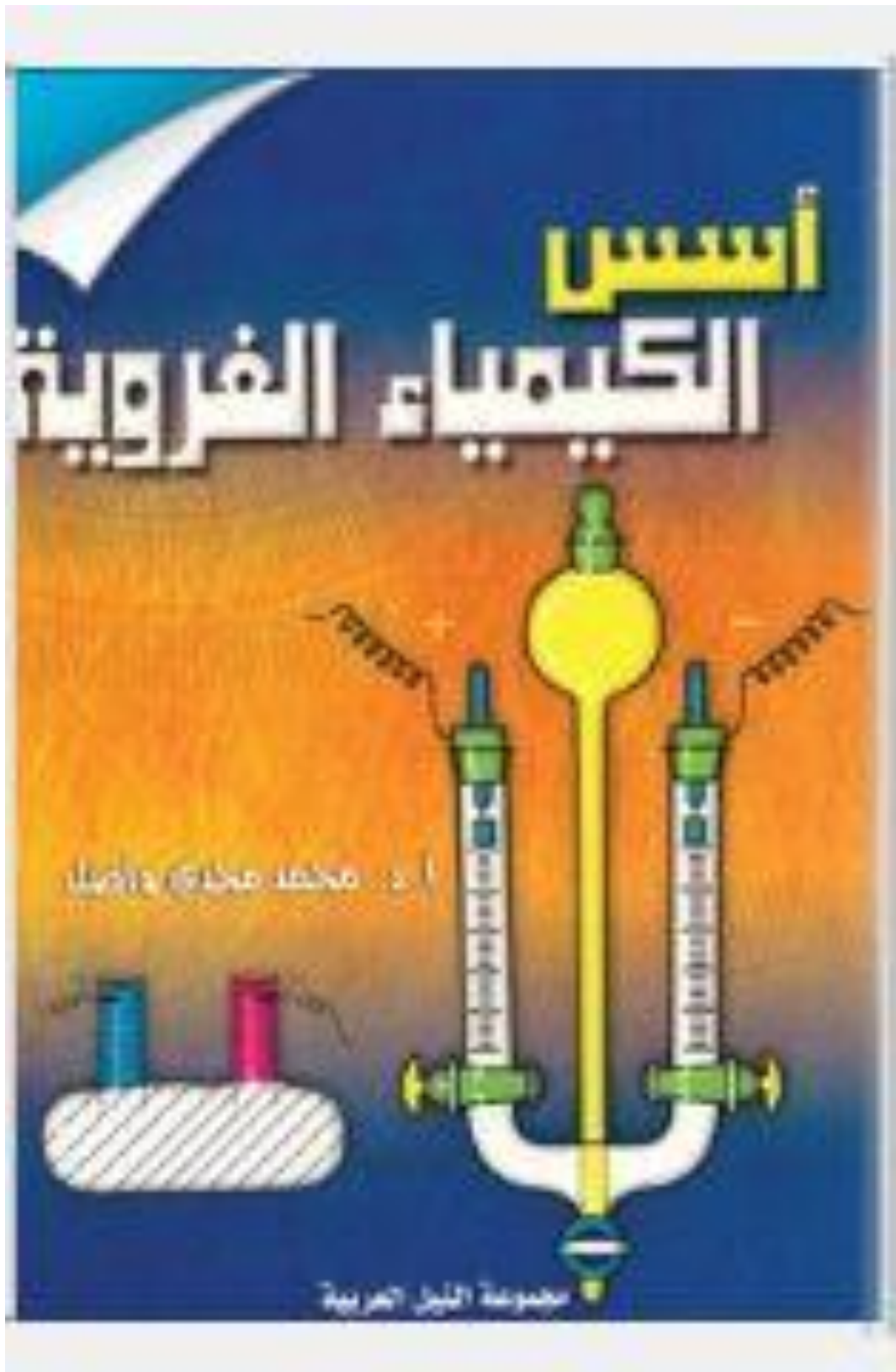


تم تصوير الكتاب وتحويله الى pdf

من قبل ميرنا محمد احمد



أسس الكيمياء الغروية

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم
جامعة الأزهر

مجموعة النيل العربية

عنوان الكتاب: اسس الكيمياء الغروية
المؤلف: أ.د. محمد مجدى واصل
رقم الإيداع: 20386
التقديم الدولي: 977-377-033-8
الطبعة: الأولى
سنة النشر: 2006
الناشر: مجموعة النيل العربية
العنوان: ص.ب. 4051 الحى السابع
مدينة نصر - القاهرة / ج.م.ع
التليفون: 00202/2707696 - 2754583
الفاكس: 00202/2707696
بريد إلكتروني: e-mail : arab_nile_group@hotmail.com



• حقوق النشر •

لا يجوز نشر أي جزء من هذا الكتاب أو اختزان مادته بطريقة
الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأية طريقة سواء أكانت إلكترونية أو
ميكانيكية أو خلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة ومقدماً

إهداء

إلى روح أبى وأمى ،
إلى زوجتى وأولادى ،
إلى أحفادى: نور الدين .. ومحمد ،
إلى كل الباحثين والدارسين ،
في مصر والعالم العربي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"رينا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا"

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسيت وعلمني

ما جهلت وانفعني بما علمتني يارب

- سهل أن تعجب باليد المكملة ،
وصعب أن ترى الجزء الآخر من الصورة .
- سهل أن تتمتع بأيام حياتك ،
وصعب أن تكسبها قيمة حقيقية .
- سهل أن تعد احدهم بأمر ما ،
وصعب أن تفي بوعدك بإخلاص .
- سهل أن تنتقد أخطاء الآخرين ،
وصعب أن تترك أخطاءك الشخصية .
- سهل أن تجرح شخصاً يحبك ،
وصعب أن تدوي الجراح التي ألمت به .

مقدمة

إن بعض الظواهر المرتبطة بالحالة الغروائية للمادة معروفة منذ زمن بعيد جدا .. ففي عام 1751 أشار (لومونوسوف) في كتاباته حول الكيمياء الفيزيائية إلى أننا نطلق اسم التختثر على تحول السائل السهل الحركة إلى سائل غليظ القوام وتحول هذا الأخير إلى جسم صلب حيث يتم ذلك بدون تبخر ملحوظ. وفي عام 1797 حصل (موسين - بوشكين) لأول مرة على صول فلز الزئبق . كما اكتشف (رينيس) عام 1809 ظاهرة الهجرة الكهربائية . وذلك عند دراسته لتأثير التيار الكهربائي على الجسيمات المعلقة في الماء . وبعد ذلك لاحظ (جريم) عند دراسته لظاهرة الذوبان . أن بعض المواد غير الذوابه في الماء تستطيع بالرغم من ذلك في ظروف معينة تكوين محاليل متجانسة تماما من حيث الشكل الخارجي .

ولقد وجد أن هذه المحاليل تختلف عن المحاليل العادية اختلافا ملموسا في الكثير من الخواص . حيث تبين أن المواد المذابة في هذه المحاليل لا تمر عبر أغشية مصنوعة من بعض المواد الطبيعية أو الصناعية مثل الأغشية المصنوعة من السلوفان . في حين يمر بسهولة في خلال هذه الأغشية المذيب والمواد المذابة في المحاليل العادية.

وألبيت الأبحاث التي أجريت على هذه الظواهر أن المواد التي تمر من خلال أغشية مماثلة تتمتع بقدرة على التبلور من المحلول في حين أن المواد التي لا تمر من خلال هذه الأغشية لا تستطيع التبلور . ولقد اقترح (جريم) أن يطلق على المواد الأولى اسم المواد البلورانية ، وعلى المواد الأخيرة اسم الغروائيات . نسبة إلى الغراء باعتباره واحد من الأفراد الرئيسية في هذه المجموعة.

• أسس الكيمياء الغروية •

وفي عام 1889 أثبت (شفيدوف) وجود بنية فراغية فى محاليل الجيلاتين المائية المخففة . وفيما بعد ظهر تقسيم المواد الى بلورية وغروانية وذلك لأنه بإمكان المادة الواحدة فى اغلب الأحيان ان توجد على شكل مادة بلورية او مادة غروانية وذلك تبعاً لظروف تحضيرها او استخلاصها . فملح الطعام مادة بلورية فى الظروف العادية . ولكنه يشكل فى البنزين محلولاً غروانياً كما ان الصابون الذى يشكل محلولاً غروانياً فى الماء يظهر فى الكحول خواص المادة البلورية.

وتعرف الجمل المشتتة بأنها الجمل التى تنتزع فيها مادة واحدة فى وسط مادة أخرى على شكل جسيمات دقيقة جداً . وتتألف مثل هذه الجمل من طورين أو أكثر وهما الطور المتشتت والمتشتت . والأول مكون من مجموع الجسيمات الدقيقة . والوسط المتشتت هو عبارة عن المادة المحيطة بهذه الجسيمات . أى ان جميع الجمل المشتتة هى جمل غير متجانسة.

والجمل الغروانية هى شكل خاص للجمل المشتتة . وتنتمي إليها الجمل التى تتمتع بدرجة تشتت عالية نسبياً . حيث يتراوح بعد الجسيمات فيها من 10 إلى 2000 Å . أى ان الجمل الغروانية يجب ان تقع من حيث درجة تشتت الجسيمات بين الجمل ذات التشتت الخشن والجمل المشتتة الجزيئية أى المحاليل الحقيقية.

كذلك فالجمل الغروانية لا يمكن اكتشاف الجسيمات بواسطة الميكروسكوب العادي . أى انها جمل غير متجانسة . وأيضاً نجد سطحها الكلى فى الجمل الغروانية كبير جداً . ويبلغ عشرات ومئات وآلاف الأمتار المربعة لكل

● مقدمة ●

جرام فمن الطور المتشئت . وهذا السطح الكبير جدا هو السبب في تمتع الجمل الغروانية ببعض الخصائص المميزة .

ونرى ان الجمل الغروانية متنوعة جدا . فهي منتشرة بشكل واسع في الطبيعة وتستخدم في العديد من الصناعات . وهناك عدد من المنتجات الصناعية التي تنسب الى الجمل الغروانية . ومن النواتج الطبيعية نجد اللبن والدم وبياض البيض وعدد كبير من انسجة الاجسام الحيوانية والنباتية . كما تنسب ايضا الى الجمل المشتتة الغيوم والضباب ودخان البراكين والعديد من المياه الطبيعية .

وتكون الحالة الغروانية للمادة في شتى فروع الصناعة عسرا هاما في مرحلة ما من مراحل معالجة المادة . وهذا ما يصادف مثلا في صناعة تكرير البترول والميتالورجيا والعديد من الصناعات الكيميائية الأساسية وغيرها . وفي صناعة مواد البناء يمر الاسمنت وبعض المواد الرابطة الاخرى بحالة غروانية أثناء التصلب . وتلعب الجمل الغروانية ، وكذلك الجمل القريبة منها . دورا كبيرا خاصة في العمليات الإنتاجية في الصناعات الغذائية وصناعة النسيج وصناعة الجلود والمطاط والصابون . والإيروصولات . والمواد الجيلاتينية .

وهذا الكتاب نموذج متواضع نقدمه لسد النقص الذي تعاني منه المكتبة العربية في هذا الفرع من فروع الكيمياء الفيزيائية . وليكون في متناول القراء الأعزاء من الأساتذة والباحثين والطلاب . ويفيد هذا الكتاب طلاب الكيمياء عموما وبصفة خاصة الذين يهتمون بالجوانب الصناعية والحيوية في الكيمياء سواء الدارسين بالكليات او الباحثين في الدراسات العليا . كما يمكن أن يفيد الكتاب العاملين في القطاع الصناعي والزراعي والصحي والباحثين في الكثير من معامل البحوث بالمؤسسات العلمية والصناعية .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ويحتوى هذا الكتاب على ثمانية أبواب وهى : (الخواص العامة للغرويات - الامتزاز في الكيمياء الغروية - الحركية في الكيمياء الغروية - الترطيب في الكيمياء الغروية - ثبات الأنظمة الغروية - المستحلبات في الكيمياء الغروية - الرغوي في الكيمياء الغروية)

وأخيرا أرجو من الأعضاء ان يسامحون فى الهفوات والأخطاء ان وجدت هنا وهناك . وعسى ان أكون بذلك قد قدمت عملا يضاف الى المكتبة العربية الكيميائية . والله ولى التوفيق

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول

الخواص العامة للغرويات

الباب الأول

" الخواص العامة للغرويات "

1- الدقيقة الغروية :

تكون دقائق المادة المذابة في محلول حقيقي (True solution) عادة على هيئة أيونات أو جزيئات مختلفة بين جزيئات المذيب (solvent). وبالنظر الى صغر حجم الايون أو الجزيئية فإنه يكون من الصعب بمكان رؤية دقائق المذاب بالعين المجردة أو حتى باستخدام أقوى المجاهر المعروفة الآن . ومن جهة أخرى فإن العالق (Suspension) يضم دقائق أكبر حجماً من الايونات والجزيئات في المحلول الحقيقي.

وتنتشر هذه الدقائق في وسط آخر بحيث يسهل للمتفحص ان يميز الدقائق المنتشرة في العالق بالعين المجردة أو باستخدام المجهر العادي . أما النظام الغروي (Colloidal System) فإنه يحتل موقعاً وسطاً بين المحلول الحقيقي والعلق . والدقائق المنتشرة في نظام غروي تكون أكبر حجماً من دقائق المذاب في المحلول الحقيقي ولكنها ليست من الكبر بكفاية بحيث يتيسر رؤيتها بالعين المجردة أو بالمجهر الاعتيادي .

والواقع ان ما سبق يعتبر أسلوباً عاماً في التمييز بين المحلول الحقيقي والنظام الغروي وبين النظام الغروي والعلق ، وأنه يصعب عملياً رسم حدود واضحة بين هذه الأنواع الثلاثة من الأنظمة ، ويكون الانتقال من نظام الى اخر متدرجاً في الكثير من الأحيان . وعلى اى حال فإن للنظام الغروي يمتلك من المميزات والخصائص ما تجعله يستحق ان يوضع في صنف قائم بذاته .

ووجد ان الحد الأعلى لقطر الدقيقة الغروية يقرب من الحد الأدنى لبعد الرؤية المجهرية البالغ 2×10^{-5} سنتمتر (2×10^{-7} متر) أو 0.2 مايكرون . أما الحد

● أسس الكيمياء الغروية ●

الأدنى لقطر الدقيقة الغروية فانه يصل الى 5×10^{-7} سنتمتر أو $(5 \times 10^{-9}$ متر) أو 5 ميللي مايكرون . والمقدار الأخير (5×10^{-9} سنتمتر) يقرب من قطر بعض الجزيئات الكبيرة التي تمتاز بوزن جزيئي عالي كالنشا والبروتينات والمطاط وبعض المنظفات والبوليمرات . وتظهر محاليل مثل هذه المواد خواص غروية رغم وجود الدقائق المنتشرة في المحلول بحاله جزيئية .

وتمتاز الدقيقة الغروية بمساحة سطحيه كبيرة قياسا الى حجمها ، اي ان نسبة المساحة السطحية للدقيقة الى حجمها تكون كبيرة نسبيا ، وان المحلول الحقيقي يكون عادة في طور متجانس واحد وله ليس بالإمكان فصل دقائق المذاب عن المذيب في مثل هذا المحلول الى طورين متميزين . ويمكن في النظام الغروي تمييز طورين منفصلان عن بعضهما بسطوح بينيه كبيرة وواضحة ، اذ أن هناك سطح بيني (Interface) يفصل الدقيقة الغروية عن الوسط الذي تنتشر فيه .

وهذا السطح البيني الفاصل يمتاز بقدرة عالية على امتزاز المواد الأخرى كما وأنه يتسم بجهد كهربائي (Electrical potential) أما في حاله السعالق (Suspension) ، فإن المساحة السطحية لدقيقة العالق تكون صغيرة قياسا بحجم الدقيقة ، ولذا فإن السطح الفاصل بين دقيقة العالق والوسط الذي تنتشر فيه لا يمتلك قدرة محسوسة على امتزاز المواد ، كما وأنه يتسم بجهد كهربائي صغير قياسا بما يتصف به السطح الفاصل في الحالة الغروية .

ويمكن توضيح مقدار هذا السطح البيني الفاصل من خلال تصور مكعب طول ضلعه سنتمتر واحد ينتشر في وسط مناسب . فالمساحة السطحية لمثل هذا المكعب تبلغ ستة سنتمترات مربعة والتي تمثل السطح البيني للمكعب في الوسط الذي ينتشر فيه . ولنفرض الآن ان هذه الدقيقة المكعبة الشكل قد تمت تجزئتها الى عدد كبير من المكعبات الصغيرة بحيث يبلغ طول ضلع الدقيقة المكعبة الجديدة 10^{-6} سنتمتر ، وهو يقرب من قطر الدقيقة الغروية .

● الخواص العامة للغرويات ●

وتكون المساحة السطحية للمكعبات الناتجة من تجزئة المكعب الأصلي تُصل إلى $10^6 \times 6$ سنتمتر مربع ، وهذه المساحة الجديدة اكبر من مساحة المكعب الأصلي بـ 10^6 مرة . فالمساحة البينية للدقائق في وسط الانتشار قد ازدادت زيادة هائلة عندما بلغ قطر الدقيقة المنتشرة إلى ما يقرب إلى من قطر الدقيقة الغروية . وإن هذه الزيادة الكبيرة في المساحة السطحية البينية ترافقها زيادة مطردة في الظواهر السطحية والكهربائية وزيادة في القدرة على امتزاز المواد إن وجدت هذه المواد معها في الوسط الذي تنتشر فيه الدقائق .

ويتألف النظام الغروي م طورين متميزين وهما :

1- طور المنتشر (Disperse phase) :-

هو الذي يتمثل في الدقائق الصغيرة الحجم والتي تتمتع بمساحة سطحية كبيرة وتنتشر هذه الدقائق في أرجاء النظام حيث يوجد الطور الآخر الذي يشتمل عليه النظام .

2- وسط الانتشار (Dispersion Medium) :-

وهو الطور الذي تنتشر فيه دقائق الطور المنتشر . وعندما تكون دقائق الطور المنتشر صلبة وطور الانتشار سائلا فإن النظام الغروي الذي يشتمل عليهما يسمى الصول (Sol) . وكلا الطورين في النظام الغروي يمكن ان يكون صلبا أو سائلا أو غازا . فالدخان والغيار يمثلان نظامين يشتمل كل منهما على دقائق صلبة منتشرة في وسط غازي . أما الضباب والسحاب والندى فأنها تمثل على دقائق سائلة منتشرة في وسط غازي . وهناك الكثير من المواد المعدنية التي تضم دقائق غازية أو سائلة أو صلبة منتشرة في الوسط الصلب .

والرغوة (Foam) تمثل نظاما ذا طورين أحدهما غازي وهو الطور المنتشر والآخر سائل الذي يمثل وسط أو طور الانتشار .

- أسس الكيمياء الغروية
- والمستحلب (Emulsion) يتكون من طور منتشر سائل في وسط انتشار سائل أيضا . وتكون دقائق الطور المنتشر في المستحلب اكبر حجما مما في الصول .
- ويبين الجدول التالي نماذج مختلفة من الأنظمة الغروية :

أنواع مختلفة من الأنظمة الغروية

تركيب النظام	تسمية النظام	بعض النماذج
دقائق صلبة في غاز	صول غازي (Aerosol)	الدخان , الغبار
دقائق سائلة في غاز	صول غازي	الضباب , السحاب , الندى
دقائق صلبة في سائل	صول (Sol)	الكبريت أو الذهب أو كلوريد الفضة في الماء
دقائق سائلة في سائل	مستحلب (Emulsion)	المايونيز والحليب
فقاعات غازية في سائل	رغوة (Foam)	بعض المبيدات
دقائق سائلة في صلب	جل (Gel)	الجيلاتين

2- الصول الغروي : The Colloidal sol :-

تبين أن الصول هو نظام غروي يكون فيه الطور المنتشر على هيئة دقائق صلبة منتشرة في وسط سائل . وقد يكون ميل دقائق الطور المنتشر نحو السائل الذي تنتشر فيه (سائل الانتشار) كبيرا فيسمى النظام الناتج عندئذ " الصول للايوفيلى (Lyophilic Sol) أو " الصول المحب للسائل " .

وقد لا توجد مثل هذه الصلة القوية بين الطور المنتشر ووسط الانتشار ، بل على العكس قد تميل دقائق الطور المنتشر الى النفور من سائل وسط الانتشار فيسمى

● الخواص العامة للغرويات ●
النظام عندئذ " الصول اللايوفوبى (Lyophobic sol) أو " الصول الكاره للمائ " .

وعندما يكون الماء وسط الانتشار فى هذين النظامين فلن الأول يسمى " الصول الهيدروفيلسى (Hydrophillic sol) أى " الصول المحب للماء " ، ولما النظام الآخر فإنه يسمى " الهيدروفوبى (Hydrophobic sol) أى " الصول الكاره للماء " .

والصول الكاره للمائ (الصول اللايوفوبى) ، كما هو واضح من الاسم ، يكون فى العادة أقل ثباتا من الصول المحب للماء (الصول اللايوفيلى) ، وان إضافة قليل من الكتروليت إليه تسبب ترسيب الدقائق الغروية . أما ترسيب الطور المنتشر فى صول محب للمائ (اللايوفيلى) فإنه يحتاج الى كمية كبيرة من الالكتروليت .

وعند تبخير أو تبريد الأنظمة الكارهة للمائ (اللايوفوبيه) تتكون مادة صلبة بحيث يتعذر استرجاع الحالة الأصلية ثانية بإضافة سائل وسط الانتشار الى المادة الصلبة المتبقية ، أو بتسخين المادة . وعلى العكس ، فلن الصول المحب للمائ (اللايوفيلى) يكون رجوعيا (Reversible) وهو بهذا يشبه المحلول الحقيقى .

وتعد أنظمة دقائق الكبريت أو الكبريتيد أو الهاليد فى الماء أمثلة على الصول الكاره للمائ (أو الماء) . أما الأصباغ والنشا والبروتينات فأنها تعد نماذج جيدة للصول المحب للمائ . ويصعب فى أحيان كثيرة رسم حدود فاصلة بين الصول المحب للمائ والصول الكاره للمائ ، حيث ان الأنظمة الغروية للكثير من الأكاسيد الفلزية تمتلك خواص تنفق جزئيا مع خواص كل من الصول المحب للمائ والصول الكاره للمائ .

● أسس الكيمياء الغروية ●

3- تحضير الغرويات :

أن الكثير من المواد الصلبة عند انتشارها في أوساط مناسبة أو عند تسخينها مع تلك الأوساط فأنها تنتج منتثرات (Dispersions) غروية ، مثال ذلك انتشار الجيلاتين أو النشا في الماء أو انتشار المطاط في البنزين . تسمى مثل هذه المواد بالغرويات الداخلية (Intrinsic colloids) والغرويات الداخلية تتكون من نوعين .

1- الجزيئات العيانية (Macromolecules) :-

وهي مواد تتصف بأوزان جزيئية عالية ويكون قطر الجزيئة العيانية بقدر قطر الدفقة الغروية .

2- الميسلات (Micelles) :-

والميسل (Micelle) ينشأ عن تجمع عدد من الجزيئات (أو الأيونات) معا على هيئة كرات أو صفائح أو بشكل سلاسل .

وتتجه النهاية القطبية للجزيئة في الميسل نحو سائل وسط الانتشار إذا كان قطبيا أو بالعكس إذا كان سائل الانتشار غير قطبي ، ويكون قطر الميسل بقدر قطر الدفقة الغروية . وإن الأنواع المختلفة من الصابون والمنظفات ومنشطات السطوح والكثير من المواد الصناعية الأخرى أمثلة جديدة للميسلات .

وتمتلك أنظمة الغرويات الداخلية خواص الصول المحب للسائل (الصول اللايوفيلى) . ومن جهة أخرى فإن الغرويات الخارجية (Extrinsic colloids) تنتج من انتشار دقائق صغيرة لها أوزان جزيئية منخفضة في أوساط مناسبة . ويكون ميل الدقائق المنتشرة في هذه الأنظمة نحو وسط الانتشار ضعيفا ، وهي بهذا تمتلك خواص الصول الكاره للسائل (اللايوفوبى) . ويتم تحضير الغرويات الداخلية عادة بطرق مختلفة نذكر منها طريقتين :

● الخواص العامة للغرويات

أولاً : طريقة التكثيف (Condensation Method) :-

وتلخص هذه الطريقة بأن المواد التي يراد تحضير الصول منها تكون موجودة على هيئة أيونات أو جزيئات في محلول حقيقي ، وانه نتيجة التفاعل الكيميائي الذي يحدث بين هذه المواد تتكون دقائق بأبعاد غروية ، وتتطلب هذه الطريقة التحكم بكميات المواد الموجودة في وسط الانتشار وذلك منعا لحدوث الترسيب ، وقد استخدمت تفاعلات كيميائية متنوعة لتحضير مثل هذه الأنظمة الغروية . ويجرى تحضير الصول الغلزي بأختزال محاليل أملاحها أو أكاسيدها الذاتية .

والعوامل المختزلة التي تصلح لتحقيق هذا الغرض هي في المادة مواد غير الكتروليتية مثل الهيدروجين و أحادي أكسيد الكربون و الفورمالديهايد و الهيدرازين و الهيدروكسيل أمين . وقد استخدمت نفس هذه الطريقة لتحضير صولات الذهب والفضة والبلاتين والاريديوم والبلاديوم .

ويزداد ثبات واستقرار الصول الغلزي المحضر بإضافة مقدار صغير من الصمغ العربي (Gum Arabic) إليه . كما استخدمت عملية الأكسدة لتحضير المنتشرات الغروية ومن الأمثلة على ذلك أكسدة محلول مائي من كبريتيد الهيدروجين بواسطة الأوكسجين أو ثنائي أوكسيد الكبريت وذلك من أجل الحصول على صول الكبريت . وكذلك فإنه يمكن تحضير صول السلينيوم بأسلوب مماثل باستخدام محلول سلينييد الهيدروجين .

وأمكن كذلك تحضير صولات الحديد والألومنيوم والكروميوم والتقصير والثوريوم والزركونيوم بطريقة التحلل المائي للأملاح هذه العناصر . والقواعد المشتقة من هذه الفلزات تعاني تحللاً مائياً بسهولة بالغة ، ويمكن التحكم بظروف التحضير الحصول على أكسيد الفلز بحالة غروية ، كما ان إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محاليل سيانيد الزئبق أو الزئبقوز يؤدي إلى تكوين كبريتيد الزئبق أو الزئبقوز الغروي . كما ويمكن تحضير صول هاليد

● أسس الكيمياء الغروية ●
الفضة من مزج محاليل مخففة لهاليد قنوي مع ملح الفضة شرط وجود الهاليد أو ملح الفضة بزيادة قليلة .

ثانيا : طريقة الانتشار Dispersion Method :-

ويتم في هذه الطريقة تفتيت كتلة المادة الى دقائق بأبعاد غروية . ويستخدم الماء لهضم الدقائق الناتجة وتحويلها الى الحالة الغروية كما هو الحال عند تحضير الصول المحب للماء من النشا أو الجيلاتين بالاستعانة بالماء . وقد يستخدم مذيبي عضوي لهضم الدقائق السيلوز في مزيج من الايثر والايثانول . ويسمى الناتج صول الكولوديون (Collodion sol).

وتستخدم الطاحونة الغروية (Colloidal Mill) لسحق مادة الى دقائق بأبعاد الدقائق الغروية . وقد يمرر قوس كهربائي في أسلاك من البلاتين أو الذهب أو الفضة المغورة في الماء حيث يساعد القوس على تبخير مقدار من السلك الفلز وتحويله الى دقائق منتشرة في الماء لتكوين الصول الغروي . فالحرارة العالية التي تتولد من القوس الكهربائي تسبب تبخير الفلز . ومن ثم يتكثف البخار الناتج فينتج بذلك الصول الغروي . وتضاف كمية قليلة من الكتروليت الى الصول لإكسابه الثبات والاستقرار اللزمين .

4- الصول الكاره للماء (الصول الهيدروفوبي) :-

إذا وضعنا صول كاره للماء (صول هيدروفوبي) في مجال كهربائي فإن الدقائق الغروية للصول تتحرك باتجاه احد القطبين أو بعكس ذلك الاتجاه . وبذل هذا السلوك على ان الدقائق الغروية مشحونة كهربائيا وذلك قياسا بوسط الانتشار الذي توجد فيه الدقائق . وتسمى ظاهرة حركة وانتقال الدقائق الغروية بتأثير مجال كهربائي " بالترحيل الكهربائي (Electrophoresis) . ويمكن ملاحظة حركة الدقائق الغروية بتأثير مجال كهربائي باستخدام المجهر الخارق أو المجهر العادي أحيانا إذا كانت الدقائق الغروية تتصف بلون معين يختلف عن لون وسط الانتشار .

● الخواص العامة للغرويات

وتحمل دقائق الصول الغروي لبعض الأصباغ القاعدية والأكاسيد المائية لبعض الفلزات شحنات كهربائية موجبة . ويعتمد نوع الشحنة الكهربائية للدقائق الغروية في صول عادة على طريقة تحضيره . و الدقائق الغروية المتفككة بتأثير مجال كهربائي تمتلك في العادة سرعة مقاربة لسرعة الأيونات الألكترونية ، ولكن حركة وانتقال هذه الدقائق بواسطة المجال الكهربائي لا تسبب توصيلا كهربيا بسبب قلة الدقائق المشحونة في الصول قياسا بالعدد الكبير من الأيونات الموجودة في محلول الكتروليتي .

ونرى ان الشحنة الكهربائية التي تحملها الدقائق الغروية مهمة لغرض ثبات الصول الغروي وان إزالة هذه تصفى عادة عدم استقرار على الصول كما ان وجود مقدار قليل من الاكتروليت في صول غروي يزيد من ثبات واستقرار الصول . فإذا اضيف محلول مخفف من ملح الفضة الى زيادة قليلة من محلول مخفف ليويديد الصوديوم يتكون يودييد الفضة ، وتكون دقائق اليودييد في الصول الناتج مشحونة بشحنة سالبة.

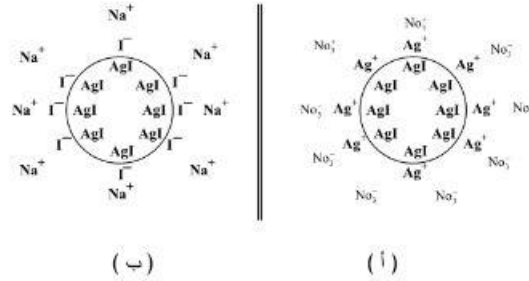
أما إذا أصبح محلول مخفف من يوديد الصوديوم إلى زيادة قليلة من محلول نترات الفضة فإن دقائق يوديد الفضة المتكونة تكون مشحونة بشحنة موجبة . وإذا كان المحلولان الممزوجان معا أو محلول يوديد الصوديوم ومحلول نترات الفضة ، متكافئين في التركيز فإن يوديد الفضة المتكون يكون غير مستقر وسرعان ما يعاني ترسبا كاملا ويتجمع في أسفل المحلول.

ويُفسر ثبات الدقائق الغروية في الصول إلى امتزاز الأيونات الموجودة بزيادة قليلة في الصول على سطح الدقائق . وعلى هذا فإن الدقائق السالبة ليوبيد الفضة ناتجة عن امتزاز أيونات الليوبيد على سطح دقائق يوبيد الفضة ، كما وأن سبب الشحنات الكهربائية الموجبة على دقائق يوبيد الفضة في وجود زيادة من نترات الفضة ناتج عن امتزاز أيونات الفضة الموجبة على سطح الدقائق الغروية (يوبيد الفضة) هو من مكونات تلك الدقائق ، أي أنه من نوع الأيونات التي تدخل في تركيب يوبيد الفضة.

أسس الكيمياء الغروية

وكقاعدة عامة ، فإن المواد الصلبة الأيونية مثل هاليد الفضة أو أكسيد الفضة أو كبريتيد الفضة تفضل امتزاز تلك الأيونات التي تشابه أيونات تراكيبها الكيميائية . وعلى هذا فإن هاليد الفضة يميل إلى امتزاز أيونات الفضة أو أيونات الهاليد الموجودة بزيادة في الوصول . أما أكسيد الفلز فإنه يمتز إما أيونات الفلز أو أيونات الهيدروكسيد .

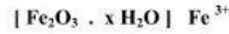
ويبين الشكل التالي ثبات صول يوديد الفضة بواسطة أيونات اليوديد أو أيونات الفضة . وتساعد أيونات الصوديوم في حالة دقائق يوديد الفضة السالبة على اكتمال تعادل الصول كهربائياً . أما في حالة دقائق يوديد الفضة الموجبة فإن التعادل الكهربائي للوصول يتم بواسطة أيونات النترات . ويعزى الصول الغروي في الواقع إلى التنافر الكهربائي بين الدقائق المنتشرة التي تحمل شحنات متشابهة . كما أن زوال استقرار الصول ينجم عن إبعاد وإزالة الألكتروليت المسبب لتلك الشحنات .



ثبات صول يوديد الفضة بواسطة أيونات (أ) الفضة ، (ب) اليوديد المتمزة على دقائق يوديد الفضة . ويبين الشكل أيضاً الأيونات المقابلة التي تساعد على التعادل الكهربائي .

● الخواص العامة للغرويات ●

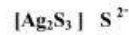
وقد أمكن تحضير صول أوكسيد الحديد المائي بشحنات موجبة أو سالبة .
وتتكون الدقائق الموجبة الشحنة في وجود زيادة من ايونات الحديدك ، وانه يمكن
التعبير عن الدقيقة الغروية كيميائيا بالصيغة التالية :



حيث يشير x إلى عدد جزيئات الماء المرتبطة بجزيئة الأوكسيد . أما صول أوكسيد
الحديد المائي السالب فلنأخذ نحصل عليه في وجود زيادة من ايونات الهيدروكسيد التي
تضفي على الدقائق الثبات والاستقرار . وتكتب الصيغة الكيميائية للدقيقة الغروية
في هذه الحالة على النحو الآتي :



كما أن وجود ايونات الكلوريد في الصول الموجب ، وايونات الصوديوم في الصول
السالب ، يساعد على اتمام التعادل الكهربائي للصول . كما يعزى ثبات دقائق
صول كبريتيد الفضة السالبة في وجود زيادة من ايونات الكبريتيد في الصول إلى
امتزاز هذه الايونات على سطح دقائق الصول . والصيغة الكيميائية للدقيقة الغروية
في هذه الحالة تكون عادة :



5- ترسيب وتخثر الدقائق الغروية :

تبين لنا مما سبق ان مقداراً قليلاً من الإكتروليت ضروري لثبات الصول
المحب للماء (اللاتوفيلي) ولا سيما اذا كان وسط الانتشار ماء ، الا ان زيادة كمية
الإكتروليت عن الحد اللازم تسبب ترسيب الدقائق الغروية وقد درس فعل
الترسيب للإكتروليتات مختلفة على أنواع كثيرة من الصولات الغروية ، وكانت نتائج
تلك الدراسة كما يلي :

أولاً: ان الايون الأكثر تأثيراً وفاعلية في ترسيب الدقائق الغروية في صول هو
الايون الذي يحمل شحنة مخالفة لشحنة الدقيقة الغروية .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ثانياً : تزداد فاعلية الايون على ترسيب الدقائق الغروية في صول بازدياد تكافؤ الايون .

و النتيجةين السابقتين واللتي تعبران عن تأثير الشحنة الكهربائية والتكافؤ لايون على ترسيب الدقائق الغروية في صول تكونات قاعدة اساسية تعرف بقاعدة هاردى - شولز (Hardy-Schulze rule) . ويبين الجدول التالي تطبيق هذه القاعدة في ترسيب الدقائق الغروية في صول أوكسيد الحديد الموجب , حيث يتضح من الأرقام تأثير تكافؤ الايون السالب وتأثير الحد الأدنى لتركيز الالكترونات المضاف الى الصول في إحداث الترسيب .

تطبيق قاعدة هاردى شولز على ترسيب صول أوكسيد الحديد الموجب

الالكترونات	تكافؤ الايون السالب	الحد الأدنى لتركيز الالكترونات المؤثر
KCl	1	103 مللي مول في اللتر
KBr	1	138 مللي مول في اللتر
KNO ₃	1	131 مللي مول في اللتر
K ₂ CrO ₄	2	0.325 مللي مول في اللتر
K ₂ CO ₄	2	0.219 مللي مول في اللتر
K ₄ Fe(CN) ₆	2	0.096 مللي مول في اللتر

كما ويبين الجدول التالي تطبيق قاعدة هاردى - شولز في ترسيب الدقائق الغروية في صول كبريتيد الزرنيخ السالب , حيث يتضح في هذا الجدول تأثير تكافؤ الايون الموجب وتأثير الحد الأدنى لتركيز الالكترونات المضاف في عملية الترسيب .

● الخواص العامة للغرويات

تطبيق قاعدة هاردي شولز على ترسيب الدقائق الغروية في صول

كبريتيد الزرنيخوز السائب .

الالكتروليت	تكافؤ الايون السالب	الحد الأدنى لتركيز الالكتروليت المؤثر
NaCl	1	مللي مول في اللتر (51)
KNO ₃	1	مللي مول في اللتر (50)
K ₂ SO ₄	1	مللي مول في اللتر (63)
MgSO ₄	2	مللي مول في اللتر (0.81)
BaCl ₂	2	مللي مول في اللتر (0.69)
AlCl ₃	2	مللي مول في اللتر (0.093)

وبالاحظ من المعلومات المذكورة في الجدولين أن ازدياد تكافؤ الأيون المؤثر

(وهو الأيون المخالف في شحنته لشحنة الشفائق الغروية يؤدي إلى التقليل من كمية الكهترونية اللازم لإحداث الترسيب . كما ويلاحظ في الجدول الثاني أن تغيير تكافؤ الأيون المشابه في شحنته لشحنة ذفيقة الغروية يؤثر قليلا على الحد الأدنى لتركيز الكهترونية المسبب للترسيب .

ووجد ان إضافة مادة محبة للسائل الى صول كاره للسائل يؤدي في الغالب

إلى التقليل من حساسية الدفاع في الوصول للكاره للسائل تجاه التأثيرات الترسبية للكتوروليدات، وتسمى هذه الظاهرة بالفعل الوقائي (Protective Action). وتكون المادة المحبة للسائل (اللايوفيلية) بمثابة الغروي الوقائي (Protective Colloid) وعلى هذا فإن مواد غروية (محبة للسائل) كالجلايئين والنشا والابومين تعتبر واقبات جيدة وأنها تضيف الثبات والاستقرار على الدفاع الغروي في الوصول للكاره للسائل (اللايوفوبي).

ويعتبر الجيلانين من أحسن الغرويات الواقية ، اما زلال البيض والصمغ

العربي فهما أقل تأثراً من الجيلين في وقاية الصول الكاره للسائل ، أما تشا البطاطا

● أسس الكيمياء الغروية ●

فله تأثير ضعيف جدا في هذا المجال ، والغالب أن المادة المحبة للسائل تعاني امتزازا على سطح الدقائق الغروية الكاره للسائل وذلك فأنها تحول الأخيرة الى صول له خصائص المادة المحبة للسائل .

6- تنقية المنتثرات الغروية : Purification of colloidal Dispersions

استعملت طريقتان لإزالة المواد الموجودة بحالة محلول حقيقى فى الصول الغروي ، وتعتمد الطريقتان على الحجم الكبير للدقائق المنتشرة فى الصول . فالعملية المسماة بالديليزة (الانفاذ Dialysis) تعتمد على حقيقة أساسها ان المواد التى توجد فى الصول الغروي على هيئة محلول حقيقى يمكنها أن تمر خلال الحاجز الذى يمثل بغشاء الانفاذ (Dialyzing Membrane) .

ومن الضروري التأكيد هنا ان فعل غشاء الانفاذ فى إمرار المحلول الحقيقى دون الدقائق الغروية ليست بعملية انتخال (Sieving) أى ان منع مرور الدقائق الغروية الكبيرة من قبل غشاء الانفاذ لا يعنى ان الغشاء يعمل عمل المنخل (sieve) فى منع نفوذ الدقائق الكبيرة لمادة دون الدقائق الصغيرة .

والواقع أن فصل المكونات التى تكون بحالة محلول حقيقى عن الدقائق الغروية المنتشرة يعتمد على تباين السرع النسبية للدقائق المنتشرة من خلال ثقوب الغشاء . فالدقائق الغروية تنتشر ببطئ من خلال غشاء الانفاذ بسبب كبر حجمها بينما تمر الجزيئات الصغيرة والأيونات الموجودة فى الصول كمحلول حقيقى بسرعة أكبر .

وقد استخدمت لأغراض تنقية الدقائق الغروية أغشية مصنوعة من مواد مختلفة مثل الأغشية السليكونية وأغشية نترات السليوز وأغشية خلاص السليوز . ويربط الغشاء عادة بإحدى نهايتى أنبوب مفتوح ثم يوضع المنتثر الغروي داخل الأنبوب ومن ثم يغمر الأنبوب من نهايته المحاطة بالغشاء فى إناء يحتوى على ماء . ويتم تغيير ماء

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

فالمغبر (Parameter) الأول هو كفاءة (Efficiency) منشط السطح أما المغبر الآخر فيسمى بالتأثيرية (Effectiveness) . وقد لا تعطى المغبران بصورة متوازية ، بل توتران في الغالب بشكل متعارض .

والكفاءة تستعمل على أنها مقياس لتكرير منشط السطح في الطور السائل عند الاتزان واللازم لإحداث مقدار معين من التأثير أو المغبر في الظاهرة البيئية . أما التأثيرية فأنها تتخذ كمقياس لأقصى تأثير يمكن أن يحدثه منشط السطح في عملية السطح البيئي بغض النظر عن تركيزه في الطور السائل .

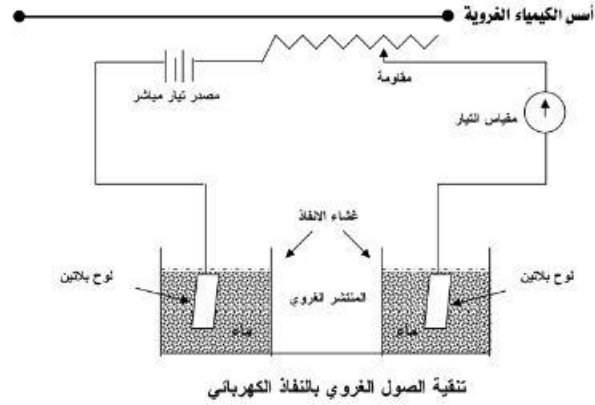
وعندما يحتوى نظام غروي على تركيز صغير من منشط السطح ، فإن مقدار المغبر الذى يسببه منشط السطح في أية ظاهرة من الظواهر التى تقتزن بالسطح البيئي يكون فعلا دالة لمقدار منشط السطح الممتز عند السطح البيئي . ويتم تعريف الكفاءة (ef) عمليا من حاصل قسمة تركيز منشط السطح عند السطح البيئي (C_I) إلى تركيزه في سائل الانتشار (C_B) ، أى أن :-

$$Eff. = C_I / C_B$$

ولما كانت هذه النسبة تقدر عادة بدلالة تغير الطاقة الحرة Δ G لانتقال جزيئات منشط السطح من داخل سائل الانتشار إلى السطح البيئي ، لذا :

$$C_I / C_B = \exp (- \Delta G/RT)$$

وبهذا تكون الكفاءة قد ارتبطت بتغير الطاقة الحرة لعملية الانتقال . كما أن فائدة إيجاد تأثير منشط السطح على بعض ظواهر السطح البيئي بدلالة بعض المتغيرات ترتبط بتغير الطاقة الحرة لفعل منشط السطح في تلك الظاهرة تكمن في إمكان تفسير تغير الطاقة الحرة الكلية إلى تغيرات الطاقة الحرة المتعلقة بتأثير المجاميع التركيبية المختلفة في جربة منشط السطح .



وعند غلق الدائرة الكهربائية وإمرار التيار الكهربائي في اللوحين المغمرين في الماء تنسحب أيونات من المنطقة الوسطى المحصورة بين غشائي الانفاذ باتجاه منطقتي الماء الموجودتين على الجانبين ، وتبقى الدقائق الغروية في المنطقة الوسطى ، أي أن إمرار التيار الكهربائي في الدائرة بهذه الصورة يؤدي إلى تخلص الصول الغروي من الأكتروليتات .

وتستخدم طريقة أخرى لتنقية المنتشرات الغروية تعرف بطريقة الترشيح الخارق (Ultra Filtration) حيث أن مسامات أجود وأرق أنواع ورق الترشيح تعد كبيرة بحيث لأنها تسمح بمرور الدقائق الغروية الكبيرة من خلالها ، أما المسامات المناسبة لأغراض منع مرور الدقائق الغروية من خلالها فهي تلك المسامات التي تجدها عادة في مادة الكولوديون (Collodion) أو السليلوز . ويمكن الاستعانة بمثل هذه المواد لأغراض ترشيح الصول الغروي وفصل الدقائق الغروية الكبيرة عن بقية وسط الانتشار .

7- الحركة البراونية : **Brownian Motion** :-

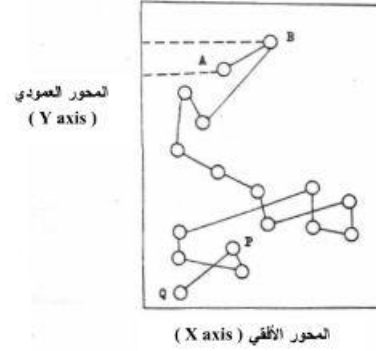
استطاع العالم براون (R.Brown) رؤية حركة دقائق الحبوب المطحونة , وكذلك رؤية دقائق صغيرة لمواد أخرى , وهي منتشرة في وسط سائل على هيئة عالق (Suspension) وذلك باستخدام مجهر مناسب . وقد وجد ان حركة الدقائق العالقة كانت عشوائية وفي اتجاهات مختلفة . وقد عبر براون عن مشاهدته عندئذ على النحو الآتي :-

"ان حركة الدقائق العالقة في السائل ليست ناتجة عن تيارات السائل , وهي ترجع كذلك الى التبخير التدريجي للسائل ولكنها تعود بالتأكيد الى حركة الدقائق نفسها".

وقد اطلق على هذه الحركات العشوائية وصف ' الحركة البراونية ' (Brownian Motion) أي أن دقائق الدخان مثلا تتصف بالحركة البراونية . والحركة البراونية يروها بصري ساطع على الحركة العشوائية لجزيئات أي غاز (أو سائل) في أية درجة حرارية فوق الصفر المطلق .

والدقائق المنتشرة في صول غروي تعاني أيضا حركة براونية . والدقيقة التي تتحرك بصورة عشوائية سواء كانت الحركة في عالق أو في صول غروي تمتلك إزاحات (Displacements) عشوائية , ويتغير اتجاه الدقيقة بسرعة عند الإزاحة بحيث يتعذر قياس سرعة الدقيقة بدقة . ويمكن القيام بمحاولة لتتبع موقع دقيقة عالقة أو غروية عقب مرور أزمان ثابتة ومنظمة . كما في الشكل التالي :

● أسس الكيمياء الغروية ●



وفي هذا الشكل نرى مواقع دقيقة عالقة في أزمان كل منها (30) ثانية
عندما تتحرك الدقيقة من A إلى B ومن ثم تستمر الحركة إلى P و Q ، حيث
جرى تمثيل الدقيقة في هذا الشكل بدائرة صغيرة ، وتعبير أطوال الخطوط المنقطعة
الأفقية في الشكل عن الإحداثيات السينية (X) للدقيقة ، ويتم الحصول على الإزاحة
 ΔX خلال زمن (30) ثانية من طرح مسافتين أفقيتين متتاليتين على محور X .
وعلى سبيل المثال فإنه عند انتقال من A إلى B فإننا نحصل على المقدار
 ΔX من طرح الخط الأفقي المنقط لل نقطة B من الخط الأفقي المنقط للنقطة A
الواقعة فوق النقطة B . ومن الطبيعي أن تكون هناك إزاحة أخرى للدقيقة على
محور Z والذي يكون عموديا على مستوى الورقة .

وقد أظهر العالم أينشتاين (Einstein) وجود علاقة بين الإزاحة البراونية
(ΔX) ومعامل الاحتكاك (f) للدقيقة المتحركة ، حيث (f) هي القوة اللازمة

● الخصائص العامة للغرويات ●

لإكساب الدقيقة سرعة مقدارها متر واحد في الثانية ، وتكون العلاقة كما في المعادلة الآتية :

$$\frac{(\overline{\Delta X})^2}{2\Delta\tau} = \frac{RT}{Nf}$$

حيث أن $(\overline{\Delta X})^2$: معدل قيمة مربع الإزاحة على امتداد محور X ،

و $\Delta\tau$: هو الزمن الذي يتخلل اية ازلحتين متتاليتين .

لما R : فهو ثابت الغاز .

و N عدد أفوجادرو .

وإذا كانت الدقيقة الموجودة في العالق أو الصول للغروي كروية الشكل فلأن

علاقة معامل احتكاكها (f) بنصف القطر (r) تكون كما في المعادلة التالية :

$$f = 6\pi \eta r$$

تسمى هذه العلاقة بمعادلة ستوك (Stokes's equation) والمقدار η

يمثل لزوجة المذيب ، وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة الأولى نحصل على -

$$\frac{(\overline{\Delta X})^2}{\Delta\tau} = \frac{RT}{6N\pi\eta r}$$

وتستخدم هذه المعادلة لحساب نصف قطر الدقيقة العالقة أو الغروية من قياسات

ΔX و $\Delta\tau$. كما واستخدمت هذه المعادلة أيضا في حساب عدد أفوجادرو N .

8- الأوزان الجزيئية للدقائق الغروية :

يحتوى الصول المحب للسائل في كثير من الأحيان على دقائق منتشرة في

مذيبات مناسبة ، ويزيد الوزن الجزيئي للدقائق أحيانا على (10.000) ، مثال

ذلك البروتينات أو النشا في الماء ، والمطاط أو البولي ستايرين في البنزين وكلوريد

● أسس الكيمياء الغروية ●

البولي فينيل في الديوكسان . كما ان الطرق التي تعتمد قياس الارتفاع في درجة الغليان أو الانخفاض في درجة التجمد أو انخفاض الضغط البخاري ليست مناسبة لايجاد الأوزان الجزيئية للدقائق المنتشرة في صول غروي .

ولقد وجد انه في المحاليل التي تحتوى على تراكيز معينة من المذاب يكون عدد جزيئات الدقائق المذابة أو المنتشرة اقل عندما يكون الوزن الجزيئى عاليا وذلك قياسا بعدد جزيئات نفس التركيز من الدقائق عندما يكون الوزن الجزيئى منخفضا . وتبعاً لذلك فإن تغيرات درجة الغليان أو درجة التجمد أو الضغط البخاري تكون اقل في حالة الدقائق التي تمتلك أوزان جزيئية عالية مقارنة بالحالة عندما يكون الوزن الجزيئى منخفضا .

ولنتصور محلولاً جراماً واحداً من مذاب وزنة الجزيئى (100) فى (100) جرام من الماء . ان مثل هذا المقدار (جرام واحد) من المذاب يسبب انخفاضاً فى درجة تجمد الماء قدره 0.186 درجة مئوية . أما إذا كان الوزن الجزيئى لنفس المذاب هو (10.000) فإن مقدار الانخفاض فى درجة التجمد الذى يسببه نفس المقدار من المذاب يصبح 0.00186 درجة مئوية وهذا المقدار صغيرٌ ويصعب قياسه بالدقة المطلوبة ولاسيما فى القياسات الروتينية .

ويسرى هذا الحكم أيضاً على قياسات الارتفاع فى درجة الغليان . كما ان خفض الضغط البخاري للمذيب فى النظام الذى يشتمل على دقائق بوزن جزيئى عالى يكون هو الآخر صغيراً بل واصغر من الخطأ التجريبي للقياسات . وعندما يراد ايجاد الوزن الجزيئى لمادة غروية يتراوح وزنها الجزيئى بين (10.000) ومليون فإن الضغط الأزموزى هو القياس المعول عليه فى ايجاد الوزن الجزيئى رغم كون مقدار الدقة حتى بهذه الطريقة غير كاف .

وتبين ان الكثير من المواد الغروية تكون عادة على هيئة سلاسل وتضم كل سلسلة منها مجموعة كبيرة من الذرات ، وان السلاسل هذه تتداخل عادة مع بعضها البعض

● الخصائص العامة للغرويات ●

بصورة تكاد تكون عشوائية . وترتبط بكل سلسلة أعداد كبيرة من جزيئات المذيب التي تكون في الغالب صغيرة . ونتيجة لتقيد وإزالة هذه الأعداد من جزيئات المذيب من المحلول فإن الحجم الحر (free volume) للمذيب يقل بشكل ملحوظ مسببا بذلك زيادة في التركيز الفعال للمذاب .

وينجم عن ذلك ازدياد التأثير المتبادل بين الدقائق المنتشرة وهذا يؤدي الى انحراف النظام بدرجة محسوسة عن السلوك المثالي حتى عندما يكون تركيز الدقائق المنتشرة منخفضا . ويفهم مما سبق ان وجود دقائق ذات أوزان جزيئية عالية في نظام يقترن عادة بابتعاد النظام عن السلوك المثالي . ونعرض الحصول على نتائج ومعلومات تعبر عن الحالة المثالية في النظام الغروي . وهي الحالة المنشودة لأغراض تقدير الوزن الجزيئي . فإنه يستلزم اجراء سلسلة من قياسات الوزن الجزيئي تراكيز مختلفة للدقائق المنتشرة في النظام .

