الباب السابع
الكيمياء الغروية

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب السابع

" الكيمياء الغروية "

Colloidal Chemistry

مقدمـــــة :

أشتقت كلمة غرويات (**Colloides**) من الكلمتين اليونـــانيتين غـــراء (**Colla**) ويشبه (**eides**) أي أنها تمثل علم المواد الشبيهة بالغراء .

تتكـــون الغرويات من جملة ثنائيـــة يشكـــل أحد مكوناتهـــا الماء أو وسط الأنتشـــار (**Phase Dispersante**) . والمكون الآخر عبارة عن جسيمات صغيرة أكبر مـــن الجزيئات الحقيقية وتنحصر أبعادها بين **10 , 1000** أنجستروم وتسمي الوسط المنتشر (**Phase Dispersée**) .

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

تلعب درجة تشتت الجسيمات دوراً كبيراً في تحديد المجموعات المنتشـــرة . وتـــزداد درجة التشتت كلما صغرت أبعاد الجسيمات ، فإذا كانت الجسيمات ترسب خلال فتـــرة زمنية محددة فإنها تشكل المعلقات (**Suspensions**) أما إذا كانت سرعة ترســـيبها غير قابلة للقياس تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتشترك جسيماتها في الحركة البراونية للجملة فإنها تشكل مجموعة غروية .

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

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

الخواص العامة للغرويات :

1- تتمتع بضغط أسموزي صغير جداً .

2- تبعثر الضوء المار عبرها .

3- تنتشر الجسيمات المنتشرة داخل وسط الأنتشار ببطئ شديد .

4- تمتاز الغرويات بعدم إستقرارها مقارنة بالمحاليل الحقيقية ولكنها أكثر إستقرار من المعلقات ويمكن إزالة إستقرارها بإضافة مواد كيميائية تقوم بدور المكتل لجسيماتها وتزيد بذلك سرعة ترسيبها بشكل كبير .

5- تتمتع الغرويات بظاهرة الهجرة الكهربائية مما يدل علي أنها جسيمات مشحونة .

6- تقوم الأغشية نصف المنفذة بفصل الجسيمات المنتشرة عن الوسط المنتشر (الماء) وتسمي تلك العملية فصل الجملة الغروية بالفرز (**Dialyse**) كما يمكن تسريع تلك العملية بتطبيق حقل كهربائي وتسمي عند ذلك طريقة الفصل بالفرز الكهربائي (**Electrodialyse**) .

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

تصنيف المجموعات الغروية :

يمكن تصنيف المجموعات الغروية بطرق كثيرة ، إما إعتماداً علي الحالة

الفيزيائية للجسم المنتشر ولوسط الإنتشار ، أو إعتماداً علي الفه الجسيمات المنتشـرة للمـاء حيث تنقسم الي غرويات محبة للماء (**Lyophiles**) أو غرويات كارهة للماء (**Lyophobes**) .ويمكـن تقسيمها الي غرويـات ذات جسيمـات كرويـة الشكـل (غرويات الألبومين ، غرويات كيكوجين ، ..) وغرويات متطاولة الشكل (غرويات السيليوز) ، وأخيراً يمكن تقسيمها تبعاً لدرجة تشتتها وتقسم الي ثلاثة أنواع رئيسـية هي :

- درجة الإنتشار الغروية وأبعاد جسيماتها أقل من 10^{-5} سم .
- درجة إنتشار متوسطة وتتراوح أبعاد الجسيمات بين 10^{-4} الي 10^{-5} سم .
- الجمل غير المتجانسة مجهرياً وتتمتع بجسيمات أبعادها أكبر من 10^{-4} سم .

بينما تصنف المحاليل المحتوية علي جسيمات تقل أبعادها عن 10^{-7} سم ضمن المحاليل الحقيقية .

أ) مجموعات غروية محلولة في وسط صلب :

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

ب) مجموعات غروية منحلة في وسط سائل :

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

ج) مجموعات غروية منحلة في وسط غازي :

_ الطور المنتشر صلب (صلب في غاز) تكون كثافة المادة المشتتة صغيرة ممـا يسمح للغاز بحملها مثل دخان التبغ والغبار في الهواء .

ونشير ألي أن الجسيمات يمكن أن تتكون من جزيئات ضخمة (بوليميرات) أو من

تجمع لأنواع مختلفة من الجزيئات (ميسيلاً) .

خواص المحاليل الغروية :

1- الضغط الأسموزي :

سجل العالم نولت في عام **1748** تجربتة الشهيرة والتي تمثلت بوضع الكحول في قربة (وعاء مصنوع من مثانة الحيوان) وأغلقها ثم وضعها في ماء نقي ، لاحظ إنتفاخ الوعاء بشكل كبير فسر الظاهرة بأن القربة عبارة عن غشاء نصف نفاذ يسمح بالمرور بينما لا يسمح للكحول بذلك . ويزداد الضغط في داخل الوعاء نتيجة دخول الماء وتسمي تلك الزيادة بالضغط الأسموزي .

غير أن فانت هوف إفترض وجود علاقة بين الضغط الأسموزي والحجم ودرجة الحرارة مشابهة لعلاقة الغاز الكامل :

$$\pi .V = nRT \longrightarrow \pi = CRT \qquad \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث تمثل $C = n / V$ تركيز المادة المنحلة مقدره بالمول في ليتر .

عندما نفصل محلولين لهما تركيزان مختلفان (أو محلول ومذيب) بواسطة حاجز نصف نفاذ ، يمرر جزيئات المذيب فقط ، نلاحظ تدفق المذيب عبر الحاجز من المحلول ذي التركيز الأصغر الي المحلول ذي التركيز الأكبر بغية جعل التركيزين متساويين . يلزم إذاً تحقيق شرطان لظهور الضغط الأسموزي :

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

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

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

1-كيفية تقدير الوزن الجزيئي في حالة وجود إنحراف كبير عن قانون فانت هوف.
2- هل يمكن تفسير النتائج المستحصل عليها تجريبياً إستناداً الي أبعاد الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .
3- هل يمكن أن تقدم النتائج المستحصل عليها من الضغط الأسموزي معلومات كافية عن الروابط القائمة بين الجزيئات الضخمة المنحلة فيما بينها من جهة ، أو من تلك الجزيئات والمحل من جهة أخري .

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

$$\pi = \frac{RT}{\overline{M}n}\ \mathbf{C} + \mathbf{B}\ \mathbf{C}^2 + \mathbf{D}\ \mathbf{C}^3 + \ldots \qquad (2)$$

حيث ترمز **C** الي التركيز الوزني (جم / سم ^{3}) و $\overline{Mn}$ الي متوسط الوزن الجزيئي العددي و **B** ، **D** عبارة عن ثوابت . يمكن إختصار العلاقة السابقة من أجل المحاليل المددة نسبياً بإهمال الحدود المتضمنة لتراكيز قوتها أكبر من الواحد ، وتصبح كما يلي:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\overline{M}n} + \mathbf{B}\ \mathbf{C} \qquad \ldots \qquad (3)$$

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

التوازن الترسبي الإنتشاري :

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

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

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

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

حيث ترمز **dm** الي كمية المادة المارة عبر السطح **S** خلال الزمن **t** وترمز **dC** الي تغير التركيز بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار **dX** ، ووضعت إشارة الناقص لأن **dC** تتغير بشكل عكسي مع تغيرات **dX** . أما **D** فإنهـــا تمثـــل معامـــل الإنتشار والذي أعطاه أنيشتاين (**Einstein**) القيمة التالية مـــن أجـــل الجســـيمات الكروية :

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

حيث **R** = ثابت الغازات ، **N** = عدد أفوجادرو

T = درجة الحرارة المطلقة ، **r** = نصف قطر الجسيم

η = لزوجة المحل

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

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \ldots\ldots = \mu_i + E_i = Cons. \qquad \ldots\ldots \quad (6)$$

حيث ترمز μ الي الطاقة الكيميائية و E الي الجاذبية الأرضية أما الأرقام $i .. , 2,1$ فتشير الي مستويات مختلفة علي طول حقل الجاذبية الأرضية .

تعطي قيمة الجاذبية الأرضية بالعلاقة التالية :

$$E = (m - m^{\circ}) \; g \; h \; N \qquad ..... \; (7)$$

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

لنفرض أن :

$$m^{*} = m - m^{\circ} = m \left(\frac{d - d^{o}}{d} \right) \qquad ..... \; (8)$$

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

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \;\; Ln \;\; C \qquad ..... \; (9)$$

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

$$R \, T \;\; Ln \, C_1 + m^{*} \, g \;\; h_1 N = R \, T \;\; Ln \, C_2 + m^{*} \, g \;\; h_2 N \; ..... (10)$$

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

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

وإذا كانت الجسيمات الغروية كروية الشكل فإن :

obeikandl.com

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

حيث ترمز **r** الي نصف قطر الجسيمات الغروية .

تستخدم تلك العلاقة لحساب أنصاف أقطار الجسيمات الغروية ، كما يمكن إستخدامها لحساب عدد أفوجادرو تجريبياً بإستعمال جسيمات غروية معروفة الأبعاد .

* نظراً للسرعة البطيئة التي تتحرك فيها الأجسام الغروية بفعل الجاذبية الأرضية نتيجة صغر حجمها فإن إستعمال القوة النابذة ضرورية لزيادة تلك السرعة لتصبح متناسبة مع زمن التجربة . وتستخدم لهذه الغاية المركزية (**Centrifugeuse**) أو فوق المركزية (**Ultracentrifugeuse**) .

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

$$\mathbf{F} = \mathbf{m}\ (1 - \bar{V}\rho)\ \mathbf{g} \qquad ..... \quad (13)$$

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

$$\mathbf{f}\ (\mathbf{dX/dt}) = (1 - \bar{V}\rho)\ \mathbf{m}\ \mathbf{g} \qquad ..... \quad (14)$$

حيث أن مقلوب معامل الإحتكاك يساوي الي السرعة الموافقة لواحدة القوة .

لنطبق مجال قوي الدفع المركزي علي الجملة الغروية فتصبح العلاقة (**14**) كما يلي:

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

حيث ترمز **w** الي السرعة الزاوية

و **x** الي المسافة عن محور الدوران

و ρ الي الكتلة النوعية للوسط الغروي .

تعتبر الكمية $\frac{dX / dt}{w^2 x}$ ثابتة من أجل نوع معين من الجزيئات المحددة . وفي محل معين مع ثبات درجة الحرارة وتسمي ثابت الترسب (S) وتساوي الي سرعة الترسب

في مجال للدفع المركزي مساوياً للواحد وواحدات ثابت الترسب (s) تساوي الي 10^{-13} ثانية .

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

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

حيث ترمز η الي معامل اللزوجة . يمكن الإستغناء عن المعامل f بمعامل آخر قابل للقياس التجريبي وتتناسب معه وهو معامل الإنتشار (علاقة 5) .

يمكن إذاً الحصول علي علاقة جديدة إعتماداً علي العلاقتين (13) و(16) كما يلي :

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

تستعمل العلاقة (17) لحساب الوزن الجزيئي إعتماداً علي سرعة الترسب .

يمكن تطبيق نظرية التوازن الترسيبي الإنتشاري في حالة تطبيق مجال الدفع المركزي أيضاً حيث تتساوي سرعة تحرك الجسيمات للخارج مع سرعة الإنتشار للداخل .

تعطي سرعة الترسب في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

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

بينما سرعة الإنتشار فإنها تعطي بالعلاقة التالية :

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

تتساوي السرعتان في حالة التوازن :

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

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

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

تعطي العلاقة (21) متوسط الوزن الجزيئي الوزني .

الترسيب الحبيبي :

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

$$F = 4/3 \; . \; \pi \; r^3 \; (d - d^{\circ}) \; g \qquad ..... \quad (22)$$

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

$$F_2 = f \; . \; u = 6 \pi \; r \; \eta \; u \qquad ..... \quad (23)$$

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

$$4/3 . \pi \; r^3 (d - d^{\circ}) \; g = 6 \pi \; r \; \eta \; u \qquad ..... \quad (24)$$

ومنه :

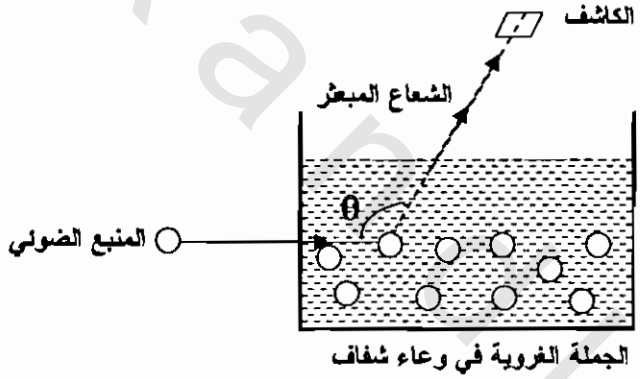
$$u = \frac{2}{9} \; \frac{r^2 (d - d^{o}) g}{\eta} \qquad ..... \quad (25)$$

obeikandl.com

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

الخواص الضوئية للغرويات :

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



(شكل 1) مخطط يوضح قياس الأشعة المبعثرة

تتعلق كمية الضوء المبعثرة علي جسيم ما بسطح ذلك الجسيم .

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

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

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

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

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

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

لزوجة المحاليل الغروية :

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

$$\eta = \eta^{\circ} \quad (1 + 2.5\,\varphi) \qquad \ldots\ldots (28)$$

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

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

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \frac{\frac{\eta}{\eta^o} - 1}{C} \qquad \ldots\ldots (29)$$

حيث ترمز **c** الي التركيز الوزني ويقدر بـ جم/ سم^3 . وتحسب قيمة اللزوجة المميزة برسم القيم التجريبية لـ η_{sp} بدلالة التركيز الوزني **c** وتمديد المنحني البياني حتي يتقاطع مع محور العينات وتكون نقطة تقاطعة تلك مساوية الي [η] . وربط العالم **Staudinger** في عام **1932** بين اللزوجة المميزة والوزن الجزيئي للجسيمات المعلقة في العلاقة التالية :

$$[\eta] = K\ M \qquad \ldots\ldots (30)$$

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

$$[\eta] = K\ M^{\alpha} \qquad \ldots\ldots (31)$$

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

الخواص الكهربائية وإستقرار الغرويات :

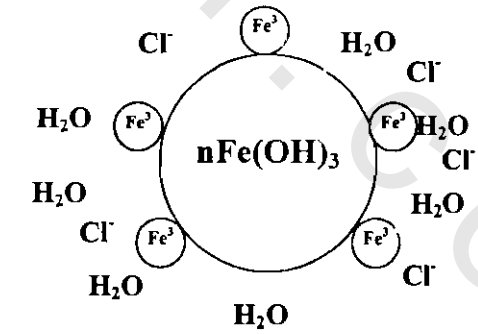
تحمل الجسيمات الغروية شحنة كهربائية فالغبار الموجود في الهواء وقطرات الماء المشكلة للغليوم كلها مشحونة كهربائياً ، ويستثني منها بعض محاليل الجزيئات الضخمة إذا وضعت الدقائق الغروية في حقل كهربائي ، ودرست حركة جسيماتها بإستعمال المجهر الإلكتروني ، يلاحظ أن بعضها يتجة نحو القطب السالب بينما البعض

الآخـــر يتجه نحو القطـــب الموجـــب وتسمي هـــذه الظاهـــرة بالهجـــرة الكهربائـــية (**Electrophorese**) .

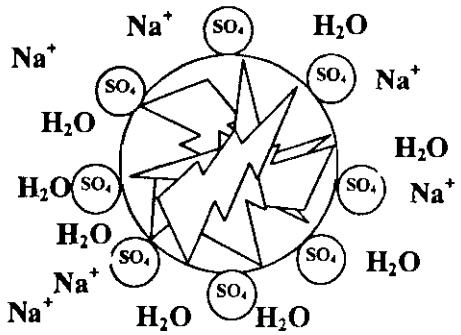
تحوي الغرويات المتجانسة كيميائياً دقائق موحدة الشحنة ، أمـــا ســـالبة أو موجبـــة . وتكتسب شحنتها إما بتاين الجزيئات المشكلة لها أو بإمتزاز نوعي لأيونات قادمة مـــن الوسط المذيب .

* أكدت الدراسات المتعاقبة لتلك الدقائق الغروية أنها تتشكل من طبقتـــين أساســـيتين ولذلك عرفت النظرية بإسم الطبقة الثنائية الكهربائية وهكذا فالجســـيم الغـــروي لـــيس جسيماً منتشراً ومؤلفاً من عدد كبير من الجزيئات ذات صفات فيزيائية معينة فحسب ، ولكنه يشكل معقد تكون فيه مادة الطور المنتشر (نواة الجسيم) علي علاقة فيزيائيـــة كيميائية محددة مع وسط الإنتشار (المذيب) تربطهما طبقـــة ثنائيـــة كهربائيـــة مـــن الأيونات ويربطهما في بعض الأحيان غلاف متين من جزيئات المذيب ، يسمي هـــذا المعقد المؤلف من مواد مختلفة ورتبطة ببعضها البعض بالميسيلا (**Micelle**) .

يشكل هيدروكسيد الحديد في الماء جسيمات غروية موجبة ناتجة عـــن إمتـــزازه لأيونات الحديد الثلاثة Fe^{+3} (شكل **2**) . بينمـــا يشـــكل مركـــب دوديسيلســـولفات الصوديوم (**Dodecylsulfate Sodium**) جسيمات غروية مشحونة ســـلباً نتيجـــة عملية التأين للجزيئات المشكلة لتلك الجسيمات وإستقرار أيونات الكبريتات السالبة علي السطح (شكل **3**) .



شكل 2 ميسيلا موجبة لهيدروكسيد الحديد



شكل 3 ميسيلا سالبة لدوديسيلسولفات

يمكن توزيع مصادر الشحنة الكهربائية علي الجسيمات الغروية إلي أربعة مصادر هي:

1 – إمتزاز عنصر علي سطح الجسم الصلب معطياً دقيقة مشحونة أمثلة : هيدروكسيد الحديد الوارد أعلاه (شكل **2**) .

يتميز يوديد الفضة بوجود كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم وأيونات اليود ويعطي غرويات سالبة الشحنة ، بينما هو يمتز الفضة إذا كانت الكمية الزائدة في الوسط من نترات الفضة ويعطي جسيمات غروية مشحونة إيجابياً .

2– تتمتع بعض الجسيمات الصلبة بسطح يحتوي علي مجموعات قابلة للتأين (SO_4^- , NH_2 , $COOH$, OH) وتتعلق الشحنة لبعض المركبات بقيمة **pH** الوسط .

أمثلة :– مركب دوديسيلسولفات الصوديوم الواردة أعلاه (شكل **3**) .

– يعطي السيليس جسيمات موجبة أو سالبة تبعاً لقيمة **pH** الوسط

$$Si-OH_2^+ \rightleftharpoons Si-OH \rightleftharpoons Si-O^-$$

3– تفاعل كيميائي بين مادة مذابة والسطح الصلب .

أمثلة :

$$Cu + 2H_2S \rightleftharpoons Cu(SH)_2^{-2} + 2H^+$$

صلب — سطح سالب

$$FeOOH + HPO_4^{-2} \rightleftharpoons FeOH\ PO_4^- + OH^-$$

صلب — سطح سالب

$$MnO_2\ ,\ H_2O + Zn^{+2} \rightleftharpoons MnOOHOZn^+ + H^+$$

صلب — سطح موجب

4– ظهور خلل في البنية البلورية نتيجة إحلال ذرة مكان ذرة أخري مختلفة معها بالتكافئ ضمن البنية البلورية لأكسيد المعدن مما يؤدي الي ظهور شحنة كهربائية علي الذرة المبدلة .

أمثلة :– يعطي إحلال ذرة من الألومونيوم مكان ذرة من السيليسيوم في داخل البنية البلورية للسيليس شحنة سالبة .

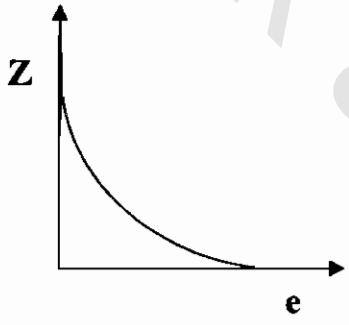
obeikandl.com

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

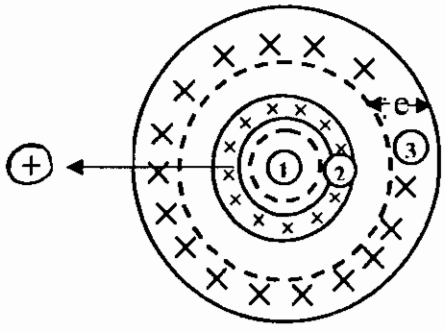
* عندما تتواجد الجسيمات المشحونة داخل الوسط المائي ، فإنها تقوم بعمليـــة جـــذب كهربائي للأيونات المخالفة لها بالإشارة وتوجيه لجزيئات الماء القطبية القريبة منهـــا ، وتدفع الشحنات المخالفة لها بعيد عن الميسيلا . تثبت الميسيلا علي سطحها الأيونـــات المعاكسة لها وعدد من جزيئات الماء مشكلة الطبقة الثابتة ، بينما يتكون حولها خيمـــة من الأيونات المعاكسة لها بالإشارة وتسمي الطبقة المنتشرة ، وتكون المجموعة بكاملها (الجسيم الأصلي مع الطبقة الثابتة والطبقة المنتشرة) متعادلة كهربياً (شكل 4) .

1- الجسيم الأساسي وشحنته الأساسية . 2- الطبقة الثابتة .

3- الطبقة المنتشرة وسمكها .



طبقة زيتا للطبقة المنتشرة
بدلالة سمكها



شكل (52) الدقيقة الغروية وطبقاتها الثلاث (الميسيلا)

obeikandl.com

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

$$\mathbf{Z} = \frac{K\ e\ q}{D} \qquad \ldots\ldots\ (32)$$

حيث **z** = الطاقة الإلكتروحركية **e** = سمك الطبقة المنتشرة

q = شحنة الجملة المتحركة من أجل واحدة السطوح .

D = ثابت العزل الكهربائي **K** = ثابت متعلق بحجم الجسيم ويساوي الي **4π** للجسيمات الكروية الكبيرة و **6π** للجسيمات الكروية الصغيرة .

وتعطي حركية الهجرة الكهربائية **m** بالعلاقة التالية :

$$\mathbf{m} = \frac{V}{P} \quad \frac{Z\ D}{K\ \mu} \qquad \ldots\ldots\ (33)$$

حيث ترمز **V** الي سرعة الهجرة الكهربائية (سرعة تحرك الجسيم) و **P** مقدار تدرج الطاقة (قيمة الطاقة بين القطبين مقسومة علي البعد بينهما) و **μ** الي اللزوجة .

وتبديل قيمة **Z** بما يساويها تصبح العلاقة (**33**) كما يلي :

$$\mathbf{m} = \frac{e\ q}{\mu} \qquad \ldots\ldots\ (34)$$

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

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

قياس أوزان الجزيئات الضخمة (البوليميرات) المشكلة لمحلول غروي :

تتكون الجزيئات الضخمة (البوليميرات) من عدد كبير من الجذور ويتجاوز وزنها الجزيئي الـ **5000** . إذا تكون الجزئ من نوع واحد من الجذور يرمز له بالرمز **Xn** حيث تعبر **X** عن الجذور و**n** عن عدد تلك الجذور في الجزئ الواحد ، بينما إذا كان يتكون من أنواع مختلفة من الجذور فيرمز له بالرمز **Xn Ym Zd** ، وتكون أبعاد الجزيئات الضخمة محصورة بين **10 , 1000** A° .

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

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

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

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

إن قياس الوزن الجزيئي إعتماداً علي خاصية الضغط الأسموزي تعطي متوسط الوزن الجزيئي العددي $\overline{M}\,\mathbf{n}$ نظراً لإعتماد الضغط الأسموزي علي عدد الجسيمات الموجودة في وحدة الحجم من الجملة الغروية ، بينما قياس الوزن الجزيئي بطريقة تبعثر الضوء تعطي متوسط الوزن الجزيئي الوزني $\overline{M}\,\mathbf{n}$.

ليكن $\mathbf{n_1}$ عدد المولات التي وزنها الجزيئي $\mathbf{M_1}$ فيكون وزنها الكلي $\mathbf{m_1 = n_1 M_1}$

$\mathbf{n_2}$ عدد المولات التي وزنها الجزيئي $\mathbf{M_2}$ فيكون وزنها الكلي $\mathbf{m_2 = n_2 M_2}$

$\mathbf{n_i}$ عدد المولات التي وزنها الجزيئي $\mathbf{M_i}$ فيكون وزنها الكلي $\mathbf{m_i = n_i M_i}$

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

$$\overline{M}\,\mathbf{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + ...}{n_1 + n_2 + ...} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad .... (35)$$

وبطريقة مشابهة يمكن حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني :

$$\overline{M}\,\mathbf{m} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum m_i} \quad .... (36)$$

وبما أن $\mathbf{M_i\, n_i = m_i}$ فإن تبديلها بالعلاقة 36 يعطي ما يلي :

$$\overline{M}\,\mathbf{m} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i m_i} \quad .... (37)$$

نلاحظ أنه في الجمل الوحيدة التوزع تتساوي القيمتان $\overline{M}\,\mathbf{m}$ و $\overline{M}\,\mathbf{n}$ بينما هما تختلفان في الجمل عديدة التوزع .

obeikandl.com

تحضير الغرويات

طريقة الإذابـــة :

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

طريقة الإنتشار : Dispersion

تحضر بعض أنواع الغرويات بإجراء عملية تجزأة للجسيمات الكبيــرة الــي أن يصل حجمها لمستوي الجسيمات الغروية ، حيث تتشكل ميسيلا مستقرة داخل الجملــة الغروية .

تتم عملية الإنتشار بإستعمال الطرق التالية :

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

2- **الإنتشار بإستعمال الموجات فوق السمعية (Ultrasons)** يتم تحويل الذبذبات الكهربائية ذات التوتر العالي الي موجات ميكانيكية تؤدي الي تنعيم المادة الصــلبة الموضوعة ضمن مجالها .

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

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

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

طريقة التكاثف :

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

" أمثلـــة محلولـــــة "

مثـــال 1 :-

الضغط الأسموزي عند درجـــة **25**م لمحلـــول مـــن مـــادة برتونيـــة تركيزهـــا **13.46**جرام/لتر يساوي **9.91** سم ماء . إحسب الوزن الجزيئي للبروتين المذاب .

الحـــــل :-

نحول الضغط الأسموزي من سم ماء الي ضغط جو :

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

تعطي علاقة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز كما يلي :

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

وبالتطبيق العددي للعلاقة نحصل علي ما يلي :

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

ومنه فإن الوزن الجزيئي $M = 34297$

مثـــال 2 :-

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

الحـــــل :-

لنفرض أن الوزن الجزيئي للمادة هو **M** إذاً :

$$2.43 = \frac{32.6}{M} \; (273) \; R \qquad ...(1)$$

obeikandl.com

$$\pi = \frac{90}{M} (293) R \qquad ...(2)$$

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

مثـــال 3 :-

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

أ) **0.01** مم ب) **100** ميكرون جـ) **1.5** ميكرون

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

الحـــــل :-

يعطي قانون الترسيب الحبيبي كما يلي :

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

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

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

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

الزمن الثاني t_2 = **7** ساعـــة (زمن الحالة ب)

الزمن الثالث t_3 = **3.6** عـام (زمن الحالة ج)

مثـــال 4 :-

درست جملة غروية لمسحوق الذهب بواسطة المجهر وجمعت النتائج التجريبية في الجدول التالي :

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

حيث تمثل **n** عدد الجسيمات الغروية التي تم عدها بواسطة المجهر بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار **h** Δ . فإذا علمت أن الجسيمات كروية الشكل ونصف قطرها 62.5×10^{-7} سم والكتلة النوعية للذهب **19.32** جرام/سم^3 وأن درجة حرارة التجربة **16.7** م . أحسب عدد أفوجادرو إعتماداً علي تلك النتائج .

الحـــل :-

نعلو أن علاقة التوازن الترسيبي الإنتشاري هي :

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

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

الحالة الأولي : نختار n_1 مع n_5 فيكون :

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

نبدل في العلاقة أعلاه :

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

ومنه $N = 5.69 \times 10^{23}$

تعامل مستويات أخري بالطريقة السابقة نفسها ونحصل علي النتائج التالية :

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

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

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

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

مثـــال 5 :-

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

يلخص الجدول التالي نتائجه التجريبية علي محلول تركيزة الأولي 1 جرام في100 سم^3 من المحلول :

X_1	4.36	4.41	4.46	4.51	4.56	4.61
X_2	4.31	4.36	4.41	4.46	4.51	4.65
C_1 %	0.64	0.73	0.83	0.93	1.06	1.22
C_2 %	0.56	0.64	0.73	0.83	1.93	1.06

إذا علمت أن : $T = 293.3$ كيلفن و $W = 912$ ثانية $^{-1}$

و $V = 0.749$ مل / جرام والكتلة النوعية المتوسطة للمحلول $\rho = 0.9988$ جرام/مل . إحسب الوزن الجزيئي لمادة كاربونيل الهيموكلوبين .

الحـــل :-

تعطي علاقة التوازن ضمن الشروط السابقة كما يلي :

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

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

$X_1 = 4.56\ Cm$ $\qquad C_1 = 1.061\ \%$

$X_2 = 4.61\ Cm$ $\qquad C_2 = 1.22\ \%$

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

وهكذا تتعامل النتائج الأخري .

مثـــال 6 :-

في جهاز لقياس اللزوجة تم إستعمال كرة زجاجية قطرها **0.4** سم لقيـــاس لزوجـــة سائل . فإذا علمت أن تلك الكرة قد إستغرقت زمناً قدره **5** ثانية لقطع مسافة **18** ســـم ضمن السائل . فإحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل علماً بإن الكتلة النوعية للسائل **1.2** جرام / سم ^{3} وللكرة الزجاجية **1.7** جرام / سم^3 .

الحـــــل :-

تعطي علاقة الترسب الحبيبي كما يلي :

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

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

إذاً :

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

نبدل بالقيم العددية :

obeikandi.com

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

اللزوجة = **1.211** بويز (**Poises**) أي جرام . سم$^{-1}$. ثا$^{-1}$

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

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

مثـــال 7 :-

يعطي الجدول التالي اللزوجة النوعية (η_{sp}) لقسمين مختلفين في مجال التركيز من محلةول نتروسيليلوز في خلات البوتيل عند درجة **20** م :

القســـــم الأول :

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

القســـــم الثاني :

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

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

عين قيمة الوزن الجزيئي لنتروالسيليلوز في القسمين السابقين .

الحـــــل :-

تعطي اللزوجة النوعية بالعلاقة التالية :

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

حيث ترمز η الي لزوجة المحلول و **C** الي التركيز و η^o الي لزوجة المذيب النقي .

وتعطي اللزوجة المميزة [η] بالعلاقة التالية :

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

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

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

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

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

الوزن الجزيئي في القسم الأول = **58000**

الوزن الجزيئي في القسم الثاني = **240000**

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

$$[\eta] = K \overline{M}^{\alpha}$$

مثـــال 8 :-

أ) معلق يحوي أوزاناً متساوياً من الجسيمات وزنها الجزيئي **20000 , 10000** أحسب (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي $\overline{M}$ **n** والوزني $\overline{M}$ **m** .

(ب) إذا كانت أعداد الجزيئات متساوية أحسب $\overline{M}$ **n** و $\overline{M}$ **m** .

الحـــل :-

$$m = m_1 = m_2$$

أ)

$$\overline{M}\ m = \frac{mi\ Mi}{mi} = \frac{m\,(10000+20000)}{2m} = 15000$$

$$\overline{M}\,\mathbf{n} = \frac{n_1 \times 10000 + n_2 \times 20000)}{n_1 + n_2}$$

ولكن لدينا : $\mathbf{m_1 = m_2 = n_1 M_1 = n_2 M_2}$

وبالتالي : $\mathbf{n_1 = 2n_2}$

إذاً :

$$\overline{M}\,\mathbf{n} = \frac{40000}{3} = \mathbf{13333}$$

ب)

$\mathbf{n_1 = n_2}$

$$\overline{M}\,\mathbf{m} = \frac{n_1 M_1^{\,2} + n_2 M_2^{\,2}}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \mathbf{16667}$$

$$\overline{M}\,\mathbf{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = \mathbf{15000}$$

obeikandl.com

" الأسئلـــــــة "

1- محلول عديدي أيزو البوتيلين (Polyisobutylene) في حلقي الهكسان تركيزه 0.01 جرام / سم^3 . أحسب قسمة الضغط الأسموزي عند درجة 25 م إعتماداً علـــي العلاقة التالية :

$$\pi / C = RT / \overline{M}\,n + BC$$

علماً أن $\overline{M}\,n = 254000$ و $B = 6.32 \times 10^{-4}$ من أجل ضغط أسموزي مقدار بالدينة / سم^2 وتركيزاً مقدراً بالجرام / سم^3 .
قارن النتيجة المستحصل عليها مع حالة المحلول المثالي .

2- مادة عضوية منحلة في الماء تعطي ضغطاً (أسموزي) يعادل إرتفاع عمود مـــن الماء قدره 10 سم عند درجة 25 م . فإذا علمت أن الوزن الجزيئي للمادة العضـــوية يعادل 40000 جرام للمول الواحد . فإحسب تركيز المحلول .

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

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

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

إحسب النسبة الحدية π / C ومن ثم إحسب $\overline{M}\,n$.

5- تم الحصول علي حمض AND وزنه الجزيئي $5 \times 10^{6+}$ ، وثابت ترسبه (s) يساوي 13.2×10^{-13} بينما حجمة النوعي الجزئي $\overline{V}$ عند درجة 20م هو 0.530 .

أحسب معامل الإنتشار لهذا الحمض .

6- لزوجة الزجاج السائل عند درجة **800** مْ هي 10^6 بويز وكتلتة النوعية 3.5 جرام / سم^3 . ما هو الزمن اللازم لتقطع كرة من البلاتين مسافة **1** سم خلال ذلك الزجاج السائل مع العلم أن الكتلة النوعية للكرة في تلك الدرجة من الحرارة هي **20** جرام / سم^3 .

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

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

$D = 6.3 \times 10^{-7}$ Cm / Sec $\qquad \bar{V} = 0.749$

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

أحسب الوزن الجزيئي لمادة الهيموجلوبين .

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

$dn / dC = 0.105$ Cm^3 /g $\qquad n^\circ = 1.3589$

أحسب نسبة الضوء النافذ الي الضوء الساقط علي محلول منه تركيزه **20** جرام / لتر وسمكه **1** سم عند طولي الموجة **4000 , 7000** A$^\circ$.

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

obeikandl.com

التركيز الأولي للجزيئات الضخمة **0.10** جرام / لتر .

سرعة الدوران **n = 299.6** دورة / ثانية **(W = 2 π n)**

الحجم النوعي الجزئي $\bar{V}$ **= 0.60** والكتلة النوعة **ρ = 1** جرام / سم ^{3}

X_1 = 5.72 Cm **C_1 = 39.76** **X_2 = 5.75** **C_2 = 42.18**

أحسب الوزن الجزيئي لتلك الجزيئات الضخمة .

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

X_1 = 4.33 Cm **C_1 = 0.645%** **C_2 = 1.3%** **X_2 = 4.63Cm**

$\bar{V}$ **= 0.748 ml /g** **ρ = 1 g / ml**

عدد الدورات في الدقيقة لمحور المثقلة **(W = 2π n) 8200 = n**

أحسب الوزن الجزيئي للألبومين .

obeikandl.com