-	-	2.7	506	C ₃₆ H ₇₄	هكساتريا الكونتان
-	-	-	1402	C ₁₀₀ H ₂₀₂	بول الإيثيلين
-	-	1~	1416	C ₁₀₁ H ₂₀₄	بول الإيثيلين
-	-	-	14002	C ₁₀₀₀ H ₂₀₀₂	بول الإيثيلين
-	-	0.1~	14016	C ₁₀₀₁ H ₂₀₀₄	بول الإيثيلين

لا يمكن فى الوقت الحاضر فصل خليط من القرائن البوليمرية إلى مواد مستقلة ونقية كيميائياً، فى حين يمكن فصل هذا الخليط إلى أجزاء (fractions) فقط، تدخل فى كل منها مجموعة من القرائن البوليمرية ذات الأوزان الجزيئية المتقاربة. ونتيجة لذلك، يكون الوزن الجزيئى لمركبات الجزيئى الضخمة عبارة عن قيمة إحصائية وسطية وليس قيمة ثابتة تحدد الخواص الذاتية للمركب المعلوم. ولهذا دخل مفهوم الوزن الجزيئى الوسطى وكيمياء مركبات الجزيئات الضخمة.

إن المفهوم الجديد للوزن الجزيئى، كمقدار إحصائى وسطى، يقلل إلى حد معلوم من أهمية هذا المقدار أثناء تحديد خواص المركبات الكيميائية. إذ بعد أن يصل الوزن الجزيئى للبوليمر إلى قيمة معينة يفقد دوره كعامل هام فى تعيين غالبية الخواص الفيزيائية للمادة.

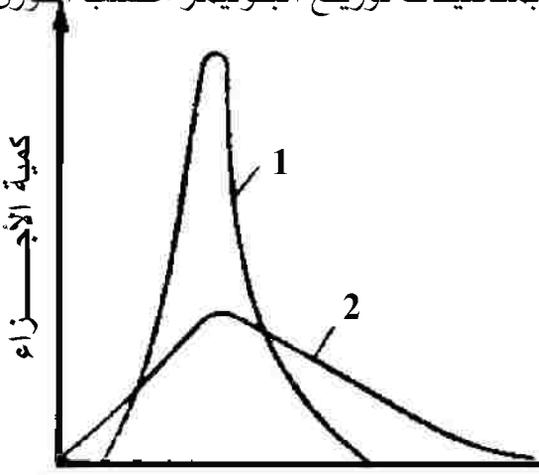


الوزن الجزيئى

شكل (2) علاقة نقطة درجة غليان الهيدروكربونات بالوزن الجزيئى

إن قيمة الوزن الجزيئى الوسطى للبوليمر لا يمكن أن تعطينا فكرة عن خواص هذا البوليمر بصورة موحدة ذلك لأنه يمكن لعينات مختلفة من البوليمر ذات وزن جزئى وسطى متساو أن تختلف بنسبة كمية البوليمرات المتجانسة والمتعددة.

وقد تم إدخال مفهوم درجة التبعثر المتعدد (polydispersion) لتفسير التوزيع الكمى للبوليمرات المتجانسة. وتعين درجة التبعثر المتعدد للبوليمر بالقيم الحدية لأوزان الأجزاء (fractions) الجزيئية الوسطية كما يعبر عنها بمنحنيات توزيع البوليمر حسب الوزن الجزيئى (شكل 3).



الوزن الجزيئى
شكل (3)
منحنيات التوزيع حسب الأوزان الجزيئية

ونجد على الشكل 3 منحنيات التوزيع حسب الوزن الجزيئى لبوليمرين ذوى درجة بلمرة وسطى واحدة إلا أنهما يختلفان فى درجة التبعثر المتعدد. ونلاحظ أن البوليمر الممثل بالمنحنى البيانى 1 أكثر تجانساً من حيث الوزن الجزيئى من البوليمر الممثل بمنحنى التوزيع 2.

ولا تقل درجة التبعثر المتعدد أهمية عن الوزن الجزيئى الوسطى. وهناك أيضا صفة أخرى لمركبات الجزيئات الضخمة مرتبطة بشكل مباشر بتغير الخواص الفيزيائية أثناء إزدیاد الوزن الجزيئى. إذ يتناقص ضغط أبخرة المركبات الكيميائية بإزدیاد الوزن الجزيئى، ويهبط هذا الضغط عملياً حتى الصفر قبل أن يصل الوزن الجزيئى إلى

قيمتها المميزة للمركبات ذات الجزيئات الضخمة. إذ عندما تصل درجة الحرارة إلى قيمة معينة يحدث التفكك الحرارى للمادة، كما تتحطم الروابط الكيميائية، ويتغير تجمع الذرات. إذن فمركبات الجزيئات الضخمة غير طيارة عملياً. ولا يمكن أن تتحول إلى الحالة الغازية. وينتج من ذلك أن الفرق بين مركبات الجزيئات الضخمة ومركبات الجزيئات الصغيرة هو أن الأخيرة يمكنها أن توجد على ثلاث حالات: الحالات الصلبة والسائلة والغازية، فى حين توجد مركبات الجزيئات الضخمة فى حالتين فقط: هما الصلبة والسائلة. تعتبر الكيمياء الفيزيائية مصدراً لإكتشاف أشكال وأحجام الجزيئات الضخمة ولتقدير إستجابة هذه الخواص للبيئة المحيطة بها وللربط بين الخصائص والتراكيب. وبمعرفة المكونات والتراكيب يمكن التعرف على الفعاليات المختلفة لتلك الجزيئات. الجزيئات الضخمة المخلقة تكون عموماً أبسط من تلك الطبيعية. وعلى الرغم من النجاح فى تحضير البروتينات فإن هذا التمييز يعتبر نظاماً قديماً. وعلى الرغم من كون البوليمرات المخلقة بسيطة نسبياً فإنه من الضرورى معرفة طبيعة هذه المادة على الأقل إلى حد معرفة أطوال السلاسل البوليمرية. ونجد أنه من الواجب القدرة على إيجاد رابطة بين الخصائص الفيزيائية مثل المرونة. وعلاقتها بالتركيب الكيميائى للبوليمر مثل طول السلسلة ودرجة التكرير.

a - الحجم والشكل :

التشتت بالأشعة السينية توضح وضع كل ذرة فى الجزيئات المعقدة العالية التعقيد. لماذا كان من الضرورى إستخدام تقنية أخرى؟ يمكن الإجابة على هذا السؤال فى مستويات متنوعة. ففى المقام الأول تعتبر العينة كأنها خليط من بوليمرات لها مختلف الأطوال من السلاسل ودرجات التكرير. والتي فيها تستخدم تحليل التشتت بالأشعة السينية

معطياً بعضاً من المتوسط العشوائى. والمشكلة المتعلقة هى أنه على الرغم من أن كل الجزئيات متشابهة فإنه من المستحيل الحصول على بللورة واحدة وبالتالي يكون من الصعوبة بداية قياسات أشعة X ومن جهة أخرى فإن هذه التقنية مكلفة وتحتاج إلى وقت كبير وكذلك إلى إمكانيات حسابية سفسطائية.

وعلى الرغم من أن العمل على الهيموجلوبين والإنزيمات، الـ DNA أظهرت إلى أى حد تكون القراءات مثيرة بدرجة كبيرة فإن المعلومات الواردة غير كافية.

فعلى سبيل المثال ما يقال عن شكل الجزئ فى ظروفه الطبيعية وما يقال عن الطريقة التى يتغير بها شكل الجزئ ومدى إستجابته للظروف البيئية المحيطة به .

فالشكل والوظيفة التى يقوم بها الجزئ متلازمان ومن المهم أن نعرف كيف أن الجزئيات البيولوجية والتى تحمل كلاً من المجموعات الحمضية والقاعدية ومدى إستجابتها للرقم الهيدروجينى للمحلول. وبالمثل فإنه من المهم تقدير العملية التى يتغير بها الجزئيات الضخمة الطبيعية من شكل منتظم إلى شكل أقل إنتظاماً.

وتحويل العينات الطبيعية للجزئيات الضخمة إلى شكل أقل إنتظاماً يكون فى الغالب مصحوباً بفقدان فى الوظيفة ولكنها يمكن أن تكون فى بعض الأحيان خطوة مهمة لإستكمال الوظيفة ويتضح ذلك فى الـ (DNA).

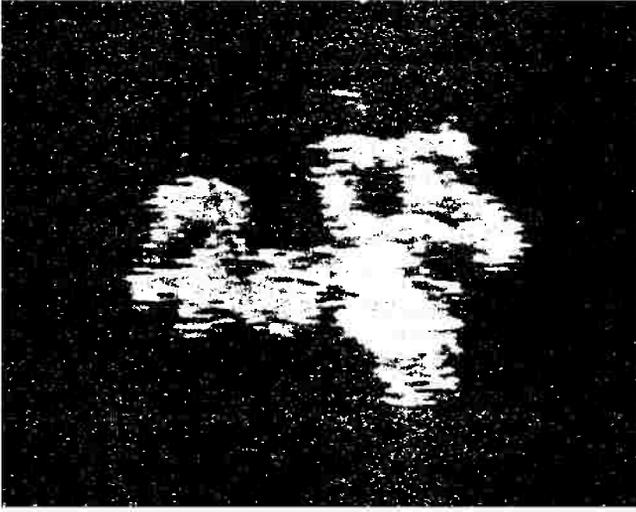
وهناك طريقة غير مباشرة لملاحظة حجم وشكل الجزئيات الضخمة وهى إستخدام الميكروسكوب الإلكترونى يمكن الحصول على درجة إنحلال تصل إلى 500 بيكومتر (5 إنجستروم). وبذلك يمكن توضيح التفاصيل الدقيقة لشكل الجزئيات الضخمة. وهناك تحديدات عنيفة فحالة العينة تكون غير طبيعية بدرجة كبيرة.

فالحصول على صورة بعض أنواع التكاثر للجزئ. فالتكاثر عبارة عن سبيكة نحصل عليها برش العينة بذرات العنصر إما مباشرة أو بعد تغطية الجزئيات الضخمة ببروتين صغير أو جزئيات لمنظف الشكل (4) حصلنا عليه كطريقة أولى المسح الميكروسكوب الإلكتروني تختلف عن الإرسال الميكروسكوبى وذلك فى أنه يعطى صورة بالمسح لسبيكة معدنية وذلك عن طريقة شعاع إلكترونى مركز على نقطة معينة ومراقبة شدة الإلكترونات المقذوفة من الشعاع كل هذه تكون تشخيصية ومفيدة فى المعلومات التى تكشف عنها الصور وهى فى الواقع تعانى من القيود التى تحدث عندما تتحور العينة هناك تقنيات تستخدم لتقدير حجوم وأشكال الجزئيات الضخمة ودقائق الغروى فى المحاليل. بعضها يعطى الكتل الجزيئية أو الكتل الجزيئية النسبية أو على طريقة الغروى الأوزان الجزيئية. وبعضها الآخر يعطى معلومات عن الحجوم الهندسية للجزئيات وشكل الصنف المدروس وتوضح هل الجزئ شكله قضيبى أو كروى وهكذا.

وهذه التقنيات تستخدم لتوضيح ما إذا كانت السلسلة التى يتكون منها الجزئ منتظمة فى صف محدد أو أنها مجرد ملف غير منتظم. ويمكن فى بعض الأحيان إستخدام الرنين النووى المغناطيسى n.m.r وذلك لتحديد وضع الذرات فى الجزئ فى المحلول.

b - الأسموزية والديليزة Osmosis and dialysis.

الطرق الكلاسيكية لتحديد الكتل الجزيئية النسبية للجزئيات تعتمد فى دراستها على الخواص التجمعية . فى الجزئيات الضخمة حيث أن عدد الجزئيات فى المحلول يمكن أن يكون صغيراً جداً وذلك على الرغم من كبر الكتلة الكلية فإن القياسات الأسموزية تكون ذات أهمية خاصة.



شكل (4) صورة بالميكروسكوب الإلكتروني للهيموجلوبين
العلاقة الأساسية هي معادلة فان هوف

$$\pi V = n_p RT \quad (1)$$

حيث أن π هو الضغط الأسموزي، n_p هي كمية المذاب في حجم قدره V من المحلول. حيث أن تركيز المذاب وهو في هذه الحالة من الجزيئات الكبيرة P هي $n_p/V = [P]$. وبطريقة أكثر بساطة نصل إلى :

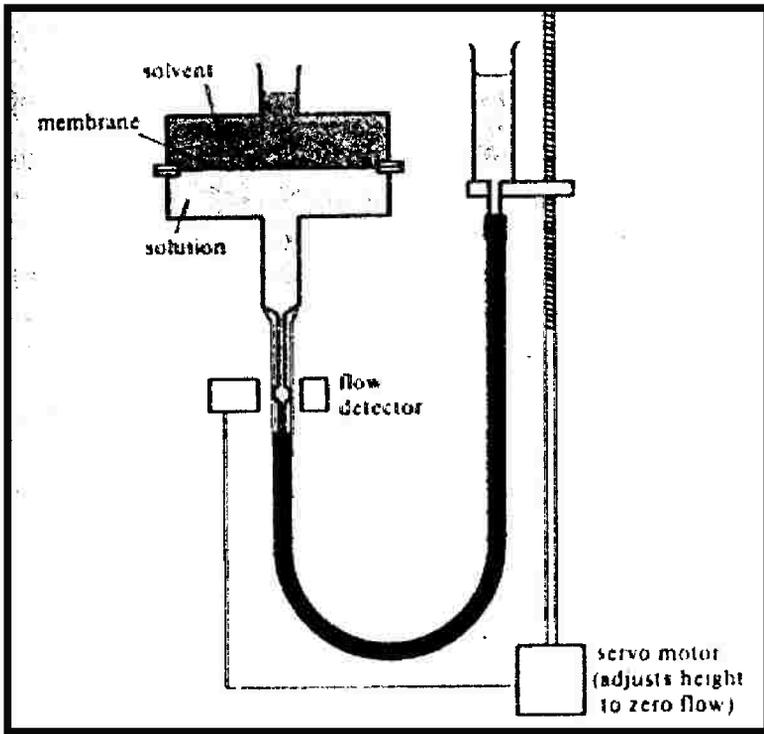
$$\pi = RT [P] \quad (2)$$

وحيث أن التركيز $[P]$ مرتبطاً بتركيز الكتلة c_p من خلال العلاقة $[p] = c_p / M_m$ حيث أن M_m هي الكتلة الجزيئية. توجد صورة أخرى للمعادلة وهي :

$$\pi / c_p = RT / M_m \quad (3)$$

الكتلة الجزيئية النسبية R.M.M. ، M_r للجزيئ ترتبط بالكتلة المولارية بالعلاقة $M_r = M_m / g \text{ mol}^{-1}$ (بمعنى أن R.M.M. هي القيمة العددية للكتلة المولارية عندما يعبر عن الأخيرة بالجرام لكل مول). وقد وجد أن تقدير الضغط الأسموزي للمحلول المحتوى على كتلة ذات

تركيز معلوم للجزئيات الضخمة تعطى الأخيرة (R.M.M.) والجهاز المستخدم فى تقدير الضغط الأسموزى مبين فى الشكل (5).



شكل (5) جهاز الأزموميتر المستخدم لقياس الكتل المولارية للجزئيات الضخمة

يقاس الضغط الأسموزى من الزيادة فى الإرتفاع h فى العمود للمحلول باستخدام العلاقة $\pi = pgh$ حيث p هى كثافة المحلول، g هى عجلة الجاذبية. وكالعادة هناك بعض الصعوبات. ثلاث منها ذات أهمية خاصة وهى: (a) الحيود عن المثالته، (b) وجود مدى من R.M.M. فى العينة، (c) وجود الشحنة على الجزئ الضخم.

الجزئيات الضخمة تعطى محاليل غير مثالية وذلك لكبرها النسبى وهى تحل محل كمية كبيرة من المذيب ولا تذوب بإحلالها محل جزئيات المذيب الإنفرادية.

وعلى جانب آخر فإن الكتلة الضخمة تعنى أن هناك حجم كبير مستبعد: الجزئ الواحد لا يستطيع العوم بحرية فى المحلول حيث أنه يستبعد من المناطق التى تحتلها الجزئيات الأخرى ومن وجهة نظر الترموديناميكية فإن هذا يعنى أن التغير فى الأنثروبى يكون هاماً عندما ينتقل الجزئ الضخم إلى المحلول.

كما أنه يوجد كذلك إنثالبي كبير للمحلول وذلك نتيجة لتداخل المذيب مع عدد كبير من مكونات وحدات المونومر فى البوليمر.

يؤخذ الحيود عن الحالة المثالية فى الاعتبار وذلك بإستخدام معادلة فانتهوف بنفس الطريقة التى طبقت بها معادلة الغاز المثالى على الغازات الحقيقية وذلك بكتابة معدل طاقة الحركة للتمدد ويمكن كتابة إعتقاد الضغط الأسموزى على تركيز الجزئ الضخم كما يلى:

$$\pi / [P] = RT \{ 1 + B [P] + \dots \} \quad (4)$$

أو :

$$\pi / c_p = (RT/M_m) \{ 1 + (B/M_m) c_p + \dots \}$$

ويرسم العلاقة بين π/c_p مع c_p ومد الخط على إستقامته حتى تركيز صفر. يمكن تقدير قيمة M_m وذلك من الجزء المقطوع. ويمكن تعيين كمية B وهو معدل طاقة الحركة الأسموزية من ميل المنحنى.

مثال

بإستخدام جهاز الضغط الأسموزى لقياس الضغط الأسموزى لمحلول بولى فينيل الكلوريد (P.V.C.) فى محلول من السيكلوهكسانون عند (25°C) . وجد أن قراءات الإرتفاع فى المحلول الناتج عن إنسياب المذيب خلال الغشاء النصف المنفذ كما يلى:

$c_p/\text{g dm}^{-3}$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
h/cm	0.475	0.926	1.776	2.940	3.627

وأن متوسط كثافة المحلول هى 0.980 gm cm^{-3} ، أوجد قيمة

الكتلة الجزيئية النسبية (R.M.M.) للبوليمر الناتج.

الطريقة: باستخدام المعادلة (5) ، يعبر عن الضغط الأسموزى π والجاذبية، $g=9.81 \text{ ms}^{-2}$ وتكتب المعادلة على الصورة :

$$h/c_p = (RT/\rho g M_m) \{ 1 + (B/M_m) c_p + \dots \}$$

وبرسم العلاقة بين h/c_p ضد c_p نحصل على خط مستقيم ويكون

الجزء المقطوع منه عند $c_p=0$ هو $RT/\rho g M_m$ ونحصل على R.M.M. من العلاقة $M_m = M_m / \text{g mol}^{-1}$

الحل : ارسم الجدول التالى :

$c_p / \text{g dm}^{-3}$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h / \text{cm (cm/g dm}^{-3})$	0.472	0.463	0.444	0.420	0.403

رسمت النقط فى الشكل (6). الجزء المقطوع هو 0.482

وعليه نكتب المعادلة التالية:

$$M_m = (RT/\rho g) / (0.482 \text{ g}^{-1} \text{ cm dm}^3)$$

$$= \frac{(8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ k})}{(0.980 \text{ gm cm}^{-3}) \times (0.482 \text{ cm dm}^3)} = 53.5 \text{ kg mol}^{-1}$$

وبذلك تكون Mr هى 53500

التعليق: هذه هى متوسط قيمة R.M.M. للبوليمر، المعامل B نحصل

عليه بمساواة ميل المنحنى بالقيمة $(RT/\rho g M_m) B/M_m$

$$-0.0195 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^3 = B/M_m \quad \text{وهذه تعطى قيمة}$$

التبرير الترموديناميكى لمعدل طاقة الحركة للتمدد وتفسير القيمة

B يمكن دراستها بالعودة إلى التعبير الأساسى للضغط الأسموزى وذلك

بالتعبير بملعومية الجهد الكيمىائى. عندما يكون المحلول غير مثالى

يمكن أن تستبدل القيمة $RT \ln x_A$ بالقيمة $RT \ln a_A$ حيث أن a_A هى

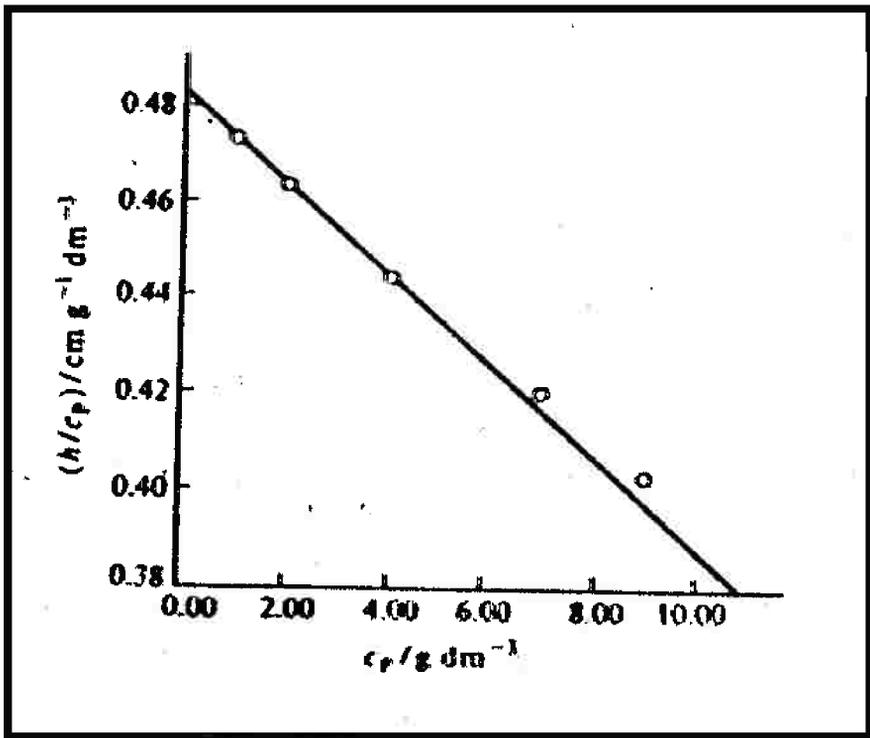
فعالية المذيب. ومنها نصل إلى:

$$-RT \ln a_A = \int_p^{p+\pi} V_m^* dp \quad (6)$$

الكتلة المولارية للتكامل هى πV_m^* . إذا إعتبرنا المذيب غير قابل

للإنضغاط يعطى الضغط الأسموزى كما يلى:

$$\pi V_m^* = -RT \ln a_A \quad (7)$$



شكل (6) رسم لتقدير الكتلة المولارية

الفعالية تساوى الوحدة عندما يكون المذيب نقياً وتساوى X_A عندما يكون المحلول مثالياً. ويمكن كتابة الكسر الجزئى كالتالى : $X_A = 1 - X_P$ حيث أن X_P هو الكسر الجزئى للجزئ الكبير وبالتقريب يمكن أن نكتب $X_P - \ln(1 - X_P)$ بدلاً من $\ln(1 - X_P)$ وفى قول آخر يمكن إجراء التقريب التالى $\ln X_A \approx -X_P$.

ويمكن أن تكتب القيمة التقريبية $\ln(1 - X_P)$ على الصورة $-X_P$ وفى قول آخر نصل إلى ما يلى :

$$\ln X_A \approx -X_P \quad (8)$$

وهذا يؤدي إلى معادلة فانت هوف. وعندما يكون المحلول غير مثالى نفرض أن $\ln a = -X_P$ تعتبر بداية السلسلة :

$$\ln a_A = - \{ X_p + B' X^2 + \dots \} \quad (9)$$

وبالتعويض عن هذه التوسعة فى المعادلة للضغط الأسموزى وبالتحوير فى وحدات B سيؤدى ذلك إلى المعادلة (5). توسيع معدل طاقة الحركة للقيمة $\ln a_A$ ذات أهمية. نظرية ماكملان ماير للمحاليل تؤكد أن التوسعة متعددة الحدود مناسبة للإلكتروليتات ولسبب أن الفعاليات لمحاليل الإلكتروليتات يعتمد على الجذر التربيعى للتركيز (نظرية ديباي هيكل). ينشأ بالمعامل (B) بدرجة كبيرة من تأثير الحجم المستبعد وهذه هى تذكر لغاز فادرفال حيث أن معامل معدل طاقة الحركة B يساوى $b-a/RT$ والتي تختصر إلى $B \approx b$ عندما يسود تأثير الحجم المزاح. إذا تخيلنا محلولاً من الجزئيات الضخمة المبنية بالإضافة المتتابعة للجزئيات الضخمة، كل واحد يكون مزاح من المساحة المشغولة بالجزئيات الأخرى التى تسبقها وتصبح القيمة B كما يلى :

$$B = \frac{1}{2} L v_p \quad (10)$$

حيث v_p هو الحجم المزاح لجزئ واحد هو $8v_{\text{molecule}}$. فى بعض الأحيان بإستخدام مذيب معين عند درجة حرارة معينة معامل طاقة الحركة للتوسعة B ممكن أن يكون صفراً. وهذا يمكن أن يحدث عندما يتوازن الحجم المزاح بعوامل جذب تميل إلى رسم الجزئيات الضخمة معاً. والحرارة فى هذه الحالة تسمى حرارة θ (temperature) وأن المحلول هو محلول θ وهذا يقابل حرارة بويل للغازات فالحذف العرضى للتأثيرات عند حرارة θ تعنى أن المحلول يتصرف بمثالية فعلياً. وأن الخواص الترموديناميكية يمكن وصفها بسهولة. فعلى سبيل المثال حرارة θ للبولى ستايرين فى السيكلوهكسان. هى حوالى 306 K والقيمة الفعلية تعتمد على الكتلة المولارية للبوليمر.

ويمكن إعتبار العينة مكونة من خليط من الجزئيات الضخمة لها كتل مولارية مختلفة. البروتين النقى هو عبارة عن صنف محدد له كتلة

مولارية واحدة ومحددة (أحادى التشتت) على الرغم من أنه يوجد إختلاف بسيط فى التركيب (فعلى سبيل المثال يمكن أن يوجد أحد الأحماض الأمينية فكان الحمض الآخر) إعتماًداً على مصدر البروتين. ومن جهة أخرى فإن البوليمر المخلوق هو عبارة عن خليط من سلاسل ذات أطوال مختلفة وتحتوى العينة على مدى من الكتل المولارية (عديدة التشتت). القياسات الأسموزية تعطى متوسط للكتل المولارية. وهناك طرق عديدة للحصول على المتوسطات. والطريقة التى تستخدم فيها القياسات الضغط الأسموزى هى عبارة عن المتوسط العددي R.M.M. $\langle Mr \rangle_N$; ويمكن أن تحدد كما يلى : نفرض أن لدينا N_i من الجزئيات تكون لها R.M.M. هى M_{ri} ، وعدد من الجزئيات هو N_{ri} . وعليه يكون المتوسط العددي R.M.M. هو R.M.M. لكل جزء عددي موزون له R.M.M.

$$\langle Mr \rangle_N = \sum (N_i/N) M_{ri} = (1/N) \sum_i N_i \cdot M_{ri} \quad (11)$$

وهذا المتوسط يشبه المتوسط المأخوذ عند حساب متوسط الإرتفاع فى التعداد السكانى ومتوسط سرعة السيارات وهكذا. وحيث أن الأسموزية تعطى المتوسط العددي R.M.M. وليس أى شئ آخر حيث أنها خاصية تجمعية. أى أنها خاصية تعتمد على العدد وليس على طبيعة المادة.

ومن ناحية أخرى يمكن وجود شحنة على بعض أنواع الجزئيات الضخمة، بعض البوليمرات عبارة عن خيوط من مجموعات حمضية (مثل حمض البولى أكريليك):



أو خيوط من القواعد (مثل الناليون):



والبروتينات تحتوى على مجموعات حمضية وقاعدية. يمكن للبوليمرات أن تكون بولى إلكتروليات وتعتمد على حالة التآين. (بولى أنيونات، بولى كاتيونات وبولى أمفوليات التى هى خليط من طبيعة أنيونية وكاتيونية).

وعند دراسة البولى إلكتروليات والجزئيات الضخمة المتآنية الموجودة فى الطبيعة من الضرورى معرفة حدود التآين قبل تفسير القراءات الأسموزية. فعلى سبيل المثال نفرض أن ملح الصوديوم للبولى إلكتروليات تتقلك إلى v أيونات الصوديوم وإلى بولى أنيون مفرد $10v$. وعليه يتم قراءة معادلة فانت هوف كالتالى:

$$\pi/c_p = (v + 1) RT/M_m \quad (12)$$

حيث c_p هى تركيز الكتلة المضافة للمركب Na_vP المضاف. إذا تخيلنا أن $v=1$ بينما هى فى الحقيقة ($v=10$) مكون فى حساب الكتلة المولارية خطأ واضح.

نفرض أن محلول من البروتين أو الجزئيات الضخمة تحتوى ملحاً مضاف (حيث أن محلول (Na_vP) يحتوى أيضاً على ملح $NaCl$ على سبيل المثال وأنها فى ملامسة غشاء مثل السيلوفان (أو حدان الخلية) مع محلول ملح آخر. وأن الغشاء منفذ للمذيب وأيونات الملح ولكن غير منفذة لأيون البولى إلكتروليت نفسه. هذا النظام الذى يسمى ديلزة (dialysis) هو نفسه يحدث فى الأنظمة الحية حيث الأسموزية خاصية هامة فى عمل الخلية. ما هو تأثير الملح على الضغط الأسموزى ؟ سوف نرى أن الإجابة على هذا السؤال يودى إلى تفصيل المشكلة العملية لتصور حدود التآين للجزئيات الضخمة. السبب فى ذلك هو لماذا نتوقع أثراً ينتج من وجود الملح المضاف وهو أن الأنيونات والكاتيونات لا تستطيع الهجرة خلال الغشاء بكميات إعتبارية وذلك لكون التعادل الكهربى يكون محفوظاً على الجانبين، فإذا هاجر الأنيون فى إتجاه معين لا بد أن

يصحبه الكاثيون والعكس صحيح. والمقطع الصحيح لتأثير إضافة الملح على إتزانات الديليزة هو تأثير دونان. لنرى دلالات أو تلميحات تأثير موانع نعتبر ما يحدث عندما يكون البولى إلكتروليت P^{v-} $(Na^+)_v$ عند تركيز قدرة [P] على جانبى الغشاء وأن ملح الطعام NaCl قد أضيف على الجانبين.

توجد على اليسار أيونات P^{v-} ، Na^+ ، Cl^- وعلى اليمين توجد أيونات Cl^- ، Na^+ . من دواعى الإتزان فأن الجهد الكيمياءى لكلوريد الصوديوم NaCl لابد أن يتساوى على جانبى الغشاء. وعليه يحدث الإنسياب الكلى لأيونات Cl^- ، Na^+ إلى أن نصل إلى الحالة التى يتساوى فيها الجهد الكيمياءى $\mu (NaCl, left) = \mu (NaCl, right)$ لكل منهما. وهذا التساوى يتطلب إستخدام المعادلة (13)

$$\begin{aligned} \mu^{\ominus}(NaCl) + RT \ln \{a (Na^+) a (Cl^-)\}_{left} \\ = \mu^{\ominus}(NaCl) + RT \ln \{a (Na^+) a (Cl^-)\}_{right} \end{aligned} \quad (13)$$

إذا لم تؤخذ معاملات النشاطية فى الإعتبار، وعلى فرض أن القيم القياسية $u^{\ominus}(NaCl)$ تكون واحدة على جانبى الحاجز وعليه يتطلب ذلك :

$$\{ [Na^+] [Cl^-] \}_{left} = \{ [Na^+] [Cl^-] \}_{right} \quad (14)$$

تأتى أيونات الصوديوم من كل من البولى إلكتروليت والملح المضاف فإذا هاجرت أيونات الصوديوم خلال الغشاء فإنها تكون مصحوبة بأيونات الكلوريد ولذلك للحفاظ على التعادل الكهربى على جانبى الغشاء. (الجزئيات الضخمة تكون ضخمة بحيث أنها لا تمر خلال الغشاء) وعليه فقد الإتزان.

$$\begin{aligned} [Na^+]_{left} &= [Cl^-]_{left} + v[P] \\ [Na^+]_{right} &= [Cl^-]_{right} \end{aligned}$$

تجمع هذه المعادلات مع المعادلة (14) للحصول على تعبيرات للفروق فى تركيزات الأيونات خلال الغشاء.

$$\ominus [\text{Na}^+]_{\text{left}} - [\text{Na}^+]_{\text{right}} = \frac{v[\text{P}][\text{Na}^+]_{\text{left}}}{[\text{Na}^+]_{\text{left}} + [\text{Na}^+]_{\text{right}}} = \frac{v[\text{P}][\text{Na}^+]_{\text{left}}}{2[\text{Cl}^-] + v[\text{P}]} \quad (15)$$

$$\ominus [\text{Cl}^-]_{\text{left}} - [\text{Cl}^-]_{\text{right}} = \frac{v[\text{P}][\text{Cl}^-]_{\text{left}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{left}} + [\text{Cl}^-]_{\text{right}}} = \frac{v[\text{P}][\text{Cl}^-]_{\text{left}}}{2[\text{Cl}^-]} \quad (16)$$

وفى سبيل الحصول على هذين التعبيرين يمكن إستخدام هذه العلاقات :

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]^{\text{def}} &= \frac{1}{2} \{ [\text{Cl}^-]_{\text{left}} + [\text{Cl}^-]_{\text{right}} \} \\ &= \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+]_{\text{left}} + [\text{Na}^+]_{\text{right}} - v [\text{P}] \} \end{aligned}$$

الأول يتحدد بها $[\text{Cl}^-]$ التى يمكن قياستها بتحليل المحلولين، والثانية تأتى من معادلة التعادل الكهربى الأولى.

الخطوة الأخيرة هى ملاحظة إعتماد الضغط الأسموزى على الفرق فى عدد الدقائق على جانبى الغشاء عند الإتزان وبالتالى فإن معادلة فانت هوف ($\pi = RT[\text{solute}]$) تصير:

$$\begin{aligned} \pi &= RT \{ [\text{P}] + [\text{Na}^+]_{\text{left}} - [\text{Na}^+]_{\text{right}} + [\text{Cl}^-]_{\text{left}} - [\text{Cl}^-]_{\text{right}} \} \\ &= RT [\text{P}] \left\{ 1 + \frac{v^2 [\text{P}]}{4 [\text{Cl}^-] + v [\text{P}]} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

نحصل على الخط الثانى من العمليات الجبرية على النتائج المدونة أعلاه.

هناك العديد من النقاط التى يجب التعامل معها. أولها: عندما تكون كمية الملح المضافة كبيرة لدرجة أن $(v/4)[\text{P}] \gg [\text{Cl}^-]$ تكون صحيحة. فيمكن تبسيط المعادلة (17) أن تبسط كما يلى:

$$\pi \approx RT [\text{P}] \left\{ 1 + \frac{v^2}{4} [\text{Cl}^-] [\text{P}] \right\} \quad (18)$$

وأن وجود الملح يؤدى إلى نوع من معامل معدل الطاقة.

عندما يكون الملح عند هذا التركيز العالى لدرجة أن قيمة $v^2[\text{P}]/4$

$[\text{Cl}^-]$ تكون أقل كثيراً عن الوحدة. فإن المعادلة الأخيرة (18) لتصبح π

[P] RT \approx ولا يعتمد فى ذلك الوقت الضغط الأسموزى على قيمة v . وهذه هى أول نتيجة مهمة نبحت عنها.

وهذا يعنى أنه إذا قيست الضغوط الأسموزية فى وجود تركيز عالى من الملح (وهذا هو الحال فى الغالب للجزئيات الضخمة الموجودة فى الطبيعة) نحصل على الكتلة المولارية بسهولة. والسبب المهم لهذا التبسيط هو أنه عندما يوجد تعامل قوى مع الملح الموجود فى الحقيقة أن البولى إلكتروليت يعطى كاتيونات إضافية (أو أنيونات إذا كان البوليمر هو بولى كاتيون). وبالمرة نلاحظ أيضاً أنه إذا لم يكن هناك ملح مضاف لدرجة أن تركيز $[Cl^-]=0$ تختصر المعادلة (17) إلى $\pi = (1 + v) [P] RT$ وتأتى النقطة الثابتة من الأخذ فى الإعتبار المعادلة (16) هناك أهمية غالباً حول المدى الذى ترتبط به الأيونات مع الجزئيات الضخمة خصوصاً إذا كان هناك غشاء (مثل جدار الخلية) يفصل بين منطقتين. أوضحت المعادلات أن الكاتيونات سوف تزيد عن الأنيونات فى الغرفة المحتوية على بولى أنيون (الإختلاف فى التركيز يكون موجباً لـ Na^+ ، سالباً لـ Cl^- المعادلة (16) كاقية لمتطلبات الإتران والتعادل الكهربى، فإن Na^+ يميل إلى الإلتصاق مع الجزئ الضخم.

مثال

حجمين متساويين من محاليل كلوريد الصوديوم تركيزهما هو $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$ مفصولين بغشاء. فإذا كان M_r للجزئ الضخم والذى لا يستطيع النفاذ من الغشاء هو $M_r = 55000$ والتي أضيفت على هيئة ملح صوديوم Na_6P وذلك بتركيز يصل إلى 50 g.dm^{-3} إلى الغرفة على اليسار. ما هى التركيزات المتزنة لكل من Na^+ ، Cl^- فى كل غرفة ؟

الطريقة: والمعادلة التالية لإيجاد مجموع Na^+ على اليسار وعلى اليمين. بحل المعادلات للتركيزات المنفردة. تركيز الكلوريد أمكن

تقديرها من المعادلات التى تسبق المعادلة (16). إستخدام المعادلة $[P] = c_p / M_m$

الحل

$$[P] = (50 \text{ gdm}^{-3}) / (55000 \text{ g mol}^{-1}) = 9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

وتعطى المعادلة (16) بالشكل التالى:

$$[Na^+]_L - [Na^+]_R = \frac{6x(9.0409 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}) \times [Na^+]_L}{2x(0.200 \text{ mol dm}^{-3}) + 6x(9.0909 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$= 0.01345 [Na^+]_L$$

$$[Na^+]_L - [Na^+]_R = 2[NaCl] + 6[P] = (0.400 + 6 \times 9.0909 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= 0.40545 \text{ mol dm}^{-3}$$

وعليه فإن :

$$[Na^+]_L = 0.2041 \text{ mol dm}^{-3} , [Na^+]_R = 0.2014 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[Cl^-]_R = [Na^+]_R = 0.2014 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[Cl^-]_L = [Na^+]_L - 6[P] = 0.1986 \text{ mol dm}^{-3}$$

التعليق: لاحظ أن الكلوريد يتجمع بدرجة بسيطة فى الغرفة التى لا

تحتوى على الجزيئات الضخمة ويلاحظ أن الظروف التى فيها $[Cl] \gg$

$[P]$ تكون ملائمة وعليه فيمكن إستخدام المعادلة (18) لحساب

$$\text{الضغط الأسموزى التى تعطى بالعلاقة } [P] \approx 1.0409RT \pi$$

c - تقدير الكتل المولارية من إتران الترسُّب :

الترسُّب: فى مجال الجاذبية ترسب الدقائق الثقيلة ناحية القاع فى

عمود من السائل. وسرعة الترسُّب هذه لا تعتمد فقط على قوة المجال

ولكن تعتمد أيضاً على كتل وأشكال الدقائق. وعندما يكون هناك

نظاماً متزاناً فإنه ليس كل الدقائق تكون موجودة فى أرضية الإناء

وذلك لأن تأثير مجال الجاذبية ينافسها تأثيرات التقلب للحركة

الحرارية. الدقائق تكون منتشرة فى مدى من الإرتفاعات تبعاً لتغير

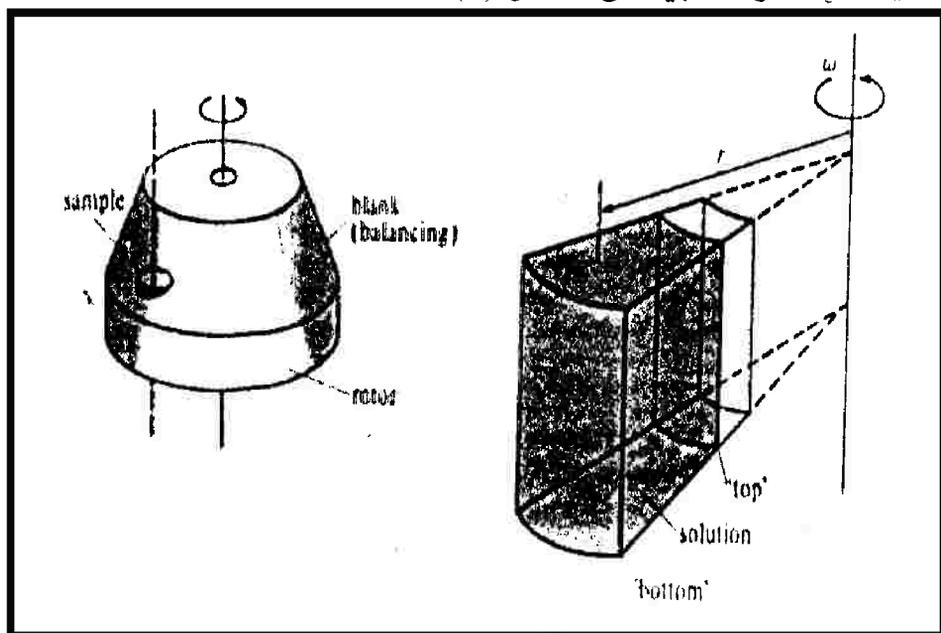
بولتزمان للتوزيع السكانى. ويعتمد إنتشار الإرتفاعات على كتل

الجزيئات. توزيع الإرتفاعات وعليه فإن تحليل التوزيع المتزن تعتبر طريقة

جديدة لتقدير الكتل المولارية.

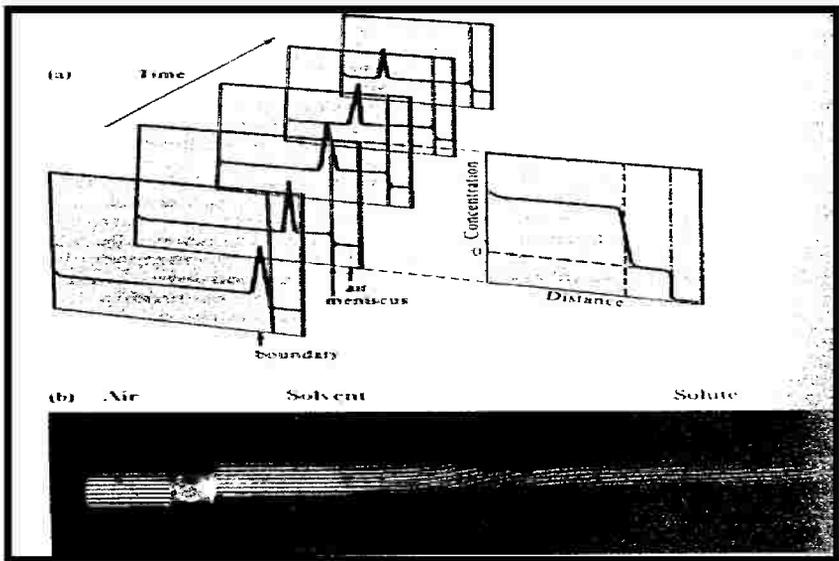
فى الفقرات التالية سوف نبحث عن الطرق المستخدمة لتفسير الكتل المولارية من إزانات الترسيب وكلاً من الأشكال والكتل المولارية من سرعة الترسيب.

الترسيب عادة هى عملية بطيئة ويمكن زيادة سرعة الترسيب بإحلال المجال الطرد المركزى محل المجال الجاذبية. وهذا يمكن تحقيقه بإستخدام جهاز الطرد المركزى الفوقى والذى هو عبارة عن إسطوانة تدور بسرعة كبيرة حول محورها. لتوضع العينة فى خلية ملاصقة لمحيط الإسطوانة المبين فى شكل (7)



شكل (7) (a) جهاز الطرد المركزى الفوقى (b) تفاصيل تجويف العينة يمكن إنتاج أجهزة طرد مركزى تدور بسرعة فائقة تفوق الجاذبية بما يعادل 10^5 مرة فى البداية تكون العينة متجانسة ولكن فى أثناء التجربة فإن الحز الفاصل للمذاب الموجود على السطح تتحرك إلى الخارج أثناء عمليات الترسيب. تستخدم سرعة تحرك الحد الفاصل لإيجاد الكتلة المولارية للمذيب. وتتلخص المشكلة الأساسية فى كيفية

مراقبة تركيز العينة عند مختلف أنصاف الأقطار عند الدوران بسرعة تصل إلى آلاف الدورة في الدقيقة. وتعتبر الدراسة الطيفية أحد الوسائل ولكن من الشائع رصد التغير في التركيز باستخدام تأثير التركيز على معامل الإنكسار للعينة. الحد الفاصل بين السطح العلوي للمذاب والمذيب الذي تتركه خلفها نتيجة لعملية الترسيب تؤدي إلى تغير فجائي وحاد في معامل الإنكسار بين شطري العينة. يتحرك الحد الفاصل إلى أعلى (الخارج) وحيث أن هناك تدرج في معامل الإنكسار على طول العينة فإنها تبدو كأنها منشور وتحرف أى ضوء يمر خلالها. ويحول النظام البصري لشليرن التدرج في معامل الإنكسار إلى صورة داكنة شكل (8a) ويراقب النظام التداخل المتغير التدرج في معامل الإنكسار من خلال تأثيره على التداخل في شعاعين من الضوء، أحدهما يأتي من العينة والآخر يأتي من النموذج شكل (8b) (تستخدم بصريات شليرن لمراقبة الإنسياب الهوائى فى سرادىث الرىاح وأنابىب الصدمات).



شكل (8a) صور شليرن لاغسار الحدود فى أزمنة متتابعة.
التفسير بتعبير التركيز موضح فى حالة واحدة. (8b) التداخل فى الصورة

d- معادلات سرعة الترسب للجزيئات الضخمة :

فلنأخذ فى الاعتبار دقيقة فى المحلول كتلتها m . على أساس إزاحة السائل نأخذ فى الاعتبار قابلية الوسط للطفو.

وتتعامل مع الكتلة الفعالة m_{eff} حيث أن $m_{eff} = (1 - \rho v_s)m$ حيث أن ρ هى كثافة المحلول وأن ρS هو الحجم النوعى (وهو فى الحقيقة الحجم النوعى الجزئى)، أى الحجم لكل وحدة كتل من المذاب. وللبساطة فنحن نختصر المعادلة الأخيرة إلى ($m_{eff} = bm$) حيث أن b هو تصحيح معامل قابلية الطفو. تظهر دقيقة المذاب قوة دوامة قدرها $m_{eff} r \omega^2$ عندما تكون على مسافة قدرها r من محور الدوار وبسرعة زاوية قدرها ω ، العجلة المستحثة التى تعمل إلى الخارج. يعادلها مرة إحتكاك تتناسب مع سرعة الدقيقة S فى الوسط. وهذه القوة تكتب كالتالى f_s حيث f هى معامل الإحتكاك. تتبنى الدقيقة سرعة جريان التيار والتى تقيم عن طريق قوتين: $f_s = m_{eff} r \omega^2$ حيث أن :

$$s = m_{eff} r \omega^2 / f = mbr \omega^2 / f \quad (19)$$

يعتمد معدل سريان التيار على السرعة الزاوية وعلى نصف قطر الدوار، نحن نعلم الإثنان وبالتالي فمن المناسب التركيز على النسبة $s/r \omega^2$ والتى تسمى ثابت الترسب S وحيث أن كتلة الجزئ المنفرد ترتبط مع الكتلة المولارية من خلال العلاقة $m = M_m / L$ نصل إلى العلاقة التالية :

$$S = s/r \omega^2 = M_m b / fL \quad (20)$$

مثال

لوخط ترسب مصل زلال البوفين عند $25^\circ C$ وكان نصف القطر الإبتدائى لسطح المذاب هو 5.500 cm وخلال عملية الطرد المركزى عند 56850 لفة / دقيقة نحصل على القيم التالية لـ r/cm عند مختلف الأزمنة.

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
r/cm	5.50	5.55	5.60	5.70	5.80	5.91	6.01

احسب ثابت الترسيب.

الطريقة: باستخدام المعادلة (20) لتحديد S باستخدام النسبة dr/dt .

بعمل تكامل للمعادلة $dr/dt = r\omega^2 s$ نحصل على العلاقة :

$$\ln \{r(t) / r(o)\} = \omega^2 St$$

برسم العلاقة $\ln \{r(t) / r(o)\}$ مع t نحصل على $\omega^2 S$ من ميل

المنحنى. مع الأخذ فى الاعتبار أن $\omega = 2\pi v$ حيث أن v تعبر عنها بالدورة/ ثانية.

الحل

ارسم الجدول التالى:

t/s	0	500	1000	2000	3000	4000	5000
$\ln \{r(t)/r(o)\}$	0	0.0090	0.0180	0.0857	0.0531	0.0719	0.0887

من الرسم يكون ميل المنحنى من الرسم هو 1.788×10^{-5} وعليه :

نحصل على $\omega^2 S = 1.788 \times 10^{-5} s^{-1}$ لذا تصبح s كالتالى :

$$S = \frac{(1.788 \times 10^{-5} s^{-1})}{[2\pi \times (56850/60)s^{-1}]^2} = 5.04 \times 10^{-3} s.$$

التعليق: لاحظ أن وحدة القيمة $10^{-13} s$ تسمى أحياناً زفيدبرج ويرمز

لها بالرمز S. وعليه ففى هذه الحالة يكون ثابت الترسيب هو 5.04S.

النتائج الدقيقة يمكن الحصول عليها عندما تمتد القراءات إلى تركيز

صفر. ولعمل أى تحويل لابد من معرفة شيئاً ما حول ثابت الإحتكاك f.

ولدقيقة كروية نصف قطرها a فى مذيب لزوجه η يعطى معامل

الإحتكاك بعلاقة ستوكس $f = 6\pi a\eta$. لذا فإنه بالنسبة للجزيئات

الكروية الشكل نحصل على المعادلة التالية :

$$S = bM_m / 6\pi\eta aL \quad (21)$$

وتستخدم قيمة S لتقدير إما M_m أو نصف قطر الجزئ a وإذا كانت الجزئيات ليست كروية توجد علاقة بين f وأبعادها. وهناك بعض التغيرات الناتجة عندما تكون الجزئيات على شكل عصا أو على شكل مجسم ناقص متطاوول مثل الرقائق وهذه التغيرات مدونة في جدول (8). لا بد أن يراعى أن تمتد قراءات الترسيب حتى تركيز صفر وذلك لأن التداخل بين الجزئيات الضخمة يمكن أن يتسبب في تعقيدات كبيرة.

e- معاملات الاحتكاك والشكل الهندسي للجزئيات :

جدول (8) معاملات الاحتكاك والشكل الهندسي للجزئيات

<p>Sphere; r radius a, $c = a$ Prolate ellipsoid (مجسم القطع الناقص) major axis $2a$, minor axis $2b$, $c = (ab^2)^{1/3}$</p>	$\left\{ \frac{(1-b^2/a^2)^{1/2}}{(b/a)^{2/3} \ln\{[1+(1-b^2/a^2)^{1/2}]/(b/a)\}} \right\} f_o$
<p>Oblate ellipsoid (مجسم ناقص متطاوول) major axis $2a$, min or axis $2b$, $c = (a^2b)^{1/3}$</p>	$\left\{ \frac{(a^2/b^2 - 1)^{1/2}}{(a/b)^{2/3} \arctan[(a^2/b^2 - 1)^{1/2}]} \right\} f_o$
<p>Long rod (العصا الطويلة) , length ℓ, radius a, $c = (3a^2\ell/4)^{1/3}$</p>	$\left\{ \frac{\left(\frac{1}{2}a\right)^{2/3}}{(3/2)^{1/3} \{2\ln(\ell/a) - 0.11\}} \right\} f_o$

In each use $f_o = 6 \pi \eta c$ with appropriate value of c

For prolate ellipsoid : مجسم القطع الناقص

a/b	2	3	4	5	6	7	8	9	10	50	100
f/f _o	1.04	1.11	1.18	1.25	1.31	1.38	1.43	1.49	1.54	2.95	4.07

For oblate ellipsoid : مجسم ناقص متطاوول

a/b	2	3	4	5	6	7	8	9	10	50	100
f/f _o	1.04	1.10	1.17	1.22	1.28	1.33	1.37	1.42	1.46	2.38	2.97

يؤثر شكل الجزيء فى معدل الترسيب.

يؤثر شكل الجزيء على سرعة الترسيب، الجزيئات الكروية عموماً (وكذا الجزيئات المتلبدة) تترسب أكثر من الجزيئات التى لها شكل العصا أو المنبسطة. فعلى سبيل المثال DNA التى على شكل لولبى تترسب بسرعة أكثر وذلك عندما تتحول عن الصفات الطبيعية لها وذلك إلى شكل لولب عشوائى. وبالتالي سرعة الترسيب تستخدم لمراقبة التحول عن الصفات الطبيعية. عند إستخدام سرعة الترسيب لتقدير الكتل المولارية يكون من الضرورى معرفة نصف قطر الجزيء (a) أو عموماً معامل الإحتكاك F. وهذه المشكلة يمكن تحاشيها وذلك برسم علاقة قياسية بين F ومعامل الإنتشار D. معاملات الإنتشار فى (الجدول 9) مقياس للسرعة التى تنتشر بها الجزيئات عبر التدرج التركيزى. والتى يمكن قياسها وذلك بمشاهدة السرعة التى عندها ينتقل المحلول الأكثر تركيزاً إلى المحلول الأقل تركيزاً. وهناك طرق أخرى تعتمد على تشتت الضوء. كما سنرى فيما بعد. المعادلة الحرجة لمعامل الإحتكاك:

$$F = kT/D \quad (22)$$

والنقطة الهامة فى ذلك هى أن هذه العلاقة لا تعتمد على شكل الصنف ومن المعادلة (20) يتضح أن :

$$M_m = FSL/b = SL kT/bD = S RT/bD \quad (23)$$

لذا فإنه لكى نحصل على M_m نجمع بين قياسات سرعة الترسيب وسرعة الإنتشار أى بين كلاً من S ، D.

جدول (9)

معاملات الانتشار للجزيئات فى المحلول المائى عند 20°C

الجزئ الضخم Macromolecule	الوزن الجزيئى Mr	معامل الانتشار D/10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Sucrose سكروز	342	45.86
Ribonuclease ريبونوكليز	13683	11.9
Lysozyme ليسوزيم	14100	10.4
Serum albumin مصل زلالى	65000	5.94
Haemoglobin هيموجلوبين	68000	6.9
Urease يوريز	480000	3.46
Collagen كولاجين	345000	0.69
Myosin ميوسين	443000	1.16

مثال

إستخدم القراءات الواردة فى المثال السابق مع القراءات التالية لإيجاد قيم R.M.M. للمصل الزلالى البقرى وإحسب نسبته المحورية على أساس أنه مجسم ناقص متطاول. أعتبر $D=6.97 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ، $\eta = 0.890 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}$ ، $v_s = 0.734 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ، $\rho = 1.0024 \text{ g cm}^{-3}$ s⁻¹ وأن درجة الحرارة هى 25°C.

الطريقة : إستخدم المعادلة (23) لحساب M_m ، حيث $S = 5.04 \times 10^{-13} \text{ s}$. لأجل إيجاد النسبة المحورية نرجع إلى الجدول (8). أولاً نوجد F من المعادلة (22)، F، f₀ وذلك من الفرض القائل بأن الجزيئ هو عبارة عن كرة نصف قطرها C. أوجد C من v_s عن طريق $v_{\text{mol}} = (4/3) \pi C^3$ ، ومن العلاقة $f_0 = 6\pi\eta C$. ثم أخيراً نوجد قيمة b/a من الجدول (8) التى تعطى القيمة المشاهدة لـ f/f₀.

الحل

$$M_m = \frac{(5.04 \times 10^{-13} \text{ s}) \times (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}) \times (298.15 \text{ K})}{(1 - 1.0024 \times 0.734) \times (6.97 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})}$$

$$= 67.9 \text{ kg mol}^{-1} = 67900 \text{ gmol}^{-1}$$

$$M_r = 67900$$

وعليه فإن :

$$F = kT/D = (1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) / (6.97 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$$

$$= 5.91 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}$$

$$v_{\text{mol}} = (0.734 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) \times (67900 \text{ g mol}^{-1}) / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 8.28 \times 10^{-26} \text{ m}^3$$

$$c = [(3/4\pi)v_{\text{mol}}]^{1/3} = 2.70 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$F_o = 6\pi\eta c = 6\pi \times (0.890 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (2.70 \times 10^{-9} \text{ m})$$

$$= 4.54 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}$$

لذا نجد أن :

$$F/F_o = (5.91 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}) / (4.54 \times 10^{-11} \text{ kg s}^{-1}) = 1.30$$

بالرجوع إلى الجدول (8) يتبين أن النسبة المحورية أقل قليلاً من

القيمة 6 .

التعليق: مجسم القطع الناقص يشبه السيجار. وطولها 6 مرات أكثر من عرضها. الحسابات الأكثر دقة (والمعتمدة على مد الخط المستقيم حتى تركيز صفر) تعطى النسبة المحورية على أنها 4.4 .

f- اتزان الترسب sedimentation equilibrium

تكمن صعوبة الحصول على الكتلة المولية باستخدام سرعة الترسب تكمن في عدم الدقة الملازمة لتعيين معامل الانتشار. السطح الفاصل ليس واضحاً بسبب تيارات التوصيل. مشكلة اختصاصنا لمعرفة D يمكن تجنبها وذلك بالسماح للمحلول بالرسو إلى إتران جارى وحيث أن عدد جزئيات المذاب بأى طاقة وضع E تتناسب مع $\exp(-E/kT)$. نسبة التراكيز عند إرتفاعين مختلفين (أو نصف القطر في جهاز الطرد المركزي) تستخدم لحساب كتلتها. كل ما نريد معرفته هو أن طاقة الوضع لجزئ كتلته m_{eff} عندما يتجاوز حول نصف قطر r وذلك بسرعة زاوية ω هي $\frac{1}{2} m_{\text{eff}} r^2 \omega^2$ نسبة التراكيزات عند نصف قطر r_1 ، r_2 هي كما يلي:

$$c_p(r_1) / c_p(r_2) = N(r_1) / N(r_2) = \exp\{-E(r_1) / kT\} / \exp\{-E(r_2) / kT\}$$

$$= \exp \left\{ -\frac{1}{2} m b \omega^2 (r_1^2 - r_2^2) / kT \right\}$$

أو :

$$M_m = \frac{2RT \ln[cp(r_2)/cp(r_1)]}{(r_1^2 - r_2^2) b \omega^2} \quad (24)$$

لإستخدام هذه التقنية. فإن جهاز الطرد المركزي يجرى (يعمل) بسرعة بطيئة جداً أكبر من تلك الطريقة المستخدمة فى سرعة الترسب وذلك لأن معظم المذاب يكون مضغوطاً على هيئة غشاء رقيق على قاع الخلفية.

الإلكتروفوريسيز (هجرة الجزيئات المعلقة فى مجال كهربي) [الإستشراد] :

كثير من الجزيئات الضخمة تحمل شحنة كهربية ولذلك فإنها تستحث تتحرك تحت تأثير المجال الكهربي. وتسمى هذه الظاهري الإلكتروفوريسيز ويمكن للمحلول أن يثبت على ورقة ولكن فى الإلكتروفوريسيز بالجل فإنه الهجرة تحدث خلال جل بولى أكريلاميد المكرس.

تعتمد حركة الجزيئات (مثل حركتها فى تجارب الترسب) على كتل الجزيئات وعلى شكلها: وأحد الطرق المستخدمة لتحاشى مشكلة معرفة أى من الشكل الهيدروديناميكي للصنف أو شحنتها الكلية هى تغيير خواصها الطبيعية بطريقة منظمة. وقد وجد أن المنظف دودتسيل كبريتات الصوديوم يكون مفيداً فى هذه الحالة. ففى المقام الأول فهى تغير طبيعة البروتينات وتحولها إلى شكل يشبه العصى وذلك بعمل متراكب معها.

لذا فإن جميع البروتينات مهما كانت حالتها الإبتدائية يمكن أن تتغير طبيعتها عند نفس الشكل. وهناك أيضاً فإن معظم البروتينات تجد أنها ترتبط مع كمية ثابتة من المنظف لكل وحدة كتل ولذلك فإن الشحنة لكل جزئ بروتين تكون منتظمة. تقدير الكتلة المولارية

للبروتين يمكن أن يحدث وذلك بمقارنة مرونتها فى صورة متراكب (شكل العصا) وذلك بإستخدام عينات قياسية كتلتها المولارية معروفة.

ترشيح الجيلي Gel filtration:

يمكن لحرزات من مادة بوليمرية أسفنجية قطرها 0.1 ملم أن تحتجز جزئيات بطريقة إختيارية تبعاً لحجمها . وعليه فإذا رشح محلول خلال عمود فإن الجزئيات الصغيرة تحتاج إلى وقت تصفية كبير بينما الجزئيات الكبيرة والتي لا تحتجز تمر بسرعة خلال العمود الكتلة المولارية للجزئيات الكبيرة يمكن تقديرها بملاحظة وقت إنسيابها على عمود معايير بإستخدام جزئيات كبيرة معلومة الكتلة المولارية. يتغير المدى للكتل المولارية المقدره بإختيار أعمدة مصنوعة من بوليمرات لها درجات تكريس مختلفة. تختلف أوقات الإنسياب التتابعية بإختلاف أشكال الجزئيات بطريقة صعبة نسبياً وتعتبر التقنية مناسبة فى حالة الجزئيات الضخمة الكروية الشكل.

-g اللزوجة Viscosity:

وجود الجزئيات الكبيرة يؤثر على لزوجة الوسط. وعليه فإن قياسها يمكن لها أن تعطى معلومات حول الحجم والشكل لتلك الجزئيات ويكون التأثير كبيراً حتى عند التركيزات المنخفضة. وذلك لأن الجزئيات الكبيرة تؤثر على إنسياب السوائل المحيطة بها فى مدة كبيرة.

فى الخطوة الأولى مطلوب معرفة الكمية المستخدمة. فعند تركيزات منخفضة للمذاب فإن لزوجة المحلول η متوقع لها أن ترتبط بلزوجة المذيب النقى بالعلاقة التالية:

$$\eta = \eta^* - A c_p + \dots\dots\dots$$

حيث A هو ثابت، η^* هى لزوجة المذيب النقى. ويكتب الثابت A

على الصورة التالية: $A = \eta^* [\eta]$.

حيث أن $[\eta]$ هي اللزوجة الأصلية والتي تعتبر نظيراً لمعدل طاقة الحركة. وبالتالي:

$$\eta = \eta^* + \eta^*[\eta] c_p + \dots = \eta^* \{1 + [\eta] c_p + \dots\} \quad (25)$$

وعليه فيمكن تقدير اللزوجة الذاتية عملياً باستخدام الحد التالي:

$$[\eta] = \lim_{c_p \rightarrow 0} \{ [(\eta / \eta^*) - 1] / c_p \}. \quad (26)$$

$[\eta]$ لها وحدات مقلوب التركيز ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)

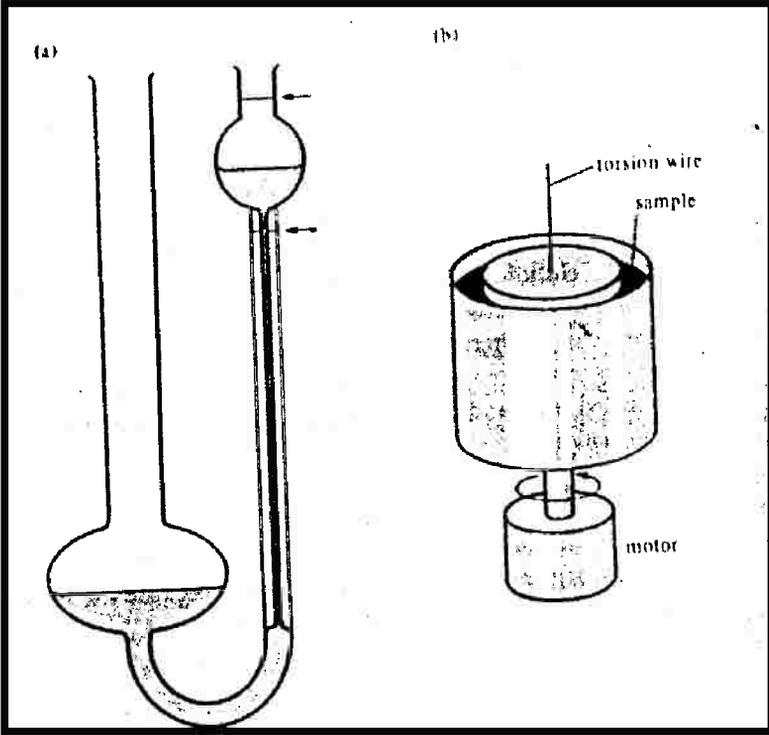
ويمكن أن تقاس اللزوجة بطرق مختلفة وتعتمد الطريقة العامة على جهاز أستوالد فسكومتر التي تتكون من أنبوبة شعرية تتصل مع خزانين الشكل (9a).

يقاس الوقت اللازم لإنسياب المحلول ويقارن مع عينة قياسية. وتعتبر الطريقة مناسبة للحصول على $[\eta]$ وذلك لأن النسبة بين لزوجة المحلول ولزوجة المذيب النقي تتناسب مع أزمنة الصرف t_{drain} (إذا أجريت تصحيح للكثافات المختلفة ρ ، ρ^*).

$$\eta / \eta^* = (t_{\text{drain}} / t_{\text{drain}}^*) (\rho / \rho^*)$$

ويراعى أن نتأكد من أن درجة الحرارة ليست ثابتة فقط ولكنها متجانسة أيضاً.

يمكن أن تستخدم فسكومتر على هيئة إسطوانات متحدة المركز ودوارة شكل (9b). وتقاس اللزوجة بمراقبة عزم الدوران على الإسطوانة الداخلية. بينما تدور الإسطوانة الخارجية، تمتاز هذه الفسكومترات على نوع استوالد وذلك لأن تدرج الفص بين الإسطوانات يكون أكثر بساطة من طريقة الأنبوبة الشعرية. وعليه فإنه يمكن دراسة السلوك اللانيوتوني بسهولة.



شكل (9a, 9b) نوعان من مقياس اللزوجة (a) أستوالد ، (b) الإسطوانة الدوارة

هناك الكثير من الصعوبات فى تفسير قياسات اللزوجة ومعظم (وليس كل) الدراسات تعتمد على الملاحظات البدائية. قياس لزوجة المحاليل المأخوذة من مذابات قياسية تستخدم لتقدير الكتل المولارية. فعلى سبيل المثال وجد أن البولييمرات الخطية والمفوفة إلى لفة كروية عشوائية فى مذيبات θ تتبع القانون التالى: $[\eta] \propto H_r^{1/2}$ وعلى العموم فإن $[\eta] = KM_r^a$ حيث أن K ، a ثابت (الجدول 10) موضحاً به قيم K ، a التى تعتمد قيمها على نوع المذيب والجزئيات الضخمة. هناك بعض التبريرات النظرية التى يمكن أن تناقش لهذه العلاقة. فالكرات الصلبة وجد أن $(a = \frac{1}{2})$ بينما للأشكال العصوية فإن $(a = 2)$ لذا فبتقدير قيمة

(a) نحصل على معلومات حول شكل الصنف فى المحلول. فعلى سبيل المثال محاليل البولى (γ - بنزىل - L - جلوتاميت) فى شكلها العصى والصلب لها رقم لزوجة أربع مرات أكبر منها فى حالة العينات المحولة لصفاتها الطبيعية.

وفى هذه الحالة تهبط الأشكال العصىة إلى ملفات عشوائية والعكس صحيح فإن المحاليل الرابيونيوكليز الطبيعية أقل لزوجة من تلك المحولة صفاتها الطبيعية. وهذا يوضح أن الروتين الطبيعى يكون تركيبه أكثر تلبداً (متانة) من ذلك المحول صفاته الطبيعية.

مثال

لزوجة سلسلة من المحاليل البولى ستايرين فى القولوين قيست عند 25°C وكانت النتائج كما يلى :

$c_p / (\text{g dm}^{-3})$	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\eta / 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5.58	6.15	5.74	7.35	7.98	8.64

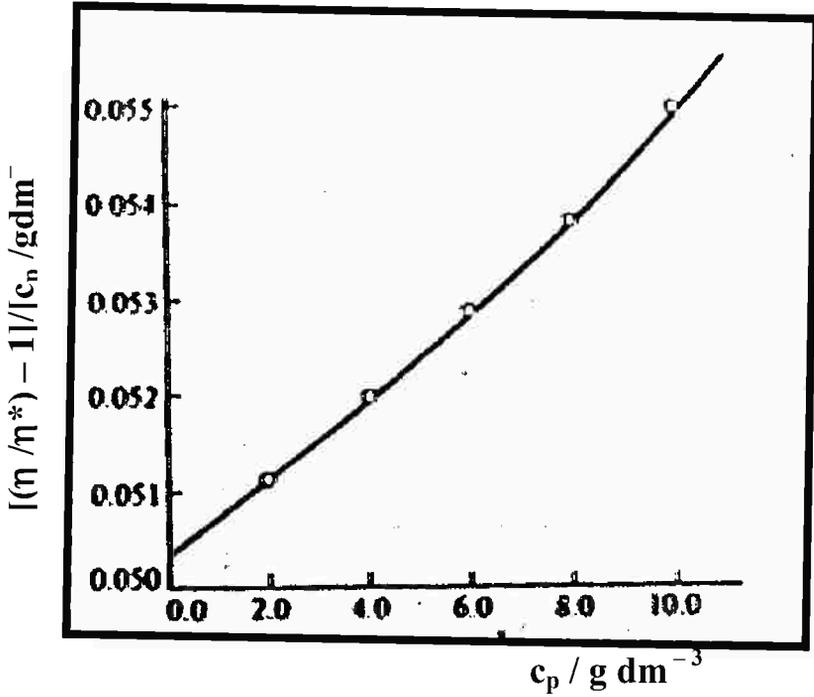
أوجد اللزوجة الذاتية للمحاليل ثم احسب R.M.M. على أساس أن لزوجة المحلول تتبع العلاقة $[\eta] = KM_r^a$ حيث أن $K = 3.80 \times 10^{-5}$ ، $a = 0.63$ ، $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$

الطريقة : للزوجة الذاتية هى حد القيمة التالية $[\eta/\eta^* - 1]/c_p$ حيث أن c_p تتول إلى الصفر. لذا كون هذه النسبة ومد الخط على إستقامته إلى $c_p = 0$.

الحل

إرسم الجدول التالى :

$c_p / (\text{gdm}^{-3})$	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
η / η^*	1	1.102	1.208	1.317	1.430	1.549
$[(\eta / \eta^*) - 1] / (c_p / \text{gdm}^{-3})$	-	0.0511	0.0520	0.0528	0.0538	0.0549



شكل (10) تقدير اللزوجة الذاتية

القراءات رسمت في الشكل (10). الجزء المقطوع الممتد عند تركيز

$c_p = 0$ هو 0.0504 وعليه $[\eta] = 0.0504 \text{ dm}^3 \text{g}^{-1}$ وبذلك فإن R.M.M.

تعطى كالتالي:

$$M_r = ([\eta] K)^{1/a} = (0.0504 \text{ dm}^3 \text{g}^{-1} / 3.80 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{g}^{-1})^{1/0.63}$$

$$= 1326^{1.59} = 90450$$

التعليق: هذا هو متوسط R.M.M.

لاحظ أن:

$$\ln(\eta/\eta^*) = \ln[1 + (\eta - \eta^*)/\eta^*] \approx (\eta - \eta^*)/\eta^* = (\eta - \eta^*) - 1, \eta \approx \eta^*$$

لذا يمكن تحديد اللزوجة الذاتية على أنها حد للقيمة $(\eta - \eta^*)$

عندما $c_p \rightarrow 0$. والجزء المقطوع يمكن تحديده بدقة برسم

الدالتين.

اللزوجة الذاتية ، R.M.M.

Macromdecule	Solvent	t ^o C	K/10 ⁻² cm ³ g ⁻¹	a
Polystyrene بولى ستايرين	Benzene	25	0.95	0.74
	Cyclohexane	34 ⁰	8.1	0.50
Polyisobutylene بولى أيزوبيوكلين	Benzene	24 ⁰	8.3	0.50
	Cyclohexane	30	2.6	0.70
Amylose أميلوز	0.33 moldm ⁻³ KCl	25 ⁰	11.3	0.50
Various proleins +	Guanidine hydrochloride + β-mercaptoethanol -		0.716	0.66

θ : theta temperature

θ حرارة

حيث N هى عدد الأحماض الأمينية حيث N استخدام العلاقة :

† : use $[\eta] = KN^a$, N the number of amino acid residue.

هناك أحد الصعوبات التى نصادفها هى أنه فى بعض الأحيان وجد

أن اللزوجة تقل عندما يزيد معدل إنسياب المحلول وهذا هو مثال على السلوك اللانيوتونى وهذا يدل على وجود جزئيات عسوية (شكل العصا) والتى تتحرف بالإنسياب لدرجة أنها تنزلق على بعضها البعض بحرية.

وفى بعض الأحيان فإن الضغوط القائمة بالإنسياب تكون كبيرة

لدرجة أن الجزئيات الطويلة تتفق مع بعض التأثيرات على الزوجة.

h- التشتت الضوئى Light scattering :

عندما يسقط الضوء على مادة ما فإنها تقود إلكتروناتها إلى الذبذبة

وبالتالى فإنها تصدر إشعاعاً. وإذا كان الوسط تام التجانس (على سبيل

المثال بللورة متكاملة) فإن جميع الموجات الثانوية سوف تتداخل فيما بعد

عدا الإتجاه الأسمى للإنتشار. لذا فإنه الناظر يمكن أن يرى الشعاع

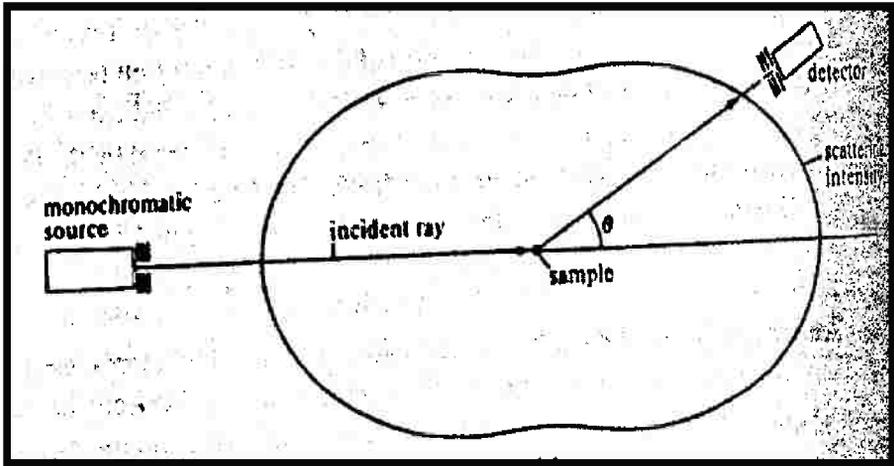
فقط إذا نظرنا بالضبط على طول إتجاه الإنتشار (النمو). وبالمقارنة إذا

كان الوسط غير متجانس وذلك فى حالة البللورات الغير متكاملة أو فى

المحلول المحتوى على أجسام غريبة (الجزئيات الضخمة فى المذيب، الدخان فى الهواء.. وهكذا) يمكن الحصول على شعاع مشتت فى إتجاهات مختلفة.

فالفاحص حتى لو أنه لم ينظر على طول خط إتجاه الإنتشار المبدئى يمكن أن يرى الضوء بسهولة. والمثال المألوف هو رؤية الضوء المشتت عن طريق ذرات التراب المنتشرة فى شعاع الشمس. وفى الإعلانات المضاءة بأشعة الليزر فلنأخذ فى الإعتبار خصائص التشتت من دقائق أصغر كثيراً من الطول الموجى λ للضوء الساقط. ويسمى هذا تشتت رايلى. يعتمد شدة التشتت على الطول الموجى $\frac{1}{\lambda^4}$ لدرجة أن الأطوال الموجية القصيرة تشتت أكثر من الأطوال الموجية الطويلة. ويكون الإرتباط معروفاً على الأقل كيفياً من اللون الأزرق فى السماء فى النهار التى تأتى من التشتت الأساس للمكونات الزرقاء فى ضوء الشمس عن طريق الذرات والجزئيات المنتشرة فى الجو. تعتمد الشدة أيضاً على زاوية المشاهدة θ (ثيتا) وتتناسب مع $(1 + \cos^2\theta)$ وذلك عندما يكون الضوء الساقط غير مستقطب. لذا فإن أقصى شدة تحدث فى كل من الإتجاه الأمامى ($\theta = 0$) والإتجاه الخلفى ($\theta = 180^\circ$) شكل (11). ومن وجهة النظر العملية فإنه يبدو أنه من الأسهل إجراء المشاهدة فى الإتجاه اللأمامى. وتعتمد الشدة أيضاً على قوة تداخل الضوء مع الجزئيات. ويكون التداخل عالياً إذا كان الإستقطاب عالياً. وهذا هو السبب فى أن تشتت الضوء يكون مفيداً فى دراسة الجزئيات الضخمة. فتكون الجزئيات ضخمة وأكثر إستقطاباً عن الوسط المحيط. وبالتالي فإنها تفضل التشتت عندما تجتمع كل هذه الظواهر فى نظرية كمية شدة التشتت $I(\theta)$ عند زاوية قدرها θ هى :

$$I(\theta) = AI_0 \text{ cp } M_r (1 + \cos^2\theta) \quad (27)$$



شكل (11) تشتت رايلي من دقائق تشبه النقطة

حيث أن I_0 هي شدة الضوء الساقط ، C_p هي تركيز المذاب ، M_r هي R.M.M. للجزيئات الكبيرة ، A ثابت يعتمد على معامل إنكسار المحلول والطول الموجي والمسافة بين الجهاز وخلية العينة. وهذه نتيجة تكون نموذجية حيث أنها تهمل الصعوبات الناتجة من التداخل مع الجزيئات الضخمة وفي التجربة الحقيقية من المهم أن نمد المنحنى إلى إستقامته حتى تركيز يساوى صفراً.

والتطبيق الحقيقي لتشتت الضوء هو لتقدير الكتلة المولارية للمذاب. تقاس الشدة $I(\theta)$ لسلسلة من التركيزات. ثم نعين M_r من القيمة المحدودة لـ $I(\theta)/C_p$. وفي حالة العينة عديدة التشتت تعطى هذه الطريقة متوسط الكتلة المولارية. فلا بد أن نلاحظ أن المتوسط ليس هو المتوسط العددي الذي صادفناه في القياسات الأسبوزية ولكنه متوسط مختلف (المتوسط الكتلي R.M.M. أو $\langle M_r \rangle_M$ وهذا يتحدد بكتل الجزيئات المنفردة الموزونة تبعاً لكنها (حتى نفرق بين أعدادها). نفرض أن الكتلة الكلية للمذاب هي M وأن كتلة الجزيئات التي لها M_{ri} R. M.M. هي M_i وبالتالي فإن متوسط الكتلة R.M.M. للعينة هي:

$$\langle M_r \rangle_M = \Sigma (M_{ri}/M) M_{ri} = (1/M) \sum_i M_i M_r \quad (28)$$

السبب فى أن تشتت الضوء يقدم الكتلة الموزونة R.M.M. هو أن شدة التشتت تكون كبيرة للدقائق الضخمة.

مثال

عينة من البوليمر تحتوى على مكونين موجودين بكتلتين متساويتان أحدهما لها $M_r=30000$ والأخرى لها $M_r=12000$. ما هى قيمة المتوسط الكتلى والمتوسط العددي R.M.M.s.

الطريقة: باستخدام المعادلة (11) للمتوسط العددي والمعادلة (28) لمتوسط الكتلة. فإننا لدينا

$$M = M_1 + M_2, \quad M_1 = M_2$$

النسبة الكتلية هى :

$$M_1/M = \frac{1}{2}, \quad M_2/M = \frac{1}{2}$$

النسبة بالعدد هى :

$$N_i / N = (M_i / M_{ri}) / \{ (M_1/M_{r1}) + (M_2/M_{r2}) \}$$

أو

$$N_1/N = M_{r2} / (M_{r1} + M_{r2})$$

$$N_2/N = M_{r1} / (M_{r1} + M_{r2})$$

لأن :

$$M_1 = M_2$$

الحل

من المعادلة (11) نجد أن :

$$\begin{aligned} \langle M_r \rangle_N &= \sum_i (N_i/N) M_{ri} = 2 M_{r2} M_{r1} / (M_{r1} + M_{r2}) \\ &= 2 \times 12000 \times 30000 / (12000 + 30000) = 17143. \end{aligned}$$

من المعادلة (28)

$$\langle M_r \rangle_M = \sum_i (M_i/M) M_{ri} = \frac{1}{2} (M_{r1} + M_{r2})$$

$$= \frac{1}{2} (12000 + 30000) = 21000.$$

التعليق: لاحظ أن المتوسطين يعطيان نتائج مختلفة كثيراً بنسبة تصل

إلى حوالى 1.2.

حيث أن $N_i = M_i L / M_{ri}$ ، متوسط الكتلة R.M.M. يمكن أن

تكتب على الصورة :

$$\langle M_r \rangle_M (1 / \sum_i N_i M_{ri}) \sum_i N_i M_{ri}^2$$

وعليه تكون (عدداً) متوسط تربيعى R.M.M.

التجارب الخاصة بالترسب تعطى قيم R.M.M. مختلفة، وتكون Z-

R.M.M. average

$$\langle M_r \rangle_Z (1 / \sum_i N_i M_{ri}) \sum_i N_i M_{ri}^3$$

حيث أنها المتوسط المكعب R.M.M.

أوضح المثال أن هناك مشكلة فى وجود نوعان من المتوسط. والملاحظة هى أن قيمتا $\langle M_r \rangle_M$ ، $\langle M_r \rangle_N$ مختلفتان وتعطيان معلومات إضافية حول المدى من الكتل المولارية فى العينة الواحدة.

فى تقدير الكتل المولارية للبروتين نتوقع أن يكون المتوسطان متساويان لأنه العينة أحادية التشتت (إلا إذا كان هناك تفكك). أما البوليمرات المخلفة فيوجد هناك مدى من الكتل المولارية وبالتالي نتوقع اختلاف المتوسطات، ويتضح مدى المساهمات من القيم العددية للاختلاف. ففى المواد المخلفة النموذجية تقترب النسبة $\langle M_r \rangle_N / \langle M_r \rangle$ من 3. التعبير أحادى التشتت يمكن أن ينطبق على البوليمرات المخلفة والتي تصل النسبة فيها إلى أقل من 1.1.

وحيث أن المذاب مسئول عن تشتت الضوء خارج نطاق الإتجاه الأمامى للشعاع فإنه يتبع ذلك أن تنخفض شدة الضوء النافذ. تعطى

شدة الضوء النافذ عن طريق بانون لامبرت وبير: إذا كانت الشدة الإبتدائية هي I_0 ، الشدة التي تبقى بعد سفر الشعاع خلال مسافة من المحلول قدرها l هي I_t نحصل على المعادلة التالية:

$$I_t = I_0 \exp(-\tau l) \quad (29)$$

حيث أن τ هي العكارة. تزداد العكارة بزيادة قوة تشتت المحلول ويمكن أن تقدر قيمتها الحقيقية من المعادلة (27) بتقييم الكمية الكلية للضوء المشتت مراحاً عن الإتجاه الإبتدائي.

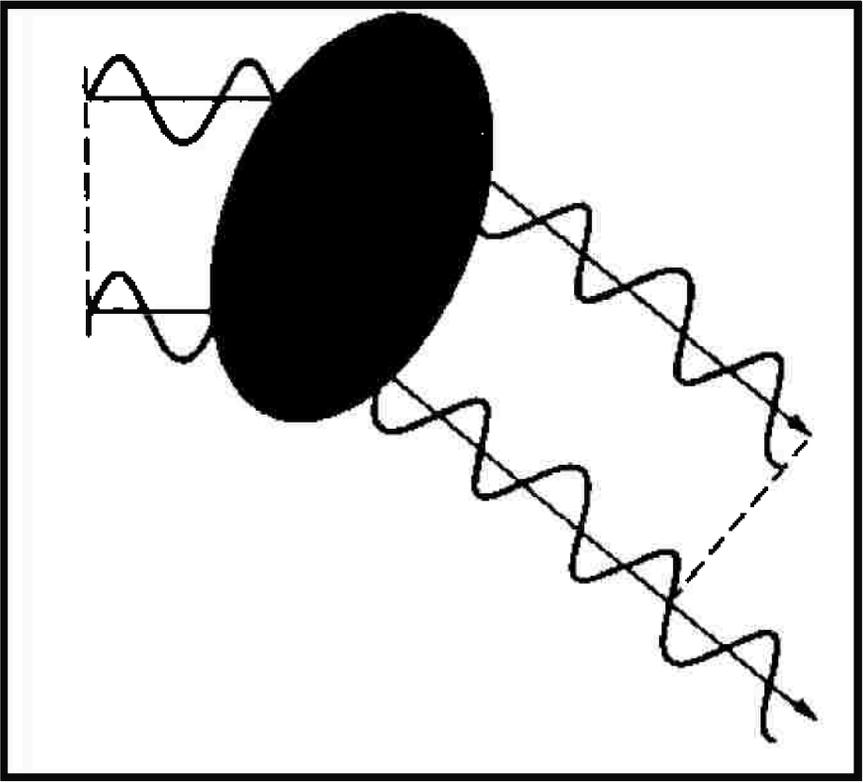
وهذا يؤكد أن $\tau \propto c_p M_r$ وبالتالي تعتمد العكارة على الكتلة المولارية للمذاب وعلى تركيزه.

القيم النموذجية للخاصية τ هي 10^{-5}cm^{-1} وذلك للسوائل الشفافة النقية (لدرجة أن العينة يكون طولها 1 km قبل أن تنخفض الشدة إلى $1/e$ من القيمة الإبتدائية بسبب التشتت فقط).

وعند هذه العطارة المنخفضة فإن الإمتصاص يكون أكبر من الإنخفاض فى الشدة) فهي تصل إلى 10^{-3}cm^{-1} للبوليمرات عند تركيز قدره 1% ، 10cm^{-1} لمستحلب اللبن وهذا يعنى أنك تستطيع أن ترى إلى عمق 1mm فى كوب من اللبن.

والآن نحن نلتفت إلى الإعتبار الخاص بالمعلومات التى يمكن الحصول عليها من تجارب تشتت الضوء عندما لا يكون الطول الموجى مختلفاً كثيراً عن حجم الجزيئات المسؤولة عن التشتت.

وعندما يكون حجم الدقائق قريباً من الطول الموجى، يحدث تشتت من مختلف المكونات. الشكل (12)

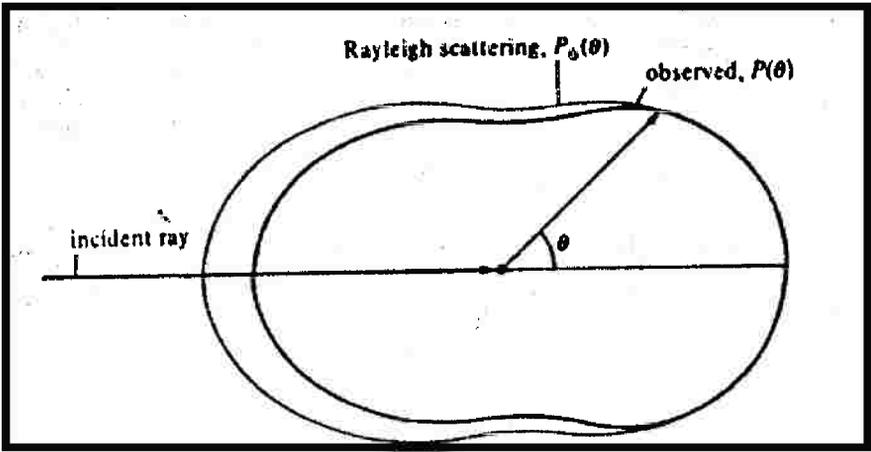


الشكل (12) التداخل بين موجات مشتتة بأجزاء مختلفة من الجزيء العتم

وهذا التأثير يكون ظاهرة عامة كل يوم. فإنها توضح على سبيل المثال ظهور السحب بيضاء في السماء نحن نرى السحب بالضوء المشتت عنها ولكنها تختلف عن السماء في أنها لا تعتبر زرقاء اللون. والسبب في ذلك هو تجميع جزيئات الماء معاً إلى قطرات حجمها يساوى أو يزيد على الطول الموجي للضوء وتتشتت تعاونياً. فعلى الرغم من أن الضوء الأزرق تكون قدرته على التشتت كبيرة. فإن الجزيئات الكبيرة يمكن أن تساهم تعاونياً في الطول الموجي الكبير (كما هو الحال في الضوء الأحمر)، وبالتالي فإن الضوء الأبيض يتشتت كضوء أبيض من السحب. وهذه الورقة تبدو بيضاء لنفس السبب. دخان السجائر يبدو أزرقاً في هواء الشهيق ولكنه يكون بنياً بعد عملية الزفير لأن الدقائق تتجمع في الرئتين. ومن الخصائص العظمى للدقائق ذات الحجم الكبير هي أنها

تتحرف عن القيمة $(1+\cos^2\theta)$ والمميزة للدقائق الصغيرة (تشتت رايلي) الشكل (13) وتحليل الارتباط الزاوي لشدة الضوء المشتت يعطى معلومات حول شكل الجزيئات الكبيرة فى المحلول. ويركز التحليل على القيمة $P(\theta)$ وهى نسبة الشدة المشاهدة عند زاوية قدرها θ إلى الشدة المشتتة على أساس أن التركيب الكلى للجزيئ يتركز عند المنطقة الدقيقة (لدرجة أنها تتصرف كأنها مشتت رايلي) :

$$P\theta = I_{\text{obs}}(\theta) / I_{\text{Rayleigh}}(\theta) \quad (30)$$



الشكل (13) تشويه شدة الضوء المشتت عندما يقارن الطول الموجى بتغير الجزيئ إذا إعتبرنا أن الجزيئ يتكون من تجميع للذرات عند مسافات قدرها R_i من أصل ثابت. فإنه يمكن أن يحدث تداخل بين الموجات المشتتة عن طريق كل زوج من الذرات (الشكل 13). والطرز المشتت الكلى للعينة يمكن حسابه وذلك بأخذ المساهمات الكلية من جميع الإتجاهات المحتملة لكل زوج من الذرات. يمكن إعتبار النموذج المشتت على أنه نموذج تولد عن جزيئات كبيرة تعمل كأنها شبكة حيود، وهذا الوصف يتشابه مع الحسابات التى سبق أن قدرت عند شرح التشتت الإلكترونى، ماعدا بعض النقاط التفصيلية يتصرف الجزيئ فى تشتت

الضوء مثل التشتت الإلكترونى. وعليه فإنه يتوقع أن $P(\theta)$ لها نفس شكل القيمة مثل معادلة ويرل فإذا كان هناك عدد من الذرات قدره (N) فى الجزئ الكبير وبالتقريب حيث أن كل واحدة من هذه الذرات لها نفس قوة التناثر (التبعثر) وبذلك نحصل على العلاقة التالية :

$$P(\theta) = (1/N)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sin (sR_{ij})/sR_{ij} \quad (31)$$

$$s = 4\pi / \lambda \sin \frac{1}{2} \theta$$

بالمقارنة R_{ij} هى المسافة بين ذرة i وذرة j ، λ هى الطول الموجى

للضوء. والتعبير ببساطة هو $p(\theta)$ $I_{Rayleigh}(\theta)$ حيث تقدر: $I_{Rayleigh}$ بالمعادلة (27) .

هناك تحويلان بسيطان للمعادلة الأخيرة ففى المقام الأول نفرض أن أبعاد الجزئ أصغر كثيراً من الطول الموجى للضوء وبالتالي يكون حاصل ضرب sR_{ij} أقل كثيراً من الواحد الصحيح (ذلك لأن S تتناسب مع $1/\lambda$) . تمتد دالة $\sin (sR_{ij})$ كما يلى $sR_{ij} + \dots$ ويبقى المقطع الأول فى التقريب الحالى. لذا :

$$P(\theta) \approx (1/N)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (sR_{ij}) / sR_{ij} = (1/N)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N = 1$$

وبمعنى آخر فإن تشتت رايلى الناتج عندما تكون أبعاد الجزئ أصغر كثيراً من الطول الموجى للضوء هو :

$$I_{obs}(\theta) = I_{Rayleigh}(\theta)$$

$$P(\theta) = 1 \quad \text{وذلك عندما}$$

والآن نعتبر شكل التشتت عندما يكون حجم الجزئ ما زال أقل كثيراً من الطول الموجى للضوء ولكنه ليس متناهياً فى الصغر. بمعنى أن sR_{ij} لاتزال أقل كثيراً من الواحد الصحيح ولكنه يكون كبيراً بما فيه الكفاية لدرجة أن المقطع الثانى فى القيمة :

$$\sin (sR_{ij}) = sR_{ij} - \frac{1}{6} (sR_{ij})^3 + \dots$$

يكون له معنى. حيث أن $\lambda=500\text{nm}$ ، $sR_{ij} \approx 0.1$

وذلك عندما يكون حجم الجزيء تقريباً حوالى 50nm . وفى هذه

الحالة يمكن التعبير عن $P(\theta)$ بالتالى :

$$P(\theta) \approx (1/N)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ 1 - \frac{1}{6} (sR_{ij})^2 \right\} = 1 - \frac{1}{6} (s/N)^2 \sum_{i,j} R_{ij}^2$$

مجموع مربعات الانفصالات للذرات هى مربع متوسط نصف قطر

الحركة التدويمية R_g للجزيء. التعبير الصحيح لذلك هو :

$$R_g^2 = (1/2N^2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N R_{ij}^2 \quad (32)$$

ففى المسألة السابقة يشبه هذا التعريف تعريفاً آخر ويمكن ببساطه

تخيله وذلك فى سلسلة من الذرات أو مجموعات من كتل متساوية.

نصف قطر الحركة التدويمية هى الجذر التربيعى لمتوسط مربع المسافة

للذرات من مركز الكتلة وعليه:

$$P(\theta) \approx 1 - \frac{1}{3} s^2 R_g^2 = 1 - (16\pi^2/3\lambda^2) R_g^2 \sin^2 \frac{1}{2} \theta \quad (33)$$

توضح المعادلة الأخيرة أنه بتحليل إنحراف شدة الحيود وذلك من

شكل رايلى $1 + \cos^2 \theta$ الذى يؤدى إلى قيمة نصف قطر الحركة

التدويمية للجزيء فى المحلول. وذلك يمكن تفسيره بصورة مقاطع لأبعاد

الجزيء إذا عرف شكله. فعلى سبيل المثال إذا كان الجزيء كروى

الشكل يرتبط نصف القطر التدويمى R_g له بنصف قطره (R) بالعلاقة

التالية:

$$R_g = (3/5)^{1/2} R$$

بينما إذا كان طويلاً يأخذ شكل العصا الرفيعة فإن طولهُ L

يرتبط بالقيمة R_g بالعلاقة التالية :

$$R_g = L / \sqrt[3]{3}$$

ومرة أخرى يمكن أن يقام التحليل على قراءات مأخوذة بإمتداد سرعات التشتت إلى التركيز صفر. والحقيقة القائلة بأن كلاً من θ والتركيز متغيران تؤدي إلى طريقة تمدد مخصوصة تعرف بإسم رسمة زيم Zimm plot. بعض القيم مدونة فى الجدول (11)

الجدول (11) نصف قطر الحركة التدويمية لبعض الجزيئات الكبيرة

	R.M.M.	R_g /nm
Serum albumin مصل زلال البيض	66000	2.98
Myosin الميوسين	495000	46.8
Polystyrene بولى ستايرين	3.2×10^6	49.4(in poor solvent)
DNA دن أ	4×10^6	117.0
Tobacco mosaic virus فيروس التوباكو	39×10^6	92.4

والمثال على إنبعاج الشدة التى يسببه حجم الجزئ موضح فى الشكل (10) وأمكن حساب هذا الإنبعاج على أساس نصف قطر الحركة التدويمية للجزئ على أنها 30 nm وأن الطول الموجى هو 500 nm.

$$P(\theta) = (1 + \cos^2 \theta) \text{ حساب شدة توزيع الشدة بحساب}$$

وقد أدى تطوير الليزر إلى المزيد من التوضيحات فى تطبيق وتفسير التشتت الضوئى فى محاليل الجزيئات الضخمة. الإنحراف الواضح فى التقرير ناحية إستجلاء إعتقاد الأوضاع والإتجاهات على الزمن. السلوك الزمنى للجزيئات يمكن دراسته بمراقبة الإنحرافات فى التردد الذى يحدث عندما يتشتت ضوء ذات طول موجى معين وذلك من الجزيئات المتحركة. والتقنية العامة لهذا تسمى التشتت الضوئى الديناميكي. يستخدم التشتت الضوئى فى التقدير المباشر لخواص الإنتشار للجزيئات الضخمة. وهذا يعطى طريقة سريعة ومباشرة لقياس معامل الإنتشار.

أ- الرنين المغناطيسى :

إستخدمت فى السنوات الحديثة تقنيات n.m.r. ، e.s.r. بنجاح كبير لتقدير تركيب الجزيئات الضخمة البيولوجية فى المحلول وفى هذه

الحالة يمكن تقدير الشكل العام للجزيئات بجانب أوضاع ذراتها والظواهر الحركية لها. وحيث أن الجزيئات البيولوجية تعمل فى ظروف بيئية مختلفة (على سبيل المثال تحت ظروف متغيرة من الرقم الهيدروجيني) فإنه أمكن من خلال الرنين المغناطيسى تفسير الإستجابات للأشكال. والقراءات الأساسية من طيف الرنين المغناطيسى توضح أوضاع وأشكال الخط. أوضاع خطوط طيف n.m.r. تعتمد على المجالات المغناطيسية المحلية وذلك عند بروتونات أو أنوية ذرة الكربون (13) (ومغناطيسية الأنوية الأخرى). وهذه الحالات أمكن تحويلها عندما كانت هناك مصادر أوسع للمجالات المغناطيسية، وذلك الذى يحدث عند وجود أيونات فلزات إنتقالية موجودة فى الجزيئ. وتبدى الأنوية التى تعمل رنيناً مجالاً مغناطيسياً إضافياً بجانب ذلك المجال المطبق خارجياً وترتبط قوته بالمسافة بالعلاقة $(1/R^3)$ ويمكن تقدير المسافات بين الأنوية وذلك من الأيونات المدروسة. وأحد الصعوبات التى نواجهها هو أنه فى الجزيئات التى تدور يعطى الإنحراف المسافة وليس الإتجاه ولكن يمكن حل هذه المشكلة وذلك بوضع الأيون فى أماكن مختلفة ورسم شكل ثلاثى الأبعاد للأوضاع وذلك من خلال تجارب مختلفة.

تقع أدلة الإنحراف فى عدة أنواع. التقنية المتطورة تستخدم أيونات اللانثانيد ولكن ليس من الضرورى إستخدام أصناف بارامغناطيسية وذلك لأن المجال الخارجى المستخدم يمكن أن يستحث عزوم مغناطيسية فى مجموعات أروماتية متصلة بالجزيئ. وهذه يمكن أن تكون مصادر للمجال المغناطيسى. ومن ضمن الصعوبات مشكلة معرفة موقع الأيون أو المجموعة الفعالة كمصدر لمجال الحيود ولكن ذلك يمكن التغلب عليه بأخذ فكرة مبدئية عن تركيب الجزيئ (من الدراسة بالأشعة السينية على العينة الصلبة). والمشكلة الثانية هى معرفة الإستبدال كصورة من التركيب الهندسى أو إلكترونى.

التمدد هي خاصية أخرى لخط الرنين المغناطيسى. ويرتبط التمدد فى الخط بزمن الإسترخاء ، وتقيس التقنيات الحديثة زمن الإسترخاء مباشرة. ويعتمد زمن الإسترخاء على كل من قوة المجال المغناطيسى المسبب للإسترخاء وعلى السرعة التى يتحرك بها الجزيئ فى المحلول. كفاءة الإسترخاء لثنائى القطبية المغناطيسى المتصلة بالجزيئ تعتمد على المسافة وذلك من العلاقة $1/R^6$. وبدراسة أزمنة الإسترخاء للأنوية المترددة فى وجود مجموعات بديلة بارامغناطيسية فإن إنفصالها يمكن أن يتضح كما فى حالة الفحوصات الدقيقة للانحراف. فإذا كان ذلك لمجموعة من مواقع التعويض فإنه يمكن شرح شبكة الإنفصالات على إعتبار أنها خريطة ثلاثية الأبعاد لمواقع الأنوية. فإذا أخذنا فى الإعتبار لانتانيدات مرتبطة ، أحدها يعطى فحص إنحراف مثلاً $Eu(III)$ والآخر فحصاً متسعاً مثلاً $Gd(III)$ والتى يفترض أنها مرتبطة بنفس المواقع، حيث أن الأولى ترتبط بالعلاقة $1/R^3$ ، والثانية بالعلاقة $1/R^6$. ويمكن حينئذ الحصول على أنوية مغناطيسية.

يمكن فحص المركز البارامغناطيسى وتأثيره على الأنوية المحيطة به وذلك بأزمنة الإسترخاء لعزل الإلكترون. وبالتالي فإن عروض خطوط الطيف تعتمد على سرعة الدوران للجزيئ. وحيث أن ذلك ليس دوراناً حراً فى المحلول فإنها تبدو وكأنها تدهوراً فى الجزيئ، يتضح حجم الجزيئ الكبير من إتساع خط طيف الإسترخاء لعزل الإلكترون e.s.r. إذا كان الجزيئ يدور مثل كرة نصف قطرها (a) فى وسط لزوجه η وبالتالي فإن الوقت اللازم لتدهوره τ_{rot} خلال واحد راد (57°) يعطى بالعلاقة

$$\tau_{rot} = 4\pi a^3 \eta / 3 kT \quad \text{التالية:}$$

فعلى سبيل المثال لكرة نصف قطرها 2 نانوميتر فى الماء عند درجة حرارة الغرفة يكون τ_{rot} لها هو 8 ns. تقنية الـ e.s.r. تكون حساسة لعمليات على هذا المقياس الزمنى .

من الممكن أيضاً تحديد الشكل العام للجزئ الذى يحمل مركزاً بارامغناطيسياً عندما يكون هذا المركز هو نيتروكسيد $R(NO)R^-$ فإنها تسمى الجزيئات المعلّمة بالغزل. وذلك لأن الجزئ فى هذه الحالة يمكن أن يدور بسرعة أكثر حول محوره عن باقى الجزيئات. هذا الدوران المتباين الخواص يمكن إستدراكه من شكل طيف e.s.r. للأصناف المعلّمة بالغزل ويمكن تفسيره على ضوء الشكل الهندسى للصلنف. وبنفس التقنية يمكن تحديد مرونة المجموعات من خلال الجزئ الكبير. بعض المجموعات لموجاتها أن تدور بحرية بينما الآخرين يكونون الآخرون مقيدون فى صورة جامدة وذلك للتداخل الفراغى. العلامات الغزلية تجعل من الممكن تقدير حجم وشكل الجزئ بالكامل وأيضاً مرونة تركيبه.

(1) i- التكيف والشكل العام Conformation and configuration :

فى هذا الجزء نقوم بفحص بعض العوامل التى تؤثر فى الأشكال التى تبني عليها الجزيئ الضخمة. ومن المناسب تقسيم هذه الأشكال إلى التراكيب الأولى والثانوى وهلم جرا..

التركيب الأولى يعنى به التابع فى المكونات الكيميائية التى تكون السلسلة. فى البوليمرات المخلقة تكون كل الفواصل الكيميائية متشابهة ويكون كافياً تسمية المونومر الموجود فى المركب.

فعلى سبيل المثال يكون التركيب الأولى للبولى إيثيلين هو وحدة $-CH_2-CH_2-$ والتركيب الكيميائى كسلسلة يمكن التعبير عنها كما يلى $-(CH_2CH_2)_n-$. مشتقات البولى إيثيلين يكون تركيبها الأولى هو $-(CH_2CHR)_n-$ فى حالة البولى ستايرين فإن (R=phenyl) R تساوى مجموعة الفينيل. ظاهرة التركيب الأولى يمكن أن تكون ذات جدوى فى حالة الجزيئات الضخمة البيولوجية وذلك لأن هذه

المركبات فى الغالب تكون سلاسل لجزيئات مختلفة. البروتينات هى بولى ببتيدات والإسم الذى يوضح السلسلة يتكون من أعداد لمختلف الأحماض الأمينية (حوالى عشرين حمض أمينى موجود فى الطبيعة).

وترتبط الأحماض الأمينية مع بعضها برابطة الببتيد $-CO-NH-$ ويعتبر تحديد التركيب الأولى من المشاكل الصعبة فى التحليل الكيميائى. ولحسن الحظ فإن البروتينات عبارة عن سلاسل طويلة من الأحماض الأمينية وبالتالي فإن مشكلة التتابع (تقدير ترتيب الأحماض الأمينية فى السلسلة) ليست مشكلة معقدة وخاصة فى الحالات التى فيها تتواجد شبكات ثنائية أو ثلاثية الأبعاد.

الطبيعية الخطية ترتبط بالحقيقة القائلة بأن التخليق البيولوجى للجزيئات الطبيعية تكون محكومة بال DNA والتى نفسها تعتبر جزيئات متتابعة خطية.

التركيب الثانوى للجزيئات الضخمة يعود غالباً إلى ترتيباً فراغياً والمميز لوحدات التركيب الأساسية. التركيب الثانوى للجزئ المنفصل فى البولى إيثيلين يكون ملفاً عشوائياً، بينما فى البروتين فىكون الترتيب عالياً فى نظامه متحداً فى الغالب بالروابط الهيدروجينية وتأخذ أشكال اللولب الحلزونى أو اللوح المنبسط فى عقد الجزئ.

سنقوم بدراسة التركيبين فيما بعد. فعندما تتحطم الروابط الهيدروجينية فى البروتين (على سبيل المثال بالتسخين مثل الذى يحدث عند تسخين البيض) فإن التركيب يفقد طبيعته ويتحول إلى ملف عشوائى. الفرق بين التراكيب الأولية والثانوية يرتبط بالفرق بين الشكل العام والتطابق فى السلسلة. يرجع الشكل العام إلى مظاهر التركيب الذى يمكن أن يتغير فقط بتكسير الروابط وتكوين روابط جديدة. فالسلسلة $-A-B-C-$ لها شكل عام يختلف عن السلسلة $-A-C-B-$ $-C-B-$ التطابق أو التكيف معناه التركيب الفراغى للأجزاء المختلفة

وبالتالى يمكن أن ينتقل تطابق السلسلة إلى آخر وذلك بدوران أحد أجزاء السلسلة حول الرابطة التى تصلها بالآخر. تغيير طبيعة البروتين هو تغيير كيفى وليس تشاكلى. التركيب الثانوى للبوليمر مثل البولى إيثيلين متغير لأن التكيف يمكن أن يتغير إلى آخر كنتيجة للحركات الحرارية فى السلسلة نفسها أو كنتيجة للتداخل مع الوسط المحيط مثل المذيب الذى يذوب فيه البوليمر. وبالمقارنة فإن التكيف أو التطابق الذى يعطيه البروتين يستقر أو يثبت بالروابط الهيدروجينية ويعتبر التركيب الثانوى ظاهرة حيوية للوظيفة البيولوجية. التركيب الثالثى للبروتين يعود إلى التركيب ثلاثى الأبعاد الكلى للجزئ. فعلى سبيل المثال يوجد كثير من البروتينات لها تركيب حلزونى كتركيب ثانوى ولكن فى كثير من هذه الأشكال الحلزونية هناك ثيات فى كثير من المواضع وبالتالي يكون الناتج هو بروتين كروى فالترتيب المكعب والذى يبدو حلزون منشئ هو تركيب ثالثى للبروتين. التركيب الرابعى يعود إلى الطريقة التى تتكون بها بعض الجزيئات وذلك بالجمع بين السلاسل البسيطة إلى تركيب أكثر تعقيداً. المثال المشهور على ذلك هو الهيموجلوبين. يتكون من أربع تحت وحدات ل نوعين مختلفين. ويرمز لها بسلاسل α ، β وهى مرتبطة بقوة بالميوجلوبين.

(2) -i- الملفات ، الحلزونات ، الشرائح المنبسطة:

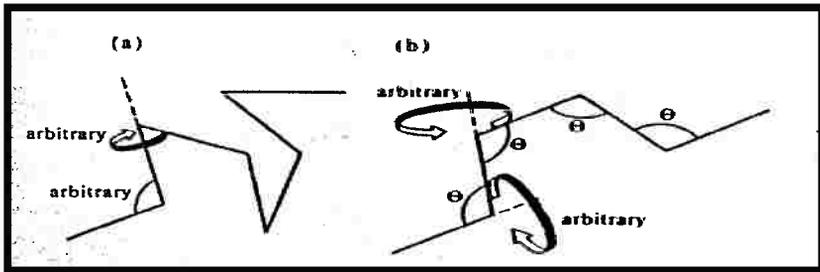
عند دراسة المظاهر المختلفة فى تركيبات الجزيئات الضخمة فلنأخذ فى الاعتبار التعبير الكيفى للسلسلة لوحداث متشابهة والتى لا تكون روابط هيدروجينية أو أى شكل آخر من أشكال الروابط. والمثال المعروف هو بولى الإيثيلين ولكن الخلاصة النهائية يمكن أن تنطبق على البروتينات اللاطبيعية. سوف نهدف إلى دراسة الحجم لمركب على هيئة ملف حلزونى، لأن هذه الخاصية يمكن تقديرها عملياً وتحدد بعض الخواص مثل التغير فى التركيب.

والنموذج البسيط لبوليمر مكون من سلسلة من ملف عشوائى هو السلسلة المتصلة بفواصل حرة. حيث أن كل رابطة حرة فى تكوين زاوية بالنسبة لسابقتها شكل (14a) وهذا تبسيط كبير، وذلك لأن الرابطة هى فى الحقيقة تنزع إلى قمع من الزوايا حول إتجاه الأخرى. شكل (14b). وبالتالي نرى أن النموذج المقترح يكيف نفسه إلى الحالة الحقيقية. والنقطة الهامة التى نلاحظها هى الشبيه أو النظير الحقيقى للمشكلة الأساسية للسير العشوائى ثلاثى الأبعاد. تمثل كل رابطة خطوة فى إتجاه عشوائى. وللغرض الحالى يكون كل ما نحتاجه هو النتيجة المركزية الخاصة بإحتمالية نهايات السلاسل (المسافة النهائية التى يقطعها السائر بعشوائية) وهى تقع فى المدى من r إلى $(r + dr)$ وهى عبارة عن $f(r) dr$ والمبينة فى المعادلة التالية:

$$F(r) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^3 4\pi r^2 \exp(-a^2 r^2), \quad a^2 = 3/2 N \ell^2 \quad (34)$$

حيث أن N هى عدد الروابط (عدد الخطوات)، ℓ هى طول الرابطة (طول كل خطوة). من الواضح أنه فى المعادلة الأخيرة نجد فى بعض الملفات أن النهايات تتفصل بمسافات كبيرة بينما فى البعض الآخر يكون الإنفصال صغيراً. ويعطى هذا التغير نسبة كل نوع.

وفى تفسير آخر نأخذ فى الإعتبار كل ملف يتحول تدريجياً من كيفية إلى أخرى وعليه فإن $f(r) dr$ هى الإحتمالية القائلة بأنه عند كل لحظة يتواجد المركب بنهايته التى تقع فى المدة من r و $(r + dr)$



الشكل (14a)، الشكل (14b)

(a) سلسلة حرة الفواصل ، (b) سلسلة محكومة بزواوية تكافؤ ثابتة θ

نحتاج لبعض القياسات لمتوسط الفصل لنهايات الملفات العشوائية، الجذر التربيعي لمتوسط مربع الفصل لنهايات للسلسلة R_{rms} هي إحدى هذه القياسات. ويمكن حسابها بأخذ متوسط الفصل (R) على طول قيمها الممكنة تبعاً لتعبيرات الإحتمالية [المعادلة (34)].

$$R_{rms} = \left\{ \int_0^{\infty} R^2 f(R) dR \right\}^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{1}{2}} \ell \quad (35)$$

وهناك قياس آخر لكتلة الجزيء وهو نصف قطر الحركة التدويمية. وهذا يمكن حسابه أيضاً بالإعتماد على المعادلة (34) بالنتيجة التالية:

$$R_g = N^{1/2} \ell / \sqrt{6} \quad (36)$$

والخاصية الأساسية لهذه النتائج هي إعتماها على N . كلما زاد عدد وحدات المونومر يزداد حجم الملف العشوائى على صورة $N^{1/2}$ (وحجمه على الصورة $N^{3/2}$).

مثال

إحسب متوسط الفصل والجذر التربيعي لمتوسط الفصل لنهايات فى بوليمر على هيئة سلسلة ذو وصلات حرة تحتوى على عدد من الروابط قدرها N بطول قدره ℓ .

الطريقة: باستخدام المعادلة (34) فى التعبير التالى :

$$\langle r^n \rangle = \int_0^{\infty} r^n f(r) dr$$

ثم إحسب $\langle r \rangle$ ، $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ ،

وذلك لمتوسط قيمة r^n

الحل

$$\langle r^n \rangle = (a / \pi^{1/2})^3 4\pi \int_0^{\infty} r^{2+n} \exp(-a^2 r^2) dr.$$

إستخدم العلاقة التالية :

$$\int_0^{\infty} r^3 \exp(-a^2 r^2) dr = \frac{1}{2} a^{-4} ; \int_0^{\infty} r^4 \exp(-a^2 r^2) dr = 3\pi^{1/2} / 8a^5$$

لحساب :

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= 2/a \pi^{1/2} = (8/3 \pi)^{1/2} N^{1/2} \ell \\ \langle r^2 \rangle &= 3/2 a^{-2} = N\ell^2 \quad \text{أو} \quad \sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^{1/2} \ell \end{aligned}$$

التعليق: عندما تكون السلسلة ليست ذات فواصل حرة، هذه النتائج تضرب فى معامل. قبل الإستفادة من هذه الخلاصات مطلوب إزالة الأمور المنافية للمنطق والتي تسمح للروابط: أن تعمل زوايا مع بعضها البعض. وهذا يكون سهل جداً فى حالة السلاسل الطويلة حيث أنه من الممكن إعتبار مجموعات من الروابط المتجاورة ويمكن أيضاً توقع إتجاهاتها. وعلى الرغم من أن الروابط المنفردة تكون مجبرة على كونها فى قمع بزاوية θ ، فإن العديد منها نتائجها يقع فى إتجاه عشوائى. بالتركيز على المجموعات بدلاً من تلك المنفردة فإنه يحدث تحول إلا أن النتائج النهائية تكون هى نفسها كما هو الحال فى المعادلات (35، 36) ولكن يوجد معامل آخر هو $\{1 - \cos\theta / (1 + \cos\theta)\}^{1/2}$ بالضرب فى كل منهم. وفى حالة الروابط رباعية الأوجه حيث تكون الزاوية θ هى 109.5° يكون هذا المعامل هو $2^{1/2}$ ولهذه الروابط نحصل على :

$$R_{rms} = 2^{1/2} N^{1/2} \ell, \quad R_g = N^{1/2} \ell / 3^{1/2} \quad (37)$$

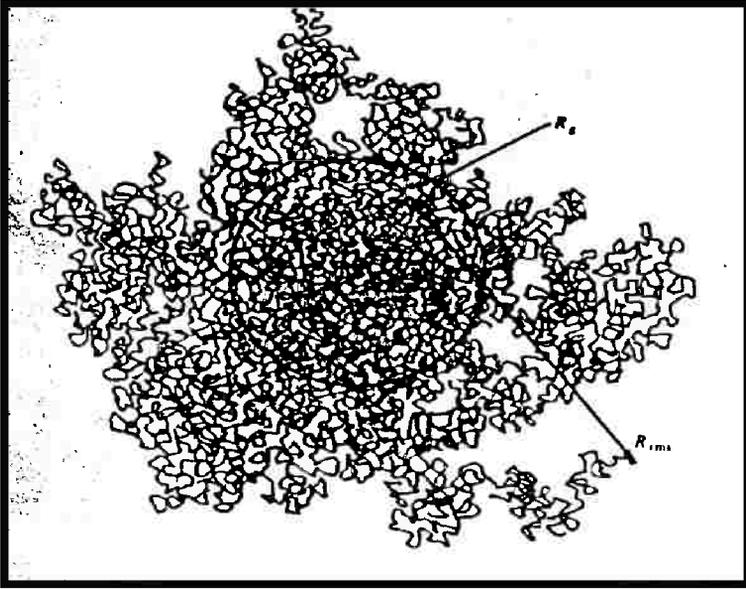
بأخذ (سلسلة البولى إيثيلين) كمثال لها :

$$M_r = 56000, \quad N = 4000$$

وحيث أن: $\ell = 154 \text{ pm}$ وذلك للرابطة C - C نجد أن :

$$R_{rms} = 4.4 \text{ nm}, \quad R_g = 1.78 \text{ nm}$$

هذا الجزئ واضح فى الرسم (15)



الشكل (15) شكل (ملف عشوائى)

نموذج الجزئ الذى يكون على شكل ملف عشوائى يكون تقريبياً حتى بعد أن تحل المشكلة خلال التقييد على الزاوية. وذلك بسبب عدم إمكانية إحتلال ذرتان لنفس المكان. وهذا التحاشى الذاتى يميل إلى أن يجعل الملف منتفخاً وبالتالي فإنه من المفضل إعتبار كلاً من R_g ، R_{rms} كحدود دنيا للقيم الحقيقية وهناك أبعد من ذلك هو أن النموذج يهمل تماماً دور المذيب.

المذيب الفقير يسبب إنعقاد الملف لدرجة أن تماس الجزئ الكبير مع المذيب يكون فى أدنى درجاته. بينما يعمل المذيب الجيد عكس ذلك. الملف العشوائى هو أقل شكل تركيب لسلسلة البوليمر. وبالتالي فهى تقابل أقصى حالة لأنتروبي التشكل. أى إمتداد للملف يقدم نظاماً وبالتالي يقابل نقصان فى الأنتروبى. وعلى العكس من ذلك يكون ملف عشوائى من الشكل الأكثر إمتداداً هى عملية طبيعية وتلقائية. (مساهمات الإنتالبي لا تتداخل معها). مرونة المطاط الكامل (التي فيها

الطاقة الذاتية لا تعتمد على التمدد) الملف العشوائى يعتبر نقطة بداية هامة وفعالة لشرح رتبة القيمة للخواص الهيدروديناميكية للبوليمرات وكذا تعتبر طبيعة الجزيئات الضخمة فى المحلول والحالة القصى الأخرى للتركيب هى إعتبار أن التركيب الطبيعى للجزيئات الضخمة مثل البروتينات والـ (DNA). الجزيئات الضخمة الطبيعية تحتاج إلى تراكيب مستقرة ومختصرة وإلا فإنها لا تستطيع أن تقوم بعملها.

وهذه هى المشكلة الكبرى فى تخليق البروتين، وذلك على الرغم من إمكانية تحقيق التركيب الأولى. ويكون الناتج غير نشيط (فعال) وذلك لأن التركيب الثانوى لا يزال غامضاً.

(3) -i الخصائص الأساسية للتراكيب الثانوية للبروتينات :

يمكن تلخيصها فى مجموعة القواعد التى وصفها كلاً من بولينج وكورى. والخاصية الأساسية هى إستقرار تركيب الروابط الهيدروجينية بدءاً من رابطة الببتيد. وهذه الرابطة يمكن أن تقوم بعملتان وهما : إما معطية لذرة الهيدروجين (وهذه هى NH فى الرابطة) أو تعمل كمستقبلة (وهذا يمثل الجزء CO). توضح النقاط كالتالى:

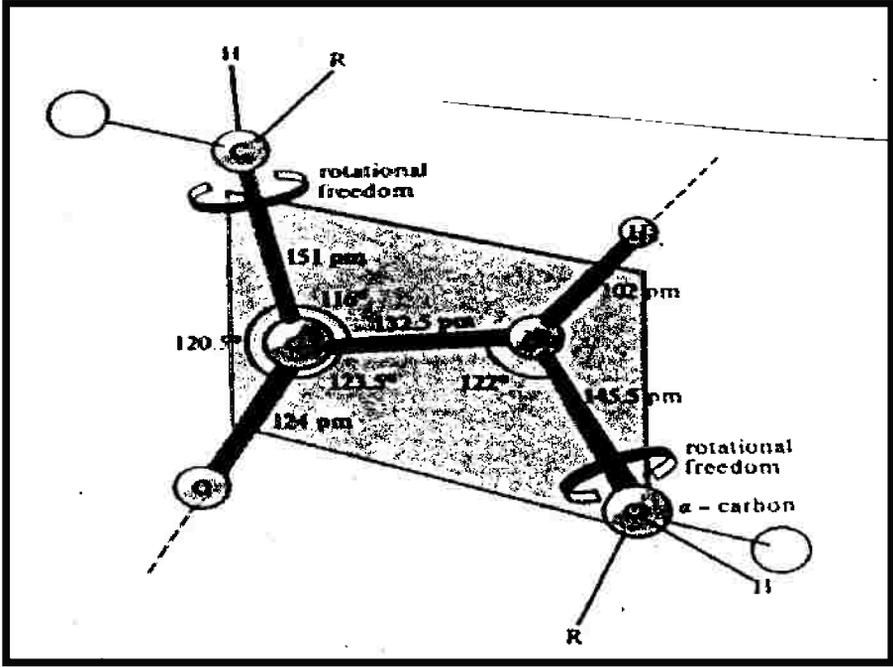
(a) الذرات فى الرابطة الببتيدية تقع فى نفس المستوى (الشكل 16).

(b) ذرات النيتروجين والهيدروجين والأكسوجين فى الرابطة الهيدروجينية تقع فى خط مستقيم (إزاحة ذرة الهيدروجين المحملة وذلك بزاوية لا تزيد عن 30° من إتجاه N-O).

(c) تستغل فى الرابطة كل مجموعة (NH) وكل مجموعة (CO).

ودلالات هذه النقاط هى إمكانية وجود تطابقين (تكيفين): إحداهما تتكون فيه الروابط الهيدروجينية بين الروابط الببتيدية لنفس السلسلة وهى عبارة عن اللولب أو الحلزون المسمى بألفا (α -helix) والآخر ترتبط الروابط الهيدروجينية فى السلاسل البولى ببتيدي مختلفة وهو عبارة عن لوح مطوى يرمز له بالرمز β بيتا (β -pleated sheet)

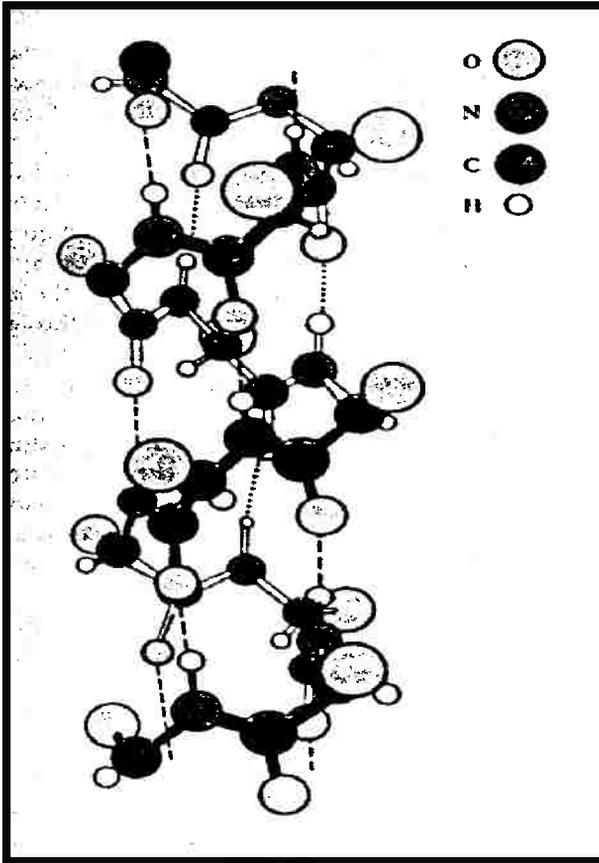
وهى عبارة عن التركيب الثانوى لليفة البروتينية وهى مكون
الحرير.....



شكل (16) أبعاد الرابطة الببتيدية

يوضح اللولب ألفا فى الشكل (17) ويحتوى كل منحنى من اللولب
على 3.6 جزئى من الحمض الأمينى. وبالتالي تعادل مسافة مدة اللولب.
(5) تحويلات أو (18) جزء. يصل طول التحويلة الواحدة إلى (544 pm)
أو (5.44Å) وتقع الروابط (N-H...O) موازية للمحور وتصل كل أربع
مجموعات لدرجة أن المتبقى منفصل بزوائد (i-4) ، (i+4). هناك حرية
للولب لكى يرتب إما أن يدور مسمار ملولب ناحية اليمين أو إلى ناحية
اليسار ولكن الغالبية العظمى من البولى ببتيدات الطبيعية تمثل مسمار
ملولب ناحية اليمين وذلك لزيادة الشكل (L) فى الأحماض الأمينية
الطبيعية وللثبات الثروموديناميكى للولب ذو الدوران ناحية اليمين ولازال
سبب ذلك غير معروف حتى الآن.

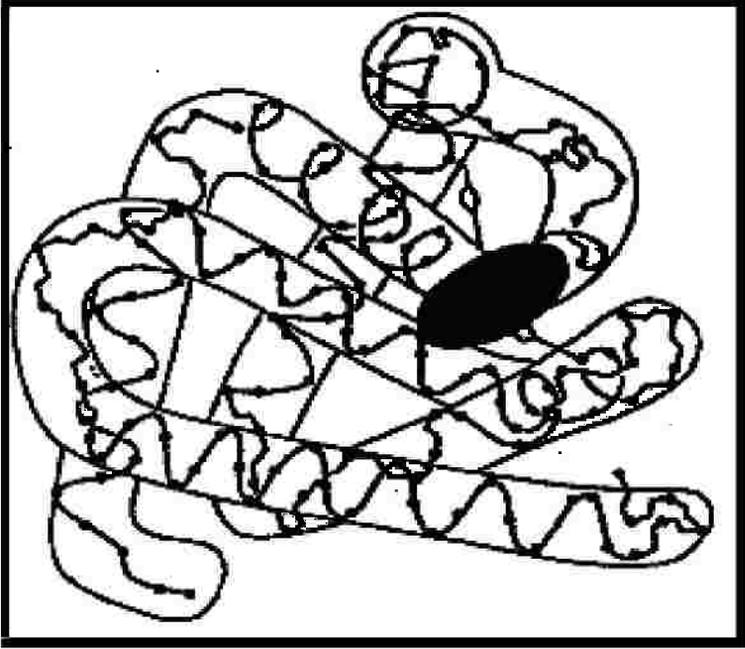
وتتطوى السلاسل البولى ببتيدية اللولبية فى التركيب الثالثى، وذلك إذا تواجدت مؤثرات ربط بين الأجزاء المتبقية من السلسلة والتي تكون من القوة بحيث تتغلب على الروابط الهيدروجينية المسئولة عن التركيب الثانوى وتتضمن الإنطواءات التأثيرية الرابطة ثنائية الكبريت (-S-S-)، والتداخلات الأيونية (التي تعتمد على الرقم الهيدروجينى للوسط المحيط)، وكذا الروابط الهيدروجينية القوية مثل (O-H...O).



الشكل (17) أيضا إهليجى (حلزون)

وهذه يوضحها تركيب الميوجلوبين. يقدر التركيب الكلى للجزئ عن طريق حيود الأشعة السينية وتقع كل 2600 ذرة فى مكان معين. الإنطواء الناتج عن الروابط ثنائية الكبريت بين مختلف الأجزاء الخاصة

باللولب الأساسي (α) يمكن تمييزه. فى الشكل (18) حوالى 77% من التركيب يكون اللولب α والباقى يوجد فى الإلتواءات.



الشكل (18) تركيب الميوجلوبين

البروتينات التى لها M_r تزيد عن حوالى 500000 توجد على هيئة تجمعات من سلسلتين بولى ببتيدية أو أكثر. وإمكانية هذا التركيب الرابعى يحدث خلطاً فى تقدير كتلتها المولارية (حيث أن التقنيات المختلفة يمكن أن تعطى قيماً تختلف فيما بينها بالمعامل 2 أو أكثر). المثال هو الهيموجلوبين الذى يكون له أربع سلاسل.

تحويل الصفات الطبيعية للبروتين يمكن أن يحدث بطرق مختلفة وتتأثر بالتالى الظواهر المختلفة لتركيباتها. التمرج المستمر للشعر على سبيل المثال يمكن تمييزه على المستوى الرابعى. والبروتين المكون للشعر هو عبارة عن شكل من أشكال الكيراتين وتركيبها الرابعى يعتقد أنه لولب متعدد. حيث أن اللوالب (α) ترتبط مع بعضها بروابط ثنائية

الكبريت وروابط هيدروجينية. وعلى الرغم من وجود بعض النوازع حول التركيب الحقيقي فإن الخاصية الحاسمة للمناقشات الحالية هي تواجد الروابط. وتتضمن عملية التموج المستمر تحطيمهم وكذلك حل التركيب الرابعى للكيراتين، ثم إعادة تكوينه إلى طراز أكثر تنسيقاً. المداومة غالباً تكون مؤقتة. لأن تركيب الشعر الناتج حديثاً يكون محكوماً بالمعلومات الجينية وفى الواقع ينمو الشعر العادى بمعدل يتطلب على الأقل (10) لفات من لولب الكيراتين تنتج كل ثانية. تحويل الصفات الطبيعية على المستوى الثانوى يمكن حصوله بأدلة أو مواد تحطم الروابط الهيدروجينية.

ويمكن أن تكفى الحركة الحرارية والتي ينظر عندها على تحويل الصفات الطبيعية على أنه إنصهار بين جزيئى. وعند طهى البيض تتحول الصفات الطبيعية للألبومين بطريقة غير عكسية.

ويتحول البروتين لتركيب يشبه اللولب العشوائى. ويكون إنتقال اللولب أو الحلزون إلى الملف قاطعاً. مثل الإنصهار العادى.

وهذه لأن العملية تكون تعاونية فعندما تتكسر إحدى الروابط الهيدروجينية فإنه من السهل كسر جيرانها وبالتالي يكون من الأسهل كسر جيران جيرانها وهكذا. ويكون التحطيم تعاقبى على طول اللولب. ويتم الإنتقال بحددة ويمكن تحويل الصفات الطبيعية كيميائياً. فعلى سبيل المثال إذا كون فإن المذيب رابطة هيدروجينية أقوى من تلك التى هى فى اللولب فإنها سوف تنافس بنجاح مجموعات NH، CO للروابط.

يمكن تحويل الصفات الطبيعية فى الأحماض كنتيجة لإنتقال البروتونات، أو فى القواعد كنتيجة لنزع البروتونات لمختلف المجموعات الفعالة.

(4) -i الغروانيات Colloids (المحاليل الغروية) :

الغروانيات هي تشتيتات لدقائق صغيرة لأحد المواد في مادة أخرى، والصغيرة تعنى وتصل إلى أقل من 500 نانومتر في القطر (حوالي تقريباً طول موجة الضوء). وهي في العموم تجمعات للعديد من الذرات أو الجزيئات ولكنها في الغالب صغيرة لدرجة يمكن معها رؤيتها بالميكروسكوب البصرى. وهذه الدقائق تمر خلال معظم أوراق الترشيح. ولكنها يمكن إستدراكها بالبعثرة الضوئية، الترسيب، الأسموزية. والإسم الذى يعطى للغروانى يعتمد على طبيعة كل من الصنف المنتشر ووسط الإنتشار.

الصول عبارة عن تشتيتات للمواد الصلبة في السوائل (مثل تجمعات من ذرات الذهب في الماء)، أو صلب في صلب (مثل الزجاج الياقوتى الذى هو عبارة عن ذهب في صول الزجاج) ويكتسب لونه بالتبريد والإنتشار. الأيروسولات هي عبارة عن تشتيتات من السوائل في الغازات (مثل الضباب والعديد من الرشاشات) والمواد الصلبة في الغازات (مثل الدخان) وتكون الدقائق من الكبر بحيث ترى تحت الميكروسكوب.

المستحلبات هي عبارة عن دقائق من السوائل منتشرة في السوائل (مثل اللبن) وفي بعض الأحيان الرغاوى وهي عبارة عن دقائق من غازات في السوائل (مثل البيرة)، أو غازات في مواد صلبة (مثل الحجر الخفاف) والتقسيم الثانوى للغروانيات هو إلى ليوفيلك (محب للمذيب) وليوفوبيك (كاره للمذيب). وعندما يكون المذيب هو الماء تسمى هيدروفيلك وهيدروفوبيك بالترتيب، الغروانيات الليوفوبية تشتمل عادة على صولات المعادن. الغروانيات الليوفيلية عموماً تكون لها تشابه كيميائى مع المذيب مثل مجموعات الهيدروكسيل وهكذا. والتي لها قدرة على تكوين روابط هيدروجينية. الجيلات هي كتلة نصف جامدة من الصول الليوفيلي والذى فيه يمتص كل وسط الإنتشار بدقائق الصول.

(5) i التحضير والتقية Preparation and purification :

تحضير الغروانيات من البساطة بحيث يشبه عملية العطس (التي تنتج أيروصول) الطرق المعملية والتجارية للتحضير تستخدم مختلف أنواع التقنية. يمكن للمادة أن تطحن فى وجود وسط الإنتشار (على سبيل المثال المحلول الغروى للكوارتز يحضر بهذه الطريقة). وتستخدم أيضاً الطرق الكهربائية. وذلك بإمرار تيار عالى خلال خلية إلكتروليزية يمكن أن تؤدى إلى تفتيت القطب إلى دقائق الغروى، وبإستخدام القوس الكهربى بين قطبين من المعدن تحت سطح وسط ثابت يمكن أن تعطى غروى. يمكن تحضير صول من عناصر الألقاء فى مذيبات عضوية بهذه الطريقة. الترسيب الكيمى فى بعض الأحيان يؤدى إلى تكوين راسب الغروى. وبالمثل يمكن للراسب أن ينتشر بإضافة مادة ثالثة تسمى معامل البيتة. يمكن ليوديد الفضة أن تنتشر إلى معلق غروى بإستخدام البيتة عن طريق إما يوديد البوتاسيوم أو نترات الفضة، يمكن للطفلة أن يحصل لها بيتة بالألقاء. ويكون أيون الهيدروكسيد OH^- هى المادة الفعالة.

يمكن للمستحلبات أن تحضر برج المكونات الإثنان معاً. يمكن إستخدام مادة إستحلابية وذلك لثبات الغروى. والمادة الإستحلابية إما أن تكون صابون (حمض دهنى طويل السلسلة)، منظف أو صول ليوفيلى له القدرة على تكوين غشاء واقى حول الصنف المنتشر. وفى حالة اللبن الذى هو مستحلب من الدهون فى الماء يكون عامل الإستحلاب هو الكازيين وهو بروتين يحتوى على مجموعات فوسفات. ويعتبر الكازيين ليس ناجحاً كعامل إستحلاب بالدرجة المطلوبة لثبات اللبن. ويتضح ذلك من تكوين كريمة على سطح اللبن (القشدة). ويمكن التخلص من هذا بالتأكد من أن المستحلب قد إنتشر وبدقة فى المكان الأول. الرج الشديد بإستخدام الموجات فوق صوتية يمكن أن يكون فعالاً، والنتاج هو عبارة عن لبن متجانس. الأيروصولات تتكون عندما يتشتت رشاش

من السائل تحت تأثير فوارة من الغاز. ويمكن المساعدة على الانتشار وذلك إذا استخدمت شحنة على السائل لأن التناظر الإلكتروني تجعل الفوار يتبعثر إلى قطرات متناهية فى الصغر. وتستخدم هذه الطريقة أيضاً لتحضير المستحلب. ويمكن أن تستخدم لتحفيز مستحلبات وذلك لأن الوسط السائل يمكن أن يتجنس إلى سائل آخر حيث تتفتت كهريباً.

تنقى الغروانيات غالباً بطريقة الديليزة. والهدف هو إزالة الكثير (وليس كل) المواد الأيونية التى غالباً تكون مصاحبة للغروى أثناء التحضير. كما ورد فى شرح تأثير دونان نختار غشاء يسمح للمذيب والأيونات بالنفاذ ولكن ليس للسواد الأعظم من دقائق الغروى. يستخدم غالباً السيلولوز فى عملية الديليزة البطيئة جداً، ولذلك فإنها تسرع باستخدام شحنة كهربية. وتسمى التقنية بالديليزة الكهربية.

(6) -i الخواص السطحية للغروانيات وقياس درجة الثبات لها :

الخاصية الهامة للغروانيات هى كبر مساحة سطح الصنف المنتشر مقارنة بنفس الكمية من المادة المدروسة. فعلى سبيل المثال فإن 1cm^3 من المادة مساحة سطحها هو 6cm^2 . ولكن عندما تنتشر على هيئة مكعبات صغيرة طولها 10nm فإن مساحة المسطح الكلية لـ 10^{18} مكعبات صغيرة هى $6 \times 10^6\text{cm}^2$. هذه الزيادة الدرامية فى المساحة تعنى أن تأثيرات السطح لها أهمية خاصة فى كيمياء الغروانيات. النقطة الأولى التى يجب ملاحظتها هى أن المحاليل الغروانية غير ثابتة ثرموديناميكاً بالمقارنة بالوسط الكلى. وهذا ناجم عن وجود سطح كبير. وسوف نرى أن الشد السطحي يلائمه مساحات سطوح صغيرة $(dG = \gamma d\sigma)$ التى هى سالبة بنقصان مساحة السطح، $(d\sigma < 0)$. الثبات الظاهري هو ناتج عن حركات التهور أو الهبوط. الغروانيات ثابتة كيناتيكيةً وليس ثرموديناميكياً.

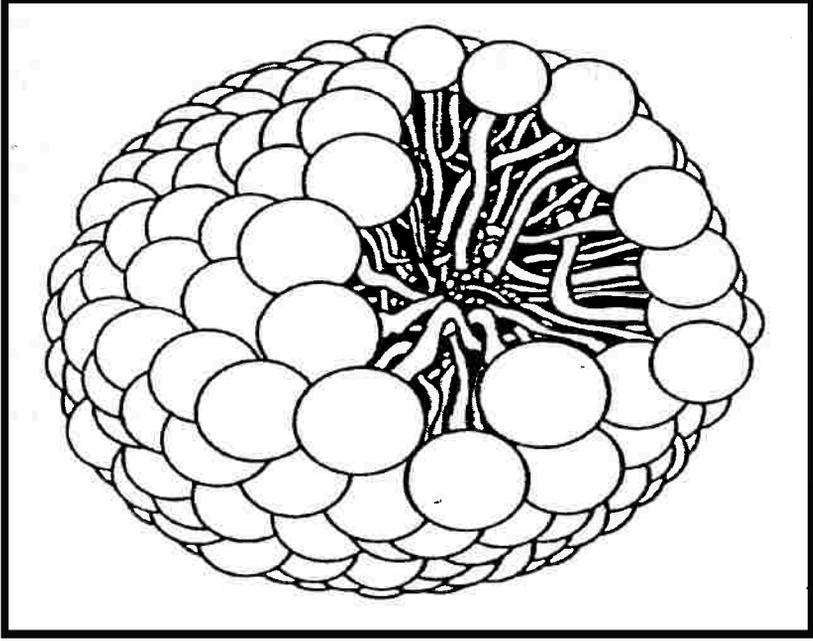
ومنذ الوهلة الأولى حتى الحيثية الحركية تبدو أنها فاشلة وذلك لأن دقائق الغروى تجذب بعضها بعضاً لمسافات كبيرة وعليه توجد قوة بعيدة المدى تميل إلى تجميع هذه الدقائق إلى فقاعة واحدة. والسبب وراء هذه العلاقة هي كما يلي: طاقة التداخل بين ذرتين منفردتين أحدهما فى دقيقة الغروى تختلف مع عملية الفصل بالمعامل $1/R_{ij}^6$ (وهذه هي طاقة فان درفال للتشتيت).

ولكن مجموع كل هذه التداخلات تعطى طاقة التداخل الكلية. وعند تقييم هذا المجموع فإن طاقة التداخل تنخفض فقط عند $1/R^2$. حيث R هو الفصل (المسافة) بين مركزي الدقائق الغروية وهي تعتبر أبعد مدى من $1/R^6$ المميزة للذرات المنفردة والجزيئات الصغيرة. هناك عوامل كثيرة تعمل ضد تداخل التشتيت البعيد المدى. فعلى سبيل المثال هناك غشاء واقى على سطح دقيقة الغروى التى تعطى ثباتاً للسطح الفاصل والتي لا يمكن إختراقها عند تلامس الدقيقتان. فعلى سبيل المثال الذرات السطحية لصول البلاتين فى الماء تتفاعل كيميائياً وتتحول إلى $-Pt(OH)_3H_3$. وهذه الطبقة تحيط الدقيقة.

ويمكن للدهن أن يستحلب بالصابون وذلك لأن الطرف الهيدروكربونى الطويل يخرق قطرة الزيت ولكن الـ CO_2^- مجموعات الرأس (أو المجموعات الهيدروفيلية الأخرى فى المنظفات) تحيط بالسطح وتكون روابط هيدروجينية مع الماء. وإذا أمكن تكون محيط من الشحنة السالبة التى تتنافر مع الهجوم المتوقع من دقائق مشحونة أخرى بنفس الشحنة.

يمكن لجزيئات الصابون أن تتجمع سوياً حتى فى غياب قطرات الزيت أو الشحم وذلك لأن ذيوها الهيدروفوبية تميل إلى التجمع أما رؤوسها الهيدروفيلية فتكون الحماية السطحية. ويمكن لمئات الجزيئات أن تتجمع بهذه الصورة لتكون الميسيلة شكل (19). تتكون الميسيلات

فقط فوق تركيز معين للنظام. ويسمى الحد الأدنى تركيز الميسيل الحرج (C.M.C). تتكون هذه الميسيلة فقط إذا زادت درجة الحرارة عن النهاية الصغرى، وهى حرارة كرافت المميزة للنظام.



الشكل (18) ميسيلة كروية الشكل

جزيئات المنظفات اللاأيونية فى تجمعات مكونة من 1000 جزئ وأكثر ولكن ربما تتجمع الأصناف الأيونية إلى أن تتحطم بالتناثرات الإلكتروستاتيكية بين مجموعات الرأس. فى الغالب تمتد فى مجموعات تتراوح بين 10 , 100 جزئ. النظام الميسيلى غالباً ما يكون عديد التشتت وتختلف شكل الميسيلات المنفردة بإختلاف التركيز. فعلى سبيل المثال تكون الميسيلات الكروية فى أغلب الظروف بوضاوية بنسب محورية تزيد عن (1:6) (أى أنها إلى حد ما تكون كرات مفلطحة) وذلك عند تركيزات تقترب من الـ C.M.C ولكنها تكون على شكل العصا عند تركيزات أعلى. وتشبه الميسيلة من الداخل قطرة

الزيت. وقد أشار الرنين المغناطيسي إلى ان السلاسل الهيدروكربونية تكون متحركة ولكنها تكون أكثر تقيداً عنها فى المقدار فى الكتلة الكلية وتكون للميسيلات دوراً هاماً فى كل من الصناعة والعمليات البيولوجية على أساس وظيفتها التذويبية. يمكن للمادة أن تنتقل بالماء بعد ذوبانها فى الدواخل الهيدروفوبية. ولهذا السبب فإن الأنظمة الميسيلية تستخدم كمنظفات، حاملات للدواء وللتخليق العضوى، التعويم بالرغوة، وتكرير البترول.

والديناميكا الحرارية لتكوين الميسيلة أوضحت أن إنتالبي التكوين فى الأوساط المائية ربما يكون موجياً (أى أنها عملية ماصة للحرارة). وتتراوح قيمة ΔH_m بين واحد أو اثنين كيلو جول / مول للمنظف. وحيث أنها تتكون فوق الـ C.M.C. دليلاً على أن أنتروبي التكوين يكون موجياً وأن القيم المقاسة أوضحت أن ΔS_m يقع قريباً من $140 \text{ kJ k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ عند درجة حرارة الغرفة. وحيث أن التغير فى الأنتروبي يكون موجياً حيث أن الجزيئات تتجمع فى مجموعات دليلاً على كون المساهمات من المذيب حيث أنها يمكن أن تتحرك بحرية بمجرد أن يتجمع المنظف فى مجموعات عنقودية.

بغض النظر عن الثبات الفيزيائى لدقائق الغروى فإن المصدر الأساسى للثبات الكيناتيكي هو تواجد شحنة كهربية على سطوحها. ولوجود هذه الشحنة، فإن الأيونات المختلفة الشحنة تميل إلى التجمع قريباً من بعضها البعض. ويتكون بذلك وسط أيونى كما هو الحال فى الأيونات العادية. ويمكن أن نميز منطقتين من الشحنات:

أولها: هناك طبقة غير متحركة من الأيونات ملتصقة بقوة على سطح الدقيقة الغروية. وتتضمن جزيئات من الماء (إذا كان هذا هو الوسط المدعم). نصف قطر الوحدة من مركز الدقيقة الغروية إلى الكرة التى تملك هذه الطبقة الجامدة تسمى نصف قطر الحز وتعتبر عاملاً هاماً

لتقدير حركية الدقيقة. الجهد الكهربى عند نصف قطر الحز لمقارنة بقيمتها عند مسافة ما من الوسط تسمى جهد زيتا أو الجهد الإلكتروكينايتيكي. تتجذب الوحدة المركزية المشحونة فى جو أيونى عكس الشحنة وبالتالي يكون هناك سحابة مضغوطة من شحنات مختلفة. ويعرف المدار الداخلى للشحنة والجو الخارجى بالطبقة المزدوجة الكهربائية. ويوصف هذا الجو الأيونى بنفس الطريقة مثل نموذج ديباى هيكل للمحاليل الأيونية. وعندما تكون القوى الأيونية للمحلول منخفضة يوصف الجو الأيونى على أنه كروى متجانس بسمك ID وتسمى طول ديباى. ويتوقع أن يقل سمك الجو الأيونى بزيادة القوى الأيونية للوسط.

عندما تكون القوى الأيونية كبيرة يكون الجو الأيونى أكثر كثافة وينخفض جهد الدقيقة الغروية إلى الصفر وبسرعة كبيرة: ولا يوجد حينئذ تنافر الكترولستاتيكى كافى لمنع الإقتراب الكبير بين دقيقتين غرويتين. ونتيجة لذلك يحدث تجلط (أو تجمع). تزيد القوى الأيونية بإضافة أيونات خصوصاً ذات التكافؤ العالى وبالتالي فإن هذه الأيونات تعمل كمواد تجلط. وهذا هو أساس القاعدة الأولية لشولتز وهاردى. وهى أن الغرويات الهيدروفوبية تتجلط بكفاءة بأيونات ذات شحنات مخالفة ويكون التجلط سريعاً إذا كانت الأيونات تحمل شحنات كبيرة. فأيونات الألومنيوم Al^{+++} فى الشبة تكون مؤثرة وتمثل أساس الأفلام المستخدمة لوقف نزيف الدم. وعندما ينساب ماء النهر المحتوى على غروى الطمى إلى البحر. يتسبب الملح فى إحداث تجلط (تجمع) وهذا هو السبب فى تكوين دلتا الأنهار عند مصبات الأنهار. وجد أن أكاسيد العناصر تحمل شحنة موجبة، بينما صولات الكبريت والعناصر الثقيلة فإنها تحمل شحنة سالبة. الجزيئات الكبيرة الموجودة فى الطبيعة تحمل أيضاً شحنة عندما تنتشتت فى الماء (كما هو الحال

فى الخلايا وليس فقط فى المعامل) والخاصية الهامة للبروتينات (وللجزيئات الكبيرة الطبيعية الأخرى) هى أنها تعتمد شحناتها الكلية على الأس الهيدروجينى للمحلول، فعلى سبيل المثال فى الأجواء الحامضية تميل البروتونات إلى الإتصال بالمجموعات القاعدية وتكون الشحنة النهائية على الجزيئات الكبيرة هى الشحنة الموجبة. وفى الوسط القاعدى يحدث العكس. وتحمل الجزيئات شحنة سالبة، ونقطة تساوى الجهد الكهربى هو يكون الرقم الهيدروجينى الذى لا توجد عنده شحنة ويكون الجزئ عموماً متعادلاً.

مثال

سهولة حركة مصـل الألبومين البوقين فى المحلول المائى قيس عند قيم مختلفة من الأس الهيدروجينى pH. ما هى نقطة التعادل الكهربى للبروتين المدروس.

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00
Mobility/ μms^{-1}	0.50	0.18	-0.25	-0.65	-0.90	-1.25

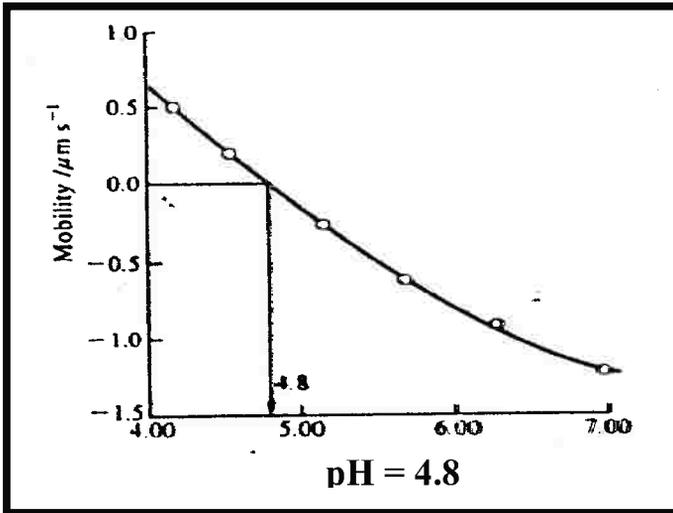
الطريقة: حركة البروتين الإلكتروفورية تكون صفراً عندما لا يكون مشحوناً لذا فإن نقطة تساوى الجهد الكهربى هى الرقم الهيدروجينى الذى عنده لا يتحرك البروتين فى مجال كهربى. إرسم سرعة الحركة مقابل الـ pH. ثم أوجد من الرسم الرقم الهيدروجينى الذى عنده سرعة التحرك تكون صفراً.

الحل

من الرسم فى (20) سرعة التحرك تساوى صفراً عندما يكون الـ pH=4.8 وعليه فإن هذه هى نقطة تساوى الجهد الكهربى.

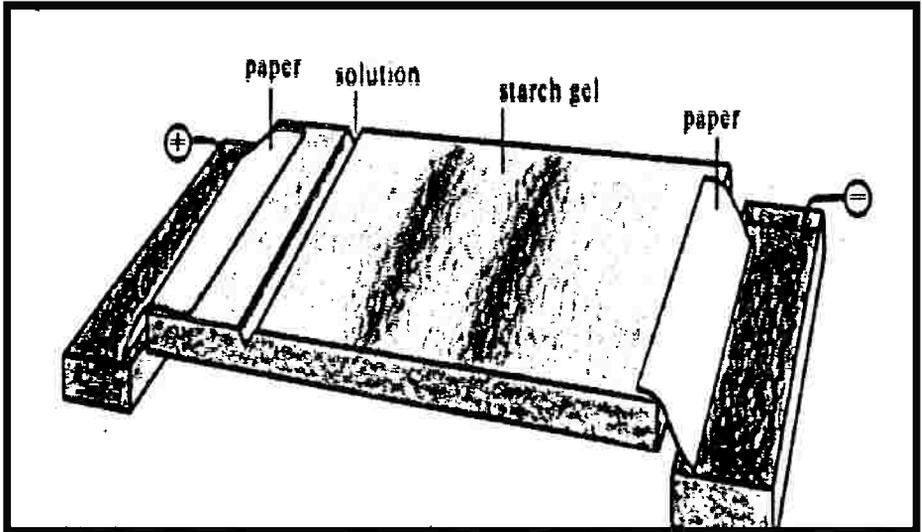
التعليق: فى بعض الأحيان تتعين نقطة تساوى الجهد الكهربى بمد المنحنى على إستقامته وذلك لأنه ربما لا يكون الجزئ الكبير ثابتاً فى مدى كبير من الرقم الهيدروجينى. توضح نقطة الجهد الكهربى أن

الشحنة النهائية تأتي من البروتين بغض النظر عن تواجد الأيونات الأخرى (كمحلول منظم). فالدور الأولى للطبقة المزدوجة الكهربائية هي إضفاء الثبات الكيناتيكي على دقائق الغروى والجزيئات الضخمة. الدقائق المتصادمة تتكسر خلال الطبقة المزدوجة وتتجمع فقط إذا كانت طاقة التصادم غير كافية لتحطيم طاقة التصادم ذو طاقة غير كافية لتحطيم طبقات الأيونات ومذاوية الجزيئات أو فى حالة عدم قدرة الحركة الحرارية على التواجد على سطح الشحنات المتراكمة. ويمكن حدوث ذلك عند درجات الحرارة العالية. حيث تترسب الصولات عندما تسخن. ومن جهة أخرى فإن دور الحماية للطبقة المزدوجة تفسر أهمية عدم إزالة الأيونات عندما ينقى الغروى بعملية الديليزة. ونتيجة لذلك يمكن للشحنة الكلية التى تحملها البروتينات أن تتغير بتغير الرقم الهيدروجينى، وبالتالي فمن المتوقع تطوير ثبات محاليلها. وهذا يفسر السبب لسهولة تجلط البروتينات عند نقطة تساوى الجهد الكهربى حيث لا توجد هناك شحنة كلية على الغروى.



شكل (20) حركية البروتين كمعامل للرقم الهيدروجينى للمحلول. نقطة تساوى الجهد الكهربى عند رقم هيدروجينى

وجود شحنة على سطح الدقائق الغروية وعلى سطح الجزيئات الضخمة الطبيعية لا تحفظ تلك الدقائق فقط ولكن تسمح لنا بالتحكم فى حركتها: من التطبيقات التى ذكرت سالفاً الديلزة الكهربائية والهجرة للشحنات الكهربائية (إلكتروفوريسيز)، وبغض النظر عن دور تلك التقنيات فى تقدير الكتلة المولارية فإن الإلكتروفوريسيز لها العديد من التطبيقات التحليلية والتكنولوجية. وواحد من التطبيقات التحليلية هى فصل مختلف مكونات الجزيئات الضخمة والجهاز المستخدم موضح فى الشكل (21). ومن التطبيقات التقنية دهان الأشياء بواسطة قطرات مشحونة ومحمولة جواً. تحمل جزيئات المطاط شحنة عندما تشتت فى وسط الإنتشار ويمكن ترسيبها إلكترونياً على الأنود الذى يأخذ شكل المنتج المطلوب. المطاط المكون بطريقة الإلكتروفوريسيز يستخدم لعمل الآلات المطلوب فيها عدم النفاذية والحساسية لدرجة معينة ويتضح ذلك عند تصنيع الجوارب المستخدمة فى العمليات الجراحية.



الشكل (21) جهاز مبسط للإلكتروفوريسيز

(7) i- المنظفات والشد السطحي :

تعرف الأصناف النشطة في أسطح الانفصال بين سائلين بالمواد ذات الفاعلية السطحية وتعتبر المنظفات من الأمثلة الهامة على ذلك، حيث أنها تعمل في السطح الفاصل بين الوسطين الهيدروفيلي والهيدروفوبي. ففي عملية التنظيف يتوقع الفرد أن تتجمع جزيئات هذه المادة الفاعلة عند السطح الفاصل بين الوسطين ونتيجة لذلك يتغير الشد السطحي. ويساعدنا الديناميكا الحرارية إلى الوصول إلى علاقة خاصة بين تجمع تلك الأصناف وتأثيرها على التوتر السطحي. فلنفرض أن لدينا صنفان متلامسان فعلاً فإننا سوف نركز على الأوساط السائلة إلا أن الحثيات تكون عامة والنتائج النهائية يمكن تطبيقها على السطوح الفاصلة بين أي وسط.

ونرمز للأوساط بالرمز α ، β . وحجوم تلك الأوساط هي $V^{(\alpha)}$ ، $V^{(\beta)}$. والنظام الكلي يتكون من العديد من المكونات J كل منهم يتواجد بكمية قدرها n_J ويكون دالة جيس الكلية للنظام هي G . إذا تم توزيع المكونات بتجانس خلال الأوساط والتي تصل إلى السطح الفاصل والذي ينظر إليه على أنه سطح محدد مساحته σ . ويعبر عن دالة جيس الكلية بالقيمة $G^{(\alpha)} + G^{(\beta)}$. ولكن المكونات ليست متجانسة وبالتالي فإن مجموع دالتى جيس تختلف عن G بكمية تسمى دالة جيس السطحية $G^{(\sigma)}$:

بالمعادلة التالية:

$$G^{(\sigma)} = G - \{ G^{(\alpha)} + G^{(\beta)} \} \quad (38)$$

وبالمثل إذا احتوى الحجم الكلي على كمية $n_J^{(\alpha)}$ من J فى الوسط α وعلى كمية $n_J^{(\beta)}$ من β . يعتبر الوسطان متجانسان بالنسبة للسطح الفاصل الافتراضى. الكمية الكلية J تختلف عن مجموعهم بالكمية :

$$(24.4.2) \quad n_J^{(\sigma)} = n_J - \{ n_J^{(\alpha)} + n_J^{(\beta)} \}$$

هذه الكمية الزائدة من المادة يعبر عنها بالكمية لكل وحدة مساحة من السطح وذلك بإدخال ما يسمى الزيادة السطحية Γ_J خلال العلاقة :

$$\Gamma_J = n_J^{(\sigma)} / \sigma \quad (40)$$

لاحظ أن كل من $n_J^{(\sigma)}$ ، Γ_J كلاهما موجباً (تجمع J عند السطح الفاصل بالنسبة للحجم الكلى) أو سالباً (النقص النسبى).

والآن نستطيع الإبحار فى مجال الديناميكا الحرارية. التغير الكلى فى G يتم بالتغيرات فى T ، P ، σ ، أيضا n_J .

$$dG = -S dT + V dp + \gamma d\sigma + \sum_J \mu_J dn_J$$

عندما تطبق هذه على $G^{(\alpha)}$ ، $G^{(\beta)}$ ، وبالإستعانة بالمعادلة (38)

نصل إلى العلاقة :

$$dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)} dT + \sigma d\gamma + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)} \quad (41)$$

وعند الإتزان تتساوى الجهود الكيميائية للمكونات فى الأوساط المختلفة $\mu_J^{(\alpha)} = \mu_J^{(\beta)} = \mu_J^{(\sigma)}$. وذلك مثل الذى يحدث فى دراسة الكميات المولارية الجزئية. ويمكن لهذا التعبير أن يتكامل عند درجة حرارة ثابتة إلى الآتى:

$$G^{(\sigma)} = \sigma \gamma + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)}$$

نبحث عن رابط بين $d\gamma$ والتغير فى الشد السطحي والتغير فى التكوين. ثم نطبق معادلة جيبس - دوهيم. وفى هذا الوقت بمقارنة المعادلة التالية :

$$dG^{(\sigma)} = \sigma d\gamma + \gamma d\sigma + \sum_J n_J^{(\sigma\sigma)} d\mu_J + \sum_J \mu_J dn_J^{(\sigma)}$$

بالمعادلة (41) حيث أن درجة الحرارة ثابتة ($dT=0$) نصل إلى

الخلاصة التالية :

$$\sigma d\gamma + \sum_J n_J^{(\sigma)} d\mu_J = 0 \text{ at constant } T.$$

بالقسمة على σ نحصل على العلاقة التالية :

$$\text{Gibbs surface tension equation : } d\gamma = - \sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad (45)$$

يمكن وضع معادلة جيبس بصورة مبسطة بالطريقة التالية: نفرض أن هناك بعضاً من المواد ذات النشاط السطحي مثلاً، منظف D يتوزع في نظام مكون من وسطين. نستخدم النظرية القائلة بأن كلاً من صنفى الماء والزيت ينفصلان بسطح هندسى تام. يتجمع المنظف على السطح. وحيث أن الزيادة السطحية لكل من الماء والزيت هي على التوالي: Γ_{oil} و Γ_{water} وقيمتها تساوى صفراً. تختصر معادلة جيبس إلى الآتى : $d\gamma = - \Gamma_D d\mu_D$ حيث أن μ_D هو الجهد الكيميائى للمنظف. للمحاليل المخففة تكون $d\mu_D = RT d \ln c_D$ حيث أن c_D هو تركيز المنظف وعليه نحصل على المعادلات:

$$d\gamma = -(RT/c_D) \Gamma_D dc_D \text{ or } (\partial\gamma/\partial c_D)_T = -RT \Gamma_D/c_D \quad (46)$$

يمكن دراسة هذه المعادلة كالتالى: إذا كان ميل المنظف للتجمع على السطح الفاصل كبيراً تكون زيادته السطحية موجبة وبالتالي فإن $(\partial\gamma/\partial c_D)_T$ تكون سالبة. بمعنى أن الشد السطحي يقل عندما يتجمع المذاب على السطح. والعكس صحيح عندما يكون معلوماً لدينا الارتباط التركيز يمكن حساب الزيادة السطحية من المعادلة الأخيرة.

يمكن إختبار توقعات هذا النوع من المعادلات بطريقة بسيطة. وذلك بتقسيم السطح للمحلول إلى عدة شرائح رقيقة من المحلول، ثم تحليل مكوناتها وذلك لمعرفة الزيادة أو النقص في المادة الفاعلة السطحية. لوحظ أن النتيجة تتلخص في المعادلة الأخيرة والتي تعتمد على الفرض القائل بالسلوك المثالى. هناك حيوداً كبيراً عند تركيزات المنظفات المستخدمة عملياً. وهذا الجزء يمكن شرحه وذلك بالربط بين سلوك

السطح المثالي للصنف بالمعادلة (46) بمظاهر التركيب للمحاليل المثالية والتي ذكرت في الدراسة الخاصة بالغازات. عند تركيزات منخفضة من المنظف من المتوقع أن يتغير الشد السطحي خطياً مع التركيز وبالتالي نحصل على المعادلة :

$$\gamma = \gamma^* - Kc_D$$

حيث أن K مقدار ثابت. فمن المعادلة (46) نصل إلى :

$$\Gamma_D = kc_D / RT = (\gamma^* - \gamma) / RT \quad (47)$$

وإذا رمزنا للفرق $(\gamma^* - \gamma)$ بالرمز π وهو ضغط السطح فإن هذه

المعادلة تصبح كالتالي:

$$\pi \sigma = n_D^{(\sigma)} RT \quad (48)$$

وهي المعادلة المستخدمة للتعبير عن الغاز المثالي ثنائي الأبعاد ويمكن اعتبار الزيادة في المذاب على السطح الفاصل في المحاليل المخففة المثالية كأنها تتصرف بنفس الطريقة التي تسلكها جزيئات الغاز المثالي والذي يرجع إلى سطح ثنائي الأبعاد.

(8) مرونة المطاط Elasticity of rubber

فناًخذ في الاعتبار سلسلة بوليمرية أحادية الأبعاد حرة الفواصل. تكون الحالة ثلاثية الأبعاد أكثر من حقيقية. ولكن الحالة أحادية الأبعاد تمثل الخصائص الأساسية. بدون أن تكون متضمنة لذلك. تشاكل السلسلة يمكن التعبير عنه بعدد الروابط المتجهة إلى اليمين N_R وتلك المتجهة إلى اليسار N_L المسافة بين نهايات السلسلة هي $(N_R - N_L) \ell$ حيث أن ℓ هي طول الرابطة المنفردة. نكتب :

$$n = N_R - N_L$$

ويكون العدد الكلي للروابط هو $(N = N_R + N_L)$.

عدد طرق تكوين السلسلة وذلك من المسافة بين النهايتين $n\ell$ هي عدد طرق الحصول على الروابط N_R المتجهة يمينا، N_L المتجهة يساراً. وهذه هي معامل ثنائي الإتجاه.

$$W(n) = N! / N_R! N_L! = N! / \left\{ \frac{1}{2} (N + n) \right\} ! \left\{ \frac{1}{2} (w - n) \right\} !, \quad (49)$$

يعبر عن إنتروبي التشاكل للسلسلة ببساطة كالتالى :

$$S = k \ln W(n)$$

$$S(n) / k = \ln N! - \ln N_L! - \ln N_R! \quad (50)$$

حيث أن الحاصل يكون كبيراً. تقريب ستيرنج يصل إلى:

$$\ln x ! \approx \ln (2\pi)^{\frac{1}{2}} + \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x \quad (51)$$

يمكن أن نستخدم وهذه الصورة هى أكثر دقة من:

$$\ln x ! \approx x \ln x - x$$

وتعطى هذه العلاقة التالية :

$$S(n) / k = - \ln (2\pi)^{\frac{1}{2}} + (N + 1) \ln 2 + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \frac{1}{2} \ln \left\{ (N + n)^{N+n+1} (N - n)^{N-n+1} \right\} \quad (52)$$

الشكل الأكثر احتمالاً للسلسلة هو الشكل بنهايات تقترب من

بعضها ($n=0$). كما أثبت بالتفاضل. ولذلك فأقصى أنتروبي هو :

$$S(0) / k = - \ln (2\pi)^{\frac{1}{2}} + (N + 1) \ln 2 + \frac{1}{2} \ln N \quad (53)$$

التغير فى الإنتروبي عندما تمتد السلسلة من هذا الشكل الأكثر

إحتمالاً إلى نقطة مثل المسافة بين النهايات هى $n\ell$ هى :

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(n) - S(0) \\ &= \frac{1}{2} k \left\{ \ln N^{N+1} N^{N+1} - \ln (N + n)^{N+1+n} (N - n)^{N+1-n} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} k N \ln \left\{ (1 + v)^{1+v} (1 - v)^{1-v} \right\} \end{aligned}$$

حيث أن : $v = n/N$

التغير فى الأنتروبي لوحدة من السلاسل هى :

$$\Delta S_m = -\frac{1}{2} NR \ln \left\{ (1 + v)^{1+v} (1 - v)^{1-v} \right\} \quad (54)$$

تذكر أن N هي عدد الحلقات في السلسلة.

يكون التغير في الأنتروبي سائلاً لكل الإمتدادات. وبالتالي نخلص إلى أن إنكماش السلسلة إلى حالتها الحلزونية التامة هي عملية تلقائية. الشغل المبذول على قطعة من المطاط عندما تمتد إلى مسافة dx هو fdx حيث f هي القوة المخترنة. القانون الأول يكون بالتالي:

$$dU = TdS - pdV + fdx \quad (55)$$

وبالتالي نحصل على :

$$(\partial U / \partial x)_{T,V} = T(\partial S / \partial x)_{T,V} + f \quad (56)$$

في المطاط الحقيقي كما هو الحال في الغاز الحقيقي فإن الطاقة الذاتية لا تعتمد على الأبعاد عند درجة حرارة ثابتة وبالتالي يكون الجزء الأيسر من العلاقة هو الصفر ويمكن تحديد القوة المخترنة كالتالي :

$$f = - T (\partial S / \partial x)_{T,V}$$

إذا إستعملنا التعبير الإحصائي للأنتروبي نحصل على :

$$\begin{aligned} f &= - (T/\ell) (\partial S / \partial n)_{T,V} = - (T/\ell N) (\partial S / \partial v)_{T,V} \\ &= (RT / 2\ell) \ell n \{ (1 + v) / (1 - v) \} \end{aligned} \quad (57)$$

وبالتالي فإن العينة تظهر سلوك قانون هوك تناسب القوة المخترنة طردياً مع الإزاحة. ولكنها تختلف عنها عند الإمتدادات العالية.