وعند استخدام الضغط الأزموزي Osmotic Pressure لإيجاد الوزن الجزيئي فإنه لابد من اجراء قياسات عديدة للضغط الأزموزي (π) في تراكيز مختلفة (C) للدقائق المنتشرة في الصول الغروي ومن ثم تستكمل القراءات الى التخفيف النهائي ($O \rightarrow C$) . وباستخدام معادلة فانست هوف (Vant Hoff) في التخفيف النهائي :

$$\lim \left(\frac{\pi}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{M}$$

حيث M الوزن الجزيئي للدقائق الغروية المنتشرة . والمقدار $\lim (\pi/C)_{C \rightarrow 0}$ يعبر عن القيمة النهائية للمقدار (π / C) عند التخفيف النهائي حيث يصبح التركيز (C) صفرا . وعند رسم قسيم (π / C) مقابل C تكون العلاقة الناتجة خطية . وعند استكمال العلاقة الخطية الى القيمة التي يصبح فيها

● أسس الكيمياء الغروية ●

التركيز صفراً ($C = 0$) ، فإن هذه القيمة النهائية تساوى RT/M يستحصل على المقدار M .

ويتم غالبا إجراء قياسات الضغط الأزموزي للمواد الغروية باستخدام صفيحة رقيقة من السيلوفين كغشاء نصف منفذ (Semi-permeable Membrane). ويتم ربط الصفيحة بأسفل أنبوب والأنبوب الدقيق الذي يرتفع فيه السائل له قطر داخلي صغير وذلك للتقليل من تخفيف الصول بواسطة المذيب النافذ اليه ، ان المحلول الذي يبلغ تركيزه 1% وزنا والذي يضم دقائق منتشرة وزنها الجزيئى (100.000) يسبب ضغط أزموزي قدره (25.2) ملليمتر من الماء ، وان مثل هذا الضغط قابل للقياس بدقة لا بأس بها . وفي بعض محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية العالية كالبروتينات يكون لجميع الدقائق المنتشرة التي تمتلك نفس الوزن الجزيئى .

وتسمى مثل هذه المواد المنتشرة التي تمتلك نفس الوزن الجزيئى بالمنتشرات الاحادية (Monodisperses) . وهناك مواد كثيرة أخرى كالبوليمرات (polymers) التي تمتلك أوزان جزيئية عالية إلا أنها تسمى بالمنتشرات المتعددة (polydisperses) . وتضم مثل هذه المواد دقائق بأوزان جزيئية متباينة ، وان الوزن الجزيئى لهذه المواد هو معدل الأوزان الجزيئية المختلفة .

ولما كان الضغط الأزموزي يعتمد على عدد دقائق المذاب (أو عدد دقائق المنتشرة) فى المحلول وليس على حجوم (أو أبعاد) تلك الدقائق فإن الوزن الجزيئى M يعبر عن المعدل العددي للوزن الجزيئى (Number Average Molecular Weight) ويرمز اليه بالرمز $\bar{M}_n$ ، وهو يمثل الكتلة الكلية للمادة المنتشرة مقسومة على عدد الجزيئات الموجودة فى الصول أو المحلول ، أى أن :

● الخواص العامة للغرويات ●

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

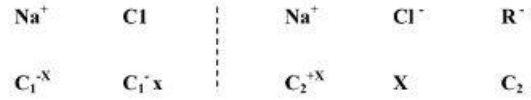
حيث n_i عدد دقائق المولات من نوع i الذى يبلغ وزنه الجزيئى M_i . ولما كانت الجزيئات الصغيرة والكبيرة تساهم بنفس المقدار فى الضغط الازموزى ، لذا فإن وزناً معيناً من الجزيئات الصغيرة يؤثر فى M_n أكثر من تأثير وزن مساوٍ من الجزيئات الكبيرة . كما ان وجود 1 % وزناً من مادة وزنها الجزيئى (1000) فى مادة وزنها الجزيئى (100.000) يجعل المعدل العددي للوزن الجزيئى M_n مساوياً (50.000) فى حين ان وجود 1 % وزناً من مادة وزنها الجزيئى مليون مع مادة وزنها الجزيئى (100.000) يرفع المعدل العددي للوزن الجزيئى M_n الى (101.000) .

9- توازن دونان : The Donnan Equilibrium :-

يتأثر الضغط الازموزى لدقائق غروية مشحونة كهربائياً كدقائق البروتين بتوازن دونان (F . C . Donnan) . وينشأ توازن دونان عندما يتم فصل ايونات كبيرة (أيضاً ايونات البروتين مثلاً) غير قادرة على التنافذ باستعمال غشاء نفوذ (Diffusion Membrane) . ولنفرض ان محلول تركيزه C_1 من كلوريد الصوديوم قد فصل بواسطة غشاء نفوذ من محلول ملح NaR تركيزه C_2 حيث R^- هو الايون غير القادر على النفوذ من خلال الغشاء .

وعند بلوغ حالة الاتزان (توازن دونان) فإن مقداراً محدداً من ايونات الكلوريد والصوديوم يكون قد تسرب من خلال الغشاء الى الجهة الأخرى بحيث تصبح تراكيز المواد على طرفي الغشاء كما فى :

● أسس الكيمياء الغروية ●



ولابد من تحقق التبادل الكهربائي في كل طرف من طرفي الغشاء بحيث يصبح عدد الايونات الموجهة في كل محلول بقدر عدد الايونات السالبة . وعند بلوغ الاتزان يصبح الجهد الكيميائي (Chemical Potential) لأية مادة موجودة على طرفي الغشاء نفس المقدار . أي أن :

$$\mu^0 + RT \ln (a_{NaCl})_1 = \mu^0 + RT \ln (a_{NaCl})_2$$

حيث (a_{NaCl}) فعالية كلوريد الصوديوم والرقمان (1) و (2) إلى يمين القوسين يشيران إلى يسار ويمين الغشاء على التوالي . أما μ^0 فإنه يدل على الجهد الكيميائي القياسي لكلوريد الصوديوم . ولما كان :

$$a_{(NaCl)} = (a_{Na^+})(a_{Cl^-})$$

ينتج أن :

$$(a_{Na^+})_1 (a_{Cl^-})_1 = (a_{Na^+})_2 (a_{Cl^-})_2$$

وبالاستعاضة عن الفعالية (a) بالتركيز (c) في المحاليل المخففة يصبح :

$$(c_{Na^+})_1 (c_{Cl^-})_1 = (c_{Na^+})_2 (c_{Cl^-})_2$$

أو أن :

$$(C_1 - X) (C_1 - X) = (C_2 + X) (X)$$

أي :

$$\frac{X}{C_1} = \frac{C_1}{C_2 + 2C_1}$$

● الخصائص العامة للغرويات ●

والمعادلة الأخيرة تعبر عن توازن دونان ، وهي تبين ان وجود ايون غير قادر على النفوذ مثل الايون R^{-} يؤثر على قابلية انتشار كلوريد الصوديوم من خلال غشاء النفوذ . ويمثل الكسر (X/C_1) مقدار ما ينفذ من كلوريد الصوديوم من خلال غشاء النفوذ قياسا بما كان موجودا منه قبل بدء عملية النفوذ .

وبلاحظ من المعادلة الأخيرة ان هذه النسبة (X/C_1) تصغر في القيمة كلما زاد التركيز C_2 للايون الغير القادر على النفوذ . وعندما يصغر المقدار C_2 قياسا بتركيز كلوريد الصوديوم (C_1) فإن النسبة (X/C_1) تقترب من النصف $(1/2)$ وعند ذلك يكاد يتحقق التوزيع المتساوي لكلوريد الصوديوم على جانبي الغشاء .

ولو فرضنا الحالة المثالية في المحلول ، فإنه يمكن التعبير عن الضغط الأزموزي للمحلول الذي ينفذ من خلال الغشاء بدلالة علاقة فانت هوف على النحو التالي :-

$$\pi = RTC$$

حيث C هو الفرق في التركيز المولاري على جانبي الغشاء عقب بلوغ اتزان دونان أي أن:

$$\pi = RT [(C_2 + X) + (C_2 + X)] - [(C_1 + X) + (C_1 + X)]$$

وان :

$$\pi = 2RT (C_2 - C_1 + 2X)$$

وعندما يتم التوزيع المتساوي لكلوريد الصوديوم على جانبي الغشاء $(C_1 = 2X)$ أو عندما ينعدم الاكتروليت في المحلول (يكون كل من C_1 و X صفرا) فإن الضغط الأزموزي طبقا للمعادلة الأخيرة يكون :

$$\pi = 2C_2 RT$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

أى أن الضغط الأزموزى يعتمد عندئذ على تركيز الايون الكبير غير القادر على النفوذ وعلى هذا ، فإنه عندما يكون تركيز كلوريد الصوديوم C_1 كبيراً بالقياس الى تركيز الايون (C_2) غير القادر على النفوذ ، فإن النسبة X/C_1 تقترب من النصف ، أو ان $C_1=2X$. وهذا يشير الى اعتماد الضغط الأزموزى عندئذ على التركيز الايون غير القادر على النفوذ . ويتضح انه يمكن التخلص من تأثير توازن دونان على الضغط الأزموزى وذلك بالاستعانة الى تركيز عالى من كلوريد الصوديوم فى المحلول .

وهذا ما يؤخذ به فعلاً عند تقدير الوزن الجزيئى للجزيئى للبروتين من قياسات الضغط الأزموزى . ولغرض توفير الظروف الصحية لتقدير الوزن الجزيئى فإنه يستلزم إجراء قياسات الضغط الأزموزى عند نقطة التشابه الكهربائى (Isoelectric Point) . إذ انه عند بلوغ مثل هذه النقطة فإن المحلول يضم كميات متساوية من الايونات الموجبة والسالبة غير القادرة على النفوذ ، وبذلك يصبح تأثير الالكتروليت (مثل ملح كلوريد الصوديوم) على الضغط الأزموزى صغيراً .

10- توزيع الجزيئات والحركة البراونية :

استطاع براون رؤية دقائق الحبوب العالقة فى الماء ووجد ان حركاتها كانت عشوائية وفى اتجاهات مختلفة . وقد لوحظت مثل هذه الظاهرة بعدئذ مع الدقائق الصغيرة العالقة لمواد أخرى . إذ أن الحركة العشوائية هذه لا تعتمد على طبيعة الدقائق ولا على الوسط الذى تنتشر فيه . وقد أصبح معروفاً الآن بأن الحركة العشوائية للدقائق العالقة أو للدقائق الغروية ناجمة عن الاصطدام المستمر للدقائق العالقة مع جزيئات الوسط الذى تنتشر فيه . فالحركة العشوائية الشديدة للدقائق العالقة أو الغروية هى فى الواقع نتيجة مباشرة لحركة الجزيئات المحيطة بها . فالحركة البراونية تمثل صورة مبكرة لحركة الجزيئات نفسها .

● الخواص العامة للغرويات ●

وانه ينتجيه قوة جاذبية الأرض ، فإن الجزيئات الموجودة في عمود غازي لا تتوزع بصورة منتظمة ومتجانسة بل وتتجمع جزيئات أكثر في المستويات المنخفضة قياسا بالمستويات العالية للعمود الغازي . وتتضح هذه الحقيقة من تناقص الضغط الجوي في الارتفاعات العالية . ويمكن الحصول على التوزيع العمودي لجزيئات غاز بالاعتماد على معادلة بولتزمان ويبلغ فرق الطاقة الكامنة للجزيئات من جراء اختلال قوة الجذب عند ارتفاعين h_1 و h_2 المقدار :

$$mg (h_2 - h_1)$$

حيث m كتلة الجزيئة و g عجلة الجاذبية . ويصبح مقدار الفرق في الطاقة الكامنة بالنسبة للمول الواحد :

$$N mg (h_2 - h_1)$$

حيث N عدد افوجادرو ، وهذا الفرق في الطاقة الكامنة يكافئ المقدار Z في معادلة بولتزمان . وإذا كان عدد الجزيئات (في وحدة الحجم) عند هذين الارتفاعين هو n_1 و n_2 على التوالي ، فإن :

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-N mg (h_2 - h_1) / RT}$$

وقد افترض العالم بيرن (J.Perrin) في معاملته للحركة البراونية وجود تشابه بين ظاهرة توزيع جزيئات غاز وتوزيع دقائق مادة في عالق أو في صول . وكان التعديل الوحيد الذي ادخله العالم بيرن على المعادلة السابقة هو اضافة المقدار $(1 - \rho' / \rho)$ على النحو التالي :-

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-[N mg (h_2 - h_1) (1 - \rho' / \rho)] / RT}$$

أسس الكيمياء الغروية

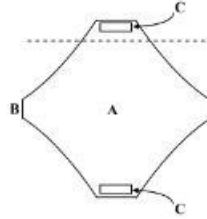
والمقدار $(1 - \rho' / \rho)$ يعبر عن طوفانية (Buoyancy) الدقائق العالقة التي تبلغ كثافتها ρ عندما تنتشر في سائل كثافته ρ' . ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يأتي :

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{N m g (h_2 - h_1)}{RT} (1 - \rho' / \rho)$$

حيث m كتلة الدقائق العالقة ، والمقدار Nm هو الوزن الجزيئي (M) لدقائق العالق ، فتصبح المعادلة كما في :-

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{mg (h_2 - h_1)}{RT} (1 - \rho' / \rho)$$

ويمكن الاعتماد على ظاهرة توزيع دقائق عالق أو غروية ومن ثم تركيزها (Sedimentation) تلك الدقائق بفعل الجاذبية في إيجاد الوزن الجزيئي للدقائق . ويستخدم لتحقيق ذلك جهاز ' النابذ الخارق ' (Ultracentrifuge) ويتألف هذا الجهاز من آلة قابلة للدوران (A) التي يمكنها الدوران حول المحور BB كما بالشكل التالي بسرعة عالية جدا . ويوضع محلول العالق أو الصول في الخلية C ، ومن ثم تمرر حزمة ضوء في الخلية ومن ثم تسقط الحزمة بعد اجتيازها للعالق أو الصول على اللوح الفوتوغرافي P .



● الخواص العامة للغرويات ●

وعندما يدور العالق أو الصول (الموجود في الخلية C) بسرعة عالية جدا فإنه تنشأ قوة تقرب من نصف مليون مرة بقدر قوة الجذب الاعتيادي . وتؤثر مثل هذه الجاذبية العالية في الدقائق المنتشرة في العالق أو الصول ، وتؤدي مثل هذه القوة الكبيرة إلى انفصال الدقائق من العالق أو الصول ، وتسير نحو الركود إلى قعر الخلية . كما وتعود بعض الدقائق الراكدة أو المترسبة إلى الحالة العالقة أو الغروية ثانية وذلك بفعل الحركة العالية للخلية ومن جزاء التهيج الحراري للصول أو العالق .

وعند بلوغ حالة الاتزان بين سرع الدقائق المترسبة وسرع الدقائق المنطلقة ثانية من الراسب يتحقق توزيع معين للدقائق على مستويات مختلفة في العالق أو الصول بحيث يصبح عندئذ تطبيق معادلة التوزيع الأخيرة على هذه الحالة . وعند استعمالنا للنابذ الخارق في مثل هذه العملية فإنه يصح التعويض عن المقدار $g (h_2 - h_1)$ في المعادلة الأخيرة بالقوة النابذة (Centrifugal Force) المعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\frac{1}{2} w^2 (X_1^2 - X_2^2) = \text{القوة النابذة}$$

حيث w السرعة الزاوية (Angular Velocity) لدوران العالق أو الصول وهو يساوي عدد دورات دوران النابذ في الثانية الواحدة مضروباً في المقدار (2π) ، وإن X_1 و X_2 هما بعدا مستويي التوزيع عن محور الدوران . وبهذا تتحول المعادلة الأخيرة إلى الصيغة التالية :-

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{Mw^2 (X_1^2 - X_2^2)}{2RT} \quad (1 - \rho/\rho)$$

فإذا كانت كمية الضوء الممتص عند أي مستوى في العالق متناسبة طردياً مع عدد الدقائق (أو الجزيئات) الموجودة عند ذلك المستوى فإنه يصبح بالإمكان تقدير النسبة (n_1/n_2) عند المستويين (العمقين) X_1 و X_2 من إسوداد اللوح الفوتوغرافي p الذي تسقط عليه حزمة الضوء . ونحصل على المقدار w من

● أسس الكيمياء الغروية ●

سرعة دوران النابذ الخارق ، وبذلك تتوفر كافة المعلومات اللازمة لإيجاد الوزن الجزيئي M باستخدام المعادلة السابقة .

والوزن الجزيئي المستخرج من المعادلة السابقة يختلف عن الوزن الجزيئي المستحصل بدلالة الضغط الأزموزي من حيث ان القياسات الحالية تفيد في إيجاد المعدل الوزني للوزن الجزيئي (M_w) (Weight Average Molecular Weight) في حين افادت قياسات الضغط الأزموزي في الحصول على المعدل العددي للوزن الجزيئي (M_n) . والمعدل الوزني للوزن الجزيئي (M_w) يعرف من العلاقة الآتية :-

$$\bar{M}_w = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i}$$

حيث m_i كتلة الدقيقة من نوع i وان مجموع كتل الدقائق من نوع i تبلغ $n_i M_i$ ، ويتساوى المقداران $\bar{M}_w$ و $\bar{M}_n$ بالنسبة للمنشورات الأحادية (Monodisperses) بينما يكون $\bar{M}_w$ اكبر من $\bar{M}_n$ في حالة المنشورات المتعددة (Polydisperses) ويكون تأثير الجزيئات الصغيرة على $\bar{M}_w$ اقل مما على $\bar{M}_n$ ولكن للجزيئات الكبيرة تأثير اكبر على $\bar{M}_w$ مما على $\bar{M}_n$. أو أن 1 % وزناً من مادة وزنها الجزيئي 10000 فسي بولمر يبلغ وزنه الجزيئي 100.000 تسبب تغيير M_w الى 99.000 . أما تأثير 1 % وزناً من جزيئات وزنها الجزيئي 1000.000 فيكون في زيادة الوزن الجزيئي الى 109.000 .

وقد يكون بلوغ التوازن في النابذ الخارق بطيئاً عند استعمال قسوة طاردة صغيرة (في حدود 1000 الى 100.000 مرة بقدر قسوة جذب الأرض) . وقد يحتاج بلوغ التوازن في مثل هذه الأحوال الى بضعة أيام . ويمكن تقليل هذه المدة الى بضع ساعات عند زيادة القوة النابذة الى نصف مليون مرة بقدر قسوة الجذب

● الخصائص العامة للغرويات ●

العادي . وعندما يصبح بلوغ الاتزان في حدود ساعات قليلة فإن المعادلة التي تصلح للتطبيق هي :

$$\ln \frac{X}{\bar{X}} = \frac{2 w^2 r^2 (p - p')}{9\eta} (\tau - \tau')$$

حيث X و $\bar{X}$ هما بعدا حد الدقائق المنتشرة من محور السجوران بعد مضي τ و τ' من الزمن على التوالي و η لزوجة الوسط , r نصف قطر الدقيقة المنتشرة . وتعتمد هذه الطريقة السريعة نسبيا لبلوغ الاتزان على شكل الدقيقة المنتشرة . فالدقائق الطويلة تظهر مقاومة اكبر لحركة سائل الوسط من الدقائق الكروية الشكل . وبناء عليه فإن الدقائق الطويلة تظهر تركيزا اقل من الدقائق الكروية . ويمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :-

$$\frac{1}{w^2(\tau - \tau')} \ln \frac{X}{\bar{X}} = \frac{2 w^2 r^2 (p' - p)}{9\eta}$$

والجزء الأيمن من هذه المعادلة , بالنسبة لنفس الدقائق المنتشرة ونفس وسط الانتشار يسمى بثابت التركيز (Sedimentation Constant) ويرمز اليه بالرمز S . والواقع أن الدقيقة المنتشرة في وسط معين تتعرض الى نفس قوة الاحتكاك تماما كالدقيقة السائرة نحو الركود , ولذا فإن العمليتين الانتشار والتركيز تتعرضان الى نفس التأثير من جزاء شكل الدقائق المنتشرة .

ويمكن من دراسات النفوذ والانتشار الحصول على الثابت D المعروف بثابت النفوذ والذي يعرف بأنه كتلة المادة المنتشرة من خلال وحدة المساحة في وحدة الزمن عند وجود تباين في التركيز بمقدار وحدة واحدة ونظرا لإعتمادية كل من المقدارين S و D على تركيز العالق (أو الصول) لذلك فإنه يجب استكمال القياسات الخاصة بهما الى التخفيف النهائي . اي يتم رسم علاقة $1/S$ و D , كلا على انفراد , مقابل

● أسس الكيمياء الغروية ●

التركيز وذلك لغرض الحصول على S_0 و D_0 والوزن الجزيئي للذرات المنتشرة يعطى عندئذ من العلاقة :

$$M = \frac{RTS_0}{D_0 (1 - \rho^* / \rho)}$$

وهذه المعادلة تفيد في إيجاد الوزن الجزيئي للبروتينات والمواد التي تقع أوزانها الجزيئية في المدى من 20.000 إلى 6 ملايين .

11- طريقة تشتيت الضوء : Light Scattering Method :-

يتغير عدد الجزيئات الموجودة في أي حجم صغير من صول أو عالق مع الزمن بسبب الحركة البراونية والتهيج الحراري . كما أن معدل عدد الجزيئات في جميع عناصر مكونات الحجم (Volume Elements) على مدى من الزمن يكاد يكون ثابتاً رغم تغير هذا العدد من لحظة إلى أخرى . كما تؤدي تغيرات الكثافة في حجم صغير من الصول أو العالق إلى تغيرات معامل الانكسار .

ولذا فإن حزمة الضوء التي تمر من خلال الصول أو العالق تعاني بعض التشتت . وسوف يتغير مقدار هذا التشتت بسبب تغيرات التركيز أو تغيرات الكثافة . حيث إن ظاهرة تشتت الضوء من قبل الصول أو العالق سبب المظهر العكس للكثير من الصولات ، ويدعى كسر الضوء المشتت لكل مسنمتر من مسار مسارات العكسرة (Turbidity) . ويرمز إليه بـ r . والتعكر الناتج من جراء تغيرات التركيز هو الفرق بين تعكر محلول وتعكر المذيب النقي

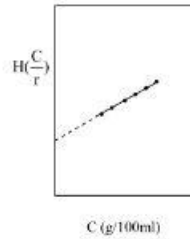
ويتم تقدير قيمة r من قياس مقدار التناقص في شدة الضوء المسار خلال الصول أو العالق من تغير شدة الضوء المتفرق بزاوية 90 درجة بالنسبة لمسار الحزمة الأصلية . والأسلوب الأخير هو المفضل بسبب كون

● الخصائص العامة للغرويات ●
مقدار التغير في شدة الضوء في الأسلوب الأول صغيرا جدا وغير واف بأغراض القياسات الدقيقة.

وقد استطاع ديباي (P.Debye) إيجاد علاقة بين الوزن الجزيئي لمادة غروية ومدى التعكر في الصول الغروي كما في :

$$\text{Lin } C \rightarrow 0 \quad H \quad \frac{C}{r} = \frac{1}{M}$$

حيث **H** هو ثابت بالنسبة الى نظام غروي مؤلف من مادة منتشرة ووسط الانتشار ولكن قيمته تعتمد على تغيرات معامل الانكسار مع التركيز والطول الموجي للضوء . وبناء عليه فإن تقدير الوزن الجزيئي بهذه الطريقة يحتاج الى قياس التعكر (**r**) وقياس معامل لانكسار في تراكيز مختلفة ومن ثم استكمال العلاقة (**H (C/r)** الى التخفيف النهائي كما في الشكل التالي . وإذا كانت المادة الغروية من المنتشرات المتعددة حيث يحتوى الصول على دقائق بأوزان جزيئية مختلفة فإن الوزن الجزيئي الذي يتم الحصول عليه من المعادلة الأخيرة يكون هو المعدل الوزني للوزن الجزيئي (**M_w**) .



ويزداد تعكر عائق أو صول الذي له تركيز وزني معين مع الوزن الجزيئي للدقائق المنتشرة كما هو واضح من المعادلة الأخيرة ، وعلى هذا فإن دقة هذه الطريقة تزداد مع ازدياد الوزن الجزيئي للدقائق المنتشرة . وعندما يزداد الوزن

● **أسس الكيمياء الغروية** ●
الجزئى للدقائق على المليون فإن طريقة الضغط الازموزى تصبح غير مناسبة وأقل دقة لإيجاد الوزن الجزيئى بينما تبقى طريقة تشتت الضوء أكثر ملائمة منها لهذا الغرض . ويزداد حجم الجزيئات الكبيرة بحيث يصبح مقاربا لأبعاد الطول الموجى للضوء المستعمل تحدث ظاهرة "التداخل" (Interference) للضوء المشتت من قبل الأجزاء المختلفة للجزيئات الكبيرة ، وينتج عن هذا التداخل نقصان فى كثافة الضوء المشتت وعدم التجانس فى توزيعه .

12- طريقة اللزوجة :

إن الطرق التى شرحناها فيما سبق لإيجاد الأوزان الجزيئية تستنفد وقتا كبيرا ، وهى فى الواقع طرق معقدة ولا تصلح للقياسات التقليدية ولا سيما عند استعمال تلك الطرق لإيجاد الوزن الجزيئى للبوليمرات الصناعية . وقد لاحظ العالم شتاودنجر بأن لزوجة محلول مخفف لبوليمر فى مذيب نقي تتغير بانتظام مع الوزن الجزيئى للبوليمر . وكلما ازداد الوزن الجزيئى فى سلسلة متجانسة من البوليمر الخطى (Linear Polymer) زادت اللزوجة بالنسبة الى وزن معين من البوليمر .

كما أن وجود دقائق كبيرة لها أوزان جزيئية كبيرة وسط سائل يولد عدم تجانس ويؤدى الى زيادة المقاومة لانساياب جزيئات السائل ، وتبعاً لذلك تزداد اللزوجة ، فإذا كانت η_0 و η لزوجتا المذيب والمحلول على التوالى فإن المقدار (η / η_0) يسمى اللزوجة النسبية (Relative Viscosity) ويرمز اليه بالرمز η_r . أما اللزوجة النوعية η_{sp} التى تمثل الزيادة النسبية فى اللزوجة فهى تبلغ كما يلى :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1$$

والنسبة η_{sp} / c تمثل الزيادة النسبية فى اللزوجة بالنسبة الى وحدة التركيز للوصول أو العالق وهى دالة الوزن الجزيئى . ولما كانت هذه النسبة تتغير مع التركيز فإنه يلزم استكمال العلاقة بين قيم (η_{sp} / c) مقابل قيم التركيز c

● الخواص العامة للغرويات ●

الى التخفيف النهائي . والقيمة المستحصلة عند التخفيف النهائي تسمى باللزوجة الداخلية (Interstice Viscosity) ويرمز اليها بـ $[\eta]$, اى ان :

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

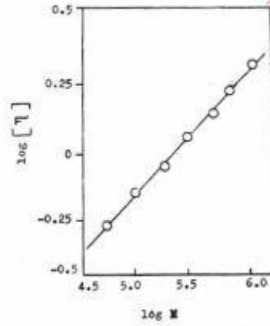
والمقدار η_{sp} لا يشتمل على وحدات , ولذا فان وحدة $[\eta]$ هى مقسوب وحدة التركيز . ويعبر عن التركيز فى مثل هذه القياسات بالجرامات فى (100) مللتر من المحلول وبهذا تكون وحدة $[\eta]$ النسبى لتر للجرام . وتكون العلاقة بين اللزوجة الداخلية والوزن الجزيئى M كما فى :

$$[\eta] = KM^a$$

حيث K ثابت لنظام يشتمل على طور انتشار ووسط انتشار و a ثابت تعتمد قيمته على شكل الدقائق المنتشرة . وقد وجد ان قيمه a تساوى الصفر فى حالة الدقائق الكروية الشكل بينما تتراوح قيمه من 0.5 الى 0.8 عندما تكون الدقائق المنتشرة على هيئة سلاسل متشابكة بصورة عشوائية , وتصبح قيمة a مساوية 2 اذا كانت الدقائق المنتشرة على هيئة قضبان صلبة . وقد وجدت قيمة a للاميلوز (Amylose) مساوية 1.5 وهى تبين ان للدقائق لشكال قضيبية .

ولغرض إيجاد الوزن الجزيئى من معلومات اللزوجة فإنه لا بد أن تكون قيمة كل من K و a معلومة . ويمكن إيجاد قيم K و a لمواد عرفت أوزانها الجزيئية من دراسات أخرى كأن تكون قد استخرجت من قياسات الضغط الأزموزى أو طريقة التركيز أو طريقة تشتت الضوء . وعند رسم قيسم $\log [\eta]$ مقابل $\log m$ يودى الى علاقة خطية يبلغ ميلها المقدار a بينما يساوي مقطوعها $\log k$ كما بالشكل التالى :

● أسس الكيمياء الغروية ●



علاقة لوغاريتم $[\eta]$ بلوغاريتم الوزن الجزيئي M بالنسبة لنظام البولي إيزوبوتيلين في السايكلوهكسان بدرجة 30 مئوية

وتعد قياسات اللزوجة طريقة ثانوية لإيجاد الوزن الجزيئي بعكس الطرق الأخرى التي تكون أساسية وتفيد في الحصول على قيمة M بصورة مباشرة ومن مقادير قابلة للقياس . أما إذا كانت قيم K و a معروفة بالنسبة إلى عالق أو غروي فإن قياسات اللزوجة تعتبر عندئذ من انسب الطرق لإيجاد الوزن الجزيئي ولأسيما في مراحل نمو الفقائ العالقة أو الغروية كما في حالة نمو البوليمرات . والوزن الجزيئي الذي يستحصل عندئذ من قياسات اللزوجة سيختلف قليلا عن المعدل الوزني للوزن الجزيئي للفقائ .

13 - منشطات السطوح : Surfactants :-

تعد منشطات السطوح من النواتج الخصبة للصناعات الكيميائية ، والأمثلة عليها كثيرة ومتنوعة نذكر منها زيوت السيارات والحقاير الكيميائية والأصبغ

● الخصائص العامة للغرويات ●

والمُنظفات والصابون . ويمتاز منشط السطح (Surfactant) عند وجوده بتركيز صغير في نظام بقدرة عالية على الاهتزاز على السطوح الخارجية أو البينية في ذلك النظام . وقد أطلق اسم السطح البيني (Interface) عموماً على السطح الذي يفصل أي طورين متماسين معا ثون إن يمتزجا ببعضهما البعض . وتستعمل كلمة " السطح " عندما يكون أحد الطورين هواء أو غازاً .

ويسمى الشغل اللازم لأحداث سطح بيني بالطاقة الحرة لذلك السطح البيني (Free Energy of The Interface) وهو أقل شغل يبذل لتكوين ذلك السطح. وعندما نقوم بتقدير الشد السطحي (Surface Tension) بين طورين مختلفين فأنا في الواقع نعمل على إيجاد الطاقة الحرة بالنسبة إلى وحدة المساحة من السطح البيني.

وهذا يعني أن شد السطح البيني (Interfacial Tension) هو أقل شغل ضروري لتكوين السطح البيني أو لتوسيع ذلك السطح البيني بمقدار وحدة المساحة . وعندما نقوم بتقدير الشد السطحي لسائل فأنا نعمل على إيجاد الطاقة الحرة لوحدة المساحة بين سطح السائل والهواء الذي يقع فوقه . وعندما يراد توسيع سطح بيني فإن أقل شغل (w_{min}) يلزمنا لإحداث مثل هذا التوسيع يساوي حاصل ضرب شد السطح البيني (γ) في زيادة المساحة البينية (A) ، أي أن :

$$W_{min} = \gamma \times A$$

ويفهم من هذا أن منشط السطح هو مادة تضاف عادة بتركيز قليل إلى نظام ، وانه يعنى اهتزاز على جزء أو جميع السطح البيني الذي يشتمل عليه النظام . ويعمل منشط السطح في أغلب الأحوال على تقليل الطاقة الحرة للسطح البيني . وقد أصبح معروفاً الآن أن السطح البيني يمتلك مميزات طبيعية وكيميائية وكهربائية ما يجعله يختلف عن الطورين المساهمين في تكوينه .

● أسس الكيمياء الغروية ●

والمساحة السطحية تكون عادة أكبر عند السطوح البينية مما فى المواسع الأخرى للنظام . وهذه الخاصية يمكن أن نقسرها لنا الأثر الكبير الذى يمكن أن يحدثه منشط السطح عند هذه السطوح من تغيير فى المساحة السطحية وفى المميزات الطبيعية والكيميائية والكهربائية التى تتمتع بها هذه السطوح .

ويكون لمنشط السطح فى العادة تركيب مميز فهو يتألف من مجموعة تركيبية لها ميل قليل تجاه السائل (وسط الانتشار) تسمى بالمجموعة الكارهة للسائل (المجموعة اللايوفوبية) كما أن منشط السطح يضم مجموعة أخرى والتى تمتاز بميل شديد تجاه السائل (وسط الانتشار) تسمى بالمجموعة المحبة للسائل (المجموعة اللايوفيلية) .

وعند إضافة منشط السطح إلى سائل معين فإن وجود المجموعة الكارهة للسائل يحدث تشويهاً وتمزيقاً فى تركيب السائل وبذلك تزداد الطاقة الحرة للنظام وهذا يعنى أن الشغل اللازم لنقل جزيئة منشط السطح إلى السطح (أو إلى السطح البينى) يكون أقل من الشغل اللازم لنقل الجزيئة داخل السائل عند غياب منشط السطح . ويترتب على هذا تجمع منشط السطح على السطح أو عند السطح البينى .

ونظراً لكون الشغل اللازم لنقل الجزيئات إلى السطح أو السطح البينى أقل مما للحالة الطبيعية . فإن وجود منشط السطح يعمل على تقليل الشغل اللازم لأحداث وحدة المساحة من السطح أى تقليل الطاقة الحرة للسطح ، أو الشد السطحي . ومن جهة أخرى فإن وجود المجموعة المحبة للسائل فى منشط السطح يمنع منشط السطح من الانفصال عن وسط الانتشار على هيئة طور قائم بذاته لأن ذلك يتطلب أبعاداً وطرد المجموعة المحبة للسائل عن السائل .

ونجد أن هذا التركيب المتميز لمنشط السطح لا يسبب فقط تجمع منشط السطح على السطح أو على السطح البينى وتقليل الشد السطحي لسائل الانتشار بل ويؤدي

● الخصائص العامة للغرويات

أيضا إلى تنظيم وترتيب جزيئات منشط السطح في هذه المواقع بحيث تتجه المجموعة المحبة للسائل نحو الخارج بعيدا عن السائل .

و التركيب الكيميائي لمجموعة منشط السطح والتي تصلح ان تكون محبة للسلال او كارهة له يعتمد على طبيعة المذيب وظروف استخدام منشط السطح والمذيب وعندما يكون المذيب (وسط الانتشار) ماء ، وهو سائل له قطبية عالية ، فإن المجموعة الكارهة يمكن ان تكون سلسلة هيدروكربون أو فلوروكربون أو سيلوكسان بطول مناسب . أما عندما تكون قطبية المذيب اقل مما للماء فإن المجموعة الكارهة يمكن ان تكون سلسلة الفلوروكربون أو السيلوكسان كما في البولي جلايكول .

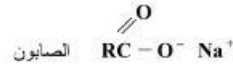
وفي مذهب قطبي كالماء ، فإن المجاميع الأيونية أو التي لها قطبية عالية في جزيئة منشط السطح يمكن ان تملك كمجاميع محبة للماء . أما في المذهب الغير القطبي ، فإن مثل هذه المجاميع تملك كما لو كانت كارهة للمذيب . ويتغير بدرجة الحرارة والظروف أو إضافة بعض المواد العضوية أو الالكتروليتية فإن التعديلات في تراكيب المجاميع المحبة أو الكارهة للسائل تصبح ضرورية للابقاء على نشاط سطح بمستوى معين .

والمجموعة الكارهة (الهيدروفوبية) للماء تكون عادة بقايا سلسالة هيدروكربون طويلة أو بدرجة أقل سلسلة هيدروكربون مهلجنة أو معوضة بالوكسجين أو سلسلة سيكلوكسان . أما المجموعة المحبة للماء فتكون عادة مجموعة أيونية أو لها قطبية عالية . وبالإستناد على طبيعة المجموعة المحبة للماء يمكن تصنيف منشطات السطوح (أو منشطات السطح) على النحو التالي :-

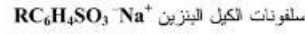
1- الأنيونية (Anionic) :-

ان جزء منشط السطح الذي يمتاز بفعالية السطح يكون مشحونا بشحنة سالبة مثل ذلك :

أسس الكيمياء الغروية



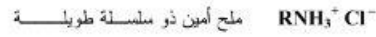
الصابون



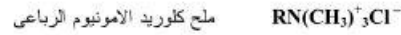
سلفونات الكيل البنزين

2- الكاتيونية (Cationic) :-

والجزء ذو النشاط السطحي في منشط السطح يحمل شحنة موجبة :



ملح أمين ذو سلسلة طويلة



ملح كلوريد الامونيوم الرباعي

3- مزدوج أيوني (Zwitterionic) :-

والجزء ذو النشاط السطحي يشتمل على شحنات سالبة وموجبة معا ، مثال ذلك :



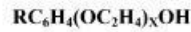
حامض أميني ذو سلسلة طويلة



سلفونيتين

4- غير أيوني (Non-Ionic) :-

والجزء ذو النشاط السطحي لا يحمل أية شحنة ، مثال ذلك :



أي ان الاختلافات التي تحدث في طبيعة المجاميع للكارهة للماء تكون اقل تأثيراً من الاختلافات التي تحدث في المجاميع المحبة للماء . والمجاميع للكارهة للماء هي عموماً بقايا سلسلة هيدروكربون طويلة وتكون بتركيب مختلفة :-

1- السلسلة المستقيمة من مجموعة الاكيل الطويلة (C₈-C₂₀) .

● الخواص العامة للغرويات ●

- 2- السلسلة المتشعبة من مجموعة الالكيل الطويلة (C_8-C_{20}) .
- 3- السلسلة الطويلة (C_8-C_{15}) من بقايا الكيل البنزين .
- 4- بقايا الكيل النفثالين C_3 ومجاميع الكيل الطويلة .
- 5- مشتقات الروزيين (**Rosin**) .
- 6- بوليمرات (كيثرات) أوكسيد البروبيلين ذات الأوزان الجزيئية العالية .
- 7- مجاميع برفلورو الكيل ذات السلاسل الطويلة .
- 8- مجاميع البولي سيكلوكسان .

أسس الكيمياء الغروية

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :

أمكن مشاهدة الزئبق الغروي في مجال مجهر خارق لمدة 20 دقيقة . وكان مجال الفحص بعرض 0.02 ملليمتر وبسعة (1×10^{12}) لتر بحيث كان تركيز الغروي 2×10^{13} دقيقة في اللتر . جرى بعد ذلك تحريك لتر من محلول الزئبق الغروي باستعمال محرك قلزي بحيث استهلك جميع الزئبق الغروي في ملغمة المحرك ، وبذلك ازداد وزن المحرك بمقدار (8) مللي جرام . احسب معدل نصف قطر الدقائق الغروية على فرض أن الدقيقة الغروية كروية الشكل تبلغ كثافتها (13.5) جرام للسنتيمتر المكعب .

الحل :

$$\begin{aligned} \text{نصف قطر الدقيقة الغروية } r &= \text{حجم الدقيقة الغروية} = \frac{3}{4} (3.14) r^3 \\ \text{وزن الدقائق الغروية} &= (13.5) (2 \times 10^{13}) \times \frac{3}{4} (3.14) r^3 \\ \text{الوزن الكلي للدقائق} &= 0.08 \text{ جرام} \\ \text{وبناء عليه :} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0.008 &= \frac{4}{3} \times 3.14 \times r^3 \times 2 \times 10^{13} \times 13.5 \\ r &= 1.9 \times 10^{-6} \text{ cm} \\ &= 190 \text{ \AA} \end{aligned}$$

● الخواص العامة للغرويات ●

مثال (2) :

قيست الضغوط الأوزمية لسلسلة من محاليل البولى ستايرين في كيتون مثيل الأيثر بدرجة (25) مئوية . وقيس الضغط الأزموزي بدلالة ارتفاع محلول كيتون مثيل الأيثر بالسنتيمترات والتركيز بالجرام على السنتيمتر المكعب . رسمت بعد ذلك العلاقة بين قيم (π / C) مقابل C وكان مقطع المستقيم الناتج مساوياً 110 سم⁴ / جم . احسب المعدل العددي للوزن الجزيئي لنموذج البولى ستايرين إذا كانت كثافة كيتون مثيل الأيثر 0.8 جرام على السنتيمتر المكعب وكثافة الزئبق 13.6 جرام على السنتيمتر المكعب .

الحل :

انه من المناسب استعمال المقدار (π / C) بدلالة وحدة ' الجولتر على الجرام ' وهذا يتطلب تقسيم الضغط بوحدة مم⁴ / جم على المقدار (13.6 x 76) وبهذا يكون .

$$\frac{(110 \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}) (0.80 \text{ gcm}^{-3})}{(13.6 \text{ g cm}^{-3}) (76 \text{ cm atm}^{-1}) (1000 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1})} = \frac{85 \times 10^{-6} \text{ atm l g}^{-1}}{\ln_{c \rightarrow 0} (\pi / C) = RT/M}$$

$$85 \times 10^{-6} \text{ atm l g}^{-1} = (0.082 \text{ l atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ deg})/M$$

$$M = 290.000 \text{ g mole}^{-1}$$

مثال (3) :

وجد في تجربة باستعمال النابذ الخارق ان المسافة بين حدد الفقائغ الغروية في صول ومحور دوران النابذ في صورتين متتاليتين خلال (70) دقيقة مساوية (5.949) و (6.731) سنتيمتر على التوالي . فإذا كانت سرعة دوران النابذ (50400) دورة في الدقيقة وان مربع السرعة الزاوية (w^2) يبلغ (2.82×10^7) ، احسب ثابت التركيز (s)

أسس الكيمياء الغروية

الحل :

$$S = \frac{1}{w^2 (\tau - \tau')} \log \frac{X}{X'}$$

ويمكن كتابتها على النحو الآتي :

$$S = \frac{1}{w^2 (\tau_2 - \tau_1')} \log \frac{X_2}{X_1}$$

$$= \frac{1 \times 2.303}{(2.82 \times 10^7) (60) (70)} \log \frac{6.731}{5.949}$$

$$= 10.4 \times 10^{-13} \text{ sec.}$$

مثال (4) :

استخدمت المعلومات المدرجة ادناه في حساب الوزن الجزيئي لنوع معين من

الأيومين بدرجة (20) مئوية باعتبار الكثافة مساوية 0.9982 جرام على

السنتيمتر المكعب . علما بأن : ثابت التركيز (S_0) = (6.15×10^{13})

ثانية ، معامل النفوذ (D_0) = (6.15×10^7) سنتيمتر مربع في الثانية ،

الحجم النوعي (V) = (0.735) سنتيمتر مكعب على الجرام .

الحل :

$$M = \frac{RTS_0}{D_0 (1 - \rho'/\rho)}$$

• الخصائص العامة للغرويات •

يمكن إحلل المقدار (ρ'/ρ) بالحجم النوع (V) ولذا فإن :

$$M = \frac{RTS_0}{D_p (1-\bar{V})}$$

$$= \frac{(8.31 \times 10^{-7} \text{ erg deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (293 \text{ deg}) (4.31 \times 10^{-13} \text{ sec})}{(6.15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}) (1 - 0.735 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}) (0.9982 \text{ g/cm}^{-3})}$$

$$= 64000 \text{ g mol}^{-1}$$

مثال (5) :

كانت قيمة الثباين k و a للبولي المتأيرين المذاب في الطولوين بدرجة (20) مئوية (3.7×10^{-4}) و (0.62) على التوالي . احسب الوزن الجزيئي للنموذج إذا كانت اللزوجة الداخلية 0.74

الحل :

$$[\eta] = KM^a$$

$$0.74 = (3.7 \times 10^{-4}) M^{0.62}$$

$$M = 214000 \text{ g mol}^{-1}$$

أسس الكيمياء الغروية

" الأمثلة "

- 1- صول غروي بشتمل على قطرات الزئبق الكروية الشكل ويبلغ قطر القطرة الواحدة 0.07 مايكرون احسب لمساحة السطحية للقطرات المتكونة من انتشار جرام واحد من الزئبق .
- 2- قيس الضغوط الأرموزية التالية لمحاليل متعددة الايزوبيوتيلين فى البنزين بدرجة 25 مئوية وكانت النتائج كما فى الجدول التالي :

التركيز (2) بالجرام فى (100) سنتنتر مكعب	الضغط الأرموزى (π) بالجرام على السنتنتر المكعب
0.5	0.505
1.0	1.03
1.5	1.58
2.0	2.15

احسب المعدل العددى للوزن الجزيئى من هذه المعلومات .

- 3- يبلغ معامل النفوذ (Do) لنوع معين من الألبومين فى (20) مئوية فى محلول مائى لملح الألبومين (7.8×10^{-7}) سنتنتر مربع فى الثانية . احسب الوزن الجزيئى للمادة علما بأن لزوجة الماء تبلغ (0.010009) يواز وان الحجم للنوعى ($\bar{v}$) يقدر بـ (0.57) سنتنتر مكعب لكل جرام .
- 4- دقيقة من الكوارتز يبلغ قطرها (10) مايكرون تسقط فى الماء المقطّر مسافة (50) سنتنتر . فإذا كانت كثافة المادة 2.6 جرام على السنتنتر المكعب ولزوجة الماء (0.01) بويز بدرجة حرارة الغرفة . احسب الزمن الذى استغرقته فى السقوط .

• الخواص العامة للغرويات •

- 5- احسب قيمة ثابت التركيز (S_0) لدقائق من التبع إذا علمت ان الحد الفاصل يتحرك بسرعة (0.454) سنتمتر في الساعة في نابذ خارق يدور بسرعة (10000) دورة في الدقيقة وان الحد الفاصل بالنسبة لدقائق التبع يبعد (6.5) سنتمتر من محور دوران النابذ .
- 6- يبلغ معامل التركيز (S_0) والنفاذ (D_0) للهيموجلوبين في الماء بدرجة (20) مئوية (4.40×10^{-13}) ثانية و (6.3×10^{-7}) سنتمتر مربع في الثانية على التوالي . وإذا كان الحجم النوعي (0.749) سنتمتر مكعب للجرام وكثافة الماء 0.998 جرام للسنتمتر المكعب في نفس الدرجة الحرارية . احسب الوزن الجزيئي للبروتين . اذا كان هناك جرام واحد نرى من الحديد في كل (17000) جرام من البروتين . فما عدد الجرامات الذرية للحديد في جزيئة الهيموجلوبين ؟
- 7- محلول الفضة الغروي يضم دقائق مكعبة الشكل طول ضلع كل مكعب (0.04) مايكرون .
أ. ما عدد الدقائق الغروية التي تنتج من (0.01) جرام من الفضة ؟
ب. ما المساحة الكلية للمكعب الواحد من دقيقة الفضة التي تزن (0.1) جرام ؟
علمنا بأن كثافة الفضة (10.5) جرام على السنتمتر المكعب .
- 8- احسب الزمن اللازم لسقوط دقيقة كلوريد الكربون (كثافته 1.595 جرام على السنتمتر المكعب ولزوجته 0.00975 بواز) في درجة الحرارة العادية . وتبلغ كثافة كلوريد الكالسيوم 2.152 جرام على السنتمتر المكعب .
- 9- محلول يحتوي على 0.0015 جرام من Fe_2O_3 في الملتنر . خفف بنسبة (1) لى (10.000) . وقد امكن حساب عدد الدقائق في المحلول المخفف بالاستعانة بمجهر خارق . فاذا كان مجال المشاهدة يضم (4.1) دقيقة . وان قطر المجال

أسس الكيمياء الغروية

(0.004) ملليمتر وعمقه (0.04) ملليمتر ، وكانت كثافة الدقائق (5.2) جرام على السنتيمتر المكعب وباقتراض الدقائق كروية الشكل احسب قطر الدقيقة الواحدة .

10- يبلغ الوزن الجزيئي لألبومين البيض (40500) . ما هو الضغط الأزموزي في (25) مئوية لمحلول يحتوى (5) جرام في اللتر .

11- يبلغ ثابت التركيز للجواماكويلين بدرجة (20) مئوية (7.1×10^{-13}) ثانية . كم سينزل حد دقائق البروتين في نصف ساعة إذا كانت سرعة الدايذ (60000) دورة في الدقيقة ، وكان الحد الأول على بعد (6.5) سنتيمتر من محور الدوران ؟

12- أنيب نموذج من متعدد الستايرين في الطولوين وقياس زمن انسيابه في مزلاج بدرجة (25) مئوية وفي تراكيز مختلفة من المحلول وكانت النتائج كما يلي :

التركيز (2) بالجرام في (100) سنتيمتر مكعب	الضغط الأزموزي (π) بالجرام على السنتيمتر المكعب
صفر	86
0.1	99.5
0.2	132
0.6	194
0.7	301

ثم رسمت علاقة المقدار $c / [1 - (\eta / \eta_0)]$ مقابل (c) ثم استكملت العلاقة الى التخفيف النهائي (c = 0) لغرض الحصول على اللزوجة الداخلية فإذا كانت قيمة $a = 0.62$ وقيمة $k = (3.2 \times 10^{-4})$. احسب الوزن الجزيئي للمادة .

● الخصائص العامة للغرويات ●

- 13- يحتوى بلازما الدم ثلاثمان على (40) جرام من الالبومين وزنه الجزيئى (69000) و (20) جرام من الكلولين (وزنه الجزيئى 16000) فى اللتر ، احسب الضغط الأزموزي فى درجة (37) مئوية مع إهمال تأثير دونان .
- 14- احسب الوزن الجزيئى لبوليمر متعدد من دراسة تشتت لمحاليل البولى مستايرين فى كيتون مثيل الايثر كانت نتائجه كما يلى :

التركيز (c) (جم لكل 100 مللتر)	HC/r (10 ⁴)
0.105	6.21
0.215	6.95
0.315	7.62
0.435	8.34

- 15- احسب المعدل العددي للوزن الجزيئى والمعدل الوزنى للوزن الجزيئى لمادة متعددة الانتشار تشتمل على ثلاثة أنواع من الدقائق بأوزان جزيئية مختلفة وعلى النحو المذكور فى الجدول الآتى :-

النسبة المئوية الوزنية من مجموع المادة	الوزن الجزيئى
20	50.000
30	100.000
50	200.000

الباب الثاني

" الإمتزاز في الكيمياء الغروية "

1- الإمتزاز في السطوح البيئية :-

تكون سطوح الدقائق الغروية في الصول عادة كبيرة جدا ، وتبقى هذه السطوح في تماس مباشر مع سائل وسط الانتشار . وهناك مواد كثيرة تميل للإمتزاز على هذه السطوح البيئية . و الواقع أن فعالية السطوح البيئية تعتمد على تركيب المواد الممتزة وعلى سائل الانتشار (المذيب) بالإضافة إلى اعتمادها على درجة الحرارة والظروف التي يحدث عندها الإمتزاز . وقد درست تأثيرات هذه المتغيرات على إمتزاز المواد على السطوح البيئية المختلفة لتحقيق أهداف معينة منها :-

أولاً : تقدير تركيز المواد الممتزة على السطوح البيئية ، إذ أن هذا التركيز مقياس لمدى تغطية السطح البيئي بالدقائق الممتزة . والمعلوم أن دور المواد الممتزة في التأثير على الكثير من العمليات التي تقتصر بالسطوح البيئية (كالتغذية وفعل المنظفات وعملية الاستحلاب) يعتمد على تركيز الممتز على السطح البيئي .

ثانياً : من أهم المواد التي تعاني الإمتزاز على السطوح البيئية هي منشطات السطوح (Surfactants) وتعمل دقائق منشطات السطوح على الإمتزاز عند السطوح البيئية بكيفية معينة ، وإن هذه الكيفية تحدد نوعية تأثير السطوح البيئية بعملية الإمتزاز . وإن كيفية ترتيب دقائق منشط السطح على سطح بيئي قد تجعل السطح البيئي محبا لوسط الانتشار أو كارهاً له .

ثالثاً : يصاحب الإمتزاز على سطح بيئي تغير المقادير الترموديناميكية مثل ΔG ، ΔH و ΔS ، وإن مقدار هذا التغير يعطي معلومات كثيرة عن التفاعل الذي

● أسس الكيمياء الغروية ●

يتم عند السطح البيئي وعن كفاءة التفاعل وعن طاقة التنشيط التي يشتمل عليها تفاعل السطح .

ويجرى في العادة قياس مقدار الإمتزاز لمادة كمنشط السطح كدالة لتركيز المنشط في طور الانتشار وذلك عند بلوغ الاتزان بدرجة حرارة معينة . ويطبق هذا أيضا على السطح البيئي حيث تلتقي دقائق غروية صلبة مع وسط انتشار السائل . أما عند السطوح البينة الناجمة عن التقاء سائل بالهواء أو التقاء سائل بسائل فإنه لا يجرى قياس تركيز مقدار إمتزاز منشط السطح على السطح البيئي بصورة مباشرة .

ولذا لا يجرى عادة قياس الإمتزاز على هذه السطوح البينية بنفس الأسلوب المتبع لقياس الإمتزاز على السطح البيئي لندقائق صلبة مع سائل ، وإنما يعتمد قياس الشد السطحي والشد السطحي البيئي على التوالي كدالة لتركيز منشط السطح في الطور السائل .

ونجد أن التغيرات التيرموديناميكية ΔG^* ، ΔH^* و ΔS^* . عند التخفيف النهائي مفيدة للأغراض النظرية ولكنها أقل فائدة للاستعمال بالنسبة للأنظمة الحقيقية . وعليه فإن المتغيرات المحسوبة (Calculated Parameters) عند تراكيز قريبة من تراكيز الاستعمال الحقيقية تعتبر في الغالب أكثر توصيفا للأنظمة الحقيقية وأكثر فائدة لها .

وحتي يتم مقارنة تأثيرات منشط السطح في الظواهر الخاصة بالسطوح البينية فإنه من الضروري التمييز بين كمية منشط السطح اللازمة لإحداث مقدار من التغيير في الظاهرة المراد دراستها وبين أقصى تغيير يمكن أن يحدث في تلك الظاهرة بتأثير منشط السطح وبغض النظر عن المقدار المستعمل من منشط السطح في العملية .

● أسس الكيمياء الغروية ●

كما يمكن تعريف التأثيرية (Effectiveness) بالنسبة لمنشط السطح الممتز على سطح بينى على أنها أقصى تركيز لمنشط السطح عند السطح البينى ، أى تركيز السطح لمنشط السطح عند بلوغ التشبع السطحي وترتبط التأثيرية بالمساحة التي تشغلها جزيئة منشط السطح عند السطح البينى ، وكلما صغرت المساحة الفعلية لجزيئة منشط السطح عند السطح البينى كلما كبرت التأثيرية . أى أن تأثيرية الإمتزاز تعتمد لذلك على التجمعات التركيبية في جزيئة منشط السطح وكيفية ترتيب الجزيئات وتوجيهها عند السطح البينى .

2- الطبقة الكهربائية المزدوجة : Electrical Double Layer :-

عند أى سطح بينى حيث يلتقي طوران مختلفان معا تتوزع شحنات كهربائية بصورة غير متساوية على الطورين . والتوزيع غير المتساوي هذا يسبب اكتساب أحد جانبي السطح البينى شحنات من نوع معين واكتساب الجانب الآخر شحنات مخالفة وبذلك ينشأ جهد كهربائي عند السطح البينى والذي يسمى بالطبقة الكهربائية المزدوجة .

ونظراً لضرورة تحقق التعادل الكهربائي في النظام فإن الشحنات الكهربائية عند أحد جانبي السطح البينى يجب أن تتوازن وتتعاقل بواسطة شحنات مكافئة في المقدار ومعاكسة في الإشارة على الجانب الآخر من السطح البينى . وجرى الاصطلاح على إطلاق اسم " الأيونات المقابلة (Counter Ions) على هذه الشحنات المعادلة أو المكافئة من حيث القيمة والمقدار . وقد برزت صعوبات كثيرة في وصف وتحديد الأيونات المقابلة ولاسيما إذا كانت هذه الأيونات موجودة في وسط مائل أو في محلول.

وأوضح لنا أنه عند أى سطح بينى تتكون طبقتان من الشحنات الكهربائية تتصل إحداها بإحدى جهتي السطح البينى وتحمل شحنات معينة بينما تكون الطبقة

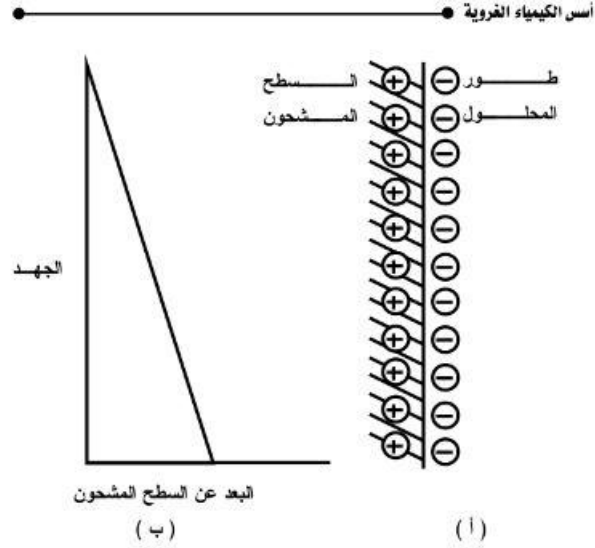
● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

لثانية عند الجهة الأخرى للسطح البيني وتحمل شحنات مخالفة ومكافئة في المقدار لشحنات الطبقة الأولى ، وفي حالة النظام الغروي حيث تنتشر دقائق صلبة في وسط انتشار سائل فإن إحدى الطبقتين تتصل بسطح الدقائق المنتشرة بينما تكون الطبقة الثانية في سائل وسط الانتشار ، أي في السائل المحيط مباشرة بالدقائق الصلبة المنتشرة .

ونظرا لحركة الدقائق وحركة السائل باستمرار فإنه يتغير توزيع الأيونات المقابلة باستمرار ويتغير تبعاً لذلك الجهد الكهربائي في الطبقة الكهربائية المزدوجة . والمعلوم أن قيمة الجهد في طبقة كهربائية مزدوجة تعتمد على البعد الفاصل بين الطبقتين وعلى توزيع الأيونات المقابلة في كل من الطبقتين .

ولقد افترض أن الطبقة الكهربائية المتصلة بسطوح الدقائق الغروية تكون ثابتة تقريبا بينما تكون الطبقة الكهربائية الثانية الموجودة في سائل (أو وسط) الانتشار أقل ثباتاً . وكانت نظرية (هلمهولتز) أقدم نظرية تخص توزيع الشحنات المقابلة في السائل أو في المحلول المحيط مباشرة بدقائق مشحونة . وقد تصور هلمهولتز أن الأيونات المقابلة تنتظم بصورة موازية للسطح المشحون وعلى بعد قطر جزيئي منه كما في الشكل التالي (أ) :-

وواضح من هذا التصور أن الجهد الكهربائي يجب أن يتناقص بسرعة إلى الصفر عند بعد قصير من السطح كما في الشكل التالي (ب) . وقد سمح هذا النموذج للعالم (هلمهولتز) بأن يعامل الطبقة الكهربائية المزدوجة رياضياً على أنها مكثف ذو لوحين متوازيين .



نموذج هلمهولتز للطبقة الكهربائية المزدوجة

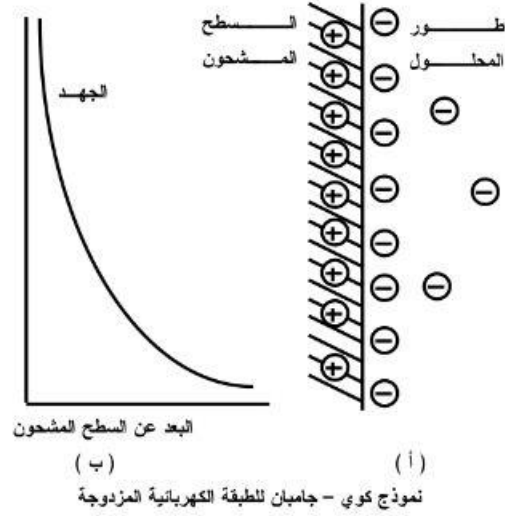
(أ) توزيع الأيونات المقابلة بجوار السطح المشحون.

(ب) تغير الجهد الكهربائي مع البعد عن السطح المشحون.

والواقع ان هذا التصور لم يفتح الكثيرين لأن التأثيرات الحرارية على الصول الغروي لا بد أن تؤدي إلى انتشار الأيونات المقابلة مسافة أكبر داخل المحلول وعلى هذا ، فإن العالمان (جوي) و (جابمان) افترضوا توزيع انتشاري للأيونات المقابلة في وسط الانتشار وهذا من شأنه ان يسبب تناقص جهدا الطبقة الكهربائية المزدوجة على مرحلتين ، بصورة سريعة في بداية الأمر ، كما في الشكل التالي (أ) ومن ثم بصورة تدريجية ويبطء مع البعد عن السطح المشحون كما في الشكل التالي (ب).

الإمتزاز في الكيمياء الغروية

وهذا النموذج مفيد بالنسبة للسطوح المشحونة المستوية التي تمتلك كثافة شحنة منخفضة أو عند الأبعاد غير البعيدة عن السطح المشحون ، إلا أنه غير مناسب عندما تكون كثافة الشحنة على السطح عالية أو عند المسافات القليلة من السطح المشحون لأن النموذج لا يأخذ في الحسبان الأقطار الأيونية للشحنات المتوزعة في وسط الانتشار ويعتبر كل أيون وكأنه نقطة شحنة (Point Charge) ، لهذه الأسباب فإن النظرية الجديدة للعالمين (جوي وجالمان) قد عدلت من قبل ستيرن الذي قسم جانب المحلول من الطبقة الكهربائية المزدوجة إلى قسمين هما كما يلي :



أسس الكيمياء الغروية

(أ) توزع الأيونات المقابلة بجوار السطح المشحون.

(ب) تغير الجهد الكهربائي مع البعد عن السطح المشحون.

أولاً :- طبقة من الأيونات المقابلة قوية الصلة بالطبقة الكهربائية الأولى الموجودة عند سطوح النفاذ الصلبة . وإن هذه الأيونات المقابلة تكون مرتبطة بالطبقة الكهربائية الأولى بقوة إمتزاز على غرار إمتزاز (لنجمير) .

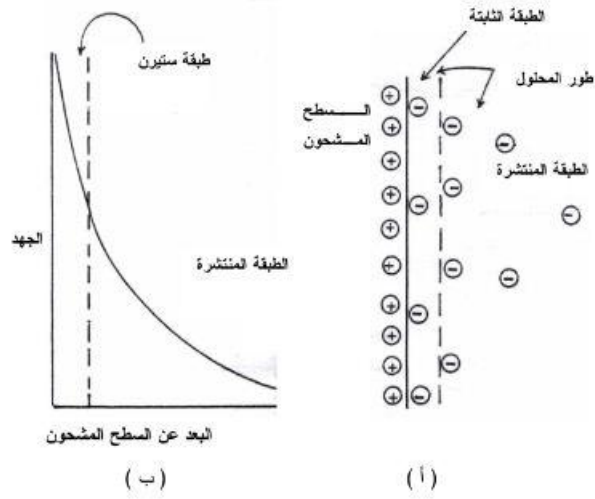
ثانياً :- طبقة منتشرة من الأيونات المقابلة داخل وسط الانتشار السائل .

واستناد إلى هذا النموذج كما في الشكلين التاليين فإن الجهد الكهربائي يقل مع البعد بشكل سريع في الجزء الثابت (ويسمى طبقة ستيرن) من الطبقة الكهربائية المزدوجة ويقل بعد ذلك تدريجياً مع البعد في الطبقة المنتشرة . وقد تعمل الأيونات المقابلة في طبقة ستيرن على تغيير إشارة الجهد الناجم عن السطح المشحون كما في الشكلين التاليين :

ولقد وجد أن المعادلة الرياضية للجزء المنتشر من الطبقة الكهربائية المزدوجة تعطى تصوراً مفيداً للسك الفعال لتلك الطبقة والمعب عنه بـ $(1/K)$. وهذا السك $(1/K)$ يعبر عن المسافة عن السطح المشحون (سطح الدفينة الغروية) إلى داخل سائل (أو محلول) الانتشار حيث تتم فيه تأثيرات التبادل الأيونية بين الأيونات المقابلة والسطح . ويسمى السك الفعال $(1/K)$ أحياناً بطول ديباي (Debye -Length) ويعبر عنه بالمعادلة:-

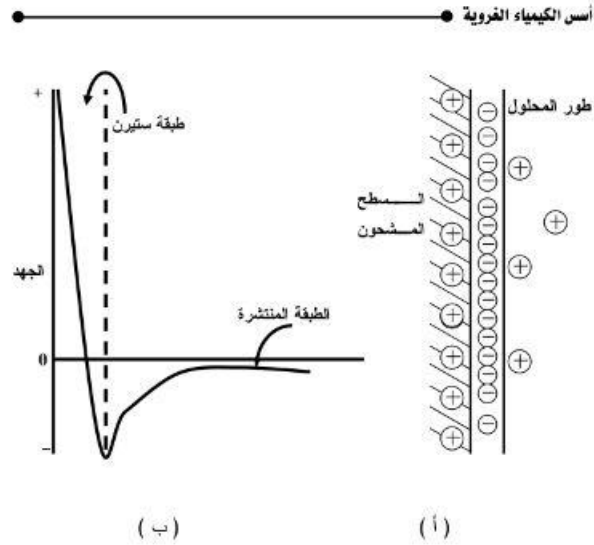
$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_o RT}{4 \pi F^2 \sum C_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●
حيث ϵ_r ثابت العزل (Dielectric Constant) أو السماحية النسبية الساكنة
(Relative Static Permittivity) للمحلول ومعطى بالعلاقة ϵ/ϵ_0 حيث ϵ
السماحية الساكنة للمحلول و ϵ_0 السماحية الخاصة بالفراغ .



نموذج ستيرن للطبقة الكهربائية المزدوجة

- (أ) توزع الأيونات المقابلة بالقرب من السطح المشحون .
- (ب) تغير الجهد الكهربائي مع البعد عن السطح المشحون .



نموذج ستيرن للطبقة الكهربائية المزدوجة

(أ) توزيع الأيونات المقابلة بجوار السطح المشحون .

(ب) تغير الجهد الكهربائي مع البعد عن السطح المشحون .

يلاحظ تغير إشارة السطح المشحون بسبب إمتزاز الأيونات المقابلة في طبقة ستيرن.

لما C_1 فهو التركيز المولاري لأي أيون في طور المحلول . ويلاحظ من المعادلة الأخيرة أن المقدار $1/K$ يتناسب عكسيا مع التكافؤ Z للأيونات في المحلول كما ويتناسب عكسيا أيضا مع الجذر التربيعي لتركيز تلك الأيونات . كما

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

وان السمك الفعال يتناسب مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة ومع ثابت العزل ϵ_r لوسط الانتشار .

ولهذا فانه من المتوقع ان تمتد التأثيرات الكهربائية إلى داخل المحلول بمقدار كبير اذا كان ثابت عزل الوسط عاليا قياسا بالوسط الذي يكون ثابت عزله منخفضا ، فالتأثيرات الكهربائية تمتد في الماء أكثر مما في الهيدروكربون . وواضح من المعادلة الأخيرة أيضا انه يقل امتداد التأثيرات الكهربائية في حالة احتواء على الكتروليت . أي يحدث تقلص في سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة اذا احتوى الوسط على الكتروليت .

وتبين أن قيمة $1/K$ تبلغ ثلاثة انجستروم في محلول مائي مولارى بالنسبة إلى الكتروليت من نوع أحادى الساتيون وأحادى الأنيون . ويصبح السمك الفعال ($1/K$) عشرة انجسترومات في محاليل 0.1 مولارى من الألكتروليت ، وترتفع القيمة إلى (30) انجستروم اذا أصبح تركيز محلول الألكتروليت 0.01 مولارى.

وهناك تعبير شائع يسمى 'جهد زيتا' (Zeta Potential) وله علاقة بالطبقة الكهربائية المزدوجة إلا انه يساء استعماله ، وهو يسمى أيضا الجهد الكهروحركى (Electro Kinetic Potential) ، والواقع أن جهد زيتا يمثل جهد الدفينة المشحونة كما هو محسوب من الظواهر الكهروحركية . وجهد زيتا هو جهد السطح المشحون عند مستوى القص (Plane of Shear) بين الدفينة والمحلول المحيط بها عندما تتحرك الدفينة نسبة إلى المحلول أو بالعكس.

ويتم عادة قياس جهد زيتا عمليا . وانه من المحبذ وضع مستوى القص هذا في جهة المحلول من طبقة (ستيرن) . لان هذا هو حدود طبقة الأيونات الثابتة ، وان هذا يزودنا بقيمة قابلة لحساب الجهد عند تلك

● أسس الكيمياء الغروية ●

الحدود . ويتضح من هذا ان جهد (زيتا) هو اصغر من جهد (ستيرن) وان الفرق بينهما غير معروف بدقة كافية .

3- الإمتزاز عند السطح الفاصل بين صلب وسائل :-

تعانى المواد المعروفة باسم ' منشطات السطوح ' (Surfactants) إمتزاز عند السطوح البينية حيث يلتقي السائل مع سطوح الدقائق الصلبة المنتشرة في السائل ، ويتأثر هذا الإمتزاز بعوامل مختلفة ولعل أهمها :-

1- طبيعة المجاميع التركيبية على سطح المادة الصلبة المنتشرة وفيما اذا كان السطح يشتمل على مواقع ذات شحنات عالية أو على تجمعات غير قطبية . ويتناول هذا الجانب كذلك طبيعة الذرات التى تدخل فى تركيب التجمعات .

2- التركيب الجزيئي لمنشط السطح الذى يعانى الإمتزاز على الدقائق الصلبة المنتشرة وفيها اذا كان أيونيا أو غير أيوني ، وإذا كانت مجموعته الكارهة طويلة أو قصيرة ، خطية أم متفرعة للبقائية أو أروماتية .

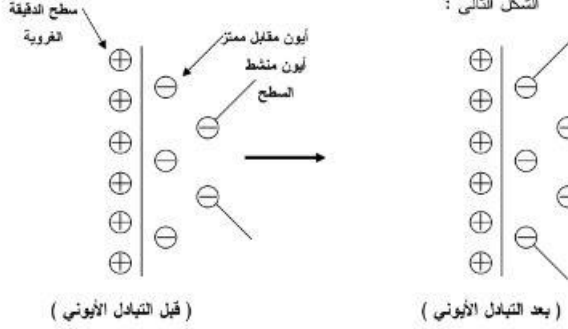
3- ظروف الحالة السائلة : وهى تشمل الأس الهيدروجيني (pH) ومقدار ما يحتوى السائل من الكتروليت أو من مواد مضافة ، وكذلك درجة الحرارة . ونجد ان هذه العوامل تقرر الميكانيكية التى يتم بواسطتها الإمتزاز وكذلك فأنها تقرر أيضا كفاءة وتأثيرية الإمتزاز .

4- ميكانيكية الإمتزاز : (Mechanism or Adsorption) :-

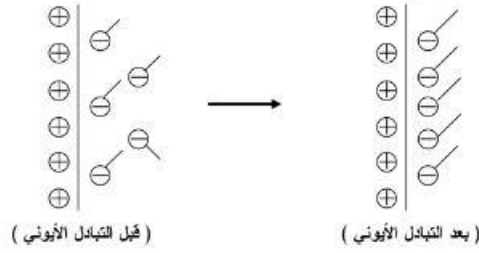
يتم إمتزاز المواد ولاسيما منشطات السطوح Surfactants على سطوح الدقائق الغروية الصلبة فى نظام بطرق مختلفة نذكر منها :-

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

1- تبادل الأيون (Ion Exchange) : ويشتمل على إحلال الأيونات المقابلة الممتزة على سطح الدقائق الصلبة المنتشرة بأيونات منشط السطح كما في الشكل التالي :

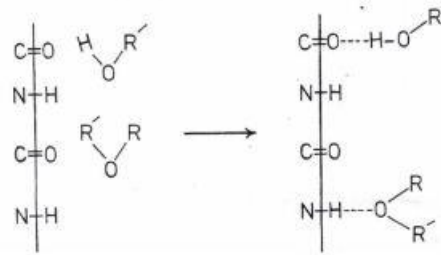


2- الأزواج الأيونية (Ion Pairing) : وهو إمتزاز أيونات منشط السطح في المحلول على مواقع في سطح الدقائق الصلبة المنتشرة . وتحمل هذه المواقع في العادة شحنات مخالفة وتكون غير مغطاة بالأيونات المقابلة كما في الشكل التالي :



● أسس الكيمياء الغروية ●

3- الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bonding) أى الإمتزاز على الدقائق الصلبة من خلال تكون روابط هيدروجينية بين الدقائق الممتزة و سطح الإمتزاز



(قبل الترابط الهيدروجيني)

(بعد الترابط الهيدروجيني)

4- الإمتزاز باستقطاب الكترونات باى (π) ويحدث هذا النوع من الإمتزاز عندما تشمل الدقيقة الممتزة على أنوية أروماتية غنية بالالكترون وعندما يمتلك السطح الصلب مواقع موجهة الشحنة . والتجاذب بين الدقيقة الممتزة التى تحتوى على أنوية أروماتية غنية بالالكترون والسطح المخالف لها فى الشحنة الكهربائية يودى عادة الى الإمتزاز .

5- الإمتزاز بواسطة قوى الانتشار (Dispersion Forces) ويتحقق هذا النمط من الإمتزاز من خلال قوى (لندن - فاندرفالز) التى تؤثر بين السطح الماز (Adsorbent) والجزيئات التى تعانى الإمتزاز عليه . ويزداد مقدار الإمتزاز وفق هذه الميكانيكية مع ازدياد الوزن الجزيئى للدقيقة الممتزة .

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

6- رابطة الكاره للماء (**Hydrophobic Bonding**) وتحدث مثل هذه الرابطة عادة عندما يصبح للتجاذب المتبادل بين المجاميع الكارهة للماء في جزيئات منشط السطح كبيراً ، وكذلك عندما تميل هذه المجاميع إلى الهروب من الوسط المائي إلى الحد الذي يسمح لجزيئات منشط السطح بالإمتزاز على السطح الصلب الماز من خلال تجميع السلاسل . وإمتزاز جزيئات منشط السطح من الطور السائل على أو بجوار جزيئات ممترزة أخرى المنشط السطح عند السطوح البينية قد يتم بواسطة هذه الميكانيكية .

5- أيزوثيرم الإمتزاز : (**Adsorption Isotherm**) :-

عند أي سطح بيني حيث يلتقي سائل مع صلب تركيز على عدة عوامل وهي :-

- 1- كمية منشط السطح الذي يعاني الإمتزاز على وحدة الكتلة أو على وحدة المساحة من سطح الإمتزاز الصلب ، وهذه الكمية من الإمتزاز تمثل تركيز السطح في درجة حرارة معينة . أن تركيز السطح هذا هو مقياس لمقدار السطح المغطى بجزيئات منشط السطح وتعتمد قيمته على كمية الإمتزاز .
 - 2- التركيز المتوازن لمنشط السطح في الطور السائل واللازم لبلوغ تركيز معين منه على سطح النقائص الصلبة في درجة حرارة معينة ، والتركيز المتوازن هو مقياس كفاءة إمتزاز منشط السطح .
 - 3- تركيز منشط السطح على السطح الماز الصلب وذلك عندما يتشبع السطح بجزيئات منشط السطح في درجة حرارة معينة ، وهذا يقرر تأثيرية (**Effectiveness**) إمتزاز منشط السطح .
- كيفية ترتيب وتنظيم جزيئات منشط السطح الممترزة على السطح الصلب ، وهذه الكيفية تسلط الضوء على ميكانيكية الإمتزاز .

• أسس الكيمياء الغروية •

4- تأثير الإمتزاز على الخواص الأخرى للسطح الماز .

ولما كانت هذه الامور قابلة للتقدير بصورة مباشرة من ايزوثيرم الإمتزاز ، ولذا يعتبر الايزوثيرم وسيلة مفيدة لوصف ظاهرة الإمتزاز عند السطح البيئى حيث يلتقى مسائل بسطح دقائق صلبة منتشرة فيه ولنتصور الان نظاماً ذا مكونين بحالة محلول ، وان احد المكونين (وليكن المكون المرقم 2) يعانى الإمتزاز على سطح مادة صلبة في المحلول عند ذلك يكون :

$$\frac{n_0 \Delta x_2}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2$$

حيث n_0 المجموع الكلى لمولات المحلول قبل الإمتزاز ، وان :-

$$\Delta x_2 = x_{2,0} - x_2$$

حيث : $x_{2,0}$ الكسر المولى للمكون (2) قبل الإمتزاز ، x_1 و x_2 هما الكسر المولى للمكونين (1) و (2) في المحلول على التوالي وذلك عند بلوغ الإمتزاز المتوازن ، M كتلة المادة (بالجرام) التى تمتز المكون (2) .

لما n_1^s ، n_2^s فهما عدد مولات المكونين (1) و (2) على التوالي الذين يعانيان الإمتزاز على الجرام الواحد من السطح الماز عند بلوغ الإمتزاز المتوازن .

وعندما يكون الطور السائل محلولاً مخففاً لمنشط السطح (المكون 2) الذى يعانى إمتزازاً أقوى على السطح الماز من المذيب نفسه (المكون 1) ، فإن

$$n_0 \Delta x_2 \approx \Delta n_2$$

حيث Δn_2 التغير في عدد مولات المكون (2) في المحلول و n_1^s يقترب من الصفر ويصبح $x_1 \approx 1$ ، ولذا فإن :-

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

$$n_2^s = \frac{\Delta n_2}{m} = \frac{\Delta c_2 \times V}{m}$$

ولأن :

$$\Delta c_2 = c_{2,0} - c_2$$

حيث :

$C_{2,0}$: هو التركيز المولارى للمكون (2) قبل الإمتزاز .

C_2 : هو التركيز المولارى للمكون (2) عند تحقق الإمتزاز المتوازن .

V : حجم طور السائل بالأكثار .

وعندما يكون محلول منشط السطح مخففا فإنه يصبح بالإمكان حساب عدد مولات المذاب (منشط السطح) الممتز على وحدة الكتلة من السطح الصلب الماز وذلك من تركيزه في الطور السائل قبل المزج مع الصلب الماز وبعد رج المحلول الصلب الماز وتحقق حالة التوازن . ترسم بعد ذلك علاقة n_2^s مقابل C_2 لغرض الحصول على ايزوثيرم الإمتزاز .

ويمكن حساب تركيز السطح C_2^s (بالمولات في السنتمتر المربع) من جزيئات منشط السطح من معرفة المساحة السطحية (a_s) لوحدة الكتلة من الصلب الماز (بالسنتمتر المربع للجرام) ، أى ان معرفة المساحة السطحية النوعية : -

$$c_2^s = \frac{\Delta c_2 \times V}{a_s \times m}$$

ويمكن رسم ايزوثيرم الإمتزاز عندئذ بدلالة المقدار c_2^s مقابل C_2 (أو Δc_2) وتقدر المساحة السطحية (a_s) لجزيئة الدقيقة الممتزة على السطح الماز بالاتجسرومات المربعة باستخدام العلاقة :-

$$a_s = 10^{16} / N c_2^s$$

حيث N عدد أفوجادرو .

أسس الكيمياء الغروية

6- أيزوثيرم لنجمابر للإمتزاز : **Langmuir Adsorption Isotherm** :-

ان ايزوثيرم الإمتزاز الملاحظ في حالات الإمتزاز من محاليل منشطات السطوح هو ايزوثيرم (لنجمابر) للإمتزاز المعبر عنه رياضيا كما يلي :

$$C_2^v = \frac{C_m^s \cdot C_2}{C_2 + a}$$

حيث :

C_2^s : تركيز السطح من جزيئات منشط السطح بالمول في السنتمتر المربع

C_m^s : تركيز السطح من جزيئات منشط السطح بالمول في السنتمتر المربع عند تكوين طبقة واحدة ممتدة على السطح .

C_2 : تركيز منشط السطح في طور السائل عند بلوغ الإمتزاز المتوازن (بالمول في السنتمتر)

a : ثابت مقدار قيمته من العلاقة :

$$A = 55.5 \exp (\Delta G^0 / RT)$$

ويعبر عن (a) بالمول في اللتر في درجة حرارة معينة حيث ΔG^0 تغير للطاقة الحرة للإمتزاز عند التخفيف النهائي .

ويتحقق إمتزاز من نوع لنجمابر نظرياً عند تحقق الظروف الآتية :-

أ - يجب ان يكون السطح الماز متجانسا .

ب - يكون لكل من المذاب والمذيب نفس المساحة السطح المولارية .

ج - عندما يظهر كل من السطح الماز والطور السائل ملوكا مثالييا أى عندما يعدم التأثير المتبادل بين المذاب والمذيب او بين دقائق المذاب نفسه .

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

د - عندما يستمر الإمتزاز على السطح لحين تكوين طبقة واحدة فقط على السطح. وعلى الرغم من هذه القيود فإن العديد من محاليل منشطات السطوح لا تلبث ان تظهر سلوكا من نوع لنجمابر عند إمتزازها على سطوح الدقائق المنتشرة معها في الأوساط السائلة . وعندما يخضع الإمتزاز لمعادلة لنجمابر فإن تقدير الكميات a , C_m^s تساعد على حساب المساحة التي تشغلها الجزيئة الواحدة على السطح ، وكذلك يساعد على تقدير الطاقة الحرة للإمتزاز عند التخفيف النهائي ، ولغرض التأكد من حدوث إمتزاز لنجمابر ، ومن أجل احساب قيم a , C_m^s فإنه يفضل تحويل معادلة لنجمابر الى احدى الصيغتين :

$$\frac{c_2}{c_2^s} = \frac{c_2}{c_m^s} + \frac{a}{c_m^s}$$

أو

$$\frac{1}{c_2^s} = \frac{a}{c_m^s \cdot c_2} + \frac{1}{c_m^s}$$

فإذا رسمت قيم c_2 / c_2^s وفق المعادلة قبل السابقة مقابل قيم c_2 فإنه لابد ان تكون العلاقة خطية في حالة حدوث إمتزاز لنجمابر ، وان ميل المستقيم الناتج يبلغ $1 / c_m^s$ وان مقطع المستقيم الناتج على المحور العمودي هو a / c_m^s أما اذا رسمت قيم $1 / c_2^s$ مقابل $1 / c_2$ فتكون العلاقة خطية بميل a / c_m^s ومقطع $1 / c_m^s$ ومن معادلة لنجمابر يكون $a = c_2$ عندما يكون $c_2^0 = c_m^s / 2$ ولذا فإن a يمكن ايجاده من رسم c_2^s مقابل c_2 عند النقطة التي يكون فيها $c_2^s = c_m^s / 2$.

● أسس الكيمياء الغروية ●

وعندما تكون المساحة السطحية النوعية (a_s) للصلب الماز غير معروفة فإنه يمكن رسم n_2^s مقابل c_2 وتأخذ معادلة لنجماير عندئذ الصيغة الآتية :-

$$n_2^s = \frac{n_m^s c_2}{c_2 + a}$$

وهنا أيضاً ، عندما يكون $n_2^s = \frac{1}{2}n_m^s$ و $a = c_2$ فإن العلاقة الخطية تأخذ الشكل الآتي :-

$$\frac{1}{n_2^s} = \frac{a}{n_m^s c_2} + \frac{1}{n_m^s}$$

وان :-

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{c_2}{n_m^s} + \frac{a}{n_m^s}$$

وعندما يغطي السطح بكمية من منشط السطح تكفي لتغطية نصف السطح بالمادة ، أي عندما تكون المادة الممتزة (منشط السطح) بقدر نصف الكمية اللازمة لتكوين طبقة أحادية على السطح فإنه التركيز المتوازن لمنشط السطح في طور السائل يكون $c_{1/2}$ بحيث أن :-

$$C_{1/2} = 55.5 \exp \Delta G^\circ / RT$$

لو أن :

$$-\log C_{1/2} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} - 1.74$$

ولما كان المقدار $-\log C_{1/2}$ دالة تغير الطاقة الحرة التي يشتمل عليها انتقال جزئية منشط السطح من طور السائل إلى سطح الصلب الماز فإنه من المناسب قياس كفاءة الإمتزاز لمنشط السطح عندما يخضع الإمتزاز إلى معادلة لنجماير .

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

وعندما تتناسب معلومات الإمتزاز في نظام معين نموذج لنجمابر فإن ذلك لا يعني ان الافتراضات التي يستند عليها النموذج قد تحققت تماما . والواقع ان هذه الافتراضات في حالة إمتزاز منشط السطح على دقائق صلبة قد لا تتحقق ومع ذلك فإن إمتزاز منشط السطح يخضع في احيان كثيرة الى نموذج لنجمابر وذلك بسبب التعويض المتبادل للكثير من العوامل التي يؤثر عادة في شكل ايزوثيرم لنجمابر وفيما يلي بعض هذه العوامل وطريقة تأثيرها كما يلي :-

1- تكوين الميسل بواسطة جزيئات منشط السطح - وقد يؤدي ذلك الى جعل السطح مستويا ولاسيما قبل تكوين السطح المتراسة من جراء الزيادة في فعالية منشط السطح مع ازدياد تركيزه في الطور السائل وذلك عند تكوين الميسل .

2- جهد السطح - يقل مقدار الإمتزاز ويقل تبعاً لذلك ميل الايزوثيرم (اى يصبح اقل انحداراً) اذا كانت اشارة جهد السطح مشابهة لشحنة أيون منشط السطح . وبالعكس يزداد الإمتزاز ويزداد ميل الايزوثيرم عندما يكون جهد السطح مخالفاً في الشحنة لأيون منشط السطح .

3- عدم التجانس للسطح الماز الصلب - الإمتزاز الذي يحدث على مواقع السطح ذات الطاقة العالية يؤدي الى توليد ايزوثيرم بميل عالى وذلك قياساً بالإمتزاز على مواقع السطح ذات الطاقة المنخفضة . كما يفترض ان يؤدي الإمتزاز على المواقع ذات الطاقة المنخفضة الى تكوين ايزوثيرم متعدد الطبقات والذي لابد أن يحقق العلاقة التالية :

$$n_2^* = k C_2^{1/2}$$

حيث k و n ثابتين وان n اكبر من الواحد الصحيح .

• أسس الكيمياء الغروية •

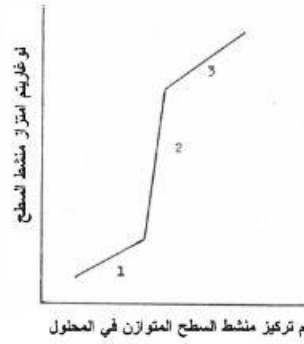
4- تأثيرات التبادل الجانبية - وعندما تكون هذه التأثيرات من النوع التجاذبي وهي الحالة الشائعة بالنسبة لمنشطات السطوح فإن ميل الأيزوترم يصبح كبيراً كما يصبح الأيزوترم شبيهاً في مظهره بالحرف (S) ، وقد يكون الأيزوترم أيضاً بشكل متدرج .

7 - الإمتزاز على مواقع السطح العالية الشحنة : -

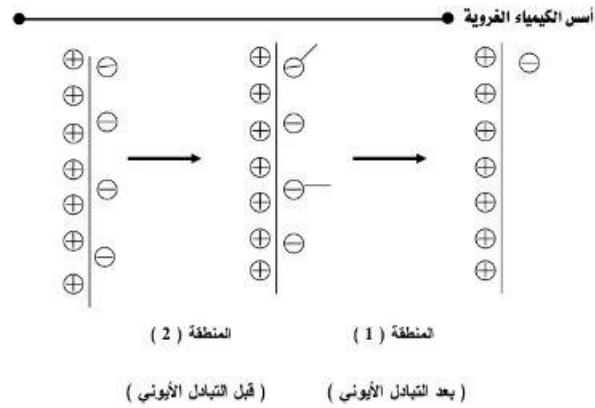
المواد المازة (Adsorbents) التي تمتلك مواقع سطح عالية الشحنة كثيرة منها الصوف ومتعددات الاميدات (Polyamides) عند رقم هيدروجيني (pH) أعلى أو أدنى من نقطة التشابه الكهربائي ، وكذلك بعض الأكاسيد مثل الألومينا عند نقاط شحنة أعلى أو أدنى من نقطة الصفر ، وكذلك السطوح السيليلوزية والسليكاتية عند قيم الأس الهيدروجيني العالية . والإمتزاز على هذه السطوح يكون عادة معقداً ، حيث يتم إمتزاز المذاب على السطح بالتبادل الأيوني ثم بالانجذاب الأيوني ومن ثم بميكانيكية الترابط من خلال أنه كاره السائل .

ونرى أن إيزوترم الإمتزاز لمنشط السطح الأيوني على مواقع مشحونة في السطح الماز يكون في العادة بشكل حرف (S) ويعتقد بأن شكل منحنى الأيزوترم كما في الشكل التالي يعكس ثلاثة حالات من الإمتزاز . وإن إمتزاز منشط السطح في المنطقة المناظرة إلى (1) يتم بصورة رئيسة من خلال ميكانيكية التبادل الأيوني ، وتبقى كثافة الشحنة ، أو الجهد عند طبقة (ستيرن) للسطح الصلب ثابتاً . أما في المنطقة (2) من المنحنى فإنه يلاحظ تزايد مقدار الإمتزاز من جراء التأثير المتبادل للسائل الكارهة للوسط السائل والخاصة بمنشط السطح مع جزيئات أو الأيونات منشط السطح الممتزة على السطح .

الإمتزاز في الكيمياء الغروية



ولقد وجد ان تجمع وتكدس المجاميع الكارهة للوسط السائل قد يحدث عند تراكيز أقل بكثير من تركيز المايكل الحرج . وفي هذه المنطقة من الإمتزاز ، تتعادل الشحنة الأصلية للسطح الصلب بواسطة أيونات منشط السطح الممتزة والتي تحمل شحنات مخالفة ، وقد يكتسب السطح الصلب في نهاية المنطقة (2) شحنة مشابهة لشحنة أيون منشط السطح . والعمليتان المرقمتان (1) و (2) ممثلتان أيضاً في الشكل التالي . أما في المنطقة (3) فإنه يقل ميل الأيزوثيرم لان الإمتزاز يجب ان يتغلب الآن على التنافر الكهربائي بين أيونات منشط السطح المتجهة نحو السطح والسطح الصلب المشحون بنفس الشحنات . والإمتزاز بهذه الطريقة يكتمل عادة عندما يغطي السطح بطبقة كاملة من أيونات منشط السطح . ويحدث ذلك في الكثير من الأحيان عند الاقتراب من تركيز مايكل الحرج .



وعندما يكون التجاذب المتبادل (للمجاميع الكارهة للسائل غير كافي للتغلب على التنافر المتبادل في المجاميع المحبة للسائل (كإن تكون المجاميع الكارهة قصيرة او عندما تكون هناك مجموعتان او أكثر من المجاميع الأيونية المتشابهة الشحنة في جزئية منشط السطح وتكون القوة الأيونية للمحلول المائي منخفضة) فإنه لا يحدث عندئذ تجمع للسائل الكارهة للسائل.

وعند بلوغ هذه النقطة يقل ميل الأيزوثيرم ويستمر الإمتزاز كما في المنطقة (3) من الأيزوثيرم الذي يكون بشكل الحرف (S) وعندما تكون القوة الأيونية للمحلول عالية تصبح التأثيرات الكهربائية المتبادلة في المنطقتين (1) و(2) ضعيفة ويكاد يكون ميل الأيزوثيرم في المنطقتين نفس المقدار . فإذا لم يحدث تجمع للمجاميع الكارهة بمقدار محسوس فإن شكل الأيزوثيرم في هذه الحالة يصبح خطيا او شبه خطي

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

وتبين أن كفاءة الإمتزاز لمنشط السطح الأيوني بسبب التأثيرات المتبادلة غير الكهربائية على سطح مخالف في شحنته لشحنة أيون منشط السطح يمكن قياسها بدلالة لوغاريتم مقلوب أو اللوغاريتم السالب للتركيز المتوازن لمنشط السطح في الطور السائل (أي لوغاريتم $\frac{1}{C_0}$ أو - لوغاريتم C_0 وذلك عندما يصبح الجهد عند طبقة ستيرن صفراً . ويتبع هذا معادلة ستيرن - جراهام للإمتزاز في طبقة ستيرن عند التغطية المنخفضة للسطح مع تجزئة تغير الطاقة الحرة للإمتزاز إلى جزء كهربائي وجزء غير كهربائي ، حيث :-

$$\Gamma_s = 2 \times 10^{-3} \text{ rc exp } \frac{-ZF\psi_s - \theta}{RT}$$

حيث Γ_s هو تركيز (بالمول في اللتر) أيونات منشط السطح الممتزة في طبقة ستيرن حيث يكون سطح الطبقة مشحوناً بشحنة موجبة و r هو نصف القطر المؤثر لأيون منشط السطح الممتز بالسنتيمتر . و c هو تركيز أيون منشط السطح في المحلول بالمول في اللتر ، أما Z فهو تكافؤ أيون منشط السطح (مع الشحنة) . F ثابت فراى . ψ_s جهد مستوى ستيرن و θ تغير الطاقة الحرة غير الكهربائي عند الإمتزاز . وعندما يكون ψ_s صفراً فإن :-

$$C_0 = \frac{(\Gamma_s)_0}{2 \times 10^{-3} r} \exp\left(\frac{\phi}{RT}\right)$$

• أسس الكيمياء الغروية •

حيث C_0 و $(\Gamma_s)_0$ يمثلان التركيزين المشار إليهما أعلاه ولكن عند جهد الصفر في طبقة ستيرن ، وأن :

$$-\log C_0 = -\log \frac{(\Gamma_s)_0}{2r} - \frac{\phi}{2.3RT} - 3$$

وقد وجد أن التغير في المقدار $\log [(\Gamma_s)_0 / 2r]$ يكون عادة صغيرا بالقياس بالتغير الذي يحدث في ϕ وذلك عند حدوث تغيرات في تركيب المجموعة الكارهة ولذا فإن $-\log C_0$ يكون في الأساس دالة للمقدار ϕ وأنه مقياس مناسب لكفاءة الإمتزاز بسبب التأثيرات الكهربائية غير المتبادلة .

8 - الإمتزاز عند السطوح البينية للسائل مع الغاز وللسائل مع السائل :

إن القياس المباشر لكمية إمتزاز منشط السطح على وحدة المساحة البينية بين السائل وغاز أو سائل وسائل متعذر بسبب الصعوبة التي تكمن في عزل هذه المنطقة من الطور السائل . ويتم عوضا عن ذلك إيجاد مقدار المادة الممتزة على وحدة المساحة البينية المشار إليها سابقا من الحسابات غير المباشرة وبالأعتماد على قياسات الشد السطحي (Surface Tension) والشد السطحي البيني (Interfacial Tension)

ولغرض وصف الإمتزاز عند هذه السطوح البينية فإنه يتم رسم الشد السطحي (أو الشد السطحي البيني) كدالة لتركيز المتوازن لمنشط السطح في إحدى طورى السائل وذلك بدلا من الاستعانة بإيزوثيرم الإمتزاز . ويمكن حساب كمية منشط السطح الممتز على وحدة المساحة البينية من مثل هذا الرسم وباستعمال معادلة جيبس وتعتبر معادلة جيبس للإمتزاز (Gibbs Adsorption Equation) على النحو التالي : -

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

$$d\delta = - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

حيث : $d\delta$ تغير الشد السطحي أو الشد السطحي البيئي للمذيب .

Γ_i الزيادة في التركيز على السطح بالنسبة لأي مكون في النظام قياساً بالتركيز في المحلول .

$d\mu_i$ التغير في الجهد الكيميائي لأي مكون في النظام وعند بلوغ الاتزان بين تركيز المادة في الطور السائل وبين تركيزه في السطح البيئي فإن : -

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

حيث : a_i فعالية أي مكون في الطور السائل ، R ثابت الغاز ، T درجة الحرارة المطلقة وبهذا يكون : -

$$d\delta = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i$$

$$d\delta = -RT \sum \Gamma_i d \ln x_i f_i$$

$$d\delta = -RT \sum \Gamma_i (\ln x_i + \ln f_i)$$

حيث x_i الكسر المولي لأي مكون في الطور السائل و f_i معامل فعاليته .
وعندما يشتمل المحلول على مذيب ومذاب (واحد) فقط فإن : -

$$-d\delta = -RT (\Gamma_1 d \ln a_1 + \Gamma_2 d \ln a_2)$$

حيث يشير (1) و (2) إلى المذيب والمذاب على التوالي ، وعندما يكون المحلول مخففاً (10^{-3} مول أو أقل) والذي يحتوى على مذاب غير متفكك فإنه يمكن اعتبار فعالية ومعامل فعالية المذيب ثابتين ،

● أسس الكيمياء الغروية ●
ويمكن كذلك التعويض عن الكسر المولي للمذاب (X_2) بالتركيز المولارى (C_2) بحيث أن :-

$$d\delta = -RT \int_2 d \ln C_2$$

$$d\delta = -2.303 RT \int_2 d \log C_2$$

والصيغة الأخيرة لمعادلة جيبس كثيرة الاستعمال في محاليل منشط السطح غير الأيونية والتي لا تحتوى على مواد أخرى غريبة . وفي المحاليل المخففة التي تحتوى على الكتروليتات فإن معامل الفعالية تعطى من نظرية ديهاى وهيكال كما يلي :

$$\ln f_i = K |z_+ z_-| \sqrt{\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2}$$

حيث Z_i تكافؤ أي أيون في النظام ، K ثابت . وعندما يتفكك المذاب بصورة تامة ، وباعتباره الكتروليتا احاديا (الكتروليت من نوع 1 : 1) فإن :-

$$\ln f_2 = -K \sqrt{C_2}$$

ولأن :

$$d \ln f_2 = \frac{K}{2} \frac{dC_2}{\sqrt{C_2}}$$

وعندما يكون المحلول بتركيز 10^{-2} مولارى ويحتوى على الكتروليت من نوع A^+B^- كمذاب وحيد فإن :-

$$\int_{A^+} = \int_{B^-} = \int_2$$

ولغرض الحفاظ على التعداد الكهربائى في المحلول :-

$$d\delta = -RT (\int_{A^+} d \ln a_{A^+} + \int_{B^-} d \ln a_{B^-})$$

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

ولما كان :

$$f_2 \times a_{A+} = a_B^- = a_{Cl} = C_2$$

ينتج إذن أن :

$$d\gamma = -2RT \left(\int_2 d (\ln C_2 + \ln f_2) \right)$$

ولأن :

$$d\gamma = -2RT \left(\int_2 d (\ln C_2 - K \sqrt{C_2}) \right)$$

ولما كان K يساوى الواحد الصحيح تقريبا عندما يكون المذيب ماء

بدرجة 25 م فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقدار الثانى داخل القوسين وبهذا يكون :-

$$d\gamma = -2RT \int_2 d \ln C_2$$

$$d\gamma = -4.606 RT \int_2 d \log C_2$$

وعموما فإنه في المحاليل المائية لمنشط السطح الأيونى في غياب

الإلكترونيئات الأخرى فإن معادلة كيبز تكون كما في :-

$$d\gamma = -3.303 X RT \int_2 d \log C_2$$

حيث X هنا عدد الدقائق الناجمة من تفكك جزئية منشط السطح والتي يتغير

تركيزها في السطح مع تغير تركيزها داخل المحلول (C_2) .

وعندما يحتوى محلول مخفف لمنشط السطح الإلكترونيى من نوع (1 : 1)

الذى يمتاز بالتفكك التام على كمية ثابتة من الكتروليت يحتوى على أيونات مقابلة

مشتركة من غير أيونات منشط السطح ، يكون :-

$$d\gamma = -2RT \int_2 d \ln C_2$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

$$d\gamma = -2.303 RT \sqrt{2} d \log C_2$$

ونرى أن التغير في فعالية الأيون المشترك من غير أيون منشط السطح مع الإمتزاز عند هذه الظروف يقرب من الصفر ، وهذا هو نفس الصيغة المتبعة عند التعامل مع منشط السطح غير الأيوني في محلول مخفف . وعندما يقل تركيز الألكتروليت المضاف ، من غير منشط السطح الألكتروليتي ، عن المقدار الثابت فإن : -

$$\gamma = -y RT \sqrt{2} d \ln C_2$$

$$= -2.303 y RT \sqrt{2} d \log C_2$$

حيث :

$$y = \frac{1 + C_2}{C_2 + C_{NaCl}}$$

وعندما يجيد معامل الفعالية عن الواحد الصحيح ، ما هو الحال عند وجود أيونات ثنائية أو متعددة الشحنات في المحلول أو عندما يتجاوز تركيز منشط السطح 10^{-2} مولارى فإنه يصبح بالإمكان استبدال المقدار $d \log C_2$ في المعادلة بالمقدار $d (\log C_2 + \log f_2)$ كم يتم حساب المقدار $\log f_2$ في الماء بدرجة 25 م من المعادلة ديبي-هيكل على النحو التالي :

$$\text{Log } f_2 = \frac{-0.509 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + 0.33 \alpha \sqrt{I}}$$

وتقدر القوة الأيونية (I) للمحلول من العلاقة : -

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

و α هو معدل مسافة اقتراب أيونين عن بعضهما بالانجسروم .

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

9 - حساب تركيز السطح والمساحة للجزيئة الممتزة عند السطح البيني :-

يمكن أن نأخذ نتخذ زيادة تركيز السطح Γ_2 بالنسبة لمنشط السطح المذاب مساوية الى التركيز الحقيقي للسطح دون حدوث أي خطأ في هذا الافتراض . ويمكن حساب تركيز منشط السطح عند السطح البيني من معلومات الشد السطحي أو الشد السطح البيني باستخدام معادلة جيبس . وبالنسبة لمحلول مخفف من منشط السطح غير الأيوني أو بالنسبة لمحلول مخفف من منشط السطح الأيوني (من نوع 1 : 1) في وجود كمية ثابتة من الكتروليت الذي يعطى أيونات مشتركة ومقابلة من غير أيونات منشط السطح فإن :-

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2.303 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C_2} \right) T$$

ويمكن الحصول على تركيز السطح من ميل علاقة كالمقابل $\log C_2$ في درجة حرارة ثابتة .

وباستخدام محلول منشط السطح الأيوني (1 : 1) في غياب المواد المذابة الأخرى فإن :-

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{4.606 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C_2} \right) T$$

ونحصل على تركيز السطح Γ_2 بقسمة ميل علاقة γ مقابل $\log C_2$ على المقدار $4.606 RT$. وعند استعمال معاملات التفعالية فإنه لابد من رسم علاقة كالمقدار $(\log C_2 + \log f_2) -$ وذلك لغرض الحصول على Γ_2 .

كما أن مساحة الجزيئة عند السطح البيني تمدنا بمعلومات حول درجة التراص وكيفية ترتيب وتوجه جزيئة منشط السطح الممتزة عند المقارنة مع إبعاد الجزيئة

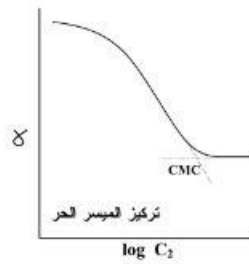
● أسس الكيمياء الغروية ●

المتحصلة من النموذج الجزيئي ، وتحسب مساحة الجزيئية عند السطح البيئي a_2 بالاتجسترومات المربعة من زيادة تركيز السطح Γ_2 على النحو التالي :

$$a_2 = 10^{16} / N \Gamma_2$$

حيث N عدد أفوجادرو .

وبين الشكل التالي علاقة δ بالمقدار $\log C_2$ بالنسبة لمحلول مخفف من منشط السطح (ويحضر منشط السطح عادة بتركيز أقل من 10^{-2} مولاري) ويلاحظ في الشكل أن المنحنى يحدث عند تركيز ميسل الحرج . وهو التركيز الذي تتجمع عنده جزيئات منشط السطح لتكوين الميسل كما بالشكل التالي :



وأن الشد السطحي للمحلول يتجاوز هذا التركيز يبقى ثابتاً لأن الجزيئات الأحادية لمنشط السطح هي وحدها التي تساهم في تقليل الشد السطحي أو الشد السطحي البيئي . وبالنسبة للتركيز الأقل من تركيز ميسل الحرج فإن ميل المنحنى يبقى أيضاً عند قيمة ثابتة مما يدل على أن تركيز السطح قد بلغ قيمة قصوى ثابتة.

والسطح البيئي عند هذا المدى يعد متشبعاً بمنشط السطح وإن النقصان المستمر للشد السطحي ناجم عن زيادة فعالية منشط السطح في الطور السائل أكثر مما عند

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

السطح البيني . وبالنسبة لمتنشاطات المطوح الأيونية في وجود تركيز ثابت من الأيونات المقابلة فإن هذا المدى من الإمتزاز المتبع قد يمتد إلى حوالي ثلث تركيز الماييل الحرج.

10- غشاء السطح : (Surface Film) :-

إذا كان هناك مقدار قليلاً من حمض الستريك (Stearic Acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ قد أضيف على إباء به كمية من الماء وان جزيئات الحامض المضاف سرعان ما تنتشر على سطح الماء . وإذا كان المقدار المضاف من الحامض كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة ، فان سطح الماء يصبح مغطى بغشاء رقيق من حامض الستريك . وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح من خلال قوى التجاذب الكهربائي.

أما السلسلة الهيدروكربونية في جزيئة حامض الستريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء الواقع فوق سطح الماء . وبالتالي يتم تنظيم وترتيب جزيئات حامض الستريك فوق سطح الماء بحيث تكون النهايات الهيدروكربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجاميع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة على السطح أو قريبة منه . وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستريك المفروشة على سطح الماء بغشاء السطح (Surface Film) وتمتاز الأحماض العضوية التي تحتوى سلاسل هيدروكربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء.

والحقيقة أن السلاسل الهيدروكربونية الطويلة للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء . أما الأحماض العضوية التي تضم سلاسل هيدروكربونية قصيرة فأنها عادة تذوب في الماء ، ولذا فأنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . وان المواد التي يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لأبد

● أسس الكيمياء الغروية ●

ان يكون لها نشاط سطحي كما هو الحال في منشطات السطوح . ويمكن الاستفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في إيجاد الأبعاد الجزيئية للمواد التي تمتلك نشاط سطحي.

ولقد استخدم لنجماير ميزان السطح **Surface Balance** لدراسة أغشية السطوح ، ولا يزال هذا الميزان بعد تطويره مستعملاً لدراسة هذه الظواهر . يشتمل الميزان على حوض يملأ عادة بسائل الماء ، ثم تنتشر على سطحه كمية قليلة ومعلومة من حامض الستريك مثلاً. و يحصر الحامض المضاف بين حاجزين أحدهما ثابت والآخر قابل للحركة .

وتوجد الى جوار الحاجز الثابت قطعة من المايكا وهي تطفو في فوق سطح الماء . وتتصل قطعة المايكا بسلك يتصل بدوره بمقياس للشد يمكنه قياس الشد الذي يحدث في السلك . يحرك الحاجز القابل للحركة تدريجياً باتجاه الحاجز الثابت وتساعد هذه الحركة على رصد جزيئات حامض الستريك الموجودة في فوق سطح الماء . كما وانه ينتج عن رصد الجزيئات تسليط ضغط على قطعة المايكا وهذا يمكن ملاحظته على مقياس الشد المرتبط بالمايكا خلال السلك .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح وازدياد رصد الجزيئات في الغشاء . وترسم القوة التي يسجلها جهاز الشد مقابل مساحة السطح للجزيئية الواحدة من حامض الستريك كما هو في الشكل التالي . وتحسب مساحة الجزيئية الواحدة من حامض الستريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئات حامض الستريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة الغشاء بالاستعانة بالكتريجات الموجودة على حافة الحوض . أما جزيئات حامض الستريك فيتم تقديره أما من وزن أو من حجم الحامض ومن معرفة كثافته في درجة حرارة القياس .

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●



بلاحظ في الشكل السابق تناقص طفيف في القوة التي يسجلها جهاز الشد مقابل التغير المحسوس في مساحة سطح الجزيئة الواحدة ، لان هذه العملية تشتمل على زيادة رص جزيئات الحامض في طبقة السطح لتكوين الغشاء المطلوب على سطح الماء وتعاني القوة المسجلة على الجهاز زيادة هائلة عند اكتمال تكوين الغشاء على السطح.

11 - ضغط الغشاء والقواتين الغازية :-

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح او السطح البيني أكثر مما في المحلول وذلك تحقيق لما نصت عليه معادلة جيبس ، وهذا يعنى ان المادة تعاني إمتزاز على السطح (أو السطح البيني) السائل . وقد يكون مقدار الإمتزاز كافيا لتكوين غشاء السطح بسمك جزيئة واحدة على امتداد مساحة السطح ، وان مثل هذه الطبقة الأحادية الجزيئة على سطح السائل (او على سطح بيني في حالة وجوده) تسلط ضغطاً π الذي يسمى بضغط الغشاء . (Film Pressure) تقدر قيمته بدلالة العلاقة :-

● أسس الكيمياء الغروية ●

$$\pi = \gamma_o - \gamma$$

حيث γ_o الشد السطحي للسائل النقي و γ هو الشد السطحي للسائل بعد إضافة المادة إليه ، ويكون هذا الضغط على بعدين **Two – Dimensional** أى أن تأثيره يقتصر على بعدين ، وهما بعدا السطح ، بخلاف الضغط العادي الذي تسلطه جزيئات غاز الذي يكون بثلاثة أبعاد ، وتكون وحدة ضغط الغشاء (π) بدلالة النيوتن على المتر أو الداين على السنتيمتر ، بينما تكون وحدة ضغط الغاز بالنيوتن على المتر المربع أو الداين على السنتيمتر المربع . ويتناسب ضغط الغشاء بشكل مباشر مع التركيز (c) وفق العلاقة : -

$$\pi = \gamma_o - \gamma = bc$$

فإذا كتبنا معادلة جيبس على النحو التالي : -

$$- (d\gamma / dc) = RT / C$$

وبربط هاتين المعادلتين معا ينتج ان :-

$$- (d\gamma / dc) = b$$

وان :-

$$b = \sqrt{RTC}$$

وان :-

$$\pi = \sqrt{RT}$$

وإذا اعتبرنا $\sqrt{}$ على انه حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة في وحدة السطح وعندما تكون كمية المذاب مولا واحد فإن $\sqrt{ } = 1 / A$ حيث A مساحة السطح ، أي ان :-

$$\pi_A = RT$$

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات $PV = RT$ بالنسبة لمول واحد من المادة الغازية .

ونستنتج من المعادلة الأخيرة أن غشاء السطح الذي يتكون على سطح سائل يحتوى على قليل من المادة المتجمعة على سطح السائل يخضع لمعادلة الحالة (StateEquation) التي تعبر عن غاز مثالي على بعدين (Two-Dimensional Ideal Gas) وتصبح المعادلة بالنسبة إلى n من مولات المادة المضافة : -

$$\pi_A = nRT$$

كما ونكتب المعادلة بالنسبة للجزيئة الواحدة : -

$$\pi \sigma = K T$$

حيث σ تشير هنا إلى المساحة التي تشغلها الجزيئة الواحدة في غشاء السطح .

12- الكميات الترموديناميكية :-

لكي يمكننا حساب الكميات الترموديناميكية للإمتزاز ΔG° , ΔH° , ΔS° لابد من تحديد مفهوم الحالة القياسية بالنسبة لطور السطح والطور الذي توجد فيه جزيئات المادة بحالة منتشرة , ويستحسن أيضا اتخاذ وحدة التركيز في كل من السطح وفي الطور الذي توجد فيه الدقائق المنتشرة لغرض حساب الكميات الترموديناميكية القياسية . ويمكن احتساب الحالة القياسية للسطح بدلالة ضغط سطح قدره داون واحد على السنتيمتر أما الحالة القياسية بالنسبة لطور محلول فتكون بدلالة الفعالية حينما تكون مساوية للواحد الصحيح ($a = 1$) وبذلك تكون :-

$$- \Delta G^\circ = RT \ln \pi^* / a$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

حيث π^* تسمى بالـ **Fugacity** للسطح وعندما يكون محلول منشط للسطح مخففا جدا ($\pi = 0-3 \text{ dyne / cm}$) فإن ضغط السطح يتغير عندئذ خطيا مع تركيز منشط السطح (c) في المحلول وإن كلا من π^* و a يقترب عندئذ من الواحد الصحيح ، ويمكن عندئذ أن نكتب : -

$$\Delta G^0 = - 2.303 RT \log \left(\frac{d \pi}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}$$

وبذلك يمكن قياس الطاقة الحرة القياسية للإمتزاز من الجزء الخطي الخاص بالتركيز المنخفضة لعلاقة π^* أو (π) مقابل C ولما كان : -

$$\left[\frac{d(\Delta G^0)}{dT} \right]_{C \rightarrow 0} = - \Delta S^0$$

وبهذا فإنه يمكن حساب الإنتروبي القياسي للإمتزاز من تغيرات قيم ΔG^0 مع درجة الحرارة المطلقة T . أما الإنثالبي القياسي للإمتزاز ΔH^0 فإنه يحسب من : -

$$\left(\frac{\partial \log C}{\partial T} \right)_\pi = \frac{-\Delta H^0}{RT^2}$$

وذلك برسم علاقة $\log C$ مقابل درجة الحرارة المطلقة T عند ضغط سطح (π) ثابت . ولابد أن تكون هذه القياسات والحسابات في قيم ضغط السطح (π) عند المدى (0 - 3) دالين على السنمتر حيث تكون علاقة π مع التركيز عند هذا في المدى خطية ، ويمكن حساب ΔH^0 من العلاقة التيرموديناميكية المعروفة : -

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0$$

ويبين الجدول التالي الكميات التيرموديناميكية القياسية لإمتزاز بعض منشطات السطوح عند السطح البيئي لمحاليلها المائية مع الهواء.

الإمتزاز في الكيمياء الغروية

الكميات الترموديناميكية القياسية لإمتزاز بعض منشطات السطوح عند

السطح اللينى للمحاليل المائية للمنشطات السطوح مع الهواء

الكميات الترموديناميكية بالكيلوسعة للمول	درجة الحرارة (مئوية)			السطح البينسى	منشط السطح
	ΔH°	ΔH°	ΔH°		
3.922	2/	5.92 -	25	مطلون مائى للمنشط (قوة أيونية = 1) مع 0.1 مولارى NaCl مع الهواء	$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$
4.06	2/-	6.06	35	=	$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$
4.19	2/-	6.19	45	=	$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$
4.01	3/3	7.31	25	=	$C_{17}H_{35}SO_4^- Na^+$
4.15	3/3	7.45	35	=	$C_{17}H_{35}SO_4^- Na^+$
4.20	3/3	7.50	45	=	$C_{17}H_{35}SO_4^- Na^+$
4.76	1.01	3.75	25	مطلون مائى مع الهواء	$(C_{12}H_{25})_2 N^+ I^-$
6.68	1.83	4.85	25	مطلون مائى مع الهكسان	$(C_{12}H_{25})_2 N^+ I^-$

13- الظواهر الكهروحركية :- Electro Kinetic Phenomena

تحدث ظواهر كهربائية معينة عند حركة مادة قياسية الى مادة اخرى موجودة
في حالة تماس معها , كأن تتحرك دقائق صلبة في سائل ما او بالعكس . تسمى هذه
بالمظاهرة الكهروحركية (Electro Kinetic Phenomena) وتنشأ هذه الظواهر

● أسس الكيمياء الغروية ●

من جراء هذا الجهد الذي يتكون عند هذه السطوح البينية للطورين المتماسين ، مثال ذلك الجهد الذي يتكون على سطوح الدقائق الصلبة التي تكون في تماس مع سائل يسمى هذا الجهد بجهد زيتا (Zeta potential).

وينشأ جهد زيتا مع تكون الطبقة الكهربائية المزدوجة في السطح البيني والسائل المحيط به ، فإذا سلط مجال كهربائي على هذه الطبقة المزدوجة تحركت إحدى الطبقتين نسبة إلى الطبقة الأخرى . وقد يكون إحدى الطورين المتماسين، كأن يكون الطور الصلب مثلاً ، ثابتاً أو على هيئة حاجز مسامي فيعمل المجال الكهربائي المسلط عندئذ على تحريك الطور الثاني أي الطور السائل مثلاً ، وجعله ينقذ من خلال الحاجز في اتجاه معين.

والواقع ان اتجاه حركة السائل يتوقف على نوع شحنته قياساً إلى شحنتات الطور الصلب ، وتسمى ظاهرة نفوذ سائل من خلال حاجز أو غشاء مسامي بتأثير مجال كهربائي . بالأزموز الكهربائي (Electroosmosis) . ولنفوض إننا فصلنا مقداراً من سائل كالماء إلى منطقتين بواسطة حاجز مسامي (غير موصل) بحيث يكون مستوى الماء واحد في المنطقتين ، ثم غمرنا قطبا معدنياً في كل منطقة وتم ربط القطبين بعد ذلك إلى مصدر تيار مباشر .

ويلاحظ عند تسليط المجال الكهربائي على القطبين مرور الماء من خلال الحاجز من منطقة إلى أخرى مما ينتج عنه اختلاف مستوى الماء في المنطقتين . ويستمر تسرب الماء من إحدى المنطقتين إلى الأخرى حتى يقف أخير عند حد معين وذلك عندما تصبح سرعة مرور الماء في اتجاه معين بقدر سرعة مرور الماء في الاتجاه المعاكس . ولو أضيف الماء إلى الطرف الذي يكون فيه المستوى منخفضاً لرفع مستواه إلى مستوى الطرف الآخر فإن انسياب الماء يستمر عندئذ من الطرف الذي أضيف إليه الماء إلى الطرف الآخر طالما بقي المجال الكهربائي مسلطاً على القطبين.

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

وإذا كانت المادة الصلبة الموجودة في النظام على هيئة دقائق صلبة عالقة في سائل فإن المجال الكهربائي المسلط بسبب إزاحة إحدى الطبقتين المشحونتين للطبقة الكهربائية المزدوجة نسبة إلى الطبقة الأخرى مما ينتج عنه تحريك الدقائق الصلبة وترحيلها باتجاه إحدى القطبين ، وقد سميت هذه الظاهرة بالترحيل الكهربائي (Electrophoresis).

ولاحظنا أن تثبيت الطور الصلب مع تحريك السائل أدى إلى ظاهرة الأزموز الكهربائي بينما كانت الدقائق الصلبة هي المتحركة في ظاهرة التحريك الكهربائي . ويلاحظ أيضا أن تحريك طور بالقياس إلى طور آخر في كلتا الظاهرتين يتم بفعل المجال الكهربائي المسلط.

ويمكن تحريك طوراً قياساً بطور آخر بطريقة ميكانيكية ، كأن ندفع بسائل للمرور من خلال حاجز أو غشاء مسامي باستعمال قوة ميكانيكية ، والقوة الميكانيكية تكون عندئذ هي السبب في تحريك طبقة مشحونة بالقياس إلى طبقة أخرى والتي تكون في تماس مع الطبقة الأولى . وينشأ من تحريك إحدى الطبقتين عندئذ فرق جهد كهربائي يسمى بـ " جهد الجريان " (Streaming Potential) وهذا الجهد هو في الواقع معكوس جهد الأزموز الكهربائي .

وقد تسقط دقائق صلبة عالقة أو غروية في سائل بتأثير قوة خارجية كفوة جذب الأرض أو بفعل قوة معجلة ميكانيكية . وينشأ عن حركة الدقائق الصلبة في السائل عندئذ جهد كهربائي يسمى بجهد الترسب (Sedimentation Potential) وهذا الجهد هو في الواقع معكوس الجهد الذي ينشأ في ظاهرة الترحيل الكهربائي .

ولقد فسرت كافة الظواهر الحركية التي أشرنا إليها على أساس الطبقة الكهربائية المزدوجة التي تنشأ عند التقاء طورين مختلفين معا كما هو الحال عند تماس دقائق صلبة مع سائل . حيث أن هذه الطبقة المزدوجة حسب تصور العالم هلمهولتز تتكون من طبقتين مختلفتين من الشحنات الكهربائية اللتين تبعدان عن بعضهما مسافة ثابتة تقدر ببعد جزئية واحدة تقريبا .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وإن هذا التصور يجعل الطبقة الكهربائية شبيهة بمكثف كهربائي ذي مسعة ثابتة، وتتكون الطبقتان المشحونتان بمثابة لوحى المكثف المتوازيين اللذين يبعدان عن بعضهما مسافة ثابتة ، فإذا كانت كثافة الشحنة الكهربائية على السنتمتر المربع من كل طبقة هي σ وكانت المسافة التي تفصل الطبقتين هي d (سنتمتر) ، فإن فرق الجهد الكهربائي Z يمكن الحصول عليه من المعادلة التالية :-

$$Z = \frac{4 \pi \sigma d}{\epsilon_r}$$

حيث Z هو جهد زيتا أو الجهد الكهروحركي ، ϵ_r ثابت عزل الوسط وانه نتيجة تطور التصورات عن الطبقة الكهربائية المزدوجة أصبح الاعتقاد راسخا بأن جهد زيتا يساوى فرق الجهد الذى يحدث في الجزء المنتشر داخل المحلول من الطبقة الكهربائية . ويتغير جهد زيتا بفعل الأحماض أو القواعد المضافة ، فالأحماض المضافة تجعل قيم جهد زيتا أكثر ايجابية ، أما القواعد الهيدروكسيلية فأنها تزيد من سالبية قيم جهد زيتا.

وعند الإبقاء على نفس الحامضية في المحلول ، فإن جهد زيتا يتغير أيضا بإضافة الأملاح إلى المحلول . وقد وجد أن الأيونات التي لها تأثيرات كبيرة على قيم جهد زيتا هي تلك التي تحمل شحنات مخالفة لشحنات الطور الصلب ، وإن وجود أيونات لها تكافؤات عالية وشحنات مشابهة لشحنة السطح الصلب يؤدي إلى زيادة كثافة الشحنة، هذه تؤدي بدورها إلى زيادة جهد زيتا وإذا زيد التركيز الأيوني للطور السائل زيادة كبيرة فإن سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة يتناقص إلى حد الثلاثي والاختفاء وقد يتكون ثائية بفعل الشحنات المخالفة.

● الإمتزاز في الكيمياء الغروية ●

" الأسئلة "

1- يحتوى غشاء من الكحول على سطح الماء على (5.14×10^{-5}) جرام من الكحول ، فإذا كان الغشاء أحادى الطبقة وبسبك جزئية واحدة والجزئيات في حالة تراص تام وتغطي مساحة 15×17.9 سنتيمتر مربع من سطح الماء ، احسب مساحة مقطع جزئية الكحول إذا كانت كثافة هذه المادة بدرجة القياس 0.518 جرام على السنتيمتر المكعب .

2- تم قياس إمتزاز حامض الستريك على مادة السفيريون (6) باستخدام مذيبيات مختلفة ، وكانت النتائج كما في الجدول الآتي : -

المذيب	ملي مولات المادة الممتزة لكل جرام من السفيريون	الكسر المولي للمذاب
	0.001	0.004
السيكلوهكسان	0.030	0.050
الكحول الايثيلي	0.015	0.025
البنزين	0.008	0.010

احسب المساحة السطحية للسفيريون في كل حالة من الحالات الثلاثة بفرض أن معادلة لنجمائير تنطبق في كل الأحوال .

3- (100) مللتر من محلول مائي من أزرق الميثيلين يحتوى على (1.5) ملي جرام من الصبغة في اللتر فإذا كانت الكثافة البصرية للصبغة 0.65 عند طول موجي معين ، عومل المحلول بعد ذلك مع 25 ملي جرام من الفحم حتى وصل لحالة الاتزان فأصبحت الكثافة البصرية للمحلول الرائق بعد هذه المعاملة 0.2 . احسب من هذه المعلومات المساحة السطحية للفحم .

• أسس الكيمياء الغروية •

4- درس إمتزاز حامض الستريك في سائل الهكسان على نموذج من مسحوق الفولاذ ، وكانت النتائج كما في الجدول الآتي : -

التركيز (m M / L)	الإمتزاز (mg / g)	التركيز (mM / L)	الإمتزاز (mg / g)
0.01	0.786	0.15	1.47
0.02	0.861	0.20	1.60
0.04	1.000	0.25	0.70
0.07	1.170	0.30	1.78
0.10	1.300	0.50	1.91

أشرح من هذه المعلومات سلوك هذا النظام ، واحسب كذلك المساحة السطحية النوعية للفولاذ .

5- يخضع إمتزاز الصول الغازى على مادة القولكان لمعادلة لنجمابر ، وكانت علاقة C/X مقابل C مستقيمة حيث C هو التركيز بالمللى مول فى اللتر . X هو المايكرمولات للجرام . وعندما كان $c = 0.5$ و $100 = C/X$ كانت العلاقة مستقيمة وتمر بنقطة الأصل ، احسب الإمتزاز المناظر لتشبع السطح بالميكرومولات فى اللتر .

6- يستعان بإمتزاز الصبغات فى إيجاد المساحة السطحية للمساحيق الصلبة لتفرض ان جراما من فحم العظام قد عومل مع (100) سنتمتر مكعب من ازرق المثليين التى بلغ تركيز 10^{-4} مولارى حتى تحقق الاتزان . وكان التركيب النهائى للصبغة عند بلوغ الاتزان (0.6×10^{-4}) مولارى . ولو استخدم (2) جرام من فحم العظام لكان التركيب النهائى لمحلول الصبغة (0.4×10^{-4}) مولارى . وعلى فرض ان إمتزاز الصبغة على الفحم يخضع لمعادلة لنجمابر احسب مساحة السطحية النوعية لفحم العظام بالسنتمتر المربع للجرام ، علما بأن المساحة الجزئية لازرق المثليين تبلغ 26 انجستروم مربع .

الباب الثالث

"الحركية في الكيمياء الغروية"

1- الطبقة الكهربائية المزدوجة The Electrical Double Layer :-

لقد وجد أن بعض الظواهر الكهربائية تعتمد على طبيعة توزيع الأيونات تحت تأثير مجال كهربائي في محلول ، وللتصور سطحا مستويا له كثافة شحنة منتظمة ويكون في تماس مع طور محلول يحتوى على أيونات موجبة وسالبة .

ولنفرض أن لدينا سطح مشحون بشحنة موجبة بحيث أن الجهد الكهربائي عند السطح هو ψ_0 والذي يقل في القيمة مع الابتعاد عن السطح باتجاه طور المحلول وعند أي نقطة على بعد معين من السطح يكون الجهد هو ψ وهو يقرر الطاقة الكامنة $ze\psi$ للأيون الواقع تحت تأثير المجال الكهربائي حيث z تكافؤ الأيون و e الشحنة الإلكترونية .

وتبين أن احتمال إيجاد أيون في نقطة معينة يتوقف على عامل بولتزمان (Boltzmann Factor) $e^{-ze\psi / kT}$. أما في حالة المحلول الإلكتروني الذي يضم نوعين من الأيونات بحيث يكون كل نوع مخالفا للآخر من حيث الشحنة ولكن مكافئا له من حيث المقدار فإن العلاقة تكون كما يلي :

$$n^- = n_0 e^{ze\psi / kT}$$

$$n^+ = n_0 e^{-ze\psi / kT}$$

حيث n^+ و n^- تركيز الأيون السالب والموجب على التوالي .

والواقع أن حالة المحلول الإلكتروني يختلف عن الحالة الغازية من بعض النواحي الآتية :

● أسس الكيمياء الغروية ●

أولاً : نظراً لكون السطح المستوى مشحوناً بشحنة موجبة ، فإن الشحنات الموجبة الموجودة في المحلول تتنافر عنه في حين تميل الأيونات السالبة إلى التجاذب إليه.

ثانياً : يجب أن يكون النظام كحصول متعادلاً بحيث تتحقق عند الأبعاد الكبيرة عن السطح العلاقة التالية :

$$n^{+} = n^{-}$$

أما بالقرب من السطح فتكون هناك زيادة قليلة من الأيونات السالبة على الأيونات الموجبة وبهذا تكون هناك محصلة شحنة من نوع واحد (أي سالبة) عند مقربة من السطح . وتتوازن محصلة الشحنة هذه والموجودة في طور المحلول على مقربة من السطح مع محصلة الشحنة المخالفة (والمكافئة في المقدار) الواقعة على السطح .

ثالثاً : يتأثر الجهد الموقعي (الجهد في موقع معين) بكثافة الشحنة عند ذلك الموقع وهذه العلاقة بالنسبة لالكترووليت في محلول يمكن حسابها حيث تبلغ محصلة كثافة الشحنة ρ عند أية نقطة :

$$\rho = ze (n^{+} - n^{-}) = - zn_0 z_0 \sinh (ze \psi / kt) \quad (1)$$

ويتكامل المقدار إلى ما لانهاية يتم الحصول على زيادة الشحنة الكلية لوحدة المساحة في طور المحلول عند مقربة من السطح ، وهي نفس كثافة شحنة السطح σ من حيث القيمة ولكن بعكس الإشارة، حيث :

$$\sigma = - \int \rho \, dx \quad (2)$$

والحالة هنا شبيهة بطبقة مزدوجة من الشحنات يتركز إحداها على السطح المستوى والأخرى في منطقة منتشرة ممتدة إلى داخل طور المحلول .

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

وحتى يمكن معالجة هذا الموضوع رياضياً فإننا نستعين بمعادلة بويسن (Poisson Equation) من أجل الربط بين اتحدار الجهد الكهربائي في نقطة وكثافة الشحنة الكهربائية عند نفس النقطة كما في :

$$\nabla^2 \psi = -4 \pi \rho / \epsilon \quad (3)$$

حيث ∇^2 عامل لابلاس (Laplace operator)

$$\nabla^2 = (\partial^2 / dx^2 + \partial^2 / dy^2 + \partial^2 / dz^2) \quad (4)$$

و ϵ هو ثابت عزل الوسط . وبإدخال المعادلة (1) في المعادلة (3) نحصل على :

$$\nabla^2 \psi = (8 \pi n_0 z e / \epsilon) \sinh (z e \psi / K T) \quad (5)$$

ولو فرضنا ان المقدار $z e \psi$ صغير قياساً بـ $K T$ بحيث يصبح توسيع المقادير الأسية في المعادلة (5) وباستخدام الحدود الأولى فقط لغرض الحصول على :

$$\nabla^2 \psi = 8 \pi n_0 z^2 e^2 \psi / \epsilon K T = K^2 \psi \quad (6)$$

حيث أدخلت الايونات التي تعمل شحنات مختلفة في الحسيان . حيث :

$$K^2 = (4 \pi e^2 / \epsilon K T) \sum_i n_i z_i^2 \quad (7)$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

ويكون حل لمعادلة (6) بالنسبة للأيون من نوع i على النحو الآتي :

$$\psi_i(r) = (z_i e / \epsilon r) e^{-kr} \quad (8)$$

والذي يصف كيفية تناقص الجهد (ψ_i) مع البعد (r) عن السطح . ويرتبط المقدار k بحجم الجو الأيوني المحيط بكل أيون في المحلول ، كما ويسمى المقدار $1/k$ بنصف قطر الجو الأيوني (The Radius of the ion atmosphere). يضاف إلى هذا ، فإن الشغل اللازم لشحن أيون في الجو الأيوني الخاص به سيؤدي إلى المساهمة الكهربائية في طاقته الحرة وهذا ما يعرف أيضا بتصحيح معامل الفعالية لتركيز الأيون .

وقد قام العالمان جوى (Gouy) وجابمان (Chapman) بصورة منفصلة بدراسة حالة سطح مشحون ودراسة الطبقة المنتشرة المتصلة به . وقد جرى وفق هذه الدراسة الإحلال عن ψ^2 بالمقدار $d^2\psi/dx^2$ حيث يصبح ψ دالة البعد العمودي على السطح . وقد استعين بالمقدارين y و y_0 كما يلي :

$$y = ze \psi / KT \quad (9)$$

$$y_0 = ze \psi_0 / KT \quad (10)$$

بحيث يصح تحويل المعادلتين (5) ، (6) إلى :

$$d^2y / d^2x = k^2 \sinh y \quad (11)$$

وباستعمال الظروف الحدودية الآتية :

$$y = 0 , dy / dx = 0 , x = \infty$$

فإن التكامل الأول للمعادلة (11) يؤدي إلى :

$$dy / dx = 2K [\sinh (y/2)] \quad (12)$$

وباستعمال الظروف الحدودية حيث $y_0 = y$ عند $x = 0$ - صفر يمكن الحصول

على المعادلة التالية :

$$e^{y/2} = \frac{e^{y_0/2} + 1 + (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}}{e^{y_0/2} + 1 - (e^{y_0/2} - 1)e^{-kx}} \quad (13)$$

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

ويكون من المناسب استعمال الإلكترون فولت (أو الفولت) كوحدة للطاقة في هذه الدراسات , وتكون وحدة الجهد ψ بالميللي فولت (mv) وكذلك الحال بالنسبة الى وحدة المقدار $ze\psi$. وتقدر قيمة المقدار KT بدرجة 25 مئوية 25,69 ميللي فولت , وباستعمال هذه القيمة ووحدة الميللي فولت يمكن إيجاد حلول خاصة للمعادلة (13) ومنها ما يلي :

أ- الحالة $y_0 \ll 1$ (بالنسبة للأيونات المشحونة بشحنات أحادية بدرجة حرارة الغرفة حيث $\psi_0 \ll 25$) تتحول المعادلة (13) الى :

$$\psi = \psi_0 e^{-Kx} \quad (14)$$

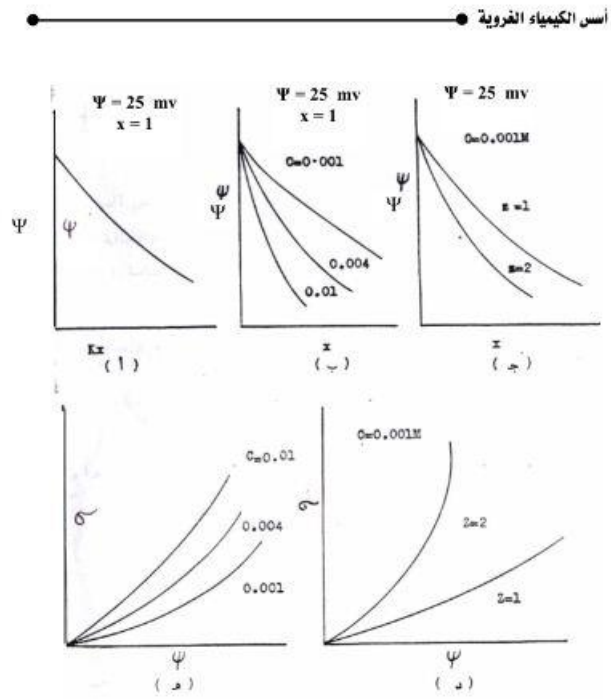
ويؤخذ $1/K$ على انه البعد الذي يبلغ عنده الجهد الى $1/e$ من قيمته عند السطح كما ويتخذ المقدار $x = 1/k$ على انه السمك الفعلي للطبقة المزدوجة المنتشرة .

ب- وبالنسبة الى الحالة : $y_0 \gg 1$ و $x \gg 1/k$ فإن المعادلة (13) تتحول إلى :

$$\psi = (4KT/ze) e^{-Kx} \quad (15)$$

فالجهد على بعد من السطح يخضع للمعادلة (14) بقيمة ظاهرية لـ ψ_0 سوية مقدار $4KT/ze$. وبالنسبة إلى الأيونات الأحادية التكافؤ بدرجة حرارة الغرفة فإن قيمة ψ_0 تصل الى حوالي 100 ميللي فولت .

وبإيجاد الحل المناسب للمقدار ψ يمكن استخدام المعادلة (13) للحصول على n^+ و n^- كدالة للبعد . والأشكال التالية تبين علاقة ψ بالبعد والتركيز .



الطبقة المزدوجة المنفشرة

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

وبالاستفادة من المعادلة (2) يمكن الحصول على :

$$\sigma = - \int_0^{\infty} p dx = (E/4\pi) \int_0^{\infty} (d^2\psi / dx^2) dx = -(E/4\pi) (d\psi/dx) \quad (16)$$

وبالاستفادة بالمعادلة (12) يمكن الحصول على العلاقة :

$$\sigma = (2n_0\epsilon KT/\pi)^{1/2} \sinh (y_0/2) \quad (17)$$

وتتحول هذه المعادلة في القيم الصغيرة لـ y_0 الى :

$$\sigma = \epsilon x \psi_0 / 4 \pi \quad (18)$$

ويتصور صيغة مكثف هلمهولتز ، فإنه بالنسبة للجهود الصغيرة ، فإن الطبقة الكهربائية المزدوجة يمكن مطابقتها بمكثف كهربائي تبعد صفيحتاه عن بعضهما مسافة $1/k$. وعندما يكون y_0 كبيراً فإن σ تزداد عندئذ خطياً مع ψ_0 وتزداد تبعاً لذلك سعة الطبقة المزدوجة.

وتوضح الأشكال السابقة بعض معالم سلوك معادلات جوى - جابمان. وبلاحظ في الحالة (أ) انه بازياد تركيز الالكترونوليت تزداد حدة تناقص الجهد مع البعد . والشكل (ب) يوضح نفس العلاقة ولكن عند قيم k العالية . اما الشكل (جـ) فانه يبين انه بالنسبة الى تركيز مكافئ معين فإن سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة يقل مع زيادة التكافؤ . والشكل (د) يعطى العلاقة بين كثافة شحنة السطح σ وجهد السطح ψ باستعمال محلول 0.001 مولارى لإلكترونوليت يحتوى على كاتيون أحادى التكافؤ أو ثنائى التكافؤ . ويوضح الشكل ان هذين العاملين يتناسبان مع بعضهما البعض عند القيم الصغيرة لـ ψ_0 بحيث تسلك الطبقة الكهربائية المزدوجة وكأنها مكثف ذو سعة ثابتة . والشكل (هـ) يبين تأثير الالكترونوليت من حيث التركيز على كثافة شحنة السطح .

أسس الكيمياء الغروية

2- معاملة ستينون للطبقة الكهربائية المزدوجة :

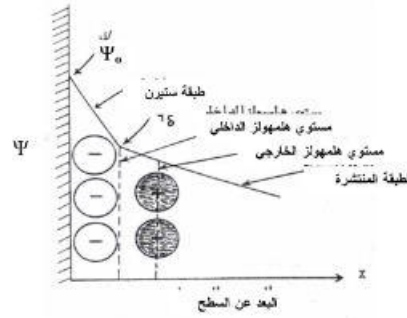
تعالى معاملة جوى - جابيمان للطبقة الكهربائية المزدوجة صعوبات فعلية عند قيم kx الصغيرة عندما يصبح ψ_0 كبيرا . فإذا كانت قيم :

$$\psi_0 = 3000 \text{ ميلي فولت} , \quad y_0 = 0.12 , \quad C_0 = 10^{-3} \text{ مول في اللتر}$$

فإن التركيز الموقعى للأيونات السالبة بالقرب من السطح يبلغ عندئذ 160 مول / لتر وهذا غير معقول . حيث إن مثل هذا التركيز العالى ناجم عن تصور الشحنة (الأيون) كنقطة وإهمال القطر الأيونى فى الحسابات . والواقع إن معاملة الأيونات على حقيقتها فى الحسابات صعبة للغاية . وقد اقترح العالم ستينون معالجة المؤثر من خلال تقسيم المنطقة القريبة من السطح الى جزئين :

الأول :- ويشتمل على الأيونات المهتزة على السطح . هذه الأيونات تؤلف الطبقة لداخلية المتراسة من الطبقة الكهربائية المزدوجة .

الثانى :- فإنه يشتمل على طبقة جوى المنتشرة . وبصورة عامة ، يفترض أن يتغير الجهد مع البعد عن السطح وفق ما هو موضح فى الشكل التالى .



● الحركية في الكيمياء الغروية ●

ووجد ان صعوبة معاملة ستيرن للطبقة الكهربائية المزدوجة تكمن في تقدير مدى تركيز وترتيب الايونات في الطبقة المتراسة الداخلية وكذلك في معرفة مقدار تناقص ψ مع هذا التركيز والترتيب القائم في الطبقة المتراسة ، وبعبارة أخرى فإن صعوبة معاملة ستيرن تتناول معرفة قيمة الجهد ψ_0 في هذه الطبقة .

وافترض ستيرن ان هنالك مواقع قابلة للإشغال في كل من السطح ومنطقة المحلول القريبة من السطح بحيث يمكن للأيونات إشغالها في عملية الامتزاج . وافترض ستيرن أيضا ان بالإمكان ربط كسر المواقع هذه القابلة للإشغال بالأيونات في كل من السطح والمحلول رياضيا بمعامل بولتزمان . فإذا كان S_0 يشير الى عدد المواقع القابلة للإشغال على السطح فإن :

$$\sigma_0 = ze s_0$$

وبين المقدار $\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s}$ كسر المواقع المشغولة الى المواقع الحالية في السطح ، وبالنسبة الى جانب المحلول القريب من السطح فإن النسبة الموزية هي الكسر المولي N_s للمذاب . وقد ربط ستيرن النسبتين معا على النحو الآتي :

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0 - \sigma_s} = N_s e^{(ze\psi_0 + u)/kt}$$

حيث ψ_0 يمثل الجهد عند الحد الفاصل بين الطبقة المتراسة على السطح والطبقة المنتشرة في المحلول . اما المقدار u فإنه يبين المساهمة الإضافية للجهد ولانجامة عن الامتزاج الكيميائي . وتصبح كثافة الشحنة في الطبقة المتراسة :

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = [N_s e^{-(ze\psi_0 + u)/kt}] / [1 + N_s e^{-(ze\psi_0 + u)/kt}]$$

ويمكن تبسيط هذه العلاقة بالنسبة للمحاليل المخففة والجهود التي لا تكون كبيرة جدا وذلك بإهمال الحد الثاني من مقام المعادلة السابقة .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وبالنسبة للطبقة المتراسة التي يبلغ سمكها δ فإن $d\psi / dx$ يكون مقاربا الى $\delta / (\psi_0 - \psi_\delta)$ وبهذا يمكن الحصول على العلاقة :

$$\sigma_s = (\epsilon' / 4 \pi \delta) (\psi_0 - \psi_\delta)$$

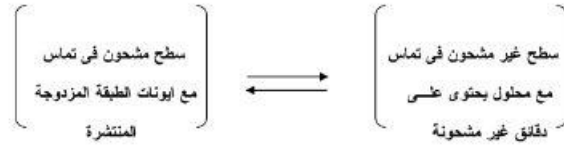
حيث المقدار $\epsilon' / 4 \pi \delta$ يمثل سعة الطبقة المتراسة والمقدار ϵ' هو ثابت العزل الموقعي في الطبقة المتراسة وهو يختلف عن ثابت عزل المذيب . وثلي الطبقة المتراسة هذه الطبقة المنتشرة لجوى الموضحة بالمعادلتين (13) و (16) مع التعويض عن ψ_0 بـ ψ_δ . وكثافة السطح الكلية هي مجموع كثافتي الشحنة σ_s و σ_0 في الطبقتين , كما وان السعة الكهربائية في الطبقتين مبينة بالعلاقة :

$$1/C = 1/C_s + 1/C_0$$

ويصبح C_0 في المحاليل المركزة مساويا المقدار $Ck / 4 \pi$ والذي يكون كبيرا في القيمة بحيث يصبح أن نكتب عندئذ : $C = C_s$

3- الطاقة الحرة للطبقة المزدوجة المنتشرة :

وهي الطاقة الحرة لطبقة جوى المنتشرة ونرمز اليها بـ G_{Gouy} . ولغرض حساب هذه الطاقة لابد ان نتصور العملية التي تحدث في هذه الطبقة على انها تشمل على التأثير المتبادل الأتي :



والتغيير في الطاقة الحرة الذي يصاحب هذه العملية هو :

$$dG^\delta (= d\gamma) = - \sum \Gamma_i^d \mu_i = - \sigma d\psi_0$$

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

وهذا يفترض أن يكون الاهتزاز الوحيد على السطح هو للشحنات التي توازن شحنة الطبقة المزدوجة المنتشرة وأن التغير في الجهد الكهروكيميائي يكافئ التغير الذي يحدث في ψ_0 . ويتكامل العلاقة أعلاه يتم الحصول على :

$$G_{elec} = G_{Gouy} = - \int_0^{\psi_0} \sigma d\psi_0$$

وبالاستعانة بالمعادلة (17) يمكن الحصول على الطاقة الحرة الالكتروستاتيكية (G_{elec}^0) للسنتيمتر المربع من الطبقة المزدوجة المنتشرة وهي الطاقة الحرة لطبقة جوى المنتشرة (G_{Gouy}) :

$$G_{Gouy} = - (8n_0 k t / k) [\cosh (\pi_0 / 2) - 1]$$

والمواقع أن G_{Gouy} ليست مكافئة تماما لطاقة التبادل الالكتروستاتيكية للطبقة المزدوجة وأن الطائفتين مختلفتان عن بعضهما بمقدار التغير في الانتروبي المصاحبة للعملية . ويمكن تصور تأثير عامل الانتروبي هذا من خلال تقدير الفرق في الانتروبي بين الترتيب الأكثر عشوائية للأيونات في المحلول قياسا بالترتيب الأكثر انتظاما في الطبقة المزدوجة .

4- الأيون المقرر للجهد : Potential Determining Ion :-

لاحظنا كيف أن سترن قسم الطبقة المزدوجة إلى طبقتين من الشحنات الأولى تتأطر الطبقة المهتزة على السطح والثانية تلتصق على الطبقة المنتشرة أو تسمى بطبقة جوى . وتتأثر شحنات كل من الطبقتين . وبالتالي جهد السطح ، بتركيز أيونات معينة في المحلول ولغرض توضيح ذلك نتصور صول يوديد الفضة الموجود في توازن مع محلول مشبع من أيونات الفضة واليوديد .

● أسس الكيمياء الغروية ●

فالمحلول يحتوى فى الأساس على تراكيز متساوية من أيونات الفضة و اليوديد ولو أن دقائق يوديد الفضة سالبة للشحنة بسبب الامتزاج المفضل لليود على السقائق . فإذا زيد الآن تركيز أيونات Ag^+ الى عشرة أضعاف تركيزه الأصلي فى المحلول وذلك بإضافة محلول نترات الفضة فإن الجهد الثيرموديناميكى لأيونات الفضة يزداد بمقدار 57 ميلي فولت بدرجـة 25 مئوية .

ونتيجة زيادة الجهد هذه فإن بعض أيونات الفضة تعاني اهتزازا على سطح يوديد الفضة ولكن مقدار الامتزاج هذا على المقياس المولى يكون صغيرا بحيث تتوزع أيونات الفضة هذه على مواقع السطح الخالية وتحتل مواقع بين الأيونات الأخرى الموجودة على السطح بحيث يبقى الجهد الكيميائى لأيونات Ag^+ فى يوديد الفضة ثابتا .

وبالمقابل فإنه لابد أن يزداد الجهد الكهروكيميائى الكلى بالنسبة الى أيونات الفضة فى كل من الطورين الى نفس القيمة . فالزيادة الثيرموديناميكية فى الجهد يجيب أن يتبعها ازدياد جهد السطح بمقدار (57) ميلي فولت أيضا . وعلى هذا فإن تغيرات تركيز أيونات الفضة تؤدي الى تغيرات جهد السطح ψ_0 . فالزيادة السابقة فى تركيز أيونات الفضة تسبب إذن زيادة جهد السطح ψ_0 بمقدار (57) ميلي فولت قياسا بما كان عليه قبل إضافة نترات الفضة .

وهكذا فإنه يصبح بالإمكان تغيير تركيز أيونات الفضة فى المحلول الى أى أس للأساس (10) ، ويترتب على هذا تغير ψ_0 بمقدار عدة مئات الملى فولت . ويسمى أيون الفضة فى هذه الحالة بالأيون المقرر للجهد (Potential Determining Ion) حيث أن قياسات القوة الدافعة الكهربية لخلية تشمل على قطب الفضة - يوديد الفضة تسمح بتقدير تركيز أيونات الفضة قبل وبعد إضافة محلول نترات الفضة وهذا من شأنه تقدير مقدار الاتزان الحاصل ويساعد بالتالى على تقدير شحنة السطح ومعرفة مقدار التغير فى جهد السطح .

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

ووجد ان في حالة البروتين والمواد البيولوجية بصورة عامة فلان ايون الهيدروجين هو في الغالب الايون المقرر للجهد وذلك بسبب اعتمادية درجة تفكك المجاميع الحامضة والقاعدية على الاس الهيدروجين (pH) للمحلول . ويبدو ان الايون المقرر لجهد (H^+ او Ag^-) لا يمثل جزءا من طبقة ستيرن . ومما هو متفق عليه ان الايون المقرر للجهد لا يكون بالضرورة من نوع الايون الذي تشتمل عليه الطبقة الغروية .

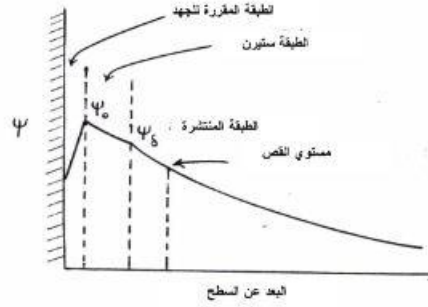
وتبين ان معاملة ستيرن يمكن ان تتناول امتزاز ايونات الكلوريد على الذهب من خلال جعل المقدار θ هو الحد المتطلب من حيث القيمة إلا انه يصعب تعميم ذلك على حالة ايونات الفضة الممتزة على يوديد الفضة لان تعريف مواقع السطح القابلة للأشغال في هذه الحالة يكون أقل وضوحا . وعلى هذا فالتناظر بين صور الايونات المقررة للجهد بأنها تلك التي تكون في الطبقة المعزولة الداخلية غير المتداوية بينما تؤول طبقة ستيرن طبقة ثانية من الايونات المتداوية جزئيا والمرتبطة بقوة كافية تشتمل على القوى الالكتروستاتيكية والكيميائية غير النوعية (قوى فاندرفال) .

ويمكن ان نعتبر طبقة ستيرن بأنها طبقة غير قادرة على الحركة وفق منظور قدرة الحركة العمودية على السطح ولاسيما اذا كانت قوى الامتزاز قوية . وان عصر الايون في الطبقة يكون عندئذ طويلا . وهناك أيضا موضوع قابلية الحركة الجانبية أو المقاومة للقص . والمحتمل ان تكون الايونات والوسط المحيط بها في طبقة ستيرن مرتبطة بقوة بحيث تصبح طبقة ستيرن غير قابلة للحركة وفق منظور مقاومة القص .

كما ان عدم القابلية على الحركة هذه محسوبة نسبة الى الوسط السائل كمجموع وبالتالي منسوبة الى المذيب وعلى هذا فلا يوجد أي مبرر لان يتطابق مستوى القص مع حدود طبقة ستيرن ، بل كما هو مقترح في الشكل التالي فانه يكون ابعد عن حدود طبقة ستيرن بقليل . حيث يبين الشكل التغير العام للجهد مع البعد حيث تظهر الطبقة

• أسس الكيمياء الغروية •

المقررة للجهد متميزة عن السطح الصلب . ويعرف الجهد عند مستوى القص هذا بجهد زيتا ، وهذا هو الجهد الذى تشتمل عليه الظواهر الكهروحركية .



ويستعمل صول الذهب فى محلول يحتوى على مخلوط الكتروليتى (يحتوى على كلوريد الصوديوم و نترات الصوديوم) فإنه يمكن تمييز الطبقات الآتية :-
أولاً : الطبقة الداخلية من ايونات الكلوريد (Cl^-) الممتزة كيميائيا والتي تعقد ايونات مقررة للجهد .

ثانياً : بعد هذه الطبقة الداخلية طبقة ستيرن التي تضم بصورة رئيسية ايونات الصوديوم (Na^+) والتي تكون ممتزة جزئيا مع الاحتفاظ بالتساوي الجزيئى وتسبب هذه الطبقة تقليل الجهد من ψ_0 الى ψ_s .

ثالثاً : بعد طبقة ستيرن جوى والتي تشتمل على ايونات سالبة وموجهة الا ان الايونات الموجهة تكون هي الغالبة وبزيادة قليلة .

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

رابعاً : واستمرار في الابتعاد عن السطح الصلب ومتحركين باتجاه داخل الطور السائل فأتينا نصل في نهاية طبقة جوى الى مستوى أو طبقة القص حيث يصبح الجهد عندها مساوياً زيتاً z .

فالمنطقة الكلية التي تغطي البعد δ نحو داخل المحلول تشتمل على طبقة جوى والتي تسمى أيضاً بالطبقة المنتشرة والمتفق عليه الآن أن بالإمكان تغيير ψ_0 بواسطة الأيون المقرر للجهد ، بل يمكن كذلك تغيير إشارة هذا الجهد من خلال تغيير طبيعة الأيون المقرر للجهد . ويتناول تأثير طبقة ستيرون وطبقة جوى المنتشرة تقليل قيمة الجهد نحو الصفر .

5- جهد زيتا : Zeta Potential :-

هناك عدد من الظواهر الكهروكيميائية (Electrokinetic Potential) التي تشترك في خاصية شمولها على الحركة النسبية بين السطح المشحون وهيكل المحلول الموجود في تماس مع السطح . فالظاهرة الكهروكيميائية تشتمل اذن على حركة السطح المشحون قياساً بطور المحلول او العكس . فالسطح المشحون يعانى قوة في وجود المجال الكهربائى المسلط عليه ، وان المجال المسلط يحدث مجالا داخليا من جراء الحركة النسبية للسطح المشحون .

وينشأ مستوى انزلاق (plane of slip) بين الطبقة المزدوجة المتصلة بالسطح المشحون والوسط المحلول ويمكن ترجمة نتائج مثل هذه الدراسة الى كثافة الشحنة . ولابد ان نوضح ان جهد زيتا ليس بجهد عند حدود طور لأنه ينشأ كليا داخل منطقة المانع (المحلول) . ويمكن تصور جهد زيتا بأنه فرق الجهد في وسط متجانس بين نقطة على مستوى القص ونقطة أخرى تبعد مسافة اكبر عن السطح المشحون .

● أسس الكيمياء الغروية ●

و الظواهر الكهروحركية تكون على نوعين ، ففي النوع الاول تنشأ الحركة النسبية لأحد الطورين (السطح المشحون أو المحلول) قياساً بالآخر نتيجة لتسليط جهد على النظام كما هو الحال مع ظاهرتي الأزموز الكهربائي . والترحيل الكهربائي أما في النوع الثاني ، فإن الحركة النسبية لأحد الطورين قياساً بالطور الآخر هي التي تسبب أحداثاً جهد كما هو الحال في ظاهرتي جهد الجريان (streaming Potential) وجهد التركيب (Sedimentation Potential) .

وعندما تكون الحركة النسبية مقتصرة على المحلول أو المذيب فلأن الطور الآخر (الدقائق الغروية أو سطح الجهاز) يكون ثابتاً . وقد تتعكس الآلية عندما تصبح الدقيقة الغروية متحركة قياساً بالمحلول أو المذيب . ويمكن جمع هذه المعلومات في الجدول التالي من أجل تصنيف الظواهر الكهروحركية بحسب طبيعة الجهد الذي تشتمل عليه الظاهرة وكذلك بحسب الطور المتحرك أو الثابت من النظام .

الظواهر الكهروحركية المختلفة

طبيعة السطح الصلب		
الطور المتحرك (الدقيقة الغروية)	الطور الثابت (سطح الدقيقة الغروية أو سطح الجهاز)	الجهد
الترحيل الكهربائي جهد التركيب	الأزموز الكهربائي جهد الجريان	المسلط على النظام . المستحدث في النظام

6- الترحيل الكهربائي والأزموز الكهربائي :

تشتمل غالبية الظواهر الكهروحركية على أحداثاً احدار جهد (Potential Gradient) في محلول يحتوى على دقائق مشحونة ومن ثم إيجاد السرعة التي تتحرك بها تلك الدقائق تحت تأثير فرق الجهد المسلط عليها . وتسمى الظاهرة

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

بالتوصيل الأيوني (Ionic Conductance) إذا كانت الدقائق المتحركة أيونات ذرية أو جزيئية صغيرة .

أما إذا كانت الدقائق المتحركة على هيئة وحدات أكبر حجما كما هو الحال مع جزيئات البروتين أو مع الدقائق الغروية عموما فإن الظاهرة تعرف بالترحيل الكهربائي . وفي حالة الأيونات الصغيرة فإنه يمكن ربط القياسات التي تجرى في خلية هيتورف للانتقال (Hittorf Transference Cell) بمعلومات التوصيلية لغرض الحصول على قابلية حركة الأيونات (أي على سرعتها في وحدة انحدار الجهد) في المحلول أو للحصول على التوصيل المكافئ .

ويمكن إجراء قياسات قابلية الحركة الأيونية (Ionic Mobility) باستعمال طريقة الحد الفاصل المتحرك (Moving Boundary Method). وبالنسبة للأيونات فإن مقدار الشحنة على الأيون يكون عادة معروفا وعليه فإن سرعة (v) الدقائق المتحركة ترتبط بالمجال (x) المسلط (بالوحدات الإلكترونية esu) على السنتيمتر وبقابلية الحركة الداخلية (Intrinsic Mobility) من العلاقة :-

$$v = zewx$$

حيث z التكافؤ و e الشحنة الإلكترونية ، وتكون قيمة w من قانون ستوك (stoke's Law) بـ $\frac{1}{6} \pi \eta r$. فإذا أعطيت قيمة x بالفولت على السنتيمتر فإن المعادلة السابقة تتحول إلى الصيغة :-

$$v = zewx/300 = zUX$$

حيث U هي قابلية الحركة الكهروكيميائية (Electrochemical Mobility) ولتعريف التوصيل المكافئ λ نكتب :

$$\lambda = TUZ$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

حيث T عدد فاراداي (Faraday number) وهكذا فإنه في حالة الأيونات ، فإن القياسات التي تشمل على إيجاد هذه المقادير تساعد على تقدير قابلية الحركة U ، وباستخدام قانون ستوك والمعادلات ذات العلاقة يصبح بالإمكان تقدير الحجم الأيوني (Ionic size) .

وفي حالة الدقيقة الغروية المشحونة فإن الشحنة الكلية على الدقيقة تكون عادة غير معروفة تماما ، فإذا أمكن اتخاذ الطبقة المزدوجة المنتشرة لغاية مستوى القص بمثابة مكثف متوازي اللوحين فإنه يصبح بالإمكان إيجاد كثافة لشحنة σ على اللوح بواسطة العلاقة :-

$$\sigma = \epsilon \delta / 4\pi T$$

حيث T السمك المؤثر (Effective Thickness) للطبقة الكهربائوية المزدوجة من مستوى القص وباتجاه داخل المحلول (حيث $T = 1/K$) . ويعكس اتخاذ جهد زيتا Z مكافئاً ψ_0 . والجهد الذي ينشأ على السنتيمتر المربع من السطح هو σ_0 وهو يتوازن عند بلوغ حالة الأطراد مع انجراف الدقائق للزوجة المعبر عنه بالعلاقة $\eta v / T$ حيث η لزوجة المحلول . وعلى هذا فإن :

$$V = \sigma x T / \eta = XT \sigma / 300 \eta$$

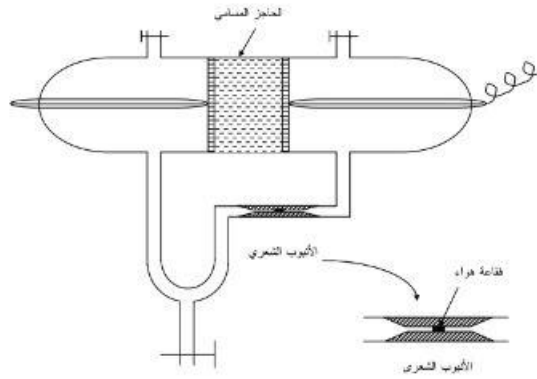
والسرعة بالنسبة الى وحدة المجال تتناسب مع جهد زيتا او مع حاصل الضرب σT المعروف أحيانا بالعزم الكهربائي (Electric moment) .

ووجد انه لا يمكن قياس قابلية الحركة لدقائق غروية مشحونة من قياسات التوصيل الكهربائي العادي لان هذه القياسات تعكس في الغالب توصيل الأيونات الأخرى الموجودة في الصول بجانب الدقائق الغروية . ويستخدم عادة جهاز مشابه للجهاز الذي يستخدم في قياسات الحد الفاصل المتحرك (Moving Boundary Method) او من الفحص المجهري المباشر للدقائق الغروية المتحركة بتأثير المجال الكهربائي المسلط x مقتصرة على الدقائق .

فإذا استخدم أنبوب قطرة r والذي تملك جدرانه قيمة معينة لجهد زيتا وكثافة شحنة معينة فإنه يصبح بالإمكان حساب سرعة الطبقة المنتشرة v .

أسس الكيمياء الغروية

ويمكن عمليا إيجاد جهد زيتا بهذه الطريقة باستخدام الجهاز المبين في الشكل التالي .



ويمكن متابعة حركة السائل خلال حركة فقاعة هواء في الأنبوب الشعري .
وبالنسبة للماء بدرجة 25 مئوية ستكون هناك حاجة الى استخدام مجال (1500) فولت على السنتمتر لغرض توليد سرعة مقدارها (1) سنتمتر في الثانية عندما يكون جهد لسطح ψ_0 في حدود (100) مللي فولت.

وإذا كان V يمثل حجم السائل المناسب (بالسنتمتر في الثانية) في أنبوب قطره r وذلك عند توليد سرعة خطية V في جسم السائل ، فإن :

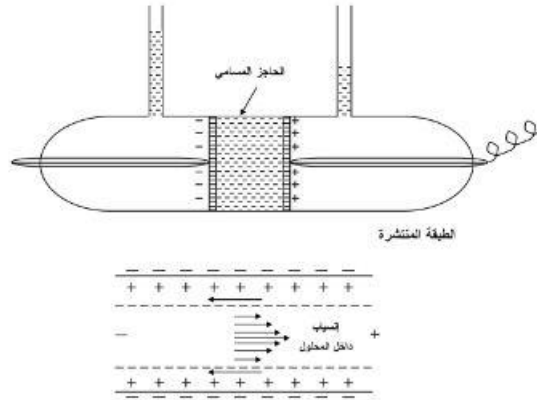
$$V = \pi r^2 v$$

الحركية في الكيمياء الغروية

أو أن :

$$V = r^2 z \epsilon X / 4\eta$$

فيذا استخدم حاجز مسامي (porous Diaphragm) الذى يكون نصف قطر مسامته اكبر من سمك الطبقة المزدوجة وذلك لغرض الفصل بين خزانى مائعين فإن مسار انسياب المائع (الطبقة المنتشرة) يكون قريبا من جدار المسامة فى حين يكون مسار الانسياب المعاكس (داخل السائل) بمحاذاة مركز المسامة كما هو واضح فى الشكل التالى .



وعند تسليط المجال الكهربائى يبدأ انسياب الازموز الكهربائى ، وخلال فترة من الزمن سيكون هناك انتقال السائل من خلال الحاجز المسامى من خزان الى اخر وبهذا ينشأ تباين فى مستوى السائل فى الأنبوبين المتصلين بالخزائين . وينشأ عندئذ

● أسس الكيمياء الغروية ●

فرق في الضغط الهيدروستاتيكي في الجانبين والذي يتسبب في حدوث الانسياب المعاكس .

وخلال زمن معين يتم بلوغ حالة الاطراد في الانسياب وفي ضغط الأرموز وعندها يتوازن الانسياب مع جذران مسامات الحاجز المسامي مع الانسياب المعاكس خلال المسارات المركزية للمسامات . فالضغط p يرتبط بالانسياب المعاكس $\bar{V}$ بواسطة معادلة يـوزي (Paiseuille Equation) .

$$\bar{V} = \pi r^4 P / 8 \eta \ell$$

حيث ℓ طول الأنبوب . وعند بلوغ حالة الاطراد ($V = \bar{V}$) يصبح :

$$P = 2Z \epsilon E / \pi r^2$$

حيث $E - X\ell$ الجهد الكلي المسلط على النظام . وبالنسبة للماء بدرجة

25 مئوية فإن السرعة V تبلغ المقدار $1.7 \times 10^{-3} \times Z \times 7.8$ (سنتيمتر في الثانية) بحيث يكون :

$$P = 4.2 \times 10^{-8} E z / r^2$$

حيث يعطى الضغط بدلالة السنتمتر - زئبق ، والجهد بالفولت والبعد (r)

بالسنتمتر ، فإذا كان $z = 100$ مللي فولت والجهد المسلط $E = 1$ فولت ونصف قطر الأنبوب (r) مساويا 10^{-6} سنتمتر فإن للضغط الذي ينشأ من جراء التناضح الكهربائي يقدر بـ (1) سنتمتر زئبق .

-7 جهد الجريان : streaming potential :-

يمكن عكس العملية بالنسبة للأرموز أو الترحيل الكهربائي وذلك بجعل

المحلول المنتشر ينساب من خلال الأنبوب ومن ثم قياس الجهد الناتج عن هذا

الانسياب والذي يسمى بجهد الجريان (streaming potential). نفترض أن الطبقة

المنتشرة تتركز عند نصف قطر (x بعد) لقطع الانسياب بحيث أن :

$$x = r - T$$

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

حيث r نصف قطر الأنبوب الذي ينساب فيه السائل و T السمك المؤثر للطبقة الكهربائية المزدوجة من مستوى القص وباتجاه داخل المحلول . وتكون سرعة الانسياب عند نصف القطر x هي :

$$V = P (r^2 - x^2) / 4 \eta \ell$$

وبالتعويض عن قيمة X من المعادلة الأولى نحصل على :

$$V = P [r^2 - (r - T)^2] / 4 \eta \ell$$

وباختصار هذه المعادلة وإهمال الحد المشترك على المقدار T^2 على أساس ان سمك الطبقة المزدوجة صغير بالمقارنة بقطر الأنبوب الشعري فإن الناتج هو :

$$V = P T r / 2 \eta \ell$$

والتيار i الناجم عن حركة الطبقة المنتشرة يقدر بـ :

$$i = 2 \pi r v \sigma$$

وبإدخال قيمة V تصبح المعادلة الأخيرة بالشكل الآتي :

$$i = \pi r^2 \sigma T P / \eta \ell$$

فإذا كان التوصيل النوعي للمحلول المنساب يتأثر الضغط المسلط P هو K فيكون التوصيل الحقيقي (c) للسائل الذي ينساب خلال الأنبوب الشعري هو :

$$c = \pi r^2 K / \ell$$

والعلاقة بين جهد الجريان E والتيار الناجم (i) عن حركة السائل مبينة بموجب قانون أوم :

$$E = i/c$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

وبإبدال قيمتي i و c في العلاقة السابقة نحصل على :

$$E = T \sigma p / \eta K$$

وبإبدال قيمة σ يتم الوصول الى :

$$E = zpC / 4\pi \eta K$$

ويقاس جهد الجريان عمليا بدفع السائل الذي يحتوى على الطبقات الكهربائية المزدوجة من خلال غطاء مسامي (porous plug) باستعمال الضغط p . ويمكن ان يتم جريان السائل خلال أنبوب شعري بدلا من الغطاء المسامي . ويلاحظ ان جهد الجريان E الناتج عمليا يتناسب مع الضغط المسلط P وذلك بالنسبة الى نفس السائل ونفس الأنبوب الشعري المستخدم .

ويلاحظ من المعادلة أيضا أن نقصان التوصيل النوعي (K) للسائل عند نفس الضغط P يؤدي الى زيادة كبيرة في جهد الجريان ، وقد ظهرت مشكلات حقيقية باستعمال السوائل التي تمتاز بتوصيلات نوعية منخفضة مثال ذلك ما وجد مع الطائرات النفاثة ، إذ أن الانسياب السريع جدا للوقود ذات التوصيل النوعي المنخفض أدى الى حدوث الشرارة الكهربائية في خزانات الوقود .

وتتعرض النتائج المستحصلة من قياسات جهد الجريان الى أخطاء ملموسة باستعمال الجواجز التي تمتلك مساحات سطحية كبيرة كما ان فعل الاسموز الكهربائي المرافق للعملية يعمل عندئذ على جعل التوصيل الكهربائي للمحلول الجارى من خلال ثقب الحاجز مختلفا وبشكل محسوس عن التوصيل الكهربائي للمحلول الأصلي ولاسيما إذا كانت المحاليل المستعملة مخففة .

8- جهد الترسيب : Sedimentation Potential :-

والتعامل مع هذا النوع من الجهد اقل عادة قياسا بالظواهر الكهروحرارية الأخرى . وتشتمل هذه الظاهرة على تحريك الدقائق الصلبة المشحونة قياسا بالوسط

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

السائل وذلك بتأثير مجال نبذ (Centrifugal Field) عالي مما ينشأ عنه جهد معين يسمى بجهد التركيز (sedimentation potential) . والعلاقة بين جهد التركيز هذا وجهد زيتا (z) مبنية في المعادلة الآتية :-

$$E = (C_m/k) (C Z/6 \pi \eta n) (w^2/2) (R_2^2 - R_1^2)$$

حيث C_m الكتلة الظاهرة (Apparent Mass) للمادة المنتشرة في السنتيمتر المكعب الواحد .

و w هي السرعة الزاوية للنايذ .

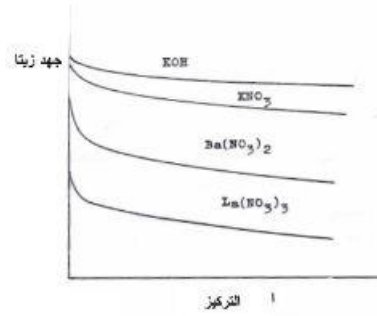
و R_2, R_1 بعدا نقطتين من محور الدوران واللتي يتم قياس جهد التركيز بينهما .

ويلاحظ من المعادلة السابقة انه بالنسبة الى نقطتين معينتين وباستخدام سرعة زاوية معينة فإن جهد التركيز يتناسب مباشرة مع جهد زيتا شريطة ثبوت الكتلة الظاهرة C_m وثابت العزل C .

9- جهد زيتا وثبات الأنظمة الغروية :

تم قياس جهود زيتا لأنواع مختلفة من السطوح البينة الناتجة عن وجود دقائق صلبة مع سوائل إلا أن نتائج هذه القياسات لم تنم عن أرقام دقيقة الجهود . والمعند ان اهتزاز الشوائب الذي قد يحدث في طبقة ستيرن له اثر بالغ في عدم دقة نتائج قياس جهود زيتا . والشكل التالي يبين بعض المعلومات المستحصلة بالنسبة للسطوح البينية الناجمة عن تماس زجاج البايروكس مع الماء . والملاحظ في الإشكال هبوط جهد زيتا مع ازدياد تركيز الاكتروليت بسبب حدوث اختزال متزايد في الطبقة الثابتة (غير القادرة على الحركة) من الطبقة المزدوجة .

أسس الكيمياء الغروية



كما ان جهد زيتا ليوريد الفضة قد يكون سالبا او موجها وتتراوح قيمته في المدى $75 \pm$ ميلي فولت وذلك بحسب تركيز ايونات اليوريد أو الفضة. فالصولات لها قيم جهود زيتا سالبة وليست هناك علاقة لتلك الجهود بدوال الشغل (Work functions) للفلزات ولا بجهود القطب القياسية (Standard Electrode Potentials).

ولشعور السائد بذلك يعزى الى تكوين طبقة ثنائية القطب (Dipole Layer) من طلاء الاوكسيد (Oxide Coating) على الفلزات .

كما وأن الأيونات النوعية لها تأثيرات قوية كمقررات للجهد كما في حالة ايون الكلوريد بالنسبة لصول الذهب . وللطبقة المزدوجة المتكونة عند السطوح البيئية اثر بالغ في ثبات الأنظمة الغروية . والمعتقد ان ثبات الصولات للسائل (Lyophobic sols) ناتج عن وجود شحنة السطح ، وانه لغرض التحام دقيقتين

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

صليتين مشحونتين ببعضهما لابد من تحقق تقاربهما بالكفاية المطلوبة بحيث ينشأ تأثير متبادل محسوس بين جهد الطبقتين المزدوجتين على الدقيقتين .

وتبين أن للتغيرات التي تحدث في قيم ψ_0 تأثيرات محسوسة على ثبات مثل هذه الصولات . فقد لوحظ عند معايرة أيون اليوديد مقابل أيونات الفضة بأن إضافة زيادة معينة من أيون الفضة تسبب تخثر الدقائق الغروية . والجدول التالي يبين العلاقة بين ثبات الصول الغروي وسرعة الترحيل الكهربائي بالنسبة الى صول الذهب الذي يحتوى على أيون الألومنيوم (Al^{3+}) .

تزغيب (Flocculation) صول الذهب

الشرائط	سرعة الترحيل الكهربائي (سم ² / ثانية) $\times 10^6$	Al^{3+} / لتر $\times 10^6$
ثابت طول الوقت	3.30 نحو الانود	0
يتم تزغيب في (4) ساعات	1.70 نحو الانود	21
تزغيب ألى	0	—
تزغيب في (4) ساعات	0.17 نحو الكاثود	42
لا يكتمل التزغيب في (4) أيام	1.25 نحو الكاثود	70

ونقاس تأثيرية الإلكتروليت عادة بدلالة ما يسمى بعدد التزغيب (Flocculation Number) والذي يعطى عادة بالملى مول فى اللتر اللازم لتخثر الصول خلال زمن معين . وتزداد التأثيرية الى عشر أضعاف أو الى مائة ضعف عند الانتقال من أيون أحادى الى أيون ثنائي التكافؤ أو الى أيون ثلاثى التكافؤ وقد يرجع ذلك جزئيا الى تناقص سمك الطبقة المزدوجة مع ازدياد شحنة الأيون إلا أن السبب

● أسس الكيمياء الغروية ●

الرئيسي يحتمل ان يكون من جراء الاهتزاز الأكبر للأيونات المشحونة بشحنة عالية عند طبقة ستيرن .

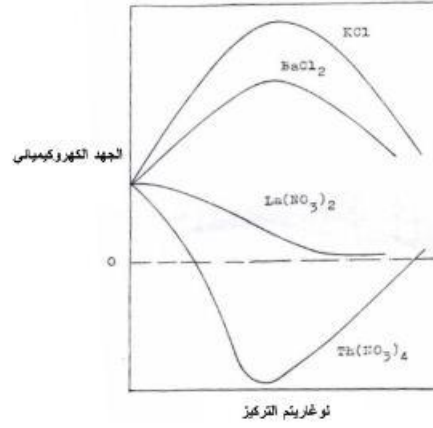
وقد سبق التطرق الى تأثير تكافؤ الايون هذا من خلال عمل قاعدة شولز وهاردى . وتؤثر الايونات المختلفة التي لها نفس التكافؤ على الثبات وفي تزعج وتختل الصول وفق سلسلة ونسق معين تطرفنا اليها في قاعدة او تأثير هوف مايستر (Hofmeister Effect) وتتغير قيم التزعج تغيرا مباشرا (وقيم التأثيرية بصورة عكسية) وفق تأثير هوف مايستر - مع نصف قطر الايون المتمية .

10 - تأثير الايونات على الظواهر الكهروحرية :

يمكن توضيح تأثير الاكتروليتات على الظواهر الكهروحرية بدلالة التغيرات التي تحدث في جهد زيتا . حيث يتغير جهد زيتا بفعل الأحماض والقواعد . فالأحماض تجعل قيم جهد زيتا أكثر ايجابية في حين تزيد القواعد الهيدروكسيلية من سالبية جهد زيتا . وعند نفس قيمة الحامضية يتغير جهد زيتا بإضافة الأملاح الى الصول . والايونات الأكثر تأثيرا في قيم جهد زيتا هي تلك التي تكون شحنتها الكهربائية المخالفة أكثر من غيرها .

ويوضح الشكل التالي تغير الجهد الكهروحرية (جهد زيتا) الناتج من قياسات جهد الجريان في أنبوب شعري باستخدام الكتروليتات مختلفة . والمعلوم ان جهد زيتا للماء الملامس للزجاج سالب في القيمة لان الزجاج يحمل شحنة سالبة نسبة الى الماء . وتزداد سالبية جهد زيتا بإضافة كلوريد البوتاسيوم او الباريوم الى المحلول بسبب تأثير ايونات الكلوريد في شحنة الزجاج .

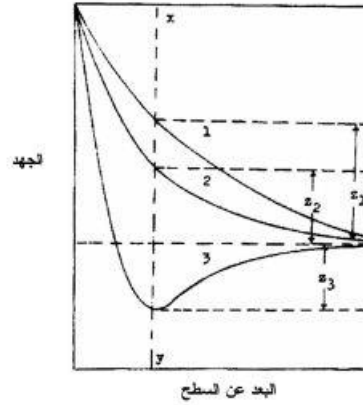
● الحركية في الكيمياء الغروية ●



لما اذا وجدت ايونات موجبة بتكافؤات عالية (مثل La^{3+} و Th^{4+}) في المحلول فإن تأثيراتها في جهد زيتا تكون كبيرة بحيث تسبب اختفاء التأثيرات السالبة للانيونات .

ويلاحظ في الشكل التالي كيف ان جهد زيتا يصبح موجبا في التراكيز العالية من نترات الثوريوم المضافة ثم يصبح الجهد سالبا في التراكيز المنخفضة لنترات الثوريوم من جراء بروز تأثير الايونات السالبة مرة أخرى .

أسس الكيمياء الغروية



ويمكن توضيح تأثير الأيونات المضيفة على الظواهر الكهروحرارية بالاستعانة بفكرة ستيرن للطبقة الكهربائية المزدوجة ، فالمواد مثل كربيد السيلكون والسيليوز والكبريت والكربون التي لا تتأين عادة تكون مشحونة بشحنة سالبة عندما تصبح في تماس مع الماء وإن إضافة الإلكترونات إلى النظام المشتمل عليهما تؤدي إلى زيادة للشحنة السالبة .

فالشحنة السالبة لجهد زيتا في هذه الحالات يحتمل أن تكون ناتجة عن ارتباط هذه السطوح بمجاميع الهيدروكسيل السالبة للماء وبعض الأنيونات الموجودة في المحلول . وتبقى كميات مكافئة من الأيونات الموجبة مرتبطة بالجزء الثابت من الطبقة الكهربائية المزدوجة من جهة ومع الجزء المنتشر من الطبقة المزدوجة الممتد في السائل من جهة أخرى .

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

وبين الشكل السابق تغير جهد زيتا مع زيادة البعد عن السطح الصلب باتجاه داخل المحلول المائي الموجود في تماس مع السطح الموجود في تماس مع السطح الصلب (الحالة 1 في الشكل). وبزيادة تركيز الإلكتروليت في المحلول تحاول الكاتيونات التجمع على جهة المحلول للجزء الثابت من الطبقة الكهربائية المزدوجة (بالقرب من الخط xy في الشكل). ويصبح جهد زيتا أقل سلبية (الحالة 2 في الشكل). عند زيادة كثافة الشحنات الموجبة عند xy . وتتغير إشارة جهد زيتا (الحالة 3 في الشكل) عند زيادة تركيز الأيونات الموجبة المضافة زيادة كبيرة خاصة إذا كان تكافؤ الأيونات عالي.

وإذا كانت المادة الصلبة قادرة على التأين، فإن إشارة ومقدار جهد زيتا يتوقفان على مقدار التأين. فالشحنة السالبة للمواد مثل السليكا والصابون والزجاج وبعض الأصباغ عندما تكون في تماس مع الماء ناتجة عن قدرات الأيونات الصغيرة كأيون الهيدروجين وأيونات بعض العناصر القلوية على التسرب إلى المحلول تاركة الأيونات السالبة مرتبطة بالسطح الصلب (الموجب أصلاً). أما المواد كالألومنيوم وبعض الهيدروكسيدات القلوية وبعض الأصباغ القلوية التي تستطيع اكتساب بروتونات من المحلول فإنها تكتسب شحنات موجبة.

ويتأثر سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة بإضافة الأملاح، وإن هذه المواد المضافة تسبب تغيير سمك الطبقة المنتشرة وتؤدي بالتالي إلى تغيير قيمة جهد زيتا. كما أن وجود الأيونات التي لها تكافؤات عالية وشحنات متشابهة لشحنة السطح الصلب يؤدي إلى زيادة كثافة الشحنة (σ) وهي بدورها تسبب جهد زيتا. وإذا زيد التركيز الأيوني للطور السائل زيادة كبيرة فإن سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة يتناقص إلى الحد الأدنى وإن الشحنات المخالفة الموجودة في المحاليل قد تسبب إعادة تكوين السمك ثنائية.

● أسس الكيمياء الغروية ●

11- أنواع الجهود عند ملتقى طورين مختلفين :

يمكن تعريف فرق الجهد الذى ينشأ بين نقطتين فى فراغ بالاستعانة بقانون كولوم (Coulomb's Law) وبدلالة الشغل اللازم لنقل وحدة الشحنة من إحدى النقطتين إلى الأخرى ويقدر الجهد فى نقطة بواسطة الشغل اللازم لجلب وحدة الشحنة من مالا نهائية إلى النقطة . وينطبق هذا التعريف على جهد فولتا (Volta Potential) الذى يتمثل بالجهد فى نقطة تقع مباشرة خارج النقطة المراد تقدير جهدها أو بعبارة أخرى عند (10^{-3}) سنتيمتر من الطور .

ويعرف أيضا بـ $(1/e)$ مرة من الشغل اللازم لجلب وحدة الشحنة من مالا نهائية إلى نقطة قريبة من السطح . كما ويمكن تعريف فرق الجهد بين نقطتين تقع كلتاهما داخل طور معين بدلالة الشغل اللازم لنقل وحدة الشحنة من إحدى النقطتين إلى الأخرى . ان جهد زيتا (z) مثلا هو فرق الجهد بين داخل المحلول وطبقة القص من اللبقة المشحونة .

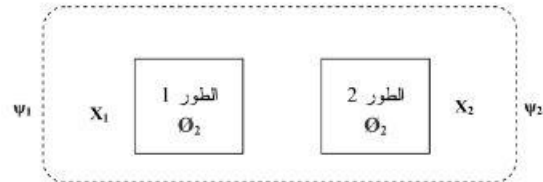
والجهد الإلكتروستاتيكي داخل طور، وهو $(1/e)$ مرة من الشغل الكهربائي المعروف لجلب وحدة الشحنة فى الفراغ من مالا نهائية إلى الطور يسمى بجهد جلفاني (Galvani Potential) أو الجهد الداخلى (Inter Potential) (ϕ) . وبالمثل فإن الفرق الإلكتروستاتيكي فى الجهد بين طورين يتمثل بـ $\Delta \phi$.

فإذا أجرت محاولة لقياس $\Delta \phi$ لمادة وذلك بنقل وحدة من مالا نهائية فى الفراغ إلى الطور فإن الشغل للعملية يشتمل على جزئين ، فالجزء الأول هو الشغل اللازم لجلب الشحنة إلى نقطة خارج السطح مباشرة وهذا يقابل جهد فولتا (ψ) . أما الجزء الثانى فهو الشغل لنقل الشحنة من خلال حدود الطور (خارج السطح مباشرة) إلى داخل الطور ، وهذه الفقرة تتمثل بجهد السطح (χ) . والحالة هذه

● الحركية في الكيمياء الغروية ●

موضحة في الشكل التالي والمعادلة التالية توضح العلاقة بين أنواع الجيوب θ و ψ و x كما يلي :

$$\theta = x + \psi$$



● الحركية في الكيمياء الغروية ●

ب : احسب جهد التناثر بين الصفحة والمحلول إذا كان $d = 2$ على فرض ان $\psi_0 = 60$ ميللي فولت .

جـ : احسب مقدار مساهمة السطح البيئي للمحلول مع الهواء في جهد السطح إذا استخدمت صفحة على بعد (1) ملمتر من السطح لقياس جهد السطح .

7- علمنا ان جهد الجريان يمكن ان يتسبب في أحداث مشكلة في الطائرات النفاثة . لنفرض استخدام وقود هيدروكربوني ثابت عزلته (10) ولزوجته (0.02) بواز قد ضغط باستعمال ضغط (20) جو . وكان الجهد بين الأنبوب والوقود في حدود (150) ميللي فولت وعلى فرض ان الوقود يحتوى على تركيز أيوني منخفض مقداره (10^{-8}) مولارى من كلوريد الصوديوم . استعن ببعض الافتراضات الضرورية لغرض حساب جهد الجريان الحاصل فى العملية .

8- احسب جهد الجريان (E) للماء النقي بدرجة (25) مئوية الذى ينساب فى أنبوب من الكوارتز تحت ضغط (10) جو على فرض ان Z هو (150) ميللي فولت .

9 - احسب جهد زيتا لأيون الصوديوم من توصيله المكافئ البالغ 50 سم² / (مكافئ) (أوم) فى الماء بدرجة 25 مئوية .

10- دقيقة زجاجية عائقة فى الماء (لزوجة الماء 0.01 بواز) تحركت بسرعة 21×10^{-4} سنتمتر فى الثانية بتأثير مجال كهربائى تبلغ شدته (6) فولت على السنتمتر . احسب جهد زيتا عند السطح الفاصل بين الماء والزجاج .

11- احسب سرعة انسياب الماء فى عملية التناضح الكهربائى خلال أنبوب شعري يبلغ نصف قطره (0.05) سنتمتر وذلك عند تسليط مجال كهربائى بشدة فولت فولت على السنتمتر . استعمل قيمة جهد زيتا المستخرجة من السؤال السابق .

● أسس الكيمياء الغروية ●

12 - احسب الضغط الأزموزي (بالمليمتر من عمود الماء) الذي ينتج عن تأثير الأزموز الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي شدته (1000) فولت على المستنمر باستخدام أنبوب شعري بنصف قطر (0.05) سنتمتر وطول (25) سنتمتر .
استعمل قيمة جهد زيتا من السؤال قبل السابق .

13 - احسب توصيل السطح النوعي لمحلول 2×10^{-4} عياري من كلوريد الصوديوم عندما يجرى خلال حاجز من دقائق الكوارتز إذا بلغت قيمة E/p (25) مللي فولت لكل سنتمتر من ضغط الزئبق . استخدم لزوجة وثابت عزل الماء بدرجة 25 مئوية وأفرض ان جهد زيتا يبلغ 0.05 فولت .

الباب الرابع

الترطيب في الكيمياء الغروية

الباب الرابع

"الترطيب في الكيمياء الغروية"

1- الترطيب : (Wetting) :-

ويعنى بمفهومه العام استبدال مائع (Fluid) عند سطح بمائع آخر . ويشتمل الترطيب دوماً على ثلاثة أطوار يكون اثنان منهما على الأقل مائعين وهم كما يلى :-

أ - غاز مع سائل لا يمتزجان ببعضهما .

ب- مادة صلبة مع سائلين لا يمتزجان ببعضهما .

ج- غاز مع سائل ومادة صلبة .

ويمكن فى حالات خاصة ان يشتمل على ثلاثة سوائل لا تمتزج مع بعضهما البعض . والشائع إطلاق الترطيب على ظاهرة إحلل الهواء عند سطح سائل أو عند سطح مادة صلبة بمحلول مائى . ويقصد بـ " عامل الترطيب" (Wetting Agent) على هذا الأساس بأنه أية مادة تزيد من قابلية الماء أو من قابلية المحلول المائى على الإحلل محل الهواء عند سطح سائل أو عند سطح مادة صلبة .

وتشتمل عملية الترطيب للمادة على السطوح أو السطوح البينية . ويعد تغيير قدرة الماء (أو المحلول المائى) على الترطيب خاصية سطح تمتاز بها منشطات السطوح (Surfactants) رغم تباين هذه المنشطات عن بعضها البعض فى درجة تغيير القدرة على الترطيب وقد يكون السطح المراد ترطبه صغيراً كما هو الحال مع ترطيب المواد الصلبة غير الحبيبية (Non - Granular) التى تكون غير مسامية (Non - Porous) التى تسمى عادة بعملية ترطيب السطح الصلب (Hard Surface Wetting) .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ويمكن بلوغ حالة الاتزان أو حالة قريبة من الاتزان في عملية ترطيب السطح الصلب ، ولذا فإن تغيرات الطاقة الحرة التي تشتمل عليها العملية تقرر درجة الترطيب المتحققة . أما إذا كان السطح المراد ترطيه واسعاً كما هو الحال عند ترطيب السطوح المسامية أو ذات الطبيعة اللينة . وكذلك عند ترطيب المساحيق الناعمة للمواد الصلبة ، فإنه لا يمكن في هذه الأحوال بلوغ حالة الاتزان خلال الفترة المسموح بها للترطيب ولذا فإن درجة الترطيب تعتمد عندئذ على الحركيات (Kinetics) بدلا من ثرموديناميكية حركة الترطيب .

2 - أنواع الترطيب :

توجد ثلاثة أنواع من الترطيب وهي كما يلي :

1. الترطيب النشري Spreading Wetting
2. الترطيب الالتصافي Adheshional Wetting
3. الترطيب الغمرى Immersional Wetting

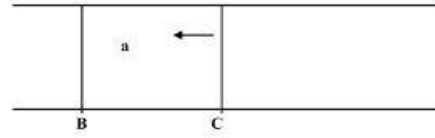
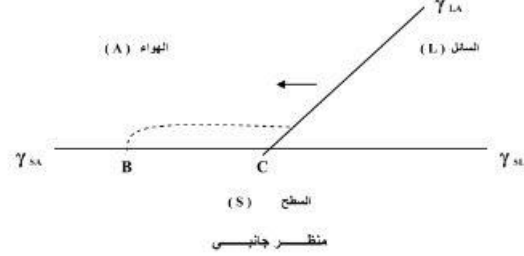
أولاً - الترطيب النشري :

في هذا النوع من الترطيب فإن سائلا (L) في تماس مع سطح ماز (S) يقوم بنشر نفسه على السطح الماز ويحل بمحل مانع آخر كالهواء (a) الموجود في تماس مع السطح الماز . ولكي يحدث النشر تلقائيا لابد أن تقل الطاقة الحرة للسطح في النظام خلال عملية النشر .

فيما نشر السائل نفسه من (C) إلى (B) مغطيا المساحة (A) كما في الشكل التالي . فإن النقصان في الطاقة الحرة للسطح في النظام من جراء نقصان مساحة السطح البيني للسطح الماز مع الهواء يبلغ : $\gamma_{SA} \times a$ حيث γ_{SA} الطاقة الحرة

● الترتيب في الكيمياء الغروية ●

البينية (Interfacial Free Energy) بالنسبة الى وحدة المساحة من السطح الماز
المتزن مع الهواء الواقع فوقه والمشبّع بالسائل .



منظر من اعلى

كما وتزداد في نفس الوقت الطاقة الحرة للنظام من جراء الزيادة التي تحدث
في المساحات البينية للسائل مع السطح الماز وللغواء مع السائل ، وتقدر الزيادة في
الطاقة الحرة للسطح في النظام من جراء الزيادة التي حصلت في السطح البيني للسائل
مع السطح الماز بـ $a \times \gamma_{SL}$ حيث γ_{SL} هو الطاقة الحرة البينية بالنسبة الى وحدة
المساحة عند السطح البيني للسائل مع السطح الماز .

ولما كانت المساحة البينية للسائل مع الهواء قد زادت هي الأخرى بمقدار
(a) فإن الزيادة في الطاقة الحرة للسطح بسبب مثل هذه الزيادة في السطح البيني

● أسس الكيمياء الغروية ●

تقدر بـ γ_{LA} حيث γ_{LA} هو الشد السطحي للسائل L وعلى هذا فإن انفصال الكلى في الطاقة الحرة للسطح بالنسبة الى وحدة المساحة في النظام بسبب الترطيب النشري يبلغ $\Delta G_{w/a}$ حيث :-

$$\frac{-\Delta G_w}{a} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LA})$$

فإذا كان المقدار على الجهة اليمنى من المعادلة السالبة موجهاً فإن الطاقة الحرة للسطح في النظام تقل خلال عملية الترطيب النشري . وان العملية تحدث عندئذ تلقائياً . والمقدار الى الجهة اليمنى من المعادلة يعد بمثابة القوة المحركة لعملية النشر يسمى عادة بمعامل النشر (Spreading Coefficient) ويرمز إليه بـ $S_{L/S}$ بحيث يصح ان نكتب عندئذ :-

$$S_{L/S} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LA})$$

وعلى هذا فإنه إذا كان $S_{L/S}$ موجبا فإن النشر يحدث تلقائياً أما إذا كان سالبا فإن السائل لا ينشر نفسه بصورة تلقائية على السطح الماز .
وإذا جرى نشر طبقة رقيقة من سائل (L_1) على سائل آخر (L_2) بفرض الأخير سائلا مازا فإن :-

$$S_{L_1/L_2} = \gamma_{L_2/A} - (\gamma_{L_1/L_2} + \gamma_{L_1/A})$$

ويمكن إيجاد قيمة S_{L_1/L_2} مباشرة مع قياسات الشد السطحي لكل من السائلين L_1 و L_2 وذلك من قياس شد السطح البيئى للسائلين ، و الواقع ان القيمة المستحصلة تمثل عندئذ معامل النشر الأولي . ويصبح كل طور بعد فترة وجيزة مشبعاً بالطور الآخر ولاسيما في المنطقة القريبة من السطح البيئى حيث يلتقي الطوران معا.

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

وإن معامل النشر الذي يستحصل عليه عندئذ يكون بمثابة معامل النشر الموزن وتعتمد قيمته على الشد السطحي لكل من الطورين بعد التشبع بالطور الآخر . وقد تختلف قيمة معامل النشر الموزن كلياً عن قيمة معامل النشر الأولي حيث يكون كل طور بحالة شبه نفية وذلك قبيل تسرب الطور الآخر إليه .

فالشد السطحي للماء النقي بدرجة 20 مئوية هو 72.8 داین على السنتيمتر وللبنزين النقي بنفس الدرجة الحرارية هو 28.9 داین على السنتيمتر والشد السطحي للبنين للسائلين (الماء و البنزين) وهو 35 داین على السنتيمتر . وباستخدام هذه الأرقام يكون معامل النشر الأولي للبنزين على الماء هو : -

$$S_{L_1 / L_2} = 72.8 - (28.9 + 35.00) = 8.9 \text{ Dyne / Cm} .$$

أي 8.9 داین على السنتيمتر . ويشير هذا الرقم الى ميل البنزين في بداية الأمر على نشر نفسه تلقائياً على الماء . أما الشد السطحي للماء المشبع بالبنزين بدرجة 20 مئوية فهو 62.2 داین على السنتيمتر وللبنزين المشبع بالماء عند نفس الدرجة الحرارية هو 28.8 داین على السنتيمتر . وعلى هذا فإن معامل النشر المتوازن عقب تماس الطورين معا بفترة وجيزة هو :-

$$S_{L_1 / L_2} = 62.2 - (28.8 + 35.00) = - 1.4 \text{ Dyne / Cm} .$$

أي أن معامل النشر تغير من 8.9 داین على السنتيمتر الى - 1.4 داین على السنتيمتر وذلك عقب تشبع كل طور بالآخر وحدث الاثران . والرقم الأخير يشير الى عدم إمكان حدوث النشر التلقائي .

ويتطلب إيجاد معامل النشر معرفة الشد السطحي لكل من السائلين وكذلك معرفة الشد السطحي للبنين لهما . فإذا وجدت وسيلة لإيجاد الشد السطحي لكل من السائلين وإيجاد شد السطح البنين لهما أمكن عندئذ حساب قيمة معامل النشر والتنبؤ عندئذ عن إمكان حدوث النشر لأحد السائلين على الآخر .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وقد اقترح الكثير من الباحثين الاستعانة بالمعادلة التالية لغرض تقدير شد السطح البيني γ_{L_1/L_2} للسائلين المتماسين معا :-

$$\gamma_{L_1/L_2} = \gamma_{L_1/A} + \gamma_{L_2/A} - 2\theta \sqrt{\gamma_{L_1/A} \gamma_{L_2/A}}$$

حيث θ عامل أولي يدل على مدى التأثير المتبادل الموجود بين السائلين L_1 و L_2 ويتعويض قيمة γ_{L_1/L_2} من المعادلة السابقة في معادلة الحصول على S_{L_1/L_2} نحصل على ما يلي :-

$$S_{L_1/L_2} = \gamma_{L_2/A} - (\gamma_{L_2/A} + \gamma_{L_1/A} + \gamma_{L_2/A} - 2\theta \sqrt{\gamma_{L_1/A} \gamma_{L_2/A}})$$

وان :-

$$S_{L_1/L_2} = 2(\theta \sqrt{\gamma_{L_1/A} \gamma_{L_2/A}} - \gamma_{L_1/A})$$

وعندما يكون التأثير المتبادل بين L_1 و L_2 قليلاً فإن θ يكون اصغر من الواحد الصحيح . ولكي يحدث النشر التلقائي في مثل هذه الأنظمة فلا بد ان يكون $\gamma_{L_1/A}$ اصغر من $\gamma_{L_2/A}$. ولكي يصبح معامل النشر موجبا فإن السائل الناشر (Spreading Liquid) يجب ان يكون له الشد سطحي اقل مما للسائل الذي يتم النشر على سطحه . ويفترض تحقق نفس الشيء إذا كان السطح الماز الذي يتم نشر سائل على سطحه سطحاً صلباً . حيث نكتب عندئذ :-

$$S_{L/S} = 2(\theta \sqrt{\gamma_{L/A} \gamma_{S/A}} - \gamma_{L/A})$$

وظهرت من هنا فكرة الشد السطحي الحرج (Critical Surface Tension) للنشر على السطوح ذات الطاقة المنخفضة . وقد تبين انه على الأقل بالنسبة للسطوح

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

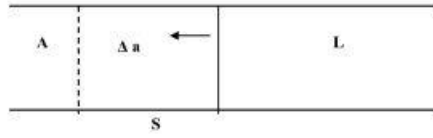
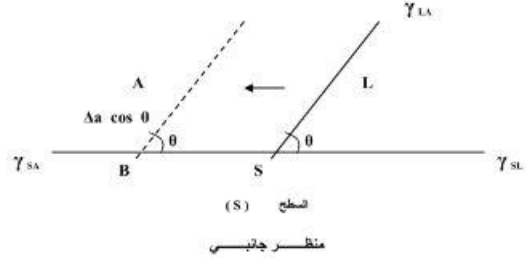
المادة ذات الطاقة المنخفضة فإن الشد السطحي للسائل المرطب اللازم لإتمام عملية الترطيب يجب أن لا يتجاوز قيمة حرجة وهي قيمة الشد السطحي الحرج للسطح الماز المعنى .

وتترواح الطاقة الحرة للمواد الصلبة التي لها درجة انصهار عالية وبصورة خاصة الفلزات الصلبة من عدة مئات إلى عدة آلاف الأرج على السنتيمتر المربع ، أما المواد الصلبة التي لها درجة انصهار منخفضة كالبوليمرات العضوية والمواد الشمعية والمركبات التساهمية عموماً فإن لها طاقات حرة للسطح تترواح من 25 إلى 100 أرج على السنتيمتر المربع .

ولما كان الشد السطحي لمعظم السوائل باستثناء الفلزات السائلة أقل من 75 دابن على السنتيمتر فإن هذه السوائل تميل إلى النشر على السطوح الفلزية وعلى سطوح السليكات بسهولة بالغة . ونظراً لتعذر إيجاد الشد السطحي وشد السطح البيئي للمواد الصلبة بصورة مباشرة فإنه لابد من إتباع طريقة غير مباشرة للحصول على مثل هذه المعلومات .

والطريقة المستخدمة تكون في إيجاد زاوية التماس θ (Contact Angle) التي يحدثها السطح الماز مع السائل المعنى . وهناك علاقة بين زاوية التماس θ التي يحدثها السائل الذي يكون في حالة توازن مع الأطوار الأخرى التي يكون في تماس معها والطاقة الحرة البينية أو وحدة المساحة لتلك الأطوار . وعندما يكون سائل في تماس متزن مع طورين آخرين (الهواء والسطح الصلب الماز) فإنه يمكن تبيان زاوية التماس التي يحدثها مع كل من الطورين على النحو المبين في الشكل التالي : -

● أسس الكيمياء الغروية ●



المنظور من أعلى

وعندما يتغير موقع السائل بشكل طفيف و معكوس بحيث يزداد السطح البيني للصلب مع السائل L/S بمقدار Δa فإنه يحدث في نفس الوقت نقصان مساوي بمقدار Δa في السطح البيني للصلب مع الهواء S/A , كما و يقترن التغير أيضا بازدياد السطح البيني للسائل مع الهواء L/A بنفس المقدار (اي بمقدار Δa) .
وهكذا فلن :-

$$\Delta G_w = -\gamma_{SA} \Delta a + \gamma_{LS} \Delta a + \gamma_{LA} \Delta a \cos \theta$$

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

ويقترب المقدار ΔG_w من الصفر باقتراب Δa من الصفر بحيث يصبح :

$$\gamma_{LA} da \cos \theta + \gamma_{LS} da - \gamma_{SA} da = 0$$

وان :-

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$$

وعليه يكون :-

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$$

تسمى المعادلة الأخيرة بمعادلة يونك (Young 'S Equation) والملاحظ في هذه المعادلة ان المقدار γ_{SA} هو شد السطح البيني المتوازن للصلب مع طورى الهواء (A) والسوائل (L) وهو يختلف عن الشد السطحى للصلب γ_s والذي يمثل أيضا الطاقة الحرة بالنسبة الى وحدة المساحة من الصلب فى الفراغ . ويمكن تعريف المقدار γ_{SA} بدلالة العلاقة :-

$$\pi_s - \pi = \gamma_{SA}$$

حيث (π) هو مقدار الاختزال فى الطاقة الحرة البينية بالنسبة الى وحدة المساحة من الصلب (S) بسبب امتزاز بخار السائل (L) عليه فى حين ان π_s يمثل الحالة بالنسبة للصلب الذى يكون فقط فى تماس مع الهواء , أي ان :-

$$\pi = \pi_s - \gamma_{SA}$$

وعندما تكون زاوية التماس اكبر من الصفر فان معامل النشر لا يكون صفرا كما ولا يكون مقدارا موجبا ويمكننا الاستعانة بالمعادلة :-

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LS})$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

ان نكتب ما يلي :-

$$S_{L/S} = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LA}) = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA}$$

وعندما تكون زاوية التماس اكبر من الصفر فإنه يمكن تطبيق

$$\text{العلاقة } \gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \text{ كما يلي : -}$$

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos \theta$$

ويربط هاتين العلاقتين معا نجد ما يلي : -

$$\begin{aligned} S_{L/S} &= \gamma_{LA} \cos \theta - \gamma_{LA} \\ &= \gamma_{LA} (\cos \theta - 1) \end{aligned}$$

وعندما تكون قيمة θ اكبر من الصفر فإن المقدار $(\cos \theta - 1)$ يكون

سالبا ولذا يكون معامل النشر $S_{L/S}$ هو الآخر سالبا . وإذا كانت زاوية التماس

صفر فإن $S_{L/S}$ قد يكون صفرا أو مقدار موجبا . ولذا يتم النشر في أي من الحالتين

الأخيرتين بشكل مرضي .

ثانياً الترطيب الالتصاقى : Adhesional Wetting :-

ذكرنا عند بحث الترطيب النشري ان السائل الذى يكون في تماس مع السطح

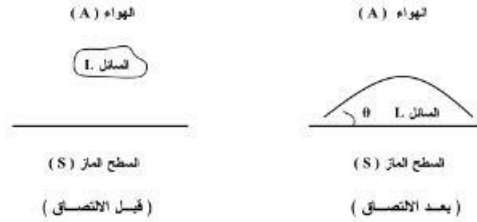
الماء ومع مائع آخر فإنه يزيد من مساحة تماسه على السطح الماء على حساب المائع

الآخر . أما في الترطيب الالتصاقى فإن السائل لا يكون في الأصل على تماس مع

السطح الماء إلا ان التماس والالتصاق يحدثان خلال عملية الترطيب . ويمكن توضيح

هذه العملية على النحو المبين في الشكل التالى .

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●



والتغير في الطاقة الحرة للسطح ΔG_w الذي يصاحب الترطيب الالتصاقى يعطى بالعلاقة :-

$$\Delta G_w = a (\gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL})$$

حيث (a) المساحة السطحية للسطح الماز الذى يصبح عقب الالتصاق فى تماس مع مساحة سطحية (متساوية) من السائل . والقوة المحركة (D . F .) لهذا النوع من الترطيب هي :-

$$D.F. = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL}$$

وهي تعرف أيضا بشغل الالتصاق (Work Of Adhesion) ويرمز إليه بـ w_a وهو الشغل المعكوس اللازم لفصل وحدة المساحة من السائل عن السطح الماز .
اى ان :-

$$w_a = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL}$$

وتعود هذه العلاقة الى العالم ديسوير Dupre . ان أي اختزال فى الشد السطحي البيني للسطح الماز مع السائل المرطب يؤدي الى زيادة المييل لحدوث الالتصاق إلا ان خفض الشد السطحي للسائل أو للسطح الماز يؤدي الى تقليل المييل لحدوث الالتصاق .

• أسس الكيمياء الغروية •

إذا كانت زاوية التماس θ للسائل مع السطح الماز والهواء بعد الالتصاق ،
مقاسه في السائل ، اكبر من الصفر فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة بعد ربطها بمعادلة
ليجاد $\gamma_{L,A} \cos \theta$ بالشكل الآتي :-

$$w_a = \gamma_{L,A} \cos \theta + \gamma_{L,A} = \gamma_{L,A} (\cos \theta + 1)$$

وبلاحظ في هذه العلاقة ان زيادة الشد السطحي للسائل المرطب تسبب دائما
زيادة في الترطيب الالتصافي في حين ان ازدياد زاوية التماس الناجمة عن الترطيب قد
يؤدي الى نقصان الميل لحدوث الالتصاق . فإذا كانت الزيادة في زاوية التماس وما
يتبع ذلك من تناقص قيمة $(\cos \theta)$ تعاكس الزيادة التي تحدث في قيمة $\gamma_{L,A}$ فإن
ميل الالتصاق يأخذ بالتفصان .

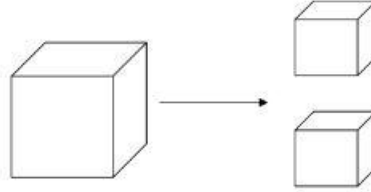
أما إذا كانت زيادة قيمة زاوية التماس تعاكس الزيادة التي تحدث في
قيمة $\gamma_{L,A}$ فقط فسيكون هناك ميل متزايد للالتصاق . والقوة المحركة
للتربيط الالتصافي لا تكون عادة سالبة إلا إنها قد تساوى الصفر إذا
بلغت زاوية التماس 180° درجة ، وهي حالة لا تحقق في العادة عمليا . ولما
كانت المعادلة الأخيرة تشتمل على كميات قابلة للقياس مثل $\gamma_{L,A}$ و θ ،
ولذا فإن القوة المحركة لمثل هذا النوع من الترطيب قابلة للتقدير عمليا
وبصورة بسيرة .

ويسمى الشغل اللازم للالتصاق دقائق مادة سائلة مع بعضها البعض بـ " شغل
التماسك " (Work of Cohesion) ، ويرمز اليه بـ w_c ، حيث :-

$$w_c = 2 \gamma_{L,A}$$

وهو يمثل أيضا الشغل اللازم لتوليد وحدتي مساحة بينية من عمود أصلي غير
متجزئي من السائل ، كما وانه يكافئ المقدار $w_a \Delta G$ عند ارتباط الجزئين معا ثانية
كما في الشكل التالي .

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●



والفرق بين الشغل التصاق السائل بالسطح الماز w_a وشغل التماسك (w_c) يتمثل بمعامل النشر $S_{L/S}$.

$$w_a - w_c = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} + \gamma_{LA} - 2\gamma_{LA}$$

$$w_a - w_c = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA} = S_{L/S}$$

وعليه ، فإذا كان $w_a > w_c$ فإن معامل النشر يكون مقداراً موجياً (و $\theta = 0$ = صفر) وان السائل ينشر نفسه تلقائياً على السطح الماز لتكوين غشاء رقيق على السطح . أما إذا كان $w_a < w_c$ فإن معامل النشر يكون سالباً وتكون زاوية التماس θ أكبر من الصفر وبهذا فإن السائل لا يميل الى نشر نفسه على السطح الماز . وعندما يتساوى شغل الالتصاق مع شغل التماسك يصبح :-

$$\gamma_{LA} (\cos \theta + 1) = 2 \gamma_{LA}$$

أو ان :-

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} + \gamma_{LA} = 2 \gamma_{LA}$$

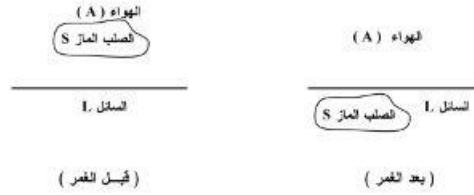
حيث يكون : $\cos \theta = 1$, $\theta = 0$

وإن : $S_{L/S} = 0$

● أسس الكيمياء الغروية ●

ثالثاً الترطيب الانغماري : Immersional Wetting :-

والسطح الماز في هذا النوع من الترطيب لا يكون في بداية الأمر على تماس مع السائل إلا أنه يغمر بعد ذلك كلياً في داخل السائل كما في الشكل التالي فيحدث الترطيب عندئذ من جراء الانغمار .



ويقدر التغير في الطاقة الحرة للسطح بالنسبة الى وحدة المساحة بـ :-

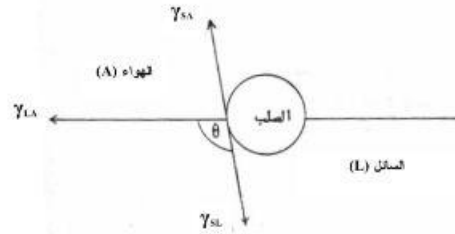
$$\Delta G_{w/a} = \gamma_{sa} - \gamma_{sl}$$

والقوة المحركة والمسببة لهذا النوع من الترطيب تتمثل بالمقدار $(\gamma_{sa} - \gamma_{sl})$ فإذا نجحت من غمر الصلب في السائل المرطب زاوية تماس متوازنة تزيد قيمتها على الصفر فإن :-

$$\gamma_{sa} - \gamma_{sl} = \gamma_{sa} \cos \theta$$

ويمكن تقدير المقدار $(\gamma_{sa} - \gamma_{sl})$ من ملاحظة زاوية التماس التي يصنعها الصلب مع السطح البيني للسائل مع الهواء كما في الشكل التالي :-

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●



فإذا كانت زاوية التماس θ أكبر من 90° يصبح المقدار $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$ عندئذ سالباً ، وعندما تصبح الزاوية أقل من 90° فإن المقدار يصبح موجبا . ولابد من بذل شغل إضافي في الحالة الأولى عندما يصبح المقدار $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$ سالباً من أجل غمر الصلب في سائل ، أما في الحالة الأخيرة حيث يصبح المقدار المشار إليه آنفاً موجبا فإن الترطيب الانغماري يكون تلقائياً .

وفي هذا النوع من الترطيب فإن أي اختزال في الشد السطحي للسائل يتسبب منشط السطح المضاف دون إحداث تغيير في أي من أنواع شد السطح البيئي الموجودة في النظام سوف لن يكون له تأثير يذكر على القوة المحركة لعملية الترطيب ، إلا أن اختزال الشد السطحي البيئي للسطح الملامس مع السائل بفعل منشط السطح المضاف سوف يزيد من القوة المحركة للعملية .

وعندما تكون زاوية التماس θ صفراً أو أصغر من الصفر فسوف لن يكون بالإمكان تقدير المقدار $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$ من زاوية التماس . وهناك كمية أخرى تعرف بـ " حرارة الغمر " (Heat of Immersion) ويرمز إليها بـ ΔH^I

● أسس الكيمياء الغروية ●

والتي يمكن تقديرها تجريبياً . وتعرف حرارة الغمر بأنها التغير الحراري المقاس معرباً عند الغمر السطح الماز في السائل المرطب .

وتستخدم حرارة الغمر هذه في اغلب الأحيان لقياس الترطيب الإنغماري . وترتبط حرارة الغمر بالنسبة إلى وحدة المساحة من السطح الماز بتغير الطاقة الحرة للسطح من جراء الترطيب الإنغماري من خلال العلاقة : -

$$\Delta G_{w/a} = \Delta H^I / a - T \Delta S^I / a$$

وتحقق المساواة بين ΔG_w و ΔH^I فعلاً عندما يصبح تغير الإنتروبي ΔS^I لوحدة المساحة من جراء الترطيب الإنغماري مقداراً صغيراً جداً .

وهكذا يصبح بالإمكان صياغة تغير الطاقة الحرة للسطح بالنسبة إلى وحدة المساحة ، أو القوة المحركة للأنواع الثلاثة من الترطيب على النحو الآتي :-

1- الترطيب النثري :

$$-\Delta G_{w/a} = \gamma_{sa} - \gamma_{la} - \gamma_{sl} = S_{L/S}$$

2- الترطيب الاتصالي :

$$-\Delta G_{w/a} = \gamma_{sa} - \gamma_{la} - \gamma_{sl} = W_s$$

3- الترطيب الإنغماري :

$$-\Delta G_{w/a} = \gamma_{sa} - \gamma_{sl} - \gamma_{la} = \gamma_{la} \cos \theta$$

وبلاحظ في هذه العلاقات انه في جميع أنواع الترطيب فإن اختزال شد السطح اللينى للسطح الماز مع السائل المرطب (γ_{sl}) أمر مفيد وضروري .

3- دور المنشطات السطوح في تغيير قابلية الترطيب :-

لما كان للماء شد سطحي عالي يبلغ حوالي 72 دابن على السنتيمتر والذي يعكس التجاذب العالي بين جزيئات الماء فإن الماء لا ينشر نفسه تلقائياً على المواد

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

الصلبة التساهمية التي نقل الطاقة الحرة لسطحها عن 72 ارج على السنتمتر المربع. وعلى هذا تكون إضافة منشط السطح الى الماء ضرورية لغرض تغيير شدة السطح البيني في النظام وبهذا فأنها تساعد الماء على ترطيب سطح الصلب أو سطح السائل. ولكي يعمل الماء على ترطيب السطح الماز تلقائيا فأن معامل النشر $S_{w/s}$.

$$S_{w/s} = \gamma_{sa} - (\gamma_{sw} + \gamma_{wa})$$

يجب ان يكون موجبا . وقد تؤدي إضافة منشط السطح الى الماء الى خفض شدة السطح γ_{wa} وكذلك خفض شدة السطح البيني للماء مع السطح الماز γ_{sw} ، وهذا من شأنه جعل معامل النشر موجبا وجعل النشر تلقائيا .

وان إضافة منشط السطح الى الماء لا تؤدي دائما الى زيادة قدرته في الترطيب ، بل ان الإضافة تحت ظروف معينة قد تجعل النشر أكثر صعوبة . وقد يكون السطح الماز مساميا وبهذا يمكن التصور بأنه مكون من مجموعة أنابيب شعيرية . فالضغط الذي يسبب تحريك سائل ودفعه في مثل هذه الأنابيب الشعيرية انحناء سطح السائل يتمثل بـ :

$$\Delta P = \frac{2 \gamma_{la} \cos \theta}{r} = \frac{2 (\gamma_{sa} - \gamma_{sl})}{r}$$

حيث (r) نصف قطر الأنبوب الشعري و (θ) زاوية التماس عند السطح البيني للسائل مع الهواء . فإذا كانت زاوية التماس اكبر من الصفر فإن فرق الضغط ΔP (عند نهايتي الأنبوب الشعري) يعتمد عندئذ على المقدار ($\gamma_{sa} - \gamma_{sl}$) وان أي خفض في قيمة γ_{la} من جراء إضافة منشط السطح الى النظام (دون إحداث تغير في γ_{sl}) قد يزيد من قيمة $\cos \theta$ وبهذا تبقى قيمة ΔP دون تغير وعندما تكون قيمة θ صفرا فإن :

$$\Delta P = 2 \gamma_{la} / r$$

أسس الكيمياء الغروية

وعندها فإن أي اختزال في قيمة $\gamma_{1,2}$ من جراء إضافة منشط السطح إلى النظام سيقلل من مقدار ΔP ومن ميل السائل للمرور في الأنبوب الشعرية للسطح الماز . وقد تسبب إضافة منشط السطح إلى الماء تقليل قدرته في الترطيب بسبب إمتزاز منشط السطح عند السطح البيني للسطح الماز مع السائل بشكل مناسب . والشكل المناسب هذا يتحقق عند ما تتجه النهايات القطبية لجزيئات منشط السطح الممتز نحو السطح الماز وإتجاه الذبول الكارهة نحو الماء .

والإمتزاز على هذا النحو يمكن أن يحدث على السطوح الأيونية أو القطبية عندما يكون هناك تأثير متبادل قوى بين المجاميع المحبة للماء في منشط السطح والمواقع الأيونية أو القطبية على السطح الماز . فإن الزيادة التي تحدث في شد السطح البيني $\gamma_{1,2}$ للصلب الماز مع المحلول المائي تؤدي عادة إلى نقصان معامل النشر ، كما أن نمط الإمتزاز الذي تحدثنا عنه يقلل من الخواص القطبية للسطح .

وان الإمتزاز القوى لمنشط السطح على السطح الماز يؤدي إلى انكماش السائل المرطب وانسحابه من السطح الماز وذلك من جراء تناقص قيمة معامل النشر . وهذا من شأنه إزالة السائل المرطب من السطح الماز الذي قلت الطاقة الحرة لسطحه من جراء الإمتزاز . وهكذا تزداد صعوبة ترطيب أجزاء من السطح الماز نتيجة إضافة منشط السطح قياسا بالحالة قبل إضافة المنشط .

كما أن منشطات السطوح الكاتيونية تعاني إمتزاز على هذا النحو على السطوح الصلبة التي تحمل شحنات سالبة مثل الكوارتز وألياف السيليلوز أو الزجاج وتجعل ترطيب مثل هذه السطوح في المحاليل المائية أكثر صعوبة مما كانت عليها في حين يسهل الترطيب مع المواد الغير قطبية . ان هذه الظاهرة هي الأساس الذي تقوم عليه عمليات التقويم .

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

4- ترطيب السطح الصلب : Hard – Surface Wetting :-

ان السطح الصلب المقصود هنا هو الذي لا يشتمل على مسامات ، وان المادة لا تتكون من حبيبات (Grains) ، وان السطح يتمتع بمساحة سطحية صغيرة . ان هذه المزايا بجانب صغر المساحة السطحية تجعل ظروف عملية الترطيب مقارنة للظروف المطلوبة لحالة التوازن . كما وان تيرموديناميكيا عملية الترطيب يعد عاملا أساسيا في تقرير مدى حدوث الترطيب .

ويمكن تقدير تأثير منشط السطح في تغيير خواص الترطيب لمسائل بإيجاد معامل النشر $S_{L/S}$ لمحلول منشط السطح على السطح الماز في درجة حرارة معينة . ويمكن تحقيق ذلك من قياس الشد السطحي γ_{LA} لمحلول منشط السطح وزاوية التماس الذي يصنعها المحلول مع السطح الماز . وكلما قلت سالبية معامل النشر كلما كان معامل الترطيب أكثر تأثيرا .

وعندما يكون معامل النشر سالبا وان قيمة زاوية التماس تكون حقيقة أكبر من الصفر ، فإن النشر لا يكون كاملا ، وعندما يكون معامل النشر صفرا فان الترطيب الشرطي يكون عندئذ كاملا ، حيث يكون : -

$$S_{L/S} = \gamma_{LA} (\cos \theta - 1) = 0$$

وان :

$$\theta = 0$$

وفي هذه الحالة فإن : -

$$S_{L/S} = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA} = 0$$

فيكون : -

$$\gamma_{LA} = \gamma_{SA} = \gamma_{SL}$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

وهذا يعني أنه لغرض تحقيق النشر الكامل في عملية الترطيب فإنه لابد من خفض قيمة الشد السطحي للسائل المرطب γ_{LA} الى قيمة مساوية للمقدار $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$.

لقد وجد ان الترطيب الكامل للسطوح غير القطبية التي تكون طاقتها منخفضة يتطلب خفض الشد السطحي للسائل المرطب الى قيمة حرجية γ_C تكون مميزة للسطح الماز. ان مثل هذه القيمة المميزة بالنسبة الى البولي اثيلين تبلغ 31 دايين على السنتيمتر وبالنسبة لمادة السكفلون 18 دايين على السنتيمتر وتتحقق عندئذ العلاقة :-

$$\gamma_C = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$$

ويتم الحصول على قيمة γ_C من قياس زاوية التماس التي يصنعها السائل المرطب مع السطح الماز . والملاحظ ان علاقة المقدار $\cos \theta$ بمقابل γ_{LA} بالنسبة لسوائل كثيرة تكون عادة خطية وان استكمال العلاقة الخطية الى قيمة $\cos \theta = 1$ او $(\theta = 0^\circ)$ يساعد على ايجاد قيمة γ_C .

والشد السطحي البيئي للترطيب الكامل (γ_C) يكون ثابتا بالنسبة الى سطح ماز معين بغض النظر عن عامل الترطيب وان ايجاده يستلزم خفض قيمة المقدار $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})$ الى نفس القيمة في كل الأحوال ويمكن تحقيق ذلك على السطوح ذات الطاقة المنخفضة بتحقيق الشرطين الآتيين :-

أولاً :- بجعل المقدار γ_{SA} (الطاقة الحرة لوحدة المساحة من السطح الصلب المتوازن مع الهواء المشبع بالسائل الواقع نفسه) مساويا الى γ_S (الطاقة الحرة بالنسبة الى وحدة المساحة من السطح الصلب الخالي من السوائل الممتزة) والمعروف ان المقدار γ_S لا يعانى تناقصا في القيمة على السطوح ذات الطاقة المنخفضة نتيجة إمتزاز جزيئات منشط السطح او جزيئات المذيب عليها .

ثانياً : - بامتزاز منشط السطح على السطح البيني للسطح الماز مع المحلول مع نفس التوجه ونفس درجة الرص مما يؤدي الى نفس القيمة للمقدار γ_{sl} . وبهذا تبقى قيمة المقدار $(\gamma_{sl} - \gamma_{sa})$ ثابتة وذلك مع اقتراب قيمة الشد السطحي للسائل المرطب من المقدار γ_c .

ان إمتزاز منشطات السطوح المفلورة (Fluorinated) على سطح البولي إيثيلين يسبب تقليل قيمة γ_c للبولي إيثيلين من القيمة الاعتيادية البالغة 31 دايـن على السنتمتر الى 20 دايـن على السنتمتر . وبالنتيجة فإن هذه المحاليل التي يقل شددا السطحي عن القيمة الاعتيادية لا تميل الى النشر على سطح البولي إيثيلين . ان خفض الشد السطحي للسائل المرطب بفعل منشط السطح المضاف الى القيمة الحرجة بعد إذن شرطاً ضروريا لعملية الترطيب النشري.

وعندما يكون الشد السطحي لمحلول منشط السطح أعلى من الشد السطحي الحرج للسطح الماز فإنه لا يحدث الترطيب الكامل مطلقاً في حين قد يحدث الترطيب الكامل عندما يكون الشد السطحي لمحلول منشط السطح أقل من الشد السطحي الحرج للسطح الماز .

وعلى السطوح الغير القطبية فإن العوامل التركيبية وغيرها التي تسبب خفض قيمة γ_{sl} فإنها تقلل زاوية التماس وتحسن الترطيب . فالمواد المضافة التي من شأنها تحطيم تركيب الماء مثل مادة أسيتاميد المثل الإعتيادي والتي تزيد الشد السطحي لمحاليل بعض منشطات السطوح المائية فإنها تسبب زيادة في زاوية تماسها على سطح البولي إيثيلين في حين أن المواد التي تعجل في بناء تركيب الماء مثل مادة الفركتوز والزايلوز والتي تقلل الشد السطحي لمحلول منشط السطح فإنها تسبب خفض زاوية التماس .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وإذا احتوى سائل مرطب مائي على أيونات منشط السطح التي تحمل شحنات مخالفة لشحنات السطوح الصلبة الأيونية فإن هذه الأيونات تعاني إمتزاز على السطح مع توجه للرووس الأيونية المحبة للماء نحو السطح الصلب وتوجه للمجاميع الكارهة للماء نحو الطور المائي .

وتسبب زيادة تركيز منشط السطح في الطور المائي عندئذ نقصانا في قيمة γ_{L} و (أو) زيادة في قيمة γ_{S} مع ما يتبع ذلك من تناقص الترطيب حتى تتعادل الشحنة على السطح الصلب نتيجة إمتزاز أيونات منشط السطح التي تحمل شحنات مخالفة . وعندما يكتمل تعادل شحنات السطح فإن الإمتزاز المتزايد لأيونات منشط السطح يحدث عندئذ مع توجه مجاميعها الكارهة للماء نحو السطح وتوجه الرووس المحبة للماء نحو الطور المائي ، ويؤدي هذا إلى تقليل قيمة γ_{S} ويتحسن بذلك الترطيب مع ازدياد تركيز منشط السطح داخل المحلول.

والسطوح الصلبة الأيونية التي تكون في تماس مع محاليل مائية تحتوي على أيونات منشط السطح والتي تكون شحناتها مشابهة لشحنات السطح فإنها تظهر إمتزاز قليلا لأيونات منشط السطح . والمتوقع أن يظهر γ_{S} تغيرا قليلا مع تغير تركيز منشط السطح داخل المحلول ، والواقع أن أي تحسن قد يحدث في الترطيب مع زيادة التركيز يكون ناجما في الغالب عن نقصانا قيمة γ_{L} .

والطريقة الأولية المستخدمة لتقدير دور منشط السطح كعامل ترطيب بالنسبة إلى سائل معين على سطح صلب تكون بقياس قطر قطيرة النشر لمحلول منشط السطح في السائل على جزء ناعم ، نظيف ومستوى من السطح خلال زمن معين ومقارنته مع قطر قطيرة السائل النقي التي تمتلك نفس الحجم على السطح وعند نفس الظروف التجريبية ، فإذا كانت الزيادة في قطر القطيرة بحدود 300 % من القطر الأصلي فإنها تشير إلى حدوث الترطيب بدرجة عالية من التحسن .

5 - ترطيب الأنسجة : Textile Wetting :-

تتمتع الأنسجة بمساحة سطحية كبيرة ولذا فإنه من الدادر حدوث الاتزان خلال الزمن الذي تستغرقه عملية الترطيب . وعلى هذا فإن سرعة الترطيب تعد أكثر أهمية من توازن الترطيب بالنسبة الى تقدير ملائمة منشط السطح كعامل ترطيب في نظام معين .

ويؤثر على هذا أيضا ان يتم تقييم منشط السطح بواسطة الاختبارات الحركية (kinetic tests) . ويجرى تقييم مفعول منشط السطح وأدائه لدوره في عملية الترطيب بالطرق الآتية :-

1- بتقدير كفاءة عامل الترطيب ، وينطلب هذا معرفة اقل تركيز لمنشط السطح الذي يسبب مقدارا معينا من الترطيب خلال زمن معين وبدرجة حرارة معينة .

2- بتقدير تأثيرية عامل الترطيب ، وهذا يعنى معرفة اقل زمن ترطيب يحتاجه منشط السطح لتحقيق مفعوله بغض النظر عن تركيز منشط السطح المستعمل .

3- من معرفة زمن الترطيب عند تركيز ثابت لمنشط السطح فى نظام معين بدرجة حرارة معينة ، وتستعمل فى هذه الطريقة محلول 1 % وزنا من منشط السطح بدرجة 25 مئوية .

وتتباين سرعة أداء منشطات السطوح المختلفة بحسب طريقة التقييم المستعملة وتبعاً لدرجة الحرارة التى يتم عندها تقييم الأداء . وعلى هذا فإن للضرورة تقضى بتحديد الظروف عند المقارنة سرعة الأداء للمنشطات المختلفة .

6- تأثير المواد المضافة : Effect of Additions :-

تبين ان محتوى الطور المائي من الالكتروليت تأثير كبير على زمن الترطيب بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية ، كما وله تأثير على دور منشط السطح في اختزال الشد السطحي ، كما ويمتد التأثير على ذوبانية منشط السطح في الماء وعلى أمور كثيرة أخرى . والمعروف الآن ان الإلكتروليتات التي تقلل الشد السطحي لمحلول منشط السطح ، مثل كبريتات الصوديوم و كلوريد الصوديوم او البوتاسيوم تزيد في قدرة الترطيب .

وعندما يحتوى الطور المائي على الالكتروليت المضاف أو على عسرة إضافية ، فإن الترطيب الأمثل بفعل منشطات السطوح الأيونية يتحقق فقط عندما تكون المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح اقصر من الطور الأمثل للماء النقي . وقد لوحظ انه بالنسبة الى المحاليل التي تحتوى على تراكيز عالية من الالكتروليت فان المجاميع الكارهة لمنشطات السطوح التي تضم ثمان ذرات كربون تكون مؤثرة في عملية الترطيب .

وقد وجد ان إضافة الكحولات ذات السلسلة الطويلة الى المحاليل المائية لمنشطات السطوح الأنيونية أو غير الأيونية تزيد من قدرة الترطيب . كما وان إضافة منشط السطح غير الأيونى من نوع متعدد الاوكسي أثيلين تزيد من قدرة ترطيب منشطات السطوح الأنيونية في حين تقل قدرة ترطيب منشطات السطوح الكاتيونية بمثل تلك الإضافة .

والمعتقد ان قابلية حركة منشطات السطوح الأنيونية تزداد بفعل منشطات السطوح غير الأيونية المضافة وتقل القابلية بالنسبة لمنشطات السطوح الكاتيونية بنفس تلك الإضافة . ان زيادة قابلية الحركة تؤدي الى زيادة سرعة الانتشار الى جهة الترطيب ، وان نقصان قابلية الحركة تنعكس على إبطاء سرعة الانتشار .

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

7- قياس زاوية التماس : Measurement of Contact Angle :-

نقاس زاوية التماس على السطوح المازة المستوية الناعمة الخالية من المسامات وذلك بوضع قطرة من السائل أو المحلول على السطح الماز وقياس زاوية التماس بإحدى الطرق المعروفة ونقاس زاوية التماس مباشرة باستعمال مجهر يرتبط بجهاز قياس الزاوية كما ويمكن إيجاد زاوية التماس من خلال تصوير القطيرة . كما ويتم إيجاد زاوية التماس بصورة غير مباشرة من قياس الارتفاع h و القطر d للقطيرة وعلى افتراض الشكل الكروي للقطيرة وباستعانة بالعلاقة :-

$$\tan \theta = 2h / d$$

حيث $\tan \theta$ يمثل ظل زاوية التماس . والحصول على قيمة دقيقة لزاوية التماس أمر صعب لعدة اسباب وهي كما يلي :

1- تتلوث القطيرة نتيجة لإمتزاز الشوائب من الحالة الغازية أو من الهواء عليها مسببة تقليل زاوية التماس θ .

2- ان السطح الصلب وان كان ناعما في الظاهر إلا انه قد يحتوى على شوائب وعلى عيوب بلورية . وتختلف كمية هذه الشوائب أو العيوب البلورية من موقع الى آخر على السطح الصلب . كما ويختلف أيضا تبعا للنموذج الصلب نفسه .

3- تعتمد زاوية التماس أحيانا على خلفية وتاريخ السطح الماز . فقد تختلف قيمة الزاوية عن قيمتها الحقيقية بمقدار 60° ويظهر هذا التباين عندما يكون السطح غير نقي أو عندما يحتوى على شوائب . وقد يظهر التباين هذا حتى عندما يكون السطح الصلب نقياً . ان حامض الستيريك يصبح أكثر ترطباً ويظهر زاويا تماس اصغر بعد التماس مع الماء .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وقد بنجم ذلك عن توجه جزيئات السطح في وجود الماء بكيفية معينة بحيث تصبح المجاميع الكربوكسيلية متجهة نحو الماء وهذا من شأنه تقليل الطاقة الحرة البينية ، والأسباب الأخرى لانخفاض زاوية التماس عن قيمتها الحقيقية هو تسرب السائل المرطب إلى داخل السطح الماز مسبباً الإزالة الجزئية أو الكلية لغشاء السطح الممتاز .

كما ان قياس زاوية التماس على المواد الصلبة التي تكون بشكل مساحيق أكثر صعوبة مما لو كان السطح الصلب مكوناً من قطع كبيرة . والطريقة المستخدمة لإيجاد زاوية التماس في هذه الأحوال تكون برص المسحوق في أنبوب زجاجي ومن ثم قياس سرعة اختراق السائل إلى داخل المسحوق الصلب . ان مدى الاختراق l خلال الزمن τ بالنسبة إلى سائل شدة السطحي γ ، ولزوجته η معطى بالعلاقة :

$$l^2 = \frac{(kr) \tau \gamma \cos \theta}{2\eta}$$

حيث r هو معدل أنصاف الأقطار للمسارات الشعيرية خلال المسحوق و k ثابت .

والمقدار (kr) يعتمد عادة على مدى رص المسحوق الصلب . وعندما يكون رص المسحوق بنفس الدرجة والكثافة فإن قيمة k تعد ثابتة . ويتم تقدير المقدار (kr) بإمرار سائل نفى شدة السطحي γ زاوية تماسه تبلغ الصفر من خلال المسحوق الصلب.

والطريقة الأخرى لقياس زاوية التماس للمساحيق الصلبة تشتمل على قياس الارتفاع h لقطيرة من السائل المرطب على قرص من المسحوق . ويحضر هذا القرص عادة بكيس المسحوق في قالب بالشكل المطلوب . وعندما تكون زاوية التماس أصغر من 90° فإن :-

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{1}{3(1 - \epsilon)(1/Bh^2 - 1/2)}}$$

وعندما تكون زاوية التماس اكبر من 90° فإن :-

$$\cos \theta = -1 + \sqrt{\frac{2}{3(1 - \epsilon)} \left(\frac{2}{Bh^2} - 1 \right)}$$

حيث B بالنسبة للسائل المرطب معطى بالعلاقة :-

$$B = \rho_L g/2 \gamma_L$$

و ρ_L هنا كثافة السائل المرطب و γ_L شدة السطحى و g هو التعجيل و ϵ يمثل هنا مقدار مسامية القرص .

8- إيجاد شدة السطحى : Surface Tension Determination :-

يكون سطح أي سائل عادة في حالة شد وتوتر من جراء ميل السطح الى الانكماش والتقلص الى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حثت قطع على امتداد أي بعد على السطح فإنه يستلزم عندئذ تسليط قوة من أجل إعادة جمع ومساك الجزيئين الناتجين عن القطع . وتتناسب هذه القوة مع طول ومقدار القطع المحدث .

وتسمى هذه القوة بالنسبة الى وحدة الطول بالشد السطحى **Surface Tension** الذي يرمز له γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة بالنسبة الى بعد معين على السطح . ويترتب على وجود الشد السطحى عند سطح سائل موضوع في أنبوب أو في إناء على أن يكون الضغط عند الجهة المقعرة **Concave Side** للسائل أكبر من الضغط فى الجهة المحدبة **Convex Side** للسائل.

• أسس الكيمياء الغروية •

وتوجد طرق كثيرة ومتنوعة لإيجاد الشد السطحي للسائل مثل . استخدام صعود سائل في أنبوب شعري لغرض قياس الشد السطحي للسائل . إذا يقاس الارتفاع (h) لعمود السائل في الأنبوب الشعري المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر (r) الأنبوب الشعري وعرفت كثافة السائل (ρ) أصبح بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي (γ) للسائل باستخدام العلاقة :-

$$\gamma = \frac{1}{2} g \rho r$$

ويمثل g في هذه المعادلة عجلة الجاذبية الأرضية . ولتغادي الاعتماد على قيم g و r في المعادلة فإنه تجرى مقارنة ارتفاع (h) السائل المراد قياس شده السطحي γ بارتفاع (h₀) سائل قياس (كالماء أو البنزين) يعرف شده السطحي γ₀ بدقة باستخدام العلاقة :

$$\gamma / \gamma_0 = h \rho / h_0 \rho_0$$

حيث ρ كثافة السائل الذي يراد تقدير شده السطحي γ و ρ₀ كثافة السائل القياسي . ويفترض في هذه القياسات أن تتم عند نفس الظروف وباستخدام نفس الأنبوب الشعري.

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوب في تقدير الشد السطحي للسائل . فالكتلة (m) تتناسب مباشرة مع الشد السطحي (γ₁) للسائل . وتسمى هذه الطريقة وزن القطرة (Drop Weight Method) وفي هذه الطريقة تقارن كتلة قطرة (m₁) للسائل المراد إيجاد شده السطحي بكتلة (m₂) قطرة سائل آخر يعرف شده السطحي (γ₂) بدقة . ولذا فإنه عند نفس الظروف التجريبية يمكن تطبيق العلاقة :-

$$\gamma_1 / \gamma_2 = m_1 / m_2$$

● الترتيب في الكيمياء الغروية ●

فإذا كان أحد السائلين قياسيا كالماء أو البنزين فإنه يمكن الاستعانة بشده السطحى وبكتلة قطرة منه فى ايجاد الشد السطحى لسائل آخر بعد معرفة كتلة قطرة منه .

وهناك طريقة ثالثة لإيجاد الشد السطحى والتي تعتمد على الضغط اللازم لإحداث فقاعة عند نهاية أنبوب له نصف قطر معلوم وتكون نهاية الأنبوب مغمورة فى السائل المراد قياس شده السطحى . إذا يزداد ضغط الهواء على قمة أنبوب له نصف قطر كبير نسبيا ومغمور الى عمق x فى السائل المراد ايجاد شده السطحى γ حتى تتكون فقاعة عند نهاية الأنبوب المغمور فى السائل .

وعندما يصبح نصف قطر الفقاعة المتكونة بقدر نصف قطر الأنبوب (r) فإن ضغط الهواء داخل الفقاعة يبلغ اقصاه (p_{max}) وإن الفقاعة تتعرض عندئذ الى الانفجار والتحلط فيكون : -

$$p_{max} = xg\rho + 2\gamma/r$$

والمقدار $xg\rho$ فى المعادلة هو الضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل الذى يبلغ ارتفاعه x . أما المقدار $2\gamma/r$ فإنه يمثل زيادة الضغط فى الجهة المقعرة من الفقاعة .

وتستخدم كذلك طريقة (دونوى) لإيجاد الشد السطحى لسائل . ويستخدم فى هذه الطريقة سلك حلقي من البلاتين يبلغ قطره حوالي 6 سنتمترات . ويركب بشكل أفقى على أحد ذراعي ميزان . تغمر الحلقة البلاتينية فى السائل المراد قياس شده السطحى (γ) .

وتضاف إتقال الى الكفة الثانية للميزان أو تستخدم قوة ميكانيكية عند الكفة الثانية لغرض موازنة كفة الحلقة البلاتينية وحتى تفقد الحلقة تماسها مع سطح السائل .

• أسس الكيمياء الغروية •

ولما كان انفصال حلقة البلاتين من سطح السائل يجب ان يتم بالنسبة للمحيطين الداخلي والخارجي للحلقة . ولذا فتكون القوة F المستخدمة لتحقيق الغلية هي :-

$$F = 2 \times 2 \pi b \gamma$$

حيث $2 \pi b$ يمثل محيط الحلقة التي يبلغ نصف قطرها b . فإذا قيسَت القوة F أصبح بالإمكان إيجاد الشد السطحي γ .

9- شد السطح البيني : Interfacial Tension :-

تسمى القوة المكافئة للشد السطحي المؤثرة عند السطح الفاصل بين سائلين - لا يمتزجان ببعضهما أو يكون إمتزاجهما جزئيا - بـ " شد السطح البيني (Interfacial Tension) " . فإذا كان الشد السطحي البيني للسائلين هما γ_A و γ_B على التوالي فيكون شد السطح البيني γ_{AB} :-

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A$$

ولما كان الشد السطحي ، وكذلك شد السطح البيني ، مقدار موجبا فلن شد السطح البيني γ_{AB} يكون عادة اصغر من أكبر الشدين γ_A و γ_B . وينجم ذلك بسبب كون التجاذب عند سطح التقاء السائلين ، أي ان التجاذب بين جزيئات السائل A مع جزيئات السائل B عند مستوى التقائهما ، سببا في تقليل قوة انجذاب جزيئات كل سائل نحو جزيئات نفس السائل ، ويقل السطح البيني كلما قل التجاذب بين جزيئات السائلين عند سطح الالتقاء ببعضهما .

ويمكن استخدام طريقة الصعود في الأنبوب الشعري وطريقة وزن القطرة لقياس شد السطح البيني . والطريقة الثانية هي في الواقع أكثر استعمالا من الطريقة الأولى ، وفيها يجري تقدير معدل وزن - أو معدل حجم - قطرة لحد السائلين عند تكوينها في السائل آخر ، تملأ ماصة بالسائل الأكثر كثافة وتغمر نهاية الماصة بعد ذلك في السائل الآخر .

● التزطيب في الكيمياء الغروية ●

يسمح بعد ذلك بإسقاط بضعة قطرات من سائل الماصة فسي السائل الآخر الموضوع داخل الإناء . بحسب معدل حجم القطرة من معرفة حجم السائل المتساقط من الماصة وعدد القطرات المتكونة ، ثم بحسب معدل وزن القطرة (m) من معرفة كثافة السائلين ρ_1, ρ_2 ومعدل حجم القطرة v من العلاقة :

$$m = v (\rho_1 - \rho_2)$$

تستخدم بعد ذلك العلاقة التالية لحساب شد السطح البيني γ_{AB} :-

$$\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_0} = \frac{v (\rho_1 - \rho_2)}{m_0}$$

حيث m_0 معدل كتلة قطرة من سائل قياسي يعرف شدة السطحى γ_0 بدقة .

'الأسئلة'

- 1- ما هي العوامل التي تؤثر في عملية الترطيب النشري وكيف يؤثر منشط السطح في هذه العملية ؟
- 2- لماذا يختلف الترطيب الالتصاقى عن الترطيب النشري والترطيب الانغمارى ؟ ما هي العوامل التي تؤثر في قيمة الترطيب الالتصاقى والترطيب الانغمارى ؟
- 3- كيف تتغير قابلية الترطيب بفعل منشطات السطوح ؟
- 4- ماذا يتطلب ترطيب السطح الصلب ؟ وماذا يعنى الشد السطحي الحرج ؟ وما المقصود بالقول ان قيمة الشد السطحي الحرج تكون مميزة بالنسبة للسطح الماز ؟
- 5- كيف يمكن خفض المقدار ($\gamma_{ss} - \gamma_{sc}$) الى قيمة حرجة γ_c على السطوح ذات الطاقة الواضئة ؟
- 6- لماذا يختلف ترطيب الأنسجة عن ترطيب السطح الصلب ؟ كيف يمكن تقييم مفعول منشط السطح في ترطيب الأنسجة ؟
- 7- كيف تؤثر الالكترونات المضافة في عمليات الترطيب على السطوح المختلفة ؟
- 8- اشرح طرق قياس زاوية التماس بالنسبة للسطوح الصلبة وكذلك بالنسبة للمساحيق الصلبة ؟
- 9- ما معنى شد السطح اللينى واذكر طريقة مهمة لتقديره ؟

● الترطيب في الكيمياء الغروية ●

10- جرى تحويل واحد سنتيمتر مربع من الماء الى قطيرات صغيرة نصف قطر الواحدة منها (10^{-5}) سنتيمتر . فإذا كان الشد السطحي للماء 727.5 نيوتن على المتر . احسب الطاقة الحرة للقطيرات الصغيرة قياسا بالطاقة الحرة للماء ؟

11- حلقة لسلك رقيق تنغمر في سطح سائل . قيست القوة اللازمة لإبعاد الحلقة عن سطح السائل بواسطة مقياس الشد السطحي لـ دنوى ، فكانت 677 داين لغرض إبعاد وجهي الحلقة عن سطح السائل . فإذا كان قطر الحلقة سنتيمترا واحدا ، احسب الشد السطحي للسائل ؟

12- تبلغ كثافة الزئبق 13.6 جرام على السنتيمتر المكعب وشده السطحي 480 داين على السنتيمتر . ما مقدار انخفاض مستوى الزئبق في أنبوب شعري قطره الداخلي واحد ملليمتر إذا كانت زاوية التماس 180° ؟

13- يرتفع الماء في أنبوب شعري بمقدار 2 سنتيمتر . فإذا كانت كثافة الماء واحد جرام على السنتيمتر المكعب وشده السطحي 73 داين على السنتيمتر . احسب قطر الأنبوب ، علما بأن زاوية التماس 0 تبلغ الصفر ؟

14- غشاء يحتوي على 5.14×10^{-5} جرام من كحول منتشر على سطح الماء . فإذا كان الغشاء مؤلفا من طبقة أحادية الجزيئة متراسة تبلغ مساحتها 17.9×17.9 سنتيمتر مربع وكانت كثافة الكحول 0.818 جرام على السنتيمتر المكعب . احسب مساحة مقطع الكحول وطول جزيئته ؟

الباب الخامس

ثبات الأنظمة الغروية

الباب الخامس

"ثبات الأنظمة الغروية"

1- ثبات المنتشرات الغروية : Stability of Colloidal Dispersions :-

تميل الدقائق المنتشرة في نظام غروي إلى التجمع بفعل قوى فاندرفالز المؤثرة بين هذه الدقائق من جهة والزيادة التي تحصل في الطاقة الحرة للنظام عند ابتعاد الدقائق الغروية عن بعضها البعض من جهة أخرى .

ولقد ثبت أن ثبات الدقائق الغروية تميز المنتشرات المحبة لوسط الانتشار (اللايوفيلية) والتي تكون فيها الدقائق المنتشرة محاطة بطبقات من جزيئات المذيب (التي تزيد من ثبات الدقائق المنتشرة ومن مقاومتها على التجمع والترسب) عن تلك المنتشرات الكارهة لوسائل الانتشار (اللايوفيلية) والتي تمتلك فيها الدقائق المنتشرة بالتذبذب المطلوب لأغراض الثبات ولأغراض مقاومة التجمع والتكتل .

والمنتشرات الغروية التي تكتسب الثبات والاستقرار من جراء قوى التناثر التي تنشأ بين الدقائق المتشابهة الشحنة يمكن أيضا ترسيبها وتجميع دقائقها وذلك بالإزالة الجزئية لطبقات المذيب المحيطة بالدقائق . ويمكن تحقيق ذلك بالنسبة للدقائق الغروية المنتشرة في وسط مائي بإضافة كميات كبيرة نسبيا من الأيونات التي تميل بشدة إلى التمهيه فيه وبهذا فإن الأيونات المضافة تنافس الدقائق المنتشرة في الحصول على الماء المحيط بالدقائق المنتشرة .

كما ويمكن تحقيق نفس الهدف ، أي إزالة المذيب من حول الدقائق المنتشرة والقضاء على التذبذب القائم وذلك بإضافة المذيبات العضوية التي تمتاز بميل كبير للماء كالكحول والأسيتون . أن مثل هذه الإضافات لمذيب ثان من أجل تجميع المنتشرات المحبة (اللايوفيلية) قد تكون هذه مفيدة أيضا حتى عندما تكون الدقائق الغروية

• أسس الكيمياء الغروية •

منتشرة في وسط غير مائي ، ومثال ذلك منتشرات المطاط في البنزين التي يمكن فيها تجميع الدقائق وترسيبها بإضافة الهكسان .

أما في المنتشرات الكارهة (اللايوفيلية) فإن غياب طبقات المذيب من حول الدقائق الغروية يعني ان مقاومة الدقائق للتجمع وميل النظام الغروي للثبات والاستقرار يتم فقط من خلال قوى التناافر القائمة بين الدقائق المنتشرة والتي تكون عادة محاطة بطبقات كهربائية مزدوجة متشابهة ؛ فالنتصور هنا أن كل دقيقة غروية تكون محاطة بطبقات كهربائية مزدوجة ، وان تناافر الطبقات الكهربائية المزدوجة للدقائق المختلفة هو الذي يكسب النظام الثبات والاستقرار .

ان الأنظمة الغروية الكارهة (اللايوفيلية) تكون حساسة بالنسبة لكميات القليلة من المواد المضافة التي تعمل أما على زيادة ثبات المنتشر الغروي أو على العكس الى نقصان الثبات والى تجميع وترسيب الدقائق الغروية ، وذلك بحسب نوع التأثير الذي تحدثه المادة المضافة في الطبقات الكهربائية المزدوجة المحيطة بالدقائق المنتشرة ، وفيما إذا كان التأثير يتناول زيادة الطبقة الكهربائية المزدوجة أم يؤدي الى نقصانها ، فالإلكتروليت المضاف منتشر غروي قد يسبب تجميع الدقائق المنتشرة (الكارهة) من خلال تقليص الطبقة الكهربائية المزدوجة .

ولما كان السك الفعال ($1/k$) للطبقة الكهربائية المزدوجة معطى بالعلاقة :

$$1/K = \left(\frac{C_r C_o RT}{4 \pi F^2 \sum C_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

● ثبات الأنظمة الغروية ●

ويلاحظ في هذه العلاقة ان سمك الطبقة الكهربية المزدوجة يقل بزيادة كمية الالكترونات في وسط الانتشار ، كما ويمكن للالكترونات المضاف الى منتشر غروي كاره ان يسبب ثبات المنتشر او الى جميع دقائقه وذلك من خلال الإمتزاز النوعي في طبقة ستيرن مع إحداث زيادة او نقصان في جهد السطح .

ولقد وضعت نظرية ثبات المنتشرات الكارهة (اللايوفيلية) من قبل العالمين ديرجاكوم (Derjaguim) و لاندو (Landau) ، وكذلك من قبل العالمين فيروى (Verwey) و أوفريك (Overbeek) ولذا فإنها سميت بنظرية DLVO حيث تجميع هذه الكلمة الأحرف الأولى من أسماء العلماء الأربعة . وتفترض هذه النظرية وجود توازن بين طاقات التجاذب وطاقات التنافر للدقائق المنتشرة . ويعتقد هؤلاء العلماء ان منشأ العلاقة التنافرية بين الدقائق المنتشرة هو وجود الطبقات الكهربائية المزدوجة المشحونة بنفس الشحنات حول الدقائق المنتشرة .

أو من جراء التأثيرات المتبادلة (Interactions) بين الدقائق المنتشرة ووسط الانتشار . أما علاقات التجاذب بين الدقائق المنتشرة فيعتقد بأنها ناجمة عن قوى فاندرفالز للتجاذب بين الدقائق المنتشرة . ولغرض انتشار الدقائق في وسط فإنه لابد من زيادة التأثيرات المتبادلة التنافرية (Repulsive Interactions) الى الحد الذى تتغلب عنده على قوى التجاذب التى تنشأ بين الدقائق . وعندما يحدث تجمع للدقائق الغروية فإن ذلك يعنى تجاوز قوى التجاذب على التأثيرات التنافرية .

كما ان الطاقة الكامنة الكلية (V) لنظام غروي هو مجموع الطاقة الكامنة للتجاذب (V_A) والطاقة الكامنة للتنافر (V_R) ، اى ان :-

$$V = V_A + V_R$$

والطاقة الكامنة للتجاذب (V_A) فى الفراغ بالنسبة لدقائق كروية الشكل متشابهة الشحنات لكل منها نصف قطر a ، وتبعد الواحدة عن الأخرى مسافة R تعطى بمعادلة هامكار :-

أسس الكيمياء الغروية

$$V_A = \frac{-Aa}{12H}$$

حيث A ثابت هاماكاز (Hamaker Constant) أو يسمى ثابت فاندرفالز
و H هو أقرب مسافة بين سطحي دقيقتين متقاربتين عن بعضهما , أي أن :-

$$H = R - 2a$$

والطاقة الكامنة للتجاذب عادة تكون سالبة القيمة وتصل قيمتها إلى الصفر عند
ابتعاد الدقائق عن بعضها البعض إلى المالا نهاية, وتقل الطاقة الكامنة للتجاذب في
القيمة مع اقتراب الدقائق عن بعضها البعض. وبالنسبة إلى وسط انتشار سائل , فإنه
يفضل التعويض عن A بالمقدار المعطى بالعلاقة :-

$$A = \left(\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1} \right)^2$$

حيث A_1 و A_2 هما ثابت مقدار هاماكاز للدقائق المنتشرة ووسط
الانتشار على التوالي . وكلما زاد التشابه بين الدقائق المنتشرة ووسط الانتشار اقتربت
قيمتا A_1 و A_2 عن بعضهما البعض وهذا من شأنه تقليل الطاقة الكامنة للتجاذب
بين الدقائق .

وتعتمد الطاقة الكامنة للتتافر (V_R) على جملة عوامل تتناول حجم الدقائق
وشكلها والمسافة بين الدقائق المتقاربة وعلى جهد السطح والقوة الأيونية وثابت العزل
الخاص بوسط الانتشار . وتدخل هذه العوامل في تحديد الطاقة الكامنة للتتافر
(V_R) على النحو التالي :-

$$V_R = \frac{\epsilon_r a^2 \psi_0^2}{R} e^{-KH}$$

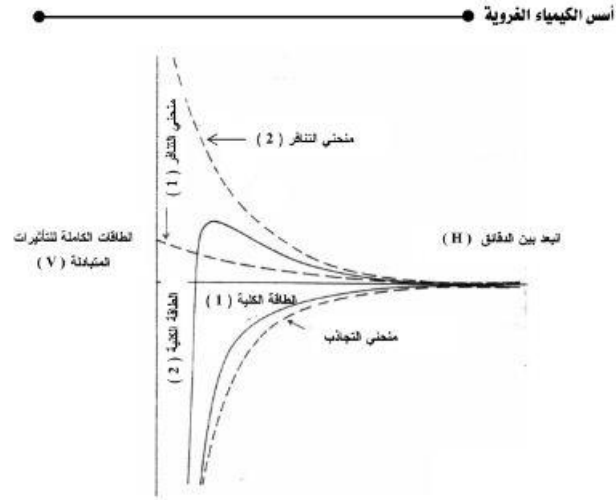
• ثبات الأنظمة الغروية •

ولذلك عندما يكون $ka < 1$ ، أي عندما تكون الدقائق المنتشرة صغيرة في الحجم ويكون سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كبيرا وتصبح المعادلة بالشكل الآتي : -

$$V_R = \frac{C_r a \psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-kH})$$

عندما يصبح $ka > 1$ ، أي عندما تكون الدقائق كبيرة وسمك الطبقة الكهربائية المزدوجة صغيرا ، حيث ψ_0 جهد السطح. وتكون الطاقة الكامنة للتناثر عادة موجبة وتصل قيمتها إلى الصفر عندما تبعد الدقائق المنتشرة عن بعضها البعض إلى المالا نهاية في حين تزداد هذه الطاقة من حيث القيمة عند اقتراب الدقائق عن بعضها البعض .

ويبين الشكل التالي طائفي التجاذب (V_A) والتنافر (V_R) كالدالتين للبعد H بين الدقائق ، كما ويبين الشكل أيضا تغير طاقة التبادل الكلية V مع القيم H . ويلاحظ في الشكل ان الدقائق تميل إلى التجمع عند تلك الأبعاد التي تزيد عندها الطاقة الكامنة للتجاذب على الطاقة الكامنة للتناثر ، أي عند القيم السالبة للطاقة الكلية V .



منحنيات طاقة التأثيرات المتبادلة

ويعتمد نمط منحنى الطاقة الكامنة الكلية (v) على نسبة حجم الدفينة (اى نصف قطر الدفينة a) الى سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة ، اى على المقدار

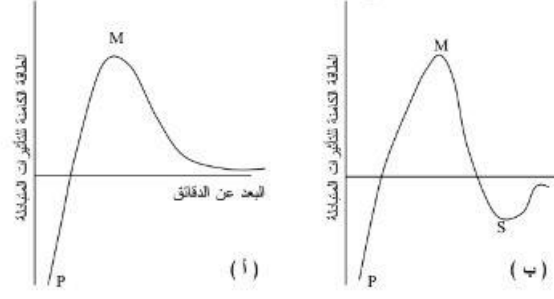
$$a / (1/k) = ka .$$

كما هو واضح من الشكل الذى يبين الطاقة الكامنة للتأثيرات المتبادلة كدالة للبعد بين الدقائق ، كما ويعتمد تركيب منحنى الطاقة الكامنة الكلية أيضا على تركيز الالكترونات المضاف كما فى الشكل الذى يبين تأثير تركيز الالكترونات محاييد على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة لدقيقتين كرويتين . وعلى جهد السطح ψ_0 كما فى الشكل الذى يبين تأثير جهد السطح على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة بين دقيقتين كرويتين .

• ثبات الأنظمة الغروية •

وعندما يكون $Ka < 1$ أي عندما تكون نسبة حجم الدفقة إلى سمك الطبقة الكهربائية المزدوجة كبيرة جداً فإن منحنى الطاقة الكامنة V يظهر نقطة صغرى (Minimum Point) ثانية عند النقطة S في الشكل (ب) وذلك عندما يكون البعد الفاصل بين الدقائق كبيراً وذلك إضافة إلى النقطة الصغرى الأولى المبينة عند P . وعلى هذا فإن الدقائق المنتشرة قد تتجمع أيضاً عند الأبعاد الكبيرة نسبياً بين الدقائق المنتشرة، وهذا النوع من التجمع يسمى بالترغيب (Flocculation) لتمييزه عن النوع الأول من تجمع الدقائق المنتشرة والذي يناظر النقطة P والذي يدعى بالتخثر (Coagulation).

ويلاحظ في الشكل (ب) أن عمق النقطة الصغرى الثانية (عند النقطة S) صغير ولذا يكون الترغيب رجوعياً (Reversible) ويمكن إعادة تحرير الدقائق المتجمعة بالتحريك والدقائق التي تزيد أنصاف أقطارها على عدة مايكرومترات، ولأسباب الدقائق المسطحة هي التي تتصف عادة بظاهرة الترغيب.



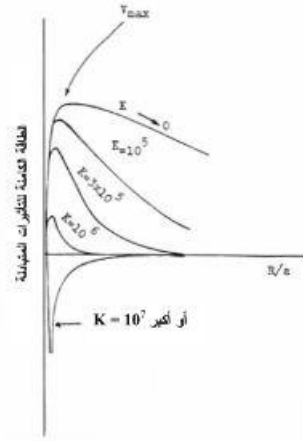
الطاقة الكامنة للتأثيرات المتبادلة كدالة للبعد بين الدقائق عندما يكون :-

ا - $ka < 1$

ب - $ka > 1$

● أسس الكيمياء الغروية ●

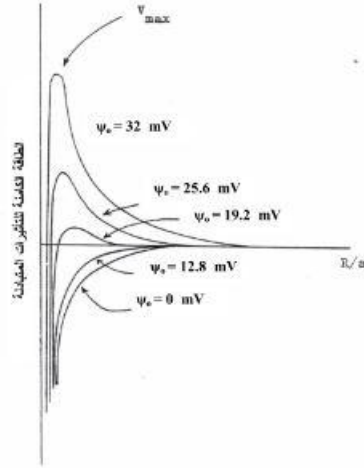
ويبين الشكل الخاص بتأثير إضافة الكتروليت محايد على قيمة v ، حيث يبدو واضحا ان إضافة الكتروليت الى وسط الانتشار يحدث تقلصا في الطبقة الكهربائية المزدوجة . وان زيادة تركيز الكتروليت المحايد (Indifferent) تؤدي الى زيادة قيمة k ويقل بذلك حاجز الطاقة (v_{max}) للتخثر ، وقد تؤدي الى اختفاء حاجز الطاقة (v_{max}) كليا. وهذا السلوك يتماشى مع تخثر الحقائق الغروية الكارهة للوسط المسائل عند إضافة الكتروليت إليه.



تأثير تركيز الكتروليت محايد (كما هو مقياس بدلالة k) على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة لدقيقتين كرويتين .

• ثبات الأنظمة الغروية •

أما الشكل الذى يوضح تأثير جهد السطح للدقائق الغروية على الطاقة الكلية v ، ويلاحظ فيه ازدياد الحاجز الأقصى للطاقة (v_{max}) للتخثر مع ازدياد جهد السطح . وعندما يتسبب الإمتزاز زيادة فى طاقة الدقائق عند طبقة ستيرن فإن ثبات المنتشر الغروي يزداد ، وبالعكس يقل ثبات المنتشر الغروي اذا كان الإمتزاز يسبب نقصانا فى طاقة لدقائق المنتشرة . ولما كان مدى الطاقات الحرارية للدقائق المنتشرة تصل الى (10 KT) فإن حاجز الطاقة التى تبلغ قيمته (15 KT) يعد ضروريا لثبات المنتشر.



تأثير جهد السطح ψ_0 على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة بين دقيقتين كرويتين .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ويقال ثبات المنتشر الغروي عادة بإيجاد سرعة التغير الذي يحدث في عدد الدقائق خلال المراحل الأولى من تجمع وترسب الدقائق ، تحسب سرعة التهام ($-dn / d\tau$) الدقائق الكروية الشكل المنتشرة في نظام غروي من جراء تصادم الدقائق ببعضها عند انعدام حاجز الطاقة باستخدام المعادلة :-

$$(-dn / d\tau) = 4\pi D n^2$$

حيث D هو معامل النفوذ وتحسب قيمته من معادلة أينشتاين الآتية :-

$$D = KT / 6\pi\eta a$$

حيث $r = 2a$ و η لزوجة المذيب وبإدخال قيمة D في المعادلة ($H = R - 2a$) نحصل على :-

$$(-dn / d\tau) = \frac{4KT}{3\eta} n^2 = K_0 n^2$$

حيث K_0 هو ثابت سرعة الالتحام (Rate Constant Of Coalacence)

المقدرة من خلال عملية النفوذ والانتشار . ويتم تقدير قيمة ثابت سرعة الالتحام K_0 عمليا - عند غياب الحاجز الكهربائي لتجمع الدقائق - بإضافة الكتروليت الى المنتشر الغروي الى ان تتوقف سرعة الالتحام عن التزايد . أما سرعة الالتحام عند وجود أقصى حاجز طاقة (V_{max}) فإنها تعطى بالعلاقة .

$$(-dn / dt) = kn^2 \propto \frac{4KT}{3\eta} n^2 \exp \frac{-V_{max}}{KT}$$

حيث k هو ثابت سرعة الالتحام البطيء في وجود حاجز الطاقة .

يعرف ثابت W (Stability) أي منتشر غروي على أنه نسبة ثابتي السرعة في غياب وجود حاجز الطاقة كما هو في :-

$$W = (K_0 / K) \propto \exp \frac{V_{max}}{KT}$$

● ثبات الأنظمة الغروية ●

وبهذا يكون لوغاريتم W دالة خطية للمقدار (v_{max} / kt) ويتم الرسم عادة مقابل دالة التركيز (c) مادة مضافة وذلك لغرض تبيان تأثير المادة على حاجز الطاقة الذي يعترض تجمع الدقائق ، وكذلك لاستدلال على مقدار ثابت المنتشر وبلا حظ من نتائج دراسات نظرية ان المقدار $\log w$ يتغير خطيا مع $\log c$ للمادة المضافة الى الطور السائل خلال المراحل الأولى من الترسيب البطيء عند جهد سطح ثابت .

ويتم حساب قيم W عادة من تغير تركيز الدقائق مع الزمن خلال الفترة الأولى من التخثر والترسب أما بصورة مباشرة من حساب عدد الدقائق في وحدة الحجم تحت المجهر او من قياسات الكثافة البصرية باستعمال المطياف (Spectrophotometer) . وعندما تتناسب الكثافة البصرية (Optical Density) مع n فإنه يصبح بالإمكان استخدام الكثافة البصرية كدالة للزمن لغرض إظهار تأثير بعض المواد المضافة على ثبات المنتشر .

ويبدو من هذه المعلومات ان ثبات المنتشرات الكارهة يعتمد على عدد من العوامل مثل نصف قطر الدقيقة المنتشرة وجهد السطح والقوة الأيونية وثابت العزل لوسط الانتشار . ويعتمد الثابت كذلك على ثابت هاماكاز وعلى درجة الحرارة ويزداد الثبات عموما بزيادة نصف القطر وزيادة جهد السطح وثابت العزل وبنقصان ثابت هاماكاز والقوة الأيونية ودرجة الحرارة .

2 - حدود نظرية ثبات المنتشر الغروي : -

يقتصر تأثير منشط السطح على ثبات منتشر كاره (لايفوبى) وفق نظرية DLVO على تغيير جهد السطح للدقائق المنتشرة وتغير ثابت هاماكاز والقوة الأيونية لوسط الانتشار ، ولما كان استعمال منشط السطح يكون بتركيز قليلة ، ولذا فإن تأثير منشط السطح الأيوني يبقى مقتصرًا على تغيير جهد السطح دون إحداث تغييرات محسوسة في ثابت هاماكاز أو القوة الأيونية .

• أسس الكيمياء الغروية •

وتؤدي إضافة منشط السطح الأيوني في المنتشر الغروي الذي يحتوى على دقائق متشابهة الشحنة الى شحنة المنشط الى زيادة ثابت المنتشر ، أما إذا كانت دقائق المنتشر الغروي مخالفة الشحنة لشحنة المنشط الأيوني ، فإن إضافة منشط السطح الأيوني تؤدي الى نقصان ثابت المنتشر ، اما إذا كان منشط السطح غير أيوني فإن تأثيره وفق نظرية DLVO ينحصر في تغيير ثابت هاماكاز .

وعلى هذا ، فإن نظرية DLVO تفيد في التنبؤ عن تأثير منشط السطح الأيوني على الحواجز الكهربائية التي تواجه تجمع الدقائق المنتشرة . ولغرض الفهم الكامل لتأثير منشطات السطوح على تجمع الدقائق الغروية وثبات المنتشر الغروي وأنه لابد من الاهتمام بالعوامل المؤثرة الأخرى التالية :-

أولاً : ان إمتراز منشط السطح على الدقائق المنتشرة التي تزيد حجمها على حجوم الدقائق الغروية قد يسبب تغيير زاوية التماس التي تحدثها مع سائل الانتشار ، وهذا التغيير يؤثر بشكل مباشر على ثبات المنتشر . فالزيادة في زاوية التماس تسبب اما تجمع وتكتل الدقائق أو أنها تؤدي الى تعويم الدقائق على سطح سائل الانتشار ، إما النقصان في زاوية التماس فإنه يندوى على زيادة قابلية الدقائق في الانتشار .

ثانياً : عندما يكون منشط السطح مادة مبلعمة أو احتوى على سلاسل الاوكسي ثيلين الطويلة فإنه يحدث حواجز غير كهربائية (Non Electric Barrier) للتجمع في الأوساط المائية . وان وجود هذه الحواجز التي تنطبق إليها نظرية DLVO ، يزيد من ثبات المنتشرات الغروية حتى في حالة اختفاء أو تناقص الحواجز الكهربائية .

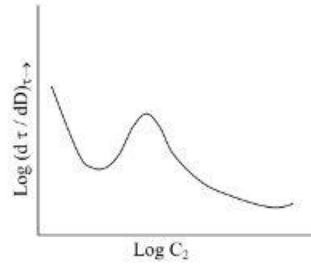
ثالثاً : لا توجد حواجز كهربائية للتجمع في السوائل التي تمتلئ بثابت عزل منخفض . ومع ذلك فإنه يمكن تحضير المنتشرات الثابتة للمواد الصلبة في هذه السوائل باستعمال منشطات السطوح التي تولد حواجز عميقة للتجمع.

• ثبات الأنظمة الغروية

رابعاً : لا توجد في الوقت الحاضر طريقة معقولة لقياس الجهد عند طبقة ستيرن للدقائق المنتشرة . ان جهد زيتا الذى يستعمل غالباً لتقدير ذلك الجهد يشير الى الجهد الكهربائى لمستوى القص . وعندما تتأوب الدقائق بدرجة كبيرة فإن جهد زيتا يختلف عن الجهد عند طبقة ستيرن .

3- مجالات تطبيق نظرية DLVO :-

1- ان إضافة منشط سطح كاثيوني كما هو فى الشكل التالى الى منتشر غروي مشحون بشحنة سالبة تسبب فى بداية الأمر تقليل جهد زيتا للدقائق المنتشرة , وبالتالي تقليل ثبات المنتشر حتى يتناقص جهد زيتا والجهد عند طبقة ستيرن الى الصفر حيث يصل ثبات المنتشر الى الحالة الدنيا , ويزداد ثبات المنتشر بعد ذلك بإضافة كميات أخرى من منشط السطح الكاثيوني .



ويعزى ذلك الى ان زيادة إمتزاز منشط السطح على الدقائق المنتشرة عقب اجتياز نقطة شحنة الصفر تكسب الدقائق شحنة موجبة , ويقل ثبات المنتشر الغروي مرة أخرى فى وجود التراكيز العالية من منشط السطح الكاثيوني رغم استمرار جهد

● أسس الكيمياء الغروية ●

زيتا في اكتساب قيم موجبة . والنقصان في الثبات هذه المرة ناجم عن تقلص الطبقة الكهربائية المزدوجة نتيجة الازدياد الكبير لتركيز منشط السطح الأيوني .

2- تبين ان إمتزاز منشطات السطوح الأيونية الميلمرة على الدقائق المنتشرة المتشابهة للشحنات بسبب في البداية زيادة ثبات المنتشر وزيادة جهد زيتا . أما للتركيز العالية لمنشط السطح الأيوني فأنها تسبب في نقصان محسوساً في جهد زيتا للدقائق ، ويزداد ثبات المنتشر زيادة ملحوظة عند هذه القيم المنخفضة لجهد زيتا .

ويتضح بأن النقصان في جهد زيتا لابد ان يكون بسبب الإزاحة في مستوى القص بعيداً عن سطح الدقائق المنتشرة الناجمة عن طبقة أسمك من منشط السطح الميلمرة الممتز في التركيز العالية للطور السائل . ان طبقة الإمتزاز السميكة هذه تؤلف حاجزاً عميقاً لتجمع الدقائق وبذلك فأنها تزيد من ثبات المنتشر .

3- ان إضافة منشط السطح لمتعدد الأوكسي إثيلين (الغير أيوني) الى منتشر سائل يضم دقائق منتشرة صغيرة سالبة الشحنة تسبب زيادة ملحوظة في ثبات المنتشر تجاه التجمع والترسب بواسطة كاثيون متعدد التكافؤ. ويزداد ثبات المنتشر حدياً عندما يقترب إمتزاز منشط السطح غير الأيوني هذا من تكوين طبقات عمودية مترابطة على سطوح الدقائق المنتشرة . ويبقى الثبات عند هذه النقطة كبيراً حتى عند تقليص الطبقة الكهربائية المزدوجة من خلال إضافة كميات محسوسة من الألكتروليت او عند إزالة الشحنات من خلال خفض الأس الهيدروجيني للمنتشر .

والثبات العالي للمنتشر عند هذه النقطة يعزى الى السلاسل المتداوية لمتعدد الأوكسي إثيلين القوية المترابطة ، ويتطلب تقارب الدقائق المنتشرة عن بعضها البعض إزالة أغلفة التداوب من حول السلاسل التي تؤلف حاجز

● ثبات الأنظمة الغروية ●

الطاقة لتجمع الدقائق . والثبات العالي للمنتشر قد يعزى بصورة جزئية الى تداخل قيمة ثابت هاماكس . والإمتزاز على دقائق منتشرة لطبقة شبيهة كيميائيا بالمذيب أكثر من الشبه بالدقائق نفسها يسبب في العادة نقصاناً في ثابت هاماكس ويقل التجاذب بين الدقائق بازدياد سمك طبقة الإمتزاز .

والمعروف ان سلسلة متعدد الاوكسي ايثلين لمنشط السطح تميل الى التمييه ولذا فإنه من المتوقع ان يزدى إمتزاز منشط سطح غير أيوني من نمط الاوكسي ايثلين على الدقائق المنتشرة الى نقصان ثابت هاماكس الفعال . ويزداد سمك طبقة الإمتزاز زيادة كبيرة كلما أصبح منشط السطح الممتر أكثر ترافاً ، ويقل بذلك التجاذب بصورة ملحوظة . وعلى هذا ان ثابت المنتشر عند هذه النقطة يجب ان يكون عالياً .

4- دور منشط السطح في عملية الانتشار : -

أولاً : ترطيب المسحوق الصلب :-

يقصد بالترطيب (Wetting) ان زاوية التماس (Contact Angle) بين السائل والذئقة الصلبة تصبح صفراً أو قريبة من الصفر ، وينجم عن هذا انتشار السائل بسهولة على المادة الصلبة . أما عدم الترطيب (Non Wetting) فإنه يعنى ان زاوية التماس هي اكبر من 90 درجة فينتج عنه تكور قطرات السائل وابتعادها عن السطح وترتبط زاوية التماس بالشد السطحي للأطوار المختلفة الموجودة في النظام من خلال معادلة يونج (Young Equation) الآتية : -

$$\cos \theta = (\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LA}$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

حيث γ_{sl} الشد السطحي السائل حيث يلتقي السائل بالصلب وحالة γ_{ss} الشد السطحي للصلب حيث يلتقي بالهواء أو البخار ، γ_{ls} الشد السطحي للسائل الذي يلتقي مع الهواء وبخار السائل . ونشير الرموز A, L, S الى حالة الصلابة والى حالة السيولة والى الهواء على التوالي . كما ويعبر عن معامل النشر (Spreading Coefficient) لمادة سائلة على سطح صلب بالعلاقة :-

$$S_{L/S} = \gamma_{ss} - \gamma_{ls} - \gamma_{sl}$$

ويمكن القول وصفا ، انه لغرض تحقق انتشار سائل على مادة صلبة لابد ان تكون قيم γ_{sl} و γ_{ls} على أصغرها . اي انه من اجل إتمام الترطيب لابد ان يصبح المقدار $S_{L/S}$ موجها وان تصبح زاوية التماس صفرا أو قريبة من الصفر . وتضاف عادة مواد الترطيب الى السائل لخفض قيم γ_{sl} وكذلك (أو) خفض قيمة γ_{ls} فتعاني هذه المواد إمتزاز عند السطوح البينية ولاسيما في الحالات التي يمتلك فيها السائل قيمة عالية للشد السطحي γ_{ls} كما هو الحال عندما يكون الماء هو سائل الانتشار .

و الحالات كثيرة حيث يراد تماس جيد بين سائل وسطح مطلي بالزيت أو الشحم أو الشمع ، ونذكر من الأمثلة الواقعية مبيدات الحشرات التي تتطلب ترطب السطح الشمعي للأوراق النباتية أو بشرة الحشرات ، وكذلك السوائل التي تغطس بها الحيوانات حيث يراد ترطيب الشعر الدهني . ومن الأمثلة الأخرى الحبر الذي يراد منه ترطبيه الجيد للورق.

وكذلك عمليات إزالة الأوساخ من ألياف النسيج الملوثة بمواد دهنية . وتستعمل أنواع خاصة من منشطات السطوح كعوامل الترطيب ، وهناك أنواع من الترطيب تدخل فيها العوامل الميكانيكية بجانب الشد السطحي لتحقيق الغاية المرجوة . ان ترطيب ألياف النسيج يتطلب اختراق السائل في الألياف الشعرية وهذا يستوجب بجانب الشد السطحي تأثيرات ميكانيكية .

• ثبات الأنظمة الغروية

ثانيا - تجزئة وتفتيت تجمعات الدقائق الصلبة : -

بعد اكتساب تجمعات الدقائق الصلبة الرطوبة الكافية بواسطة السائل الذي تنتشر فيه الدقائق ، فإن الدقائق تتوزع وتنتشر في السائل . ويمكن لمنشط السطح ان يكون له دور مؤثر في هذه العملية على النحو التالي : -

1- بإمتزاز منشط السطح في الشقوق والمسامات الصغيرة الموجودة في الدقائق الصلبة ، وبذلك يقل الشغل الميكانيكي اللازم لتجزئة وتفتيت الدقائق الصلبة ، وتكون مثل هذه الشقوق في البلورات الصلبة بتأثير الشد ، ولكنها في العادة تختفي بزوال تأثير الشد عنها .

ان إمتزاز منشط السطح على الشقوق الصغيرة يساعد على تعميق هذه الشقوق ويقل كذلك من قدرة الشقوق على الاختفاء ذاتيا ، وهذا من شأنه تقليل الطاقة اللازمة لتجزئة وتفتيت الدقائق بالطرق الميكانيكية .

2- ان إمتزاز منشط السطح أيوني على الدقائق المتجمعة معا يؤدي الى اكتساب الدقائق الصلبة شحنات كهربائية متشابهة . وهذه الشحنات تعمل عندئذ على إحداث التنافر بين الدقائق الصلبة وتسهل بذلك عملية تفتيتها وانتشارها من الطور السائل .

ثالثا - منع إعادة تجمع الدقائق المنتشرة : -

عندما يتم انتشار دقائق صلبة في سائل فإنه يصبح من الضروري منع الدقائق المنفردة المنتشرة في السائل من الالتقاء ببعضها ثانية لتكوين تجمعات صلبة . ويمكن تقليل الالتقاء في عدم استقرار الترموديناميكي للمنتشر قياسا بالحالة المتجمعة ولكن لا يمكن إزالته كلية ، وذلك من خلال إمتزاز منشطات السطوح على الدقائق وبما يساعد على تقليل المقدار γ_{ss} باعتبار ان عدم الاستقرار الترموديناميكي يساوي : ΔA حيث ΔA . الزيادة في المساحة البينية نتيجة الانتشار .

• أسس الكيمياء الغروية •

وفي حالة المنتثرات الأيونية في وسط مائي فإن إمتزاز منشط السطح يتم مع توجيه المجموعة المحبة نحو الطور المائي . ويمكن تقليل ميل الدقائق المنتشرة للتجمع من خلال إمتزاز منشط السطح على الدقائق المنتشرة وبالأللوب الذى يضمن زيادة أو توليد حواجز طاقة للتجمع . وقد تكون هذه الحواجز كهربائية أو غير كهربائية ، وفي كلتا الحالتين فإن تذبذب الرووس المحبة في الوسط المائي هو الذى سيساعد على تثبيت المنتشر .

5- تخثر أو تزعيب الدقائق الصلبة المنتشرة بواسطة منشط السطح : -

لا يقتصر تأثير منشط السطح على انتشار الدقائق الصلبة في السوائل وثبات المنتثرات بل يتعداه الى الاستعانة به لأغراض تزعيب أو تخثر الدقائق الصلبة المنتشرة في وسط سائل . وهناك مهمة لممارسة منشط السطح لهذا التأثير وهي :

تعادل أو اختزال الجهد عند طبقة ستيرن للدقائق المنتشرة :

ان التجاذب الالكتروستاتيكي لأيونات منشط السطح مع المواقع المخالفة لها في الشحنة على سطوح الدقائق المنتشرة يؤدي الى خفض مقدار حاجز الطاقة الكهربائي بالنسبة لإقترب الدقائق عن بعضها البعض ، وهو بهذا يسهل تخثر الدقائق وتكتيلها . فإذا احتوى ايون منشط السطح على مجموعة واحدة من النوع المحب للوسط المائي (مجموعة هيدروفيلية) فإن التجاذب الالكتروستاتيكي للمجموعة مع المواقع المخالفة لها في الشحنة على سطح الدقيقة المنتشرة يؤدي الى إمتزاز ايون منشط السطح على الدقيقة مع توجه المجموعة المحبة نحو الطور السائل .

وفي الوسط المائي فإن هذا يزيد الشد السطحي البيني بين الدقيقة الصلبة والسائل ويزيد من زاوية التماس التي يحدثها السائل مع الدقيقة والتي تسبب تخثر الدقائق الصلبة أو طرد الدقائق الصلبة الى السطح البيني حيث يلتقي السائل مع الهواء .

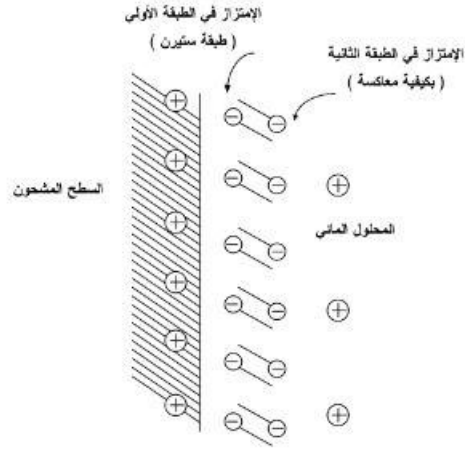
● ثبات الأنظمة الغروية ●

ويكون تأثير منشط السطح اللازم لتختلر المنتشرات الغروية من النوع الكاره (الهيدروفوبي) أقل مما لو استعملت أيونات غير عضوية بنفس الشحنات الكهربائية . وقد وجد أن منشط السطح الذي يضم سلاسل طويلة يكون أكثر كفاءة من منشط السطح الذي يحتوى على سلاسل قصيرة , ومن ناحية أخرى , فإن توجه منشط السطح بهذه الكيفية يجعل الدقائق الصلبة أكثر قدرة على الانتشار فى الأوساط غير المائية .

إن منشطات السطوح التى تكون عادة سببا فى تزغيب الدقائق الصلبة المنتشرة فى أوساط مائية عند التراكيز المنخفضة من خلال الميكانيكية السابقة فإنها على العكس قد تعمل على إزالة تزغيب الدقائق عند التراكيز العالية وتسبب فى ذلك إعادة انتشار الدقائق فى الوسط المائى .

وتحدث هذه الظاهرة من جراء إمتزاز منشط السطح فى طبقة ثانية على سطح الطبقة الأولى لايونات منشط السطح المتميزة على طبقة ستيرون بكيفية معاكسة . وتتوجه النهايات الكارهة (Hydrophobic Tails) للطبقة الجديدة نحو النهايات الكارهة للطبقة الأولى بينما تتوجه الهيدرات والرووس المحبة (Hydrophobic Heads) نحو المحيط كما فى الشكل التالي :-

● أسس الكيمياء الغروية ●



ترتيب وتوجه الطبقة الثانية من منشط السطح الأيوني المعمّر على

السطح مشحون بشحنات مخالفة .

(المجاميع الكارهة ممثلة بخطوط متوازية والمجاميع المحبة على هيئة دوائر)

إن إمتزاز الطبقة الثانية بهذه الكيفية يحدث أكثر على الاحتمال بعد التعادل التام للجهد في طبقة ستيرن من خلال إمتزاز منشط السطح المشحون بشحنة مخالفة (بعد بلوغ شحنة الصفر) . والإمتزاز في الطبقة الثانية يحدث بالتالي جهداً بنفس إشارة أيون منشط السطح ، والتي تكون مخالفة لشحنة الجهد الأصلي لطبقة ستيرن.

وهذا التأثير يساعد على إعادة انتشار الدقائق . ويسهل إزالة منشط السطح الممتز في الطبقة الثانية من خلال تقليل تركيز منشط السطح في المنتشر في حين يصعب إزالة منشط السطح الممتز من الطبقة الأولى بنفس الأسلوب . وعلى هذا فأن

● ثبات الانظمة الغروية ●

تخفيف المنتشر يفيد في تجمع الدقائق المنتشرة أما زيادة تركيز المنتشر فأنها تسبب إعادة انتشار الدقائق في وسط الانتشار.

6 - الربط الجسري :-

يحدث التزغيب من خلال ميكانيكية الربط الجسري بأسلوبين:

يمكن لجزئية منشط السطح الطويلة التي تحتوى على مجاميع وظيفية في نقاط مختلفة من الجزئية والتي يمكنها الإمتزاز على مواقع في سطح الدقائق المنتشرة ان تربط نفسها بدقيقتين منتشرتين أو أكثر في وقت واحد.

وهذا من شأنه أن يؤدي الى ربط هذه الدقائق معا ولكن بصورة غير قوية . ويحدث هذا النوع من الربط الجسري عندما يتم إمتزاز منشط السطح على سطح الدقائق المنتشرة بصورة متفرقة وبذلك فإنه يجهز مواقع لارتباط جزئيات منشط السطح المتكدية أو الممتدة من الدقائق الأخرى.

وقد يحدث إمتزاز جزئيات منشط السطح على الدقائق المنتشرة بأسلوب يضمن امتداد الجزئيات الممتدة الى الطور السائل , وتكون هذه الأجزاء الممتدة قادرة على التأثير المتبادل مع بعضها البعض . ويحدث الربط الجسري بواسطة جزئيات منشط السطح المبلرة الطويلة عندما تكون تغطية السطح عالية حيث تصبح المواقع السطحية الخاصة بالارتباط بالكيفية السابقة قليلة جدا.

وقد يحدث هذا النوع من الارتباط أيضا مع منشط السطح الاعتيادي عندما تحتوى الجزئية على مجموعة محبة وأخرى كارهة . فتعاني الجزئيات في هذه الحالة إمتزاز على الدقائق المنتشرة مع توجه مجاميعها الكارهة نحو الطور المائي وتصبح تغطية السطح عالية بحيث يتم إرغام المجاميع الكارهة للامتداد نحو الوسط المائي . وفي هذه الظروف تلتقي المجاميع الكارهة لدقيقتين أو أكثر معا بهدف تقليص الطاقة السطحية وينشأ عندئذ الربط الجسري بين هذه الجزئيات.

أسس الكيمياء الغروية

الترغيب الرجوعى : (Reversible Flocculation) :-

ويعد أسلوبا ناعما عندما يراد ترغيب منتشر مائى بصورة وقتية . تعامل الدقائق أولا مع منشط سطح أيونى الذى يضيف جهدا عاليا على الدقائق يكفى لتفريق الدقائق عن بعضها ويضمن انتشارها فى الوسط المائى . يعامل المنتشر بعد ذلك مع كمية كافية من الألكتروليت لتقليص وتضييق الطبقة الكهربائية المزدوجة المحيطة بالدقائق إلى الحد الذى يتم عنده ترغيب الدقائق المنتشرة . والتخفيف التالى للمادة المرغوبة يؤدى إلى إعادة انتشار الدقائق .

دقة التركيب الكيميائى لمنشط السطح بخواص الانتشار :-

الخواص الانتشارية لمنشط السطح تصف قدرة المنشط على الإمتزاز على سطح الدقيقة بحيث يسبب الإمتزاز حواجز الطاقة بمقدار يكفى لنشر الدقيقة فى وسط سائل ، إن منشط السطح الذى يعانى الإمتزاز على الدقيقة ويتسبب فى إحداث حواجز الطاقة بالمقدار الذى يساعد على نشر الدقيقة يدعى عامل الانتشار (Dispersing Agent) .

وإن ترطيب الدقيقة الصلبة بواسطة سائل الانتشار خطوة ضرورية فى عملية انتشار الدقيقة . وإن منشط السطح الذى يتسبب فى ترطيب سطح الدقيقة دون رفع حاجز الطاقة بالمقدار الذى يكفى لنشر الدقيقة لا يمتلك الخواص الانتشارية الألفة الذكر . وهناك منشطات السطوح التى تنصف بقدرة الترطيب ورفع حاجز الطاقة معا . وقد تضاف عوامل الترطيب إلى المنتشر للتعويض عن قدرة عوامل الانتشار فى مجال الترطيب .

7 - المنتثرات المائية : Aqueous Dispersions :-

تستعمل عادة منشطات السطوح الأيونية عندما يراد الحصول على حواجز كهربائية للتجمع . ويمكن استخدام منشط السطح العادي الذي يحتوى على مجموعة محبة للماء ومجموعة طويلة كارهة إذا كانت المادة الصلبة المراد انتشارها غير قطبية كالكرتون الكاره للماء وكان وسط الانتشار مائيا . ان إمتزاز منشط السطح الأيوني على الدقائق الصلبة غير المشحونة يكسب هذه الدقائق شحنات مشابهة لشحنات الدقائق .

وتترتب ايونات منشط السطح بحيث تتجه مجاميعها للكارهة نحو الدقائق الغير القطبية بينما تتوجه الرؤوس المحبة للماء نحو الطور المائى وهذا من شأنه خفض الشد السطحي البينى بين الدقائق الصلبة المنتشرة والماء . وبالنظر لازدياد كفاءة الإمتزاز فى هذه الحالة مع ازدياد طول المجموعة الكارهة ، فإن المركبات التي تشتمل على سلسلة طويلة تكون أكثر كفاءة كعامل نشر بالنسبة الى مثل هذه الدقائق وذلك قياسا بالمركبات التي تحتوى على سلسلة كارهة قصيرة .

ونجد ان منشطات السطح العادية لا تكون نافعة عندما يكون الصلب المراد نشره مشحونا بشحنة كهربائية ، وعندما يستعمل منشط السطح الذى يحمل شحنة مخالفة لشحنة الدقائق الصلبة فإنه يحدث التزغيب بدلا من الانتشار ، وتستمر هذه العملية حتى تتعادل الشحنة الموجودة على الدقائق ، وتصبح الدقائق عند بلوغ هذه الحالة غير مشحونة ، وعندما يودى استمرار الإمتزاز الى تكوين طبقة إمتزاز ثنائية على سطح الدقائق التي أصبحت غير مشحونة يبدأ انتشار الدقائق ثانية .

وعند استعمال منشط سطح عادي بحيث يحمل شحنة كهربائية مشابهة لشحنة الدقائق فإن حالة الانتشار سوف لن تتحسن كثيرا . كما ان إمتزاز ايون منشط السطح يزيد من حاجز الطاقة الكهربائي للتجمع ويحدث التناثر عادة مع راس الايون المحب

أسس الكيمياء الغروية

للسائل المتجه بعيدا عن سطح الدقيقة المشحونة بنفس الشحنة ولذا فإن الأيون يمتد نحو طور السائل . وان هذا التناظر بين ايون منشط السطح الممتز والدقيقة المشحونة بنفس الشحنة يعيق الإمتزاز ويصبح الإمتزاز له كفاءة الى درجة كبيرة تكفى لثبات المنتشر وذلك في التراكيز العالية لمنشط السطح في الطور المائي .

وهكذا نرى مما سبق ان عوامل النشر الأيونية المراد استعمالها مع الدقائق الصلبة المشحونة أو القطبية في وسط مائي لايد ان عوامل النشر الأيونية المراد استعمالها مع الدقائق الصلبة المشحونة أو القطبية في وسط مائي لايد ان تمتلك مجاميع أيونية موزعة على عموم جزيئة عامل النشر (منشط السطح) ، كما ولايد لها ان تمتلك مجاميع كارهة لتراكيب قابلة للاستقطاب كالحلقات الاروماتية أو الروابط الاثرية بدلا من سلاسل الهيدروكربون المشبعة . ان المجاميع الأيونية المضاعفة يمكن ان تخدم عدة اتجاهات وهي كما يلي :-

أولا :- قد تعيق إمتزاز جزيئة منشط السطح عندما تكون مجموعتها الكارهة متجهة نحو الطور المائي . ان إحدى المجاميع الأيونية المضاعفة في جزيئة منشط السطح قد تعانى الإمتزاز على موقع مخالف في الشحنة على سطح الدقيقة المنتشرة بينما يمكن لمجموعة ثانية ان تتجه نحو الطور المائي . وهذا من شأنه منع إمتزاز منشط السطح بالشكل الذى يسمح فيه بتوجه المجاميع الكارهة نحو الطور المائي وما ينتج عن ذلك من ميل المنتشر نحو الترغيب .

ثانيا :- ان المجاميع الأيونية المضاعفة (Multiple Ionic Groups) قد تزيد من كفاءة منشط السطح في توليد حاجز كهربائى للتجمع . ان ازدياد عدد الشحنات الأيونية من نفس النوع في الجزيئة الواحدة يودى الى :-

1 . زيادة الحاجز الكهربائى بالنسبة للجزيئة المتمزة على الدقائق المشحونة بنفس الشحنات.

● ثبات الأنظمة الغروية ●

2. ازدياد تعادل الشحنة المسببة للحاجز الكهربائي ذات الاشارة المشابهة لشحنة منشط السطح الممتز على الدقائق المشحونة بشحنات مخالفة .

ثالثا :- قد تساعد على امتداد جزيئة منشط السطح الممتزة الى الطور المائي مما ينتج عنه حاجز للتجسيم (Steric Barrier) لالتحام الدقائق دون حدوث زيادة في الطاقة الحرة للنظام كما ان التناقص في الطاقة الحرة التي تنجم عن تميء المجاميع الأيونية المحبة للماء قد يعوض عن زيادة الطاقة الحرة الناجمة بسبب التماس المتزايد للمجاميع الكارهة للماء مع الطور المائي.

ان المجموعة الكارهة للماء مع التراكيب القابلة للاستقطاب قد تقيد في زيادة الإمتزاز على الدقائق المشحونة مع توجه المجموعة الكارهة نحو سطح الدقيقة . وان التراكيب القابلة للاستقطاب توفر عادة مواقع في المجموعة الكارهة التي تقيد في إمتزاز جزيئة منشط السطح على المواقع المشحونة في سطح الدقيقة المنتشرة . وقد لوحظ ان الألومينا مثلا يمتز منشط السطح على سطحه استقطاب الكترولونات باى (π) في المنشط.

وتزداد قابلية ذوبان عامل النشر أي منشط السطح في الماء بازدياد عدد مجاميعه المحبة للماء وتؤدي هذه العملية الى نقصان قابلية إمتزازه على سطح دقيقة معينة ولاسيما إذا كان التأثير المتبادل بين منشط السطح وسط الدقيقة المعنية ضعيفا , وهناك حالات أخرى , تزداد فيها قدرة عامل النشر على انتشار الدقيقة بازدياد المجاميع الأيونية في العامل .

ويمكن نشر الدقائق في وسط مائي باستخدام حواجز غير كهربائية ولتحقيق ذلك تستخدم منشطات السطوح الأيونية وغير الأيونية كعوامل النشر , ان حواجز التجسيم التي ذكرناها قبل قليل نتولد عادة عندما تمتد جزيئات منشط السطح الممتزة الى الطور المائي وتعميق الاقتراب الكافي لأية دقيقتين منتشرتين عن بعضها .

أسس الكيمياء الغروية

ويمكن لمنشطات السطوح الأيونية التي تحتوي على مجاميع أيونية موزعة على طول الجزيئة ان تولد حواجز التجسيم وتزداد فاعليتها في ذلك مع مسافة امتداد الجزيئة باتجاه الطور المائي . وعلى هذا الأساس فإنه يتوقع ان تزداد كفاءة المركبات الطويلة في ذلك شرط ان لا تسبب قابلية ذوبانها المتزايدة في الطور المائي الى تقليل مقدار إمتازها على سطح الذئيفة المنتشرة بدرجة ملحوظة .

وتعد منشطات السطوح غير الأيونية من نوع متعدد الأوكسى إيثيلين من أحسن عوامل النشر لأغراض كثيرة . كما ان لسلاسل متعدد الأوكسى إيثيلين قدرة كبيرة على التمييه , وهي تمتد على الطور المائي على هيئة ملفات (Coils) التي تؤلف بدورها حواجز تجسيم جيدة للتجمع , كما يتوقع ان تؤدي الطبقة السمكة من مجاميع الأوكسى إيثيلين المائية الشبيهة في طبيعتها للطور المائي الى نقصان ملحوظ في ثابت هاماكسار الفعال , والى نقصان شديد في تجانب فاندرفالز بين الدقائق المنتشرة .

8- المنتشرات غير المائية : -

تكون الحواجز الكهربائية للتجمع غير مؤثرة في الأوساط غير المائية التي تمتاز بثابت عزل منخفض , وتبقى الحاجة قائمة الى حواجز التجسيم لغرض نشر الدقائق . وتصيح الحواجز الكهربائية أكثر أهمية كلما ازداد ثابت عزل وسط الانتشار . وتتشأ حواجز التجسيم أما من خلال تذبذب الأجزاء الممتدة الى وسط الانتشار من جزيئات منشط السطح المتمزة على الدقائق المنتشرة او من تنافس انتروبي النظام بسبب تقيد هذه الأجزاء من الجزيئات المتمزة ونقصان قابليتها على الحركة والترتب عند اقتراب دقيقتين منتشرتين عن بعضهما .

ويمكن أيضا تقليل ثابت هاماكسار الفعال وكذلك التجانب بين الدقائق المنتشرة وذلك باستعمال جزيئات منشط السطح التي تعاني الإمتزاز على سطح الدقائق وتُدفع

● ثبات الأنظمة الغروية ●

بمجاميعها المحبة لوسائل الانتشار باتجاه طور السائل . وتبين أن انتشار الكربون في هيدروكربونات البينية يسير نحو الأحسن بإضافة الكيلات البنزين . ويتم امتزاز حلقات البنزين على سطح الكربون وتمتد السلاسل الأليفاتية الى وسط الانتشار .
 ويزداد ثبات المنتشر بزيادة طول وعدد مجاميع الكيل المرتبطة بنواة البنزين .
 ووجد كذلك أن منتشر صلبين أيونين في مذيبات غير قطبية يصبح أكثر استقرار بإضافة أمينات ذات السلاسل الطويلة الى المنتشر . وازدادت كفاءة الأمين كعامل نشر بزيادة طول سلسلة الأمين .

9- تجمع جزيئات منشط السطح وتكوين الميسل :-

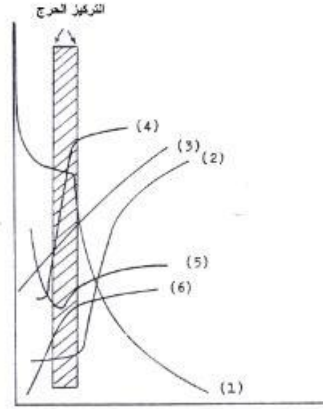
ولتركز الآن على بعض خواص منشط السطح التي تعد أساسية مثل خاصية امتزازه على السطوح البينية . ومن الخواص الأخرى المهمة لمنشط السطح في خاصية تكوين الميسل (Micelle) . وهي قدرة منشط السطح على تكوين تجمعات أو عناقيد كل منها بحجم الدفينة الغروية المنتشرة في وسط مناسب . فإن ظاهرة تكوين الميسل (Micellization) مهمة ليس فقط بسبب اعتماد ظواهر أخرى مثل فعل التنظيف (Detergency) والتذويب (Solubilization) عليها بل لأنها تؤثر في بعض خواص البينية فاختزال الشد السطحي أو الشد السطحي البيني التي لا تشمل مباشرة على تكوين الميسل .

10- تركيز الميسل الحرج : Critical Micelle Concentration :-

وجد من دراسة خواص محاليل منشطات السطوح مثل محلول الصابون أن الخواص الداخلية غير العادية وتدل على احتوائها على دقائق غروية . كما لوحظ أن رسم التوصيل المكافئ للتوصيل النوعي للجرام المكافئ من المذاب لمنشط أيوني (مثل $Na^+ R^-$) في الماء مقابل الجذر التريبيعي لعيارية المحلول بأن المنحنى الناتج بدلا من أن يقتصر بانتظام دليلا على سلوك هذا النوع من الأكتروليت أنه

أسس الكيمياء الغروية

يظهر إنعطافا حادا عند التراكيز المنخفضة من منشط السطح في المحلول كما في الشكل التالي :-



التغيرات في بعض الخواص الفيزيائية لمحلول مائي (Sodium Dodecyl Sulphate)

في المدى المجاور لقيمة تركيز الميسل الحرج (CMC) :-

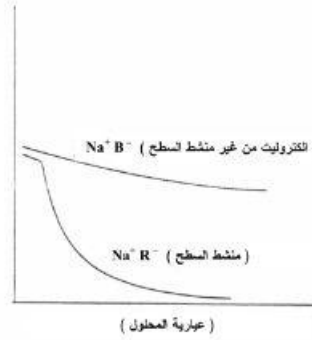
- | | | |
|--------------------|--------------|-----------------|
| 1- التوصيل المكافئ | 2- التوصيلية | 3- تغير الكثافة |
| 4- فعل التنظيف | 5- إشد سطحي | 6- ضغط التناضح |

ويدل هذا الانعطاف في المنحنى مع ما يقابله من التناقص المفاجئ في توصيلة المحلول على حدوث زيادة مفاجئة في الكتلة بالنسبة الى وحدة الشحنة للمادة في المحلول . وقد فسر هذا التغير في السلوك بأنه دليل على تكوين الميسلات عند نقطة

● ثبات الأنظمة الغروية ●

التغير المفاجئ من تجمع الجزيئات غير المتفككة لمنشط السطح ، ويتم تعادل جزء من شحنة الميسل بواسطة الايونات المقابلة في المحلول .

ويسمى تركيز منشط السطح في المحلول الذي يحدث عنده تكوين الميسلات بالتركيز الحرج للميسل (Critical Micelle Concentration) ويرمز اليه بـ (CMC) . ويمكن ملاحظة مثل هذا الانعطاف في الخواص الفيزيائية الأخرى لمنشط السطح في المحلول إذا كانت تلك الخواص تعتمد على حجم وعدد دقائق الموجودة في المحلول . وهذا السلوك ينطبق على جميع أنواع منشطات السطوح غير أيونية والاتيونية والكاتيونية والمزدوجة الأيونية ، ويتضح هذا في الشكل التالي :-



علاقة التوصيل المكافئ بالجذر التربيعي لـعيارية محلول مائي من منشط السطح $\text{Na}^+ \text{R}^-$

• أسس الكيمياء الغروية •

ويمكن الحصول على التركيز الحرج لميسل (CMC) من قياس أى من هذه الخواص ولكن جرت العادة للحصول عليه من قياسات ومنحنيات التوصيلية أو الشد السطحي أو تشتت الضوء أو معامل الانكسار .

والمعروف الآن انه عند الذوبان فى مذيب ، فإن المواد التى تحتوى على مجاميع كارهة بجانب المجاميع المحبة للسائل فى نفس الجزيئة تعمل على تشوه وتمزيق تركيب المذيب وتزداد بذلك الطاقة الحرة للنظام . ولذا فإن المادة تتركز على السطح ، ونقل الطاقة الحرة للنظام عندما تتوجه المجاميع الكارهة بعيدا عن المذيب ، ويمكن تقليل تشوه وتمزيق تركيب المذيب وبالتالي العمل على تقليل الطاقة الحرة للنظام من خلال تكديس جزيئات منشط السطح الى تجمعات عتقودية (Clusters) بحيث تتوجه المجاميع الكارهة نحو داخل التجمع فى حين تتوجه المجاميع المحبة نحو المذيب.

ان عملية تكوين الميسل (Micellization) تعد لذلك ميكانيكية تكافئ او تقابل عملية إمتزاز منشط السطح على السطح البينى بهدف إبعاد المجاميع الكارهة للمنشط من الترشيح مع المذيب . ولهذا فان عملية يصاحبها نقصان الطاقة الحرة للنظام . ان انتقال جزيئة منشط السطح من المحلول أو المذيب الى الميسل يودى الى فقدان الجزيئة لبعض حريرتها وذلك من خلال تقيدها فى الميسل . أما فى حالة منشطات السطوح الأيونية فإنه تنشأ قوى التنافر الإلكترونية بين الأيونات المتكدسة فى الميسل ، وبذلك تزداد الطاقة الحرة للنظام وتنشأ مقاومة لعملية تكوين الميسل.

11 - تركيب وشكل الميسل :-

ان تركيب الميسل فى وسط مائى وعند التراكيز غير البعيدة كثيرا (CMC) وعند غياب الإضافات التى يذيبها الميسل يمكن اعتباره تركيباً كروياً حيث يضم جوف الكرة على المجاميع الكارهة لجزيئات منشط السطح ، ويكون نصف قطر

● ثبات الأنظمة الغروية ●

الكرة بقدر طول المجموعة الكارهة الممتدة بصورة كاملة . أما سطح الكرة حيث يكون اللقاء مع السائل فإنه يضم المجاميع المحبة للماء بالإضافة الى جزيئات الماء او السائل المرتبطة بها . وقد أثبتت قياسات الحجم المولى التفاضلي (Partial Molar Volume) ان السلاسل الألكيلية الكارهة التي تمتد الى جوف الميسل تكون أطول نسبياً من نفس هذه السلاسل الموجودة فى السائل والتي لم ترتبط معاً فى تركيب الميسل .

أما فى حالة الميسلات الأيونية فإن المنطقة الداخلية من الميسل تكون محاطة بمنطقة خارجية تحتوى على رؤوس أيونية ، وترتبط طبقة ستيرن من الطبقة الكهربائية المزدوجة بهذه الرؤوس . ويكون أكثر من نصف الايونات المقابلة مرتبطة مع الميسل والماء . أما الايونات المقابلة المتبقية فإنها تكون موجودة فى جزء كوى – جابمان من الطبقة الكهربائية المزدوجة الذى يمتد أكثر الى الطور المائى وقد تبين من الدراسات الحديثة فى السنين الأخيرة وجود بعض الماء فى جوف الميسل قريبا من المجاميع المثيلينية الأولى المجاورة للرؤوس او المجاميع المحبة للماء .

وعلى هذا يتضح تقسيم المنطقة الداخلية من الميسل الى منطقتين : الخارجية القريبة من المجاميع المحبة التي تضم بعض الماء والداخلية القريبة من جوف الميسل تماماً وهى التي تكون خالية من الماء وينعكس تركيب وترتيب مجاميع الميسل فى الوسط الهيدروكاربوني . حيث تؤلف الرؤوس المحبة للسائل فى هذه الحالة المنطقة الداخلية للميسل . وتحاط هذه المنطقة بمنطقة خارجية تضم المجاميع الكارهة للسائل بالإضافة الى الهيدروكربون المرتبط بمجاميع هذه المنطقة .

وبتغير حجم وشكل وعدد تجمع الميسل مع ما يصاحب ذلك من تغير فى التركيب وذلك بتغير بعض العوامل مثل درجة الحرارة وتركيز منشط السطح وإضافة بعض المواد الى وسط الانتشار وطبيعة المجاميع التركيبية فى منشط السطح كأن يتحول من شكل كروي الى هيئة صفائح او ألواح بتغير بعض هذه العوامل . عندما

● أسس الكيمياء الغروية ●

يتغير تركيز منشط السطح في منتشر ليصبح بقدر عشرة إضعاف تركيز الميسل الحرج يتخذ الميسل شكلا غير كروي . وفي بعض الحالات تتجمع جزيئات منشط السطح الى ألواح صفائح متوازية بسمك جزيئتين بالنسبة الى كل لوحين .

وتتجه الجزيئات المنفردة مثل هذا التركيب عموديا على مستوى كل لوح ، وتتجه المجاميع المحبة للماء في جزيئات منشط السطح من سطوح اللوحين المتوازيين بينما تتجه المجاميع الكارهة نحو سطح اللوح من باطن المنطقة . وفي المذيبات غير القطبية فإن المجاميع تؤلف سطوح اللوحين في حين تتجه المجاميع المحبة لجزيئات منشط السطح وباطن المنطقة ، وتملا جزيئات السائل في كلتا الحالتين المنطقة المحصورة بين اللوحين المتوازيين .

وتأخذ جزيئات منشط السطح في المحاليل المركزة أشكالا اسطوانية ، وتتكدس الاسطوانات على بعضها البعض بينما تكون الاسطوانات محاطة بالسائل . وتؤلف المجاميع المحبة في منشط السطح سطح الاسطوانة ، أما المجاميع الكارهة فأنها تؤلف باطن الاسطوانة . ان مثل هذه التراكيب والترتيبات لمجاميع وجزيئات منشط السطح تمثل ما يسمى بالأطوار البلورية السائلة .

12- عدد تجمع الميسل :-

يتم تقدير عدد تجمع الميسل من قياسات تشتت الضوء ويمكن تقدير أيضا من سرعة الترسيب (Sedimentation Velocity) في المجهر الخارق. ويمثل عدد التجمع عدد جزيئات أو أيونات منشط السطح المتجمعة معا لتكوين الميسل الواحد ، وكقاعدة عامة ، فإنه كلما زاد عدم التشابه بين المذيب ومنشط السطح في الوسط المائي لزداد عدد تجمع الميسل.

● ثبات الأنظمة الغروية ●

ويزداد عدد تجمع الميسل في المحيط المائي مع زيادة سلوك الكاره لمنشط السطح ، أي بزيادة طول المجموعة الكارهة ، بتناقص عدد وحدات الأوكسي اثيلين في منشط السطح غير الأيوني المشتملة على متعدد الأوكسي اثيلين . وكذلك بزيادة تكوين الروابط بين الأيونات المقابلة والميسل ، وجد مثلا ان عدد تجمع منشط السطح الذي تعتمد على مجموعته الكارهة على ثنائي مثيل السيلوكسان بدلا من سلسلة الهيدروكربون يقدر بخمسة عندما يكون الوسط مائيا .

ويزداد عدد التجمع بإضافة الكتروليت متعادل محلول منشط السطح الأيوني في الوسط المائي وذلك بسبب إنضغاط وتقلص الطبقة الكهربائية المزدوجة المحيطة بالرووس الأيونية ، إذا كان ذلك يؤدي إلى تقليل التناثر المتبادل في الميسل وبذلك يمتنى لوجود عدد اكبر من الجزيئات في الميسل دون ان يصاحب ذلك ازدياد ملحوظ في الطاقة الحرة للنظام .

وتؤدي زيادة درجة الحرارة عموما إلى تناقص عدد التجمع بمقدار قليل بالنسبة لمنشط السطح الأيوني في وسط مائي . أما بالنسبة للتأثير هذه العوامل على عدد تجمع الميسل في المحيط غير المائي فلا تزال المعلومات المتوفرة غير وافية بالغرض .

13- إيجاد تركيز الميسل الحرج : -

يرتبط تغير الطاقة الحرة ΔG_{mic} لتجمع جزيئات منشط السطح الأيوني وتكوين الميسل بالكسر المولي X_{CMC} لمنشط السطح في الطور السائل عند بلوغ تركيز الميسل الحرج (CMC) بالعلاقة : -

$$\Delta G_{mic} = 2.3 RT \log X_{CMC}$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

وفى المحاليل المائية وعندما يكون تركيز الميسل الحرج (CMC) أقل من 0.01 مولارى فإن : -

$$X_{CMC} = C_{CMC} / 55.5$$

ولذا يصبح : -

$$\Delta G_{mic} = 2.3 RT [\log C_{CMC} - \log 55.5]$$

وان : -

$$\log C_{CMC} = \frac{\Delta G_{mic}}{2.3 RT} + \log 55.5$$

حيث C_{CMC} هو التركيز المولارى لمنشط السطح عند بلوغ تركيز الميسل الحرج . ويمكن تجزئة المقدار ΔG_{mic} الى مساهمات المكونات المختلفة لجزيئة منشط السطح $CH_3 (CH_2)_m^w$ يمثل المجموعة المحبة للماء باستخدام العلاقة:-

$$\Delta G_{mic} = \Delta G_{mic} (-CH_3) + m \Delta G_{mic} (-CH_2^-) + \Delta G_{mic} (-w)$$

وتعدل الدراسات التى تتعلق بقطبية ذوبان الألكينات فى الماء على ان $\Delta G_{mic} (-CH_3)$ لا تتغير مع ازدياد طول سلسلة الألكيل , إذا ان : -

$$\Delta G_{mic} (-CH_3) = \Delta G_{mic} (-CH_2^-) + k$$

حيث k ثابت على هذا يكون : -

$$\log C_{CMC} = \frac{\Delta G_{mic} (-w) + k}{2.3 RT} + \log 55.5 + \frac{\Delta G_{mic} (-CH_2^-)}{2.3 RT} N$$

حيث $N = m + 1$ وهو العدد الكلى للذرات فى المجموعة الكارهة للسائل .

إذا افترضنا ان مساهمة مجموعة الرأس المحبة للماء $\Delta G_{mic} (-w)$ وكسر الأيونات المقابلة المرتبطة بالميسل (α) لا تتغير مع ازدياد طول المجموعة

● ثبات الأنظمة الغروية ●

الكارهة للماء فإن العلاقة بين تركيز الميسل الحرج (CMC) بالنسبة لأية سلسلة مشابهة من منشطات السطوح وعدد ذرات الكربون في المجموعة الكارهة تكون :-

$$\log C_{CMC} = A - BN$$

حيث :-

$$A = \frac{-\Delta G_{mic}(-W) + k}{2.3 RT} + \log 55.5$$

وأن :-

$$B = -\Delta G_{mic}(-CH_2-)$$

ولذا فإن A و B ثابتان يعكسان تغيرات الطاقة الحرة لنقل المجموعة المحبة للماء (ونقل وحدة مثيلينية تابعة للمجموعة الكارهة) للماء (على التوالي من المحيط المائي الى الميسل .

وبلاحظ من القيم الناتجة تجريبيا للمقدار B ان الطاقة الحرة (- CH₂) Δ G الخاصة بنقل وحدة مثيلين للمجموعة الكارهة للماء من المحيط المائي الى داخل الميسل سالبة . وهذا يعنى ان عملية تكوين الميسل مستحبة من الوجهة التيرموديناميكية . وهذه نتيجة تفسر حقيقة تناقص تركيز الميسل الحرج (CMC) مع ازدياد طول المجموعة الفارغة . وبلاحظ من قيم A المستحصلة تجريبيا ان الطاقة الحرة الخاصة بنقل المجموعة المحبة للماء من المحيط المائي الى خارج أو سطح الميسل موجبة . وهذا يعلل مقاومة هذه العملية لتكوين الميسل .

أى ان قيم A و B لمنشطات السطوح لاسيما من نوع (OC₂H₄)₆ H₂n + 1 n-C_n OH تدل على ان القيم المنخفضة لتركيز ميسل الحرج بالنسبة لمنشطات السطوح غير الأيونية ليست بسبب التغيرات المستحبة فى قيمة Δ G (- w) لنقل الرأس المحب للماء من الطور المائي الى الميسل . بل بسبب تناقص الطاقة الحرة لنقل المجموعة الكارهة للماء الى الميسل . وهذا يدل على انتقال تام للمجموعة الكارهة الى خارج

• أسس الكيمياء الغروية •

المحيط المائي ، وقد ينطوي أيضا على أن اختراق المذيب إلى داخل الميسل أقل حدة قياسا بسلوك منشطات السطوح الأيونية .

أما بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية ، فإن تغير الطاقة الحرة $\Delta G (-w)$ لنقل المجموعة المحبة للماء من المحيط المائي إلى الميسل ، عندما يكون عدد التجمع صغيرا ، معطى بالعلاقة:-

$$\Delta G (-w) = Z(1-\alpha) RT \left[\ln \frac{2000 \pi \sigma^2}{\epsilon_0 RT} - \ln C_i \right]$$

حيث α كسر الايونات المقابلة المرتبطة بالميسل في حالة منشطات السطوح الأيونية وتكون القيمة صفرا في حالة منشطات السطوح غير الأيونية حيث أن :

Z شحنة أيون منشط السطح و σ كثافة شحنة السطح على الميسل ϵ_r ثابت العزل للمذيب C_i تركيز الايونات المقابلة في الطور المائي .

وينتج عن هذا أن :-

$$\log C_{CMC} = Z(1-\alpha) \left[\log \frac{2000 \pi \sigma^2}{\epsilon_0 RT} - \log C_i \right] +$$

$$\left[\frac{\Delta G (-CH_2-)}{2.3 RT} \right] N + \text{ثابت} .$$

وتدل المعادلة على تأثير الالكتروليت المضاف إلى تركيز الميسل الحرج (CMC) لمنشط السطح أيوني وتدل على أن C_{CMC} يقل خطيا مع $\log C_i$ وتوضح المعادلة أيضا أن تركيز الميسل الحرج لمنشطات السطوح الأيونية يقل بازدياد ارتباط

● ثبات الأنظمة الغروية ●

الايونات المقابلة بالميسل وان المواد العضوية المضافة التي تسبب نقصان ثابت عزل المذيب تعمل على زيادة تركيز الميسل الحرج لمنشط السطح الأيوني .

ويصعب من هذه العلاقات تبين تأثير درجة الحرارة على تركيز الميسل الحرج لمنشطات السطح الأيونية ، حيث ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى نقصان تركيز الميسل الحرج . ولما كانت الزيادة درجة الحرارة تسبب في نفس الوقت نقصاناً في ثابت العزل ϵ_r للمذيب لذا تسبب زيادة الحرارة أيضاً تقليل قيمة α . وعلى هذا فإنه يصعب التنبؤ من هذه التأثيرات المختلفة من مجمل تأثير درجة الحرارة على تركيز الميسل الحرج .

14- الديناميكا الحرارية لعملية تكوين الميسل :

يمكن حساب تغير الطاقة الحرة القياسية لعملية تكوين الميسل ΔG°_{mic} باعتبار الحالة القياسية أنها تمثل دقائق منشط السطح غير الداخلة في تكوين الميسل عند كسر المولى (X) يبلغ الواحد الصحيح وعلى فرض وجود الجزيئات أو الايونات المنفردة كما لو كانت عند التخفيف النهائي في المحلول . وينطبق نفس الافتراضات بالنسبة للميسل . وعلى هذا تكون : -

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = 2.3 RT (1 + \alpha) \log x_{CMC}$$

فإذا لم يكن CMC عاليًا يكون : $X_{CMC} = C_{CMC} / W$ حيث C_{CMC} التركيز المولاري لمنشط السطح في الطور السائل عند بلوغ تركيز الميسل الحرج (CMC) وان W هو التركيز المولاري للمذيب في الطور السائل ولما كان :-

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = \Delta H^{\circ}_{mic} - T \Delta S^{\circ}_{mic}$$

أسس الكيمياء الغروية

فان :-

$$(1 + \alpha) \log X_{CMC} = (1 + \alpha) \log \frac{C_{CMC}}{W} = \frac{\Delta H_{mic}}{2.3 RT} - \frac{\Delta S^0}{2.3 R}$$

وان رسم المقدار $(1 + \alpha) \log (C_{CMC} / W)$ أو المقدار $\log C_{CMC}$ مقابل $1/T$ يساعد على الحصول الميسل $\Delta H_{mic}^0 / 2.3 R$ شرط عدم اعتماد ΔH_{mic}^0 و ΔS_{mic}^0 على درجة الحرارة . وبالمقابل فإنه يمكن الحصول على ΔH_{mic}^0 برسم $(1 + \alpha) \log C_{CMC}$ مقابل T باستعمال العلاقة:

$$\Delta H_{mic}^0 = -2.3 RT^2 \left[\frac{\partial (1 - \alpha) (\log C_{CMC})}{\partial T} \right] P$$

ويمكن الحصول على قيمة ΔS_{mic}^0 من معرفة قيمتي ΔG_{mic}^0 و ΔH_{mic}^0 وتعتبر هذه العلاقات صحيحة فقط عندما تكون التغيرات عدد تجمع الميسل مع درجة الحرارة صغيرة جدا .

ويستحصل على المقدار α بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية من تأثير الألكتروليت المضاف على CMC . ونظرا لاعتماد α على درجة الحرارة فإن هذه الطريقة في حساب ΔH_{mic}^0 و ΔS_{mic}^0 مفيدة بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية فقط وعندما تكون علاقة $(1 + \alpha) \log C_{CMC}$ مقابل $1/T$ خطية ويمكن كذلك إيجاد قيمة ΔH_{mic}^0 .

وبالنسبة للأنظمة المائية نجد أن القيمة السالبة للمقدار ΔG_{mic}^0 ناجمة عن القيمة العالية الموجبة للمقدار ΔS_{mic}^0 أما قيمة ΔH_{mic}^0 فتكون في الغالب موجبة . وحتى في حالة كونها سالبة فإنها تكون عادة أصغر بكثير من المقدار $T \Delta S_{mic}^0$. وعلى هذا الأساس فإن عملية تكوين الميسل تتطوي على كسب

● ثبات الأنظمة الغروية ●
منحوظ في الاثروبى وان القوة المحركة لعملية تكوين الميسل تشتمل على ميل المجموعة الكارهة للسائل فى منشط السطح فى الانتقال من محيط المذيب الى داخل الميسل.

15 - التذويب : (Solubilization) :-

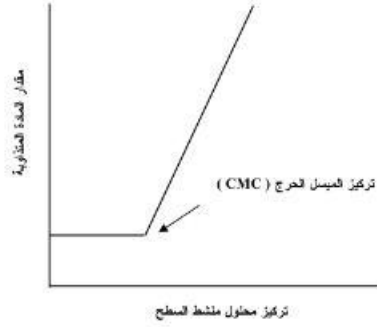
التذويب هو احد الخواص المهمة لمنشط السطح الذى يرتبط ارتباطا وثيقا ومباشرا مع تكوين الميسل ، ويعرف التذويب (Solubilization) بأنه الإذابة التلقائية لمادة صلبة او سائلة او غازية من خلال التأثير المتبادل الرجوعي مع ميسلات منشط السطح المنتشرة فى مذيب وتكوين محلول مع ما يصاحب ذلك من اختزال الفعالية التيرموديناميكية للمادة التى تم تذويبها.

ان أهمية ظاهرة التذويب لا تقتصر على استذابة المواد القابلة أو غير القابلة للتذوبان لان التذويب يتخذ الآن وسيلة مهمة لإذابة مواد فى مذيبات ليست لها القدرة على الإذابة فى الظروف العادية . ونجد أن أثيل الينزين لا يذوب عادة فى الماء ولكن بالإمكان تذويب خمسة جرامات من هذه المادة فى (100) ملتر من المحلول المائى الذى يضم مادة مثل Potassium Hexadecaneate بتركيز 0.3 مولارى مكونا محلولاً رائقاً .

والتذويب فى وسط مائى يؤثر فى فعل التنظيف لإزالة الأوساخ الدهنية ، وفى الفعل المساعد للتفاعلات العضوية بواسطة الميسل وفى البلمرة الاستحلابية . كما وان التذويب فى وسط غير مائى يفيد فى التنظيف الجاف . ويتميز التذويب عن الاستحلاب من حيث ان المادة التى تعانى التذويب تكون فى نفس طور المذيب ويكون النظام مستقرا من الناحية التيرموديناميكية فى حين يكون المستحلب بطورين وقلل استقرار من الوجهة التيرموديناميكية .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وإذا رسمت ذوبانية (Solubility) مادة ليست لها القدرة على الذوبان في مذيب مقابل تركيز محلول منشط السطح الذي يقوم بتدويرها فإنه يتضح من العلاقة الناتجة ان الذوبانية تكون طفيفة في التراكيز التي تقل عن تركيز الميسل الحرج لمنتشط السطح ثم تزداد بصورة سريعة وحادة بعد بلوغ تركيز الميسل الحرج كما يتضح ذلك من الشكل التالي . وتدل هذه العلاقة على ان للتدوير علاقة بتكوين الميسل .



علاقة مقدار المادة الممتزجة بتركيز منشط السطح في داخل طور المحلول

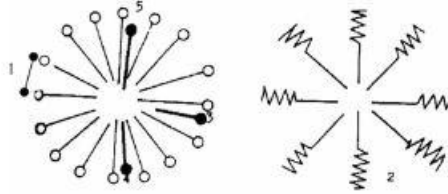
16- التدوير في وسط مائي :-

أظهرت الدراسات المستفيضة على ان التدوير يتم على مواقع مختلفة من الميسل نذكر منها ما يلي وكذلك بالشكل التالي :-

- أ- على السطح الميسل عند السطح البيني حيث يلتقي الميسل بالمذيب
- ب- بين مجاميع الرؤوس المحبة للماء

• ثبات الأنظمة الغروية

- ج- في الطبقة التي تقع بين المجاميع المحبة للماء وذرات الكربون القليلة الأولى للمجاميع الكارهة للماء والتي تؤلف المنطقة الخارجية لجوف الميسل .
- د- في المواقع التي تكون أعمق قليلا من تلك المذكورة في الخطوة (ج —) أعلاه ولكن قبل بلوغ الجوف الداخلي للميسل .
- هـ- في المنطقة الداخلية لجوف الميسل.



تذويب مادة في ميسل منشط السطح والذي يتم عند :-

- 1- السطح الخارجي للميسل حيث يكون الميسل في تماس مع المذيب
- 2- بين المجاميع المحبة للماء .
- 3- في المنطقة المحصورة بين المجاميع المحبة للماء وذرات الكربون الأولى والتي تؤلف اللب الخارجي لبطن الميسل .
- 4- في المنطقة الواقعة بالقرب من جوف الميسل .
- 5- في جوف الميسل .

● أسس الكيمياء الغروية ●

كما ان الهيدروكربونات الأليفاتية والجزيئات السهلة الاستقطاب وكذلك الجزيئات التي لا تعاني للتذويب في الوسط المائي وتترسب الى المنطقة الداخلية لجوف الميسل وبين نهايات المجاميع الكارهة لجزيئات منشط السطح . أما الجزيئات القطبية الكبيرة مثل الكحولات ذات السلاسل الطويلة أو الأصباغ المستقطبة فإنها تعاني للتذويب في الوسط المائي في الطبقة التي تقع بين المجاميع المحبة للماء وذرات الكربون قليلة الأولى للمجاميع الكارهة للماء حيث توجد الطبقة الخارجية لجوف الميسل .

وان المجاميع القطبية للمادة التي تعاني للتذويب تكون متجهة نحو المجاميع القطبية المحبة للماء لمنشط السطح بينما تتجه الأجزاء غير القطبية للمادة نحو باطن الميسل . والتأثير المتبادل هنا يكون من نوع الرابطة الهيدروجينية أو التجاذب القطبي . أما الجزيئات القطبية الصغيرة فإنها تعاني للتذويب في الوسط المائي بين مجاميع الرؤوس المحبة للماء أو الإمتزاز عند السطح البيئي بين الماء والميسل . وهنا جملة عوامل تؤثر في عملية التذويب نذكر منها ما يلي :

1. تركيب منشط السطح .
2. تركيز المادة التي تعاني للتذويب .
3. تأثير الإلكتروليت المضاف .
4. تأثير المواد العضوية الأخرى المضافة .
5. تأثير درجة الحرارة .

17- تقليل شد السطح أو الشد السطحي البيئي :

لعل من أهم خصائص منشط السطح قدرته على تقليل شد السطح أو شد السطح البيئي . ويتطلب تقليل شد السطح أو شد السطح البيئي إحلال جزيئات المذيب عند السطح أو عند السطح البيئي بجزيئات منشط السطح فتكون زيادة تركيز منشط السطح عند هذه السطوح وفق علاقة كيز .

● ثبات الأنظمة الغروية ●

$$d\gamma = - \sum r_i d\mu_i$$

أي ان الجزيئات التي تقع على سطح أي سائل تمتلك طاقة كامنة اكبر مما للجزيئات المشابهة التي تقع داخل السائل نفسه . وينجم هذا عن كون التأثيرات المتبادلة التجاذبية بين جزيئات السطح وتلك الواقعة داخل السائل أعلى مما للجزيئات نفسها فيما لو كانت متباعدة عن بعضها البعض كما في الحالة الغازية . وبسبب زيادة الطاقة الكامنة لجزيئات السطح قياسا بتلك الموجودة داخل طور سائل فإنه يلزم بذل مقدار من الشغل يوازي هذا الفرق في الطاقة الكامنة لغرض نقل جزيئة من داخل طور السائل الى السطح .

وتعد الطاقة الحرة للسطح مقياسا لهذا الشغل ، وهي في الواقع اقل مقدار من الشغل يلزم استخدامه لنقل كمية كافية من الجزيئات من داخل طور السائل الى السطح لغرض توسيع السطح بمقدار وحدة مساحة . ان الوصف الأنسب لهذه الطاقة هي أنها الطاقة الحرة للسطح بالنسبة الى وحدة المساحة . أما التعريف الأنسب للشد السطحي هو انه القوة بالنسبة الى وحدة البعد التي تكون عمودية على القوة اللازمة لإبعاد جزيئات السطح عن بعضها البعض لغرض السماح لتمدد وتوسيع السطح من خلال انتقال جزيئات من الطبقة الواقعة تحته إليه .

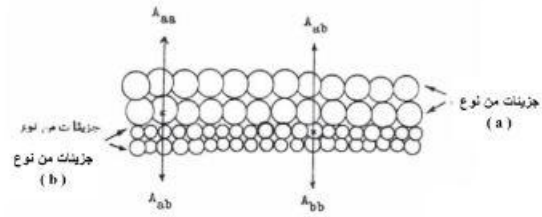
ان الجزيئات الواقعة على طرفي السطح البيني حيث يلتقي طوران معا والجزيئات المجاورة لهذه الجزيئات تمتلك طاقات كامنة تختلف عن الجزيئات المشابهة والتي تقع داخل الطورين . تمتلك كل جزيئة عند السطح البيني ، او بالقرب منه طاقة كامنة أعلى مما لجزيئة متشابهة موجودة داخل طورها بمقدار يساوي طاقة تأثيراتها المتبادلة مع الجزيئات داخل طورها مطروحا منها طاقة تأثيراتها المتبادلة مع الجزيئات داخل الطور الآخر من خلال السطح البيني .

وللتسهيل فإن التأثيرات المتبادلة من الجزيئات المجاورة هي التي تحسب فقط لأغراض الوقوف على زيادة الطاقة الكامنة الجزيئة الواقعة عند السطح او عند السطح

أسس الكيمياء الغروية

البينى . فإذا تصورنا سطحاً بينياً حيث يلتقي طوران سائلان أو طور سائل مع طور صلب ، وليكن أحدهما a والآخر b كما فى الشكل التالي فإن زيادة الطاقة الكامنة لجزيئات a عند السطح البينى قياساً بالجزيئات المشابهة داخل الطور تعطى بالعلاقة :-

$$A_{aa} - A_{ab}$$



مخطط بسيط للسطح البينى بين طورين سائلين

أو بين طور صلب فى تماس مع سائل

حيث A_{aa} يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين جزيئات a عند السطح البينى والجزيئات المشابهة الواقعة داخل الطور a أما A_{ab} فإنه يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين جزيئات a عند السطح البينى وجزيئات b عبر السطح البينى مباشرة . وبالمثل فلأن زيادة الطاقة الكامنة لجزيئات b عند السطح البينى قياساً بجزيئات مشابهة واقعة داخل طور b هي :-

$$A_{bb} - A_{ab}$$

● ثبات الأنظمة الغروية ●

وإن زيادة الطاقة الكامنة بالنسبة لجميع الجزيئات الواقعة عند السطح البيني مقارنة بالجزيئات الموجودة داخل الطورين هي :-

$$(A_{aa} - A_{ab}) + (A_{bb} - A_{ab})$$

وهذا هو أقل شغل يلزم لاستحداث وتكوين السطح البيني . إن الطاقة الحرة البينية بالنسبة إلى وحدة المساحة البينية ، الشد السطحي البيني γ_i معطى بـ :

$$\gamma_i = \gamma_a + \gamma_b - 2\gamma_{ab}$$

حيث γ_a و γ_b الطاقة الحرة للسطح بالنسبة إلى وحدة للمساحة أي الشد السطحي للطورين النقيين a و b على التوالي و γ_{ab} هو طاقة التأثيرات المتبادلة من نوع $a-b$ بالنسبة إلى وحدة المساحة عبر السطح البيني . وعندما يكون أحد الطورين غازاً فإن الجزيئات في الطور الغازي تكون عادة متباعدة عن بعضها البعض قياساً بالطور الآخر السائل والصلب فإنه يصح إهمال الشد السطحي الناجم عن التأثيرات المتبادلة للطور الغازي ، فمثلاً إذا كان الطور a غازاً فإن $\gamma_i = \gamma_b$ وهو الشد السطحي للطور الآخر b .

وعندما يكون الطوران سائليين لا يمتزجان ببعضهما فإن الشد السطحي لكل منهما قابل للتقريب وبذلك يسهل تقدير المقدار γ_{ab} . أما إذا كان أحد الطورين صلباً فإن التقدير العملي للمقدار γ_{ab} يصبح صعباً . ومن المعروف الآن أنه كلما زاد التشابه بين a و b من حيث التركيب وطبيعة التأثيرات المتبادلة زادت التأثيرات المتبادلة بينهما وازدادت بذلك قيمة γ_{ab} وبهذا يقل الشد السطحي البيني γ_i بين الطورين . وعندما يصبح $2\gamma_{ab}$ مساوياً للمقدار $(\gamma_a + \gamma_b)$ فإن منطقة السطح البيني تختفي ويتداخل الطوران ببعضهما تلقائياً لتكوين طور واحد .

وإذا أضفنا الآن إلى النظام المكون من سائليين لا يمتزجان ببعضهما الماء والهينان منشط سطح مناسب الذي يعانى إمتزاز عند السطح بين السائليين فإن جزيئا

● أسس الكيمياء الغروية ●

ت منشط السطح تفرش نفسها عند السطح البيني بحيث تتجه المجموعة المحبة للماء نحو الماء والمجموعة الكارهة للماء نحو الهيتان .

وعندما تحل جزيئات منشط السطح محل جزيئات الماء والهيتان للسطح البيني فإن التأثيرات المتبادلة عبر السطح البيني تكون الآن بين المجموعة المحبة للماء فى منشط السطح الممتز وجزيئات الماء من إحدى جهتي السطح البيني وبين المجموعة الكارهة للماء فى منشط السطح وجزيئات الهيتان فى الجهة الأخرى من السطح البيني .

ولما كانت هذه التأثيرات المتبادلة أقوى الآن من تلك التأثيرات المتبادلة التسي كانت بين جزيئات الماء وجزيئات الهيتان غير المتشابهة قبل إضافة منشط السطح فإن الشد السطحي البيني يقل بدرجة ملحوظة . ولما كان الهواء يتألف بشكل عام من جزيئات غير قطبية فإن تقليل الشد السطحي بواسطة منشط السطح عند السطح حيث يلتقي الهواء مع محلول مائي مثلاً مشابه من نواحي كثيرة الى الحالة التى ذكرناها قبل قليل والتي تناولت خفض شد السطح البيني حيث يلتقي الماء مع الهيتان .

ويمكننا ان نجد من هذا النموذج كيف ان وجود منشط السطح فى نظام ذى طورين شرط ضروري لتقليل الشد السطحي البيني . وتكون وظيفة الجزء الكاره للسائل فى منشط السطح هي كما يلي :-

أولاً : إحداث إمتزاز ثلثاني لجزيئة منشط السطح عند السطح البيني .

ثانياً : زيادة التأثير المتبادل عبر السطح البيني بين جزيئات منشط السطح الممتزة هناك وجزيئات الطور الآخر المجاور .

ونري أن وظيفة الجزء المحب لسائل فى منشط السطح تتناول إحداث تأثير متبادل قوى بين جزيئات منشط السطح الممتزة عند السطح البيني وجزيئات المذيب

● ثبات الأنظمة الغروية

أو أحد السائلين في النظام . وعندما لا تحدث مثل هذه الممارسة الوظيفية فإن التقليل المطلوب في الشد السطحي البيئي من قبل جزيئات منشط سوف لن يتحقق .

وعلى هذا فإنه من غير المتوقع ان تقلل منشطات السطوح الأيونية المحتوية على سلاسل الهيدروكربون الشد السطحي للمذيبات الهيدروكربونية بدرجة محسوسة . إذ انه على رغم التشوه والتمزيق الذي تحدثه المجاميع الأيونية لجزيئات منشط السطح في تركيب المذيب فإن إمتزاز منشط السطح عند السطح حيث يلتقي الهواء بالهيدروكربون ، مع توجه المجاميع الأيونية نحو جزيئات الهواء غير القطبية ، يؤدي الى تقليل التأثيرات المتبادلة عبر السطح البيئي .

ولتحقيق نشاط سطح مناسب فإنه يجب تحقيق موازنة جيدة بين الخواص المحيية والكارهة للسائل في جزيئات منشط السطح ، ويتوقف ذلك على الطبيعة الكيميائية لمنشط السطح والمذيب ويؤخذ في الحسبان أيضا تركيز الاكترولييت أو المواد المضافة الأخرى . وكذلك عامل درجة الحرارة . ويتوقف الأمر كذلك على نوع النظام وظروف استعمال منشط السطح . ان الاختزال الجيد لشد السطح أو شد السطح البيئي يحدث عادة بواسطة منشطات السطوح التي تمتلك قابلية مناسبة على التآوب .

كما ان منشطات السطوح التي تحتوى على مجاميع كارهة من نوع الهيدروكربون القاعدي تسبب خفضا جيدا للشد السطحي في المحلول المائي ولكنها لا تسبب خفضا ملحوظا في الشد السطحي للمذيبات ذات القطبية الضعيفة مثل الايثانول والبرولين جلايكول .

ولغرض مقارنة مفعول منشطات السطوح في خفض شد السطح أو شد السطح البيئي فإنه من الضروري ان نميز بين كفاءة منشط السطح - تركيز منشط السطح في الطور السائل اللازم لاختزال شد السطح أو شد السطح البيئي بمقدار محسوس وتأثيراتها - أي أقصى اختزال يمكن ان يحدث في الشد بغض النظر عن تركيز منشط

● أسس الكيمياء الغروية ●

السطح في الطور السائل - وليس من الضروري أن يؤثر هذا العاملان بشكل متوازى إذ أنهما قد يعملان بشكل متعارض في كثير من الأحيان .

ونقاس كفاءة منشط السطح بدلالة نفس الوسيط المستخدم لقياس كفاءة الإمتزاز عند سطح أو سطح بيئي وهو للوعار يتم السالب للتركيز منشط السطح في الطور السائل واللازم لخفض شد السطح أو شد السطح البيئي بمقدار 20 دالين على السنتمتر أما تأثيرية منشط السطح في خفض شد السطح أو السطح البيئي فيتم تقديرها بدلالة مقدار الاختزال أو ضغط السطح التي يتحقق عند بلوغ تركيز ميسل الحرج Γ_{CMC} .

17 - كفاءة خفض شد السطح أو شد السطح البيئي :

لما كان خفض شد السطح أو شد السطح البيئي يعتمد على إحلال جزيئات المذيب عند السطح البيئي بواسطة جزيئات منشط السطح ، فإن كفاءة منشط السطح في مجال خفض الشد هذا يجب أن تضم تركيز (C_1) منشط السطح عند السطح البيئي نسبة تركيزه (C_2) في الطور السائل . إن المقياس المناسب للكفاءة يكمن في النسبة C_1 / C_2 على أن يتحقق التوازن بين C_1 و C_2 .

وترتبط زيادة تركيز منشط السطح في السطح (Γ) بالتركيزين C_1 و C_2 من خلال العلاقة : -

$$C_1 = (1000 \Gamma / d) + C_2$$

حيث d سمك منطقة السطح البيئي بالسنتمترات . وبالمنشطات المسطوح فإن C_2 يكون في حدود 0.01 مولاري ولذا يصح أن نكتب : -

$$C_1 = \frac{1000 \Gamma}{d}$$

• ثبات الأنظمة الغروية •

$$C_1 / C_2 = \frac{1000 \Gamma}{d C_2}$$

وعندما يكون مقدار التقليل في الشد محدود 20 دابن على السنتمتر فإن قيمة Γ تصل لنهاية العظمى . ويقدّر سمك منطقة السطح البيني مع ارتفاع منشط السطح العمودي على السطح البيني ولذا فإن d يتناسب عكسيا مع المساحة السطحية (a_2) للجزيئة الممتزة . وهذا يشير الى ان القيمة الكبرى لـ (a_2) لابد ان تتطوي على زاوية صغيرة لمنشط السطح بالنسبة الى السطح البيني . أما القيمة الصغرى لـ (a_2) فأنها تعني توجه منشط السطح بصورة أكثر عمودية على السطح البيني قياسا بالحالة السابقة . ولما كان :-

$$a_2 = (k / \Gamma) \alpha (1/d)$$

وان الكمية (Γ/d) يمكن اتخاذها كمقدار ثابت بحيث ان :-

$$C_1 / C_2 = (K_1 / C_2) \pi = 20$$

حيث K و K_1 ثابتين . ويدل هذا على ان تركيز منشط السطح في الطور السائل واللازم لخفض الشد بمقدار 20 دابن على السنتمتر هو مقياس لكفاءة منشط السطح على خفض شد السطح او شد السطح البيني و لما كان :-

$$C_1 / C_2 = \exp (- \Delta G / RT)$$

حيث ΔG تغير الطاقة الحرة لانتقال جزيئة منشط السطح من داخل السائل الى السطح البيني عند ضغط سطح (π) مقداره 20 دابن على السنتمتر ، ولذا فإن :-

$$\log C_1 / C_2 = \log (K_1 / C_2) \pi = 20 = - \Delta G_{tr} / 2.303 RT$$

حيث ΔG_{tr} الطاقة الحرة لانتقال من داخل طور السائل الى السطح البيني عند $\pi = 20$ دابن على السنتمتر وان :-

$$\log (1 / C_2) \pi = 20 - \alpha - \log C_2 (\pi = 20)$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

يتخذ مقياسا لكفاءة الإمتزاز عند السطح البيني . ويمتعمل بدلا عنها الرمز p^{C20} اختصارا . وكلما ازدادت قيمة p^{C20} كلما ازدادت منشط السطح في خفض شد السطح أو شد السطح البيني ، وعندما تزداد قيمة p^{C20} بمقدار وحدة واحدة فأنها تعنى ازدياد الكفاءة بمقدار عشر مرات ، أى أننا نحتاج إلى عشر تركيز منشط السطح في الطور المائل لبلوغ نقص الكفاءة التي كانت عليها قبل الزيادة .

ولذا افترضنا تركيب منشط السطح على أنه $CH_3(CH_2)_n^W$ حيث W الجزء المحب للماء من الجزيئة ، فإنه يكمن تجزئة المقدار ΔG_{tr} إلى تغيرات طاقة حرة على النحو الآتي :

$\Delta G_{tr}(-CH_3)$ الطاقة الحرة للانتقال لمجموعة المثل الطرفية من الجزيئة .
 $\Delta G_{tr}(-(CH_2)_n)$ الطاقة الحرة للانتقال لمجاميع $-CH_2-$ في سلسلة الهيدروكربون .

19- التأثيرية في اختزال شد السطح البيني : -

لاحظنا كيف أن شد السطح البيني في محلول منشط السطح يقل بانتظام مع ازدياد تركيز منشط السطح في المحلول حتى يتم بلوغ تركيز الميسل الحرج (CMC) . ويتجاوز هذا التركيز يبقى الشد السطحي البيني ثابتا . أن شد السطح أو شد السطح البيني عند تركيز الميسل الحرج يقابل أصغر قيمة للشد السطحي البيني أو أقصى ضغط سطح يمكن بلوغها في النظام .

وإن قيمة الشد عند هذه النقطة مقياس مناسب لتأثيرية منشط السطح في اختزال شد السطح أو شد السطح البيني . وعندما تزداد قيمة (CMC) على قابلية ذوبان منشط السطح في درجة حرارة معينة فإن القيمة الصغرى لشد السطح البيني يمكن الحصول عليها عند قيمة قابلية الذوبان القصوى بدلا من CMC . وتعرف الدرجة الحرارية

● ثبات الأنظمة الغروية ●

التي تتساوى عندها قابلية ذوبان منشط السطح الأيوني مع قيمة **CMC** بنقطة كرافت (**Krafft Point**) . ويرمز اليها **T_K** .

وبالنسبة الى منشطات السطوح التي تستعمل في درجات حرارة تقل عن **T_K** فإن الاختزال الأقصى في شد السطح البيني يمكن تقديره بدلالة تركيز منشط السطح عند تشبع المحلول . وإن مثل هذه المواد تظهر تأثيرية أوطأ في اختزال شد السطح البيني مقارنة بالمواد المشابهة التي تستعمل في درجات حرارة أعلى نقاط **T_K** الخاصة بها .

أسس الكيمياء الغروية

الأسئلة

- 1- كيف يمكن تفسير ثبات النظام الغروي وفق تصورات الطاقة الكامنة للتجاذب والتنافر للدقائق المنتشرة ؟
- 2- كيف يؤثر تركيز الأيونات المضاف على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة بين الدقائق المنتشرة في نظام غروي ؟
- 3- ما تأثير جهد السطح ψ_0 على الطاقة الكامنة الكلية للتأثيرات المتبادلة بين دقائق الطور المنتشر في نظام غروي ؟
- 4- اشرح حدود نظرية ثبات المنتشر الغروي . وضح العوامل المؤثرة لحدوث منشطات السطوح على تجميع الدقائق الغروية وثبات المنتشر الغروي ؟
- 5- ما هو دور منشط السطح في عملية انتشار مادة صلبة في سائل ؟
- 6- ما معنى تخثر وتزغيب الدقائق الصلبة الغروية ؟ وما تأثير منشط السطح في عملية التخثر والتزغيب ؟
- 7- يحدث التزغيب من خلال ميكانيكية الربط الجسرى . وضح هذه العبارة .
- 8- كيف تتجمع جزيئات منشط السطح لتكوين الميسل ؟ ما المقصود بتركيز الميسل الحرج ؟ اشرح تركيب وشكل الميسل ؟
- 9- ما معنى عدد تجمع الميسل ؟
- 10- اشرح كيفية إيجاد تركيز الميسل الحرج ؟ وشرح كذلك ترموديناميكية عملية تكوين الميسل ؟
- 11- ما معنى التذويب ؟ كيف يتم التذويب في وسط مائي وفي وسط غير مائي ؟

● ثبات الأنظمة الغروية ●

12- لعل من أهم خصائص منشط السطح قدرته على تقليل شد السطح او شد السطح البيني . اشرح المقصود بهذه العبارة مستعينا بالأشكال التوضيحية والعلاقات الرياضية اللازمة ؟

13- ما معنى كفاءة خفض شد السطح او خفض شد السطح البيني ؟

14- اشرح دور التأثيرية في اختزال شد السطح البيني ؟

15- ما معنى ثابت هاماكاز وكيف يؤثر هذا الثابت في قيمة الطاقة الكامنة للتجاذب بين الدقائق المنتشرة في نظام غروي ؟

16- كيف تؤثر قيمة ψ على الطاقة الكامنة للتتافر بين الدقائق المنتشرة في نظام غروي ؟

17- كيف يقاس ثابت المنتشر الغروي ، وما العوامل التي تدخل في قيمة هذا المقياس؟ ما العلاقة بين ثابت المنتشر (w) وثابت سرعة التحام الدقائق المنتشرة في وجود وغياب حاجز الطاقة ؟

18- ما علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بخواص انتشار الدقائق في نظام غروي ؟

19- ان منشطات السطوح الاعتيادية لا تكون ناعمة عندما يكون الصلب المراد نشره في نظام مشحونا بشحنة كهربائية . وضع هذه العلاقة

20- تكون الحواجز الكهربائية للتجمع غير مؤثرة في الوسط غير المائي الذي يمتاز بثابت عزل منخفض . اشرح مفهومك لهذه العبارة .

الباب السادس

"المستحلبات في الكيمياء الغروية"

1- الاستحلاب والمستحلب :

الاستحلاب (Emulsification) هو عملية انتشار سائل بشكل قطيرات صغيرة في سائل آخر ، ويطلق على النظام الناتج عندئذ المستحلب (Emulsion). وتكون القطيرة المنتشرة في المستحلب اكبر حجما عادة من الدقائق في الطور المنتشر لنظام غروي . ومن أمثلة المستحلبات الحليب والمايونيز والدهونات بكافة أنواعها والأصباغ ومواد التجميل ومبيدات الرش والمتلجات والأكثر من المواد الأخرى الطبيعية او المصنعة والاستحلاب يعد من أهم خصائص منشطات السطوح.

وعلى ذلك فالمستحلب إذن هو نظام يشتمل على سائلين لا يمتزجان ببعضهما البعض ويكون احد السائلين (وهو الطور المنتشر) بشكل قطيرات عالقة في السائل الآخر الذي يشتمل بوسط الانتشار . ويتمتع سائل وسط الانتشار بالاستمرارية بعكس الطور المنتشر الذي لا يكون مستمرا وإنما يتفصل عادة الى قطيرات صغيرة الحجم.

ويتمتع المستحلب بثبات كبير يمتد زمن هذا الثبات من دقائق قليلة الى بعض سنوات وتسمى القطيرات المنتشرة لمستحلب أيضا بالطور الداخلي في حين يسمى سائل وسط الانتشار بالطور الخارجي او الطور المستمر . ويستعمل الرمز Ø عادة للتعبير عن نسبة حجم الطور الداخلي (الطور المنتشر ، اي القطيرات) الى حجم الطور الخارجي (الطور المستمر او سائل الانتشار) كما في :

$$\text{حجم الطور الداخلي} = \frac{\text{حجم القطيرات}}{\text{حجم الطور الخارجي}} = \text{حجم سائل الانتشار} = \text{Ø}$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

وتكون قيمة ϕ بالنسبة للمستحلب المستقر في حدود 0.74 وإن ايجاد هذه القيمة يستند على فكرة تراص الكرات على أساس أن دقائق كل من الطورين تكون بشكل كرات وأن الطور الداخلي ينتشر بصورة متجانسة في الطور الخارجي للمستحلب . ويرتبط ϕ بلزوجة η المستحلب وفق العلاقة :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \phi)$$

وتختل هذه العلاقة عندما تقل قيمته ϕ عن 0.02 وعند رج سائلين لا يمتزجان ببعضهما معا مثل البنزين والماء رجاً شديداً ، فانهما ينتشران ببعضهما أول الأمر ولكنه يصعب القول بأن أحد السائلين يولف الطور الداخلي أو الخارجي للنظام لأنه سرعان ما تنفصل السائلان عن بعضهما عند إيقاف الرج ويعودان إلى ما كانا عليه قبل الرج .

وإذا أضيف مادة مناسبة إلى السائلين ثم أعيد رج المكونين فانه يلاحظ في هذه المرة انفصال السائلان عن بعضهما ببطئ شديد ، بل إن احدهما ينتشر في الآخر على هيئة قطيرات ويبقى هذا النظام ثابتاً لفترة من الزمن قبل أن يعودا كما كان قبل الرج .

وقد استخدمت معادلة أخرى نسب ولاسيما حين نترواح قيمة ϕ من صفر إلى 0.03 ، وهي :

$$\eta = \eta_0 / (1 - k \phi)$$

حيث k مقدار ثابت . وتضاف عادة مادة ثالثة إلى النظام المكون من سائلين عديمي الامتزاج ببعضهما وذلك لغرض زيادة ثبات واستقرار المستحلب الذي ينتج عند رجها معا ، وتكون هذه المادة المضافة منشط السطح . والمستحلبات تكون على نوعين وهما كما يلي :

1- المستحلبات العيانية Macroemulsions

2- المستحلبات المجهرية Microemulsions

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

يتراوح قطر الدفيقة في المستحلبات العيانية من (0.2) الى (50) مايكرومتر . وتصبح الدقائق قابلة للعيان تحت المجهر إذا بلغت قوة التحليل بالمجهر 0.25 مايكرومتر (وهو قطر اصغر بكثير) . أما قطر الدفيقة في المستحلبات المجهرية من (0.01) الى (0.2) مايكرومتر (أى من 10 الى 200 سنانومتر) . ويتخذ المستحلب ألوانا مميزة بحسب قطر الدقائق المنتشرة فيه فإذا كان قطر الدفيقة المنتشرة في حدود واحد مايكرومتر فإن المستحلب الناتج يكون ابيضاً حليب . ويتراوح لون المستحلب بين الأبيض الحليبي والأزرق عندما تتراوح أقطار القطيرات (1) الى (0.1) مايكرومتر . وإذا أصبح قطر الدقائق بحدود 0.1 الى 0.05 مايكرومتر فإن لون المستحلب يتغير الى البنى وشبه الشفاف بينما يصبح العالق شفافاً متى ما قل قطر الدفيقة عن 0.05 مايكرومتر . أما للمستحلبات العيانية فتكون في العادة معتمة . والمستحلبات المجهرية تكون شفافة او شبه شفافة تجاه الضوء المرئي .

ونرى ان تكوين مستحلب من سائلين يتطلب وجود مادة تائثة . وهذا المكون الثالث يسمى بعامل الاستحلاب (Emulsifying Agent) . ويقوم منشط السطح المضاف الى مزيج سائلين بهذا الفعل . فهو يساعد على ثبات النظام (المستحلب) الناتج . والواقع انه ليس بالامكان تحضير مستحلب من جمع سائلين نقيين مما حتى وان كانا لا يمتزجان ببعضهما البعض ، فان وجود عامل الاستحلاب معهما أمر ضروري لتكوين المستحلب وتمتعه بالثبات والاستقرار .

وبالاعتماد على طبيعة الطور المنتشر . فإن المستحلبات تصنف الى صنفين :

أولاً : الصنف الاول : -

وهو مستحلب الزيت في الماء ويرمز إليه بـ (O/W) حيث يشير (O) الى الزيت و (w) الى الماء . والزيت هنا يعنى أى سائل لا يمتزج مع الماء سواء كان زيتاً فعلاً أو سائلاً عضوياً أو أى سائل آخر غير الماء.

● أسس الكيمياء الغروية ●

ثانياً : الصنف الثاني :-

وهو مستحلب الماء في الزيت لهذا ويرمز إليه (W/O) . فالرمز الموجود في بسط النسبة بالنسبة لهذا الصنف وكذلك الصنف الأول يمثل الطور المنتشر أما الرمز الموجود في مقام النسبة فهو يشير الى سائل طور الانتشار . وقد يستعمل تعبير " الطور المستمر " أيضا مكافئا لطور الانتشار على اساس ان سائل وسط الانتشار لا ينقطع الى قطرات بل ويبقى في الطور الطبيعي المستمر .

ويلاحظ مما سبق ان الطور المنتشر بالنسبة لمستحلبات الصنف الأول هو قطرات الزيت ، اي قطرات السائل الآخر الذي لا يمتزج مع الماء ، أما الماء فهو بمثابة طور الانتشار او الطور المستمر . اما بالنسبة لمستحلبات الصنف الثاني فلأن قطرات الماء هي الطور المنتشر بينما يكون السائل بمثابة طور الانتشار أو الطور المستمر .

ويعتمد نوع المستحلب المتكون من قبل الماء والزيت بصورة رئيسية على نوع عامل الاستحلاب المستخدم ، ويعتمد بصورة جزئية على طريقة تحضير المستحلب ونسبة كل من الماء والزيت فيه . وبصورة عامة ، فان مستحلبات الماء في الزيت تنتج باستعمال عوامل الاستحلاب التي تمتاز بقابلية ذوبان اكبر في الماء مما في طور الزيت . وبالمقابل ينتج مستحلبات الزيت في الماء باستخدام عوامل الاستحلاب التي تمتاز بقابلية ذوبان اكبر في الزيت مما في الماء .

ويسمى هذا السلوك عادة بقاعدة برانكروفت (Bancroft). ومما هو جدير بالذكر ان نوعي المستحلبات (اي مستحلبات O/W و W/O) ليسا في توازن تيرموديناميكي مع بعضهما البعض ، وان احد النوعي يكون في الغالب أكثر ثباتا من النوع الآخر وذلك بالنسبة الى عامل استحلاب معين وعند نسبة تركيزية ودرجة حرارة معينة . يتضح من هذا السرد ان بالإمكان تحويل المستحلب من نوع (O/W مثلا) الى نوع لآخر (W/O) او بالعكس بتغيير الظروف من

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

تركيز ودرجة حرارة أو تغيير طبيعة عامل الاستحلاب ، ويدعى هذا بتحول المستحلب (Inversion of Emulsion) .

التمييز بين نوعي المستحلب :

يمكن التمييز بين نوعي المستحلب بعدة طرق نذكر منها -

أولاً : انه من السهل تخفيف المستحلب بإضافة السائل الذي يؤلف طوره المستمر (أي طور الانتشار) وليس بإضافة السائل الذي تتكون منه قطيرات الطور المنتشر . ووفقاً لهذه القاعدة ، فإن المستحلب من نوع O/W ينتشر في الحال في الماء ، أي ان الماء المضاف الى مثل هذا المستحلب سرعان ما يتجانس مع الماء الموجود في المستحلب بينما لا يتحقق ذلك اذا كان المستحلب من نوع W/O إذ ان المستحلب من النوع الأخير سرعان ما يتخفف مع طور زيتي .

ثانياً : يمتاز المستحلب من نوع O/W بتوصيل كهربائي شبيه بما للطور المائي ، أما المستحلب من نوع W/O فانه لا يوصل التيار الكهربائي بدرجة محسوسة .

ثالثاً : يمكن تكوين المستحلبات من نوع W/O بواسطة أصباغ لهل قابلة الذوبان في الزيت (السائل غير المائي الموجود في المستحلب) ، أما المستحلبات من نوع O/W فإنها تظهر ألواناً باهته عند إضافة الأصباغ إليها . وإذا أبدت مستحلبات O/W استعداداً للتلون فإن ذلك يتم بشكل أحسن باستخدام أصباغ لها القدرة على الذوبان في الماء .

رابعاً : إذا كان للطورين في مستحلب معاملات انكسار متباينة ، فإن الفحوصات المجهرية تفيد عندئذ في التعرف على طبيعة القطيرات الموجودة في المستحلب . وتبدو القطيرة تحت المجهر افتح في اللون إذا كان معامل

● أسس الكيمياء الغروية ●

انكسارها أكثر مما للطور المستمر ، في حين تبدو أعمق في اللون إذا كان معامل انكسارها أقل مما للطور المستمر . وهكذا يمكن تمييز كل من الطورين في مستحلب من معرفة معاملي الانكسار لهما .

خامساً : اختبار ورق الترشيح - ان قطيرة المستحلب من نوع O/W تترك بقعة رطبة على ورق الترشيح عند ملامستها إياها في حين لا تترك قطيرة المستحلب من نوع W/O مثل هذا التأثير . إذا غمرت ورقة الترشيح في محلول 20 % من كلوريد الكوبالت ثم جففت الورقة ومن ثم استعملت الورقة الجافة لإجراء الاختبار السابق الذكر فإن البقعة الرطبة تبدو بلون قرمزي إذا كان المستحلب من نوع O/W بينما تبقى زرقاء اللون (وهي نفس لون الورقة) إذا كان المستحلب من نوع W/O .

2- ثبات المستحلب : Emulsion Stability :-

أ - تكوين المستحلبات : Formation of Emulsion :-

عند تكوين مستحلب يتهدم عادة أحد السائلين غير القادرين على الامتزاج إلى دقائق صغيرة تنتشر في السائل الآخر . والمعروف ان الشد السطحي البيني بين سائلين غير قادرين على الامتزاج معا اكبر دائما من الصفر ، ولذا فان انتشار أحد السائلين بشكل دقائق صغيرة في السائل الآخر يكون مقترنا بزيادة هائلة في السطح البيني وهو سطوح تماس جميع الدقائق الصغيرة المنتشرة مع السائل (طور الانتشار) ويكون الانتشار مصحوبا بزيادة كبيرة في الطاقة الحرة للسطح البيني للنظام .

والمستحلب الذي يتكون بهذه الكيفية يكون عادة غير مستقر من الناحية الترموديناميكية وذلك قياسا بالحالة عندما يكون السائلان منفصلين عن بعضهما بأقل مساحة سطحية ، أي قياسا بالحالة قبل تحول أحد السائلين إلى قطيرات منتشرة في

● المستحلبات في الكيمياء الغروية

السائل الآخر . وهذا يفسر لنا سبب عدم إمكان تكوين مستحلب من جميع سائلين
تقيين معا .

وواضح من هنا ان وظيفة عامل الاستحلاب تكون في إعطاء الثبات
والاستقرار لمدة كافية من الزمن لهذا النظام غير المستقر من حيث الأساس .
وهذا ما يقوم به عامل الاستحلاب تماما من خلال امتزاجه عند السطح بين السائلين
وتكوينه غشاء بينهما موجبا (**Oriented**) . وهذا الغشاء يبني يؤدي عددا
من الوظائف :

أولاً : يقلل شد السطح البيني بين سائلي المستحلب ويقلل كذلك عدم الاستقرار
الثيروديناميكي للمستحلب الناتج عن ازدياد المساحة السطحية البينية بين
الطورين .

ثانياً : يقلل سرعة التحام دقائق الطور المنتشر بسبب استحداثه لحواجز
ميكانيكية او كهربائية او حواجز تجسيم حول الدقائق . فالحواجز الكهربائية
(**Electric Barriers**) وحواجز التجسيم (**Steric Barriers**) تمنع
التقارب الكثير للدقائق عن بعضهما البعض . أما الحواجز الميكانيكية
(**Mechanical Barriers**) فاما تزيد من مقاومة الدقائق المنتشرة للدرجة
الميكانيكية (**Mechanical shocks**) وتمنع الدقائق او القطيرات
المتصادمة مع بعضهما البعض من الالتحام والاندماج معا .

وعند تكوين المستحلبات العيانية فان تقليل الشد السطحي البيني يؤدي الى تقليل
الشغل الميكانيكي اللازم لهدم الطور الداخلي الى دقائق منتشرة . أما بالنسبة الى
المستحلبات المجهرية فان شد السطح البيني يقل . ولو بصورة مؤقتة ، الى الصفر كي
يحدث الاستحلاب بشكل تلقائي .

أسس الكيمياء الغروية

ب- العوامل التي تتحكم في ثبات المستحلب :

تشير كلمة " الثبات " Stabily " عند تطبيقها على المستحلبات الى مقاومة المستحلب لالتحام قطراته المنتشرة . ان صعود وهبوط القطرات بسبب تباين كثافتها عن كثافة الطور المستمر لا يعد عادة شكلا من أشكال عدم الثبات .

أما التزغيب (Flocculation) والتخثر (Coagulation) للقطرات المنتشرة وان كانا نمطين من أنماط عدم الثبات إلا أنها أقل حدة وتأثيرا من تلك العمليات كالاتحام (Coalescence) أو الهدم . والعوامل التي تتحكم في تزغيب القطرات المنتشرة في مستحلب هي نفسها التي تؤثر في عملية التزغيب بأي منتشر .

وتعد سرعة التهام قطرات مستحلب المقياس الكمي الوحيد لثبات المستحلب . وتقل مثل هذه السرعة من حساب عدد القطرات في وحدة الحجم من المستحلب كدالة للزمن باستخدام خلية خاصة يتم فحص المستحلب الموضوع فيها تحت المجهر . كما ان السرعة التي تلتحم بها قطرات مستحلب عياني لتكوين قطرات ثم قطرات وبالتالي الى هدم المستحلب تتوقف على عدة عوامل وهي كما يلي :

الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البيني .

1- وجود حاجز كهربائي ، وحاجز التجسيم لالتحام القطرات .

2- لزوجة الطور المستمر .

3- التوزيع الحجمي للقطرات .

4- نسبة حجم الطور بالنسبة لمكوني المستحلب .

5- درجة الحرارة .

أولاً : الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البيئي :

تكون قطيرات مائل الطور المنتشر في مستحلب بحالة حركة مستمرة ، ولذا تحدث اصطدامات مستمرة بين القطيرات المتحركة . فقد يحدث عند وقوع التصادم بين قطيرتين ان يتمزق غشاء السطح البيئي المحيط بكل من القطيرتين مما ينتج عنه التحام القطيرتين واندماجهما معا لتكوين قطيرة اكبر لان هذه العملية تؤدي عادة الى تقليل الطاقة الحرة للنظام . واذا استمرت هذه العملية فان الطور المنتشر يتفصل عن المستحلب وبذلك يتهدم المستحلب كنظام ثابت .

والقوة الميكانيكية لغشاء السطح البيئي تعتبر من العوامل المهمة التي تتحكم في ثبات المستحلب ولاسيما المستحلب العياني . ولغرض بلوغ الثبات الأقصى مع غشاء السطح البيئي فان جزيئات منشط السطح المكونة للغشاء يجب ان تكون مترابطة ومترابطة بقوة مع بعضها البعض ، كما ولابد ان تكون للغشاء مرونة عالية . ان غشاء السطح البيئي بين قطيرتين شبيهة بالغشاء بين فقاعتين هو البينتين متماسكين في رغبة وذلك من حيث المرونة والمتانة .

تكون أغشية السطح البيئية المتكونة من منشطات السطوح النقية غير مترابطة عادة ولذا فإنها لا تمتلك المرونة والمتانة اللازمين ، وعلى هذا فان عامل الاستحلاب الجيد هو مزيج من منشطين او أكثر . والنموذج الشائع لعامل الاستحلاب هو مزيج منشطين أحدهما قابل للذوبان في الطور الزيتي .

ولقد وجد أن منشط السطح القابل للذوبان في الطور الزيتي والذي يمتلك مجموعة كلاره طويلة وخطية ومجموعة محبة ذات قطبية ضعيفة بسبب زيادة التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات كما ويزيد من تراض الجزيئات معا ويهذا يكتسب الغشاء البيئي قوة ميكانيكية كبيرة ومن المعروف الآن ان إضافة كمية من كحول اللوريل **Lauryl** الى مستحلب كبريتات لوريل الصوديوم (**Sodim Lauryl Sulphats**) تؤدي

● أسس الكيمياء الغروية ●

الى تكوين غشاء بينى أحادى الجزيئة (**Unimolecular**) وتكون الجزيئات فيه بحالة تراض تام وهذا ما يزيد من ثبات واستقرار المستحلب .

كما وان إضافة كلوريد الصوديوم الى المستحلب تسبب تقلص الطبقة الكهربائية المزدوجة من حول القطيرة مما ينتج عنه نقصان التناثر الالكتروستاتيكي بين المجاميع المحبة بحيث يسهل تقارب السلاسل الكارهة عن بعضها البعض وبهذا يزداد تراض جزيئات منشط السطح وتزداد بذلك مرونة ومتانة الغشاء البيني . ومن الأمثلة على مزيج من منشطى سطح احدهما قابل للذوبان فى الطور الزيتى والأخر قابل للذوبان فى الطور المائى وللذين يستعملان معا كعامل استحلاب هو استر السريتول (**Sorbitol Ester**) ، واستر السريتول الذى يضم متعدد الأوكسى إيثيلين (أي مشق الأوكسى إيثيلين لإستر السريتول).

وبالنظر لزيادة فعالية الإستر الثانى فان المجاميع المحبة فيه تستطيع الامتداد الى عمق اكبر داخل الماء وذلك بالقياس باستر السيتول الذى لا يحتوى على متعدد الأوكسى إيثيلين . ان مثل هذه الفعالية تساعد المجاميع الكارهة فى الاسترئين على الاقتراب عن بعضها البعض فى غشاء السطح البيني ، وبهذا يحدث تأثير متبادل أقوى قياسا بالحالة عندما يكون كل منشط موجودا على انفراد

والأغشية التي تحيط بالقطيرات فى المستحلبات العيانية من نوع **W/O** لا بد ان تكون كثيفة وتتمتع بالقوة والصلادة وهذه تنطوى على وجود قوى جانبية قوية بين الجزيئات وتوجه جيد ومتكامل للغشاء بالنسبة للسطح البيني . ان هذا النوع من الغشاء ضروري جدا لان قطيرات الماء فى هذه المستحلبات (من نوع **W/O**) تحمل أما شحنة صغيرة أو تكون عديمة الشحنة وهذا يعنى انعدام الحاجز الكهربائى للالتحام .

وان الذى يقاوم الالتحام هو فقط الحاجز الميكانيكى الناتج عن القوة والمتانة. ان مثل هذه المقاومة الميكانيكية هى التى تحافظ على وجود القطيرات وصمودها أثناء التصادمات مع القطيرات . وان الصلادة العالية لأغشية القطيرات هى سبب دوام

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●
وثبتت القطيرات المجاورة ، و لعل من دلائل هذه الصلادة الشكل غير المنتظم لقطيرة الماء في المستحلب على عكس الأشكال الكروية المنتظمة لقطيرات الزيت في المستحلبات من نوع O/W.

2- وجود حاجز كهربائي ، وحاجز التجسيم للاتحام القطيرات :

ان وجود شحنة كهربائية على قطيرة منتشرة هو منشأ الحاجز الكهربائي الذي يعيق اقتراب والتحام القطيرة مع قطيرة أخرى . فالشحنات الكهربائية المتشابهة على قطيرات مستحلب تؤدي الى استحداث حاجز كهربائي يقف حائلا دون التحام واتئماج القطيرات المتصادمة مع بعضها البعض . ان مثل هذا الحاجز الكهربائي له أهمية بالغة في المستحلبات من نوع O/W ، وان مصدر الشحنات على القطيرات المنتشرة في هذه المستحلبات هو طبقة منشط السطح الممتزة مع توجه النهايات المحبة نحو الطور المائي .

ان نوع الشحنة على القطيرة يتبع شحنة منشط السطح الأيوني ، فيما إذا كان منشط السطح كاتيوني ام انيوني ، أما المستحلبات المستقرة بواسطة منشطات السطح غير الأيونية فان شحنة القطيرات المنتشرة تنشأ إما من إمتزاز الأيونات الأخرى الموجودة في الطور المائي على القطيرات وأنها تنجم عن التماس الاحتكاكي (Frictional Contact) بين القطيرات والطور المائي . وفي الحالة الأخيرة، فان الطور الذي يمتلك ثابت عزل أعلى يكون عادة مشحونا بشحنة موجبة .

أما في المستحلبات من نوع W/O فلأن الشحنة (ان وجدت) على القطيرات المنتشرة فإنها تكون قليلة ، وتدل الدراسات على عدم وجود ارتباط بين ثبات المستحلب والشحنة التي تحملها القطيرة . والواقع ان هناك علاقة عكسية بين جهد زيتا وثبات القطيرات تجاه الاتحام في مستحلبات الماء في البنزين المستقرة بواسطة صابون الاولينات (Oleate Soaps) للقلزات المتعددة التكافؤ، وان المثبت الفعلي

أسس الكيمياء الغروية

لهذه الأنظمة هو اوليئات الفلز القاعدية غير القابلة للذوبان والناجمة عن التحلل المائي لاوليئات الفلزية الأصلية .

ان الاوليئات الفلزية التي لا تستطيع المساهمة في ثبات مستحلبات الماء في البنزين لا تظهر في نفس الوقت اي تحلل مائي وتمتاز عادة بجهد زيتا عال . وعندما تكون نواتج التحلل المائي غير قادرة على الذوبان في اي من طورى المستحلب فانها تتركز عند السطح البيني وتمنع بذلك من تكوين طبقة كهربائية مزدوجة في الطور الزيتي . ان تراكم مثل هذه النواتج عند السطح البيني يسبب ثبات المستحلب من نوع الماء في الزيت (W/O) بسبب ميل اوليئات الفلز القاعدية للترطب بالبنزين من جهة والى تكوينها غشاء السطح البيني (أو طبقة) الذي يمتاز بالقدره على منع الالتحام القطيرات المائية بصورة ميكانيكية من جهة أخرى.

فقد يحدث ان يتم إرغام التجمعات التي تتكون في غشاء السطح البيني على تنظيم نفسها وفق نسق معين يتسم بطلاقة عالية وذلك من خلال التقرب المتزايد للقطيرات المنتشرة بحيث ينتج عنه نشؤ حاجز التجسيم للالتحام . فالمجاميع المحبة للماء في منشط السطح الذي يولف غشاء السطح البيني في مستحلب من نوع O/W يمكن إرغامها على فقدان الماء عند تقارب القطيرات المنتشرة عن بعضها البعض وبهذا فإنها تتخذ عندئذ ترتيبات مغايرة لما كانت عليها في الماء وهذا من شأنه أيضا تكوين حاجز التجسيم للالتحام . وفي المستحلبات من نوع W/O فان امتداد المجاميع الالكيلية لمنشط السطح في غشاء السطح البيني الى الطور الزيتي يشئ هو الآخر حاجز التجسيم للالتحام.

المستحلبات في الكيمياء الغروية

3- لزوجة الطور المستمر :

يقبل معامل النفوذ (D) لقطيرات منتشرة في مستحلب بزيادة لزوجة (η) الطور المستمر بموجب العلاقة :

$$D = \frac{KT}{6 \pi \eta a}$$

حيث k ثابت بولتزمان ، T درجة الحرارة المطلقة ، a نصف قطر القطيرة . ويقبل تردد اصطدام القطيرات كما وتقل سرعة اتحام القطيرات بنقصان ثابت النفوذ (D).

وتزداد لزوجة الطور الخارجي (سائل الانتشار) بازدياد عدد القطيرات العالقة فيه ، وهذا هو احد الأسباب التي تجعل العديد من المستحلبات أكثر ثباتاً في الحالة المركزة منها في الحالة المخففة . ويمكن زيادة لزوجة الطور الخارجي في مستحلب بإضافة بعض المواد إليه ، وتسمى مثل هذه المواد المضافة بعوامل التثخين (Thickening Agents) وهي إما مواد طبيعية أو تحضر صناعياً . والمعروف ان أطوار السائل البلورية مهمة بالنسبة الى ثبات المستحلبات .

4- التوزيع الحجمي للقطيرات :

لعل من أهم العوامل المؤثرة على سرعة اتحام قطيرات مستحلب هو التوزيع الحجمي للقطيرات . إذ يزداد ثبات المستحلب كلما صغر مدى التوزيع الحجمي للقطيرات . ان مساحة السطح البيني بالنسبة الى وحدة الحجم للقطيرة الكبيرة تكون اقل مما للقطيرة الصغيرة . والقطيرة الكبيرة في المستحلبات العيانية تكون أكثر ثباتاً من ناحية الثيرموديناميكية من القطيرة الصغيرة ، الا انها تنمو عادة على حساب القطيرات الصغيرة ، وان استمرار مثل هذا النمو ينتج عنه عادة هدم المستحلب وتحطيمه . ان

● أسس الكيمياء الغروية ●

مستحلبا بتوزيع حجمي معين يكون أكثر ثباتا من مستحلب آخر له نفس معدل حجم الدقيقة ولكن بتوزيع حجمي أكبر .

5- نسبة حجم الطور :

عندما يزداد حجم الطور المنتشر في مستحلب عياني فإن غشاء السطح البيني يتعدّد باستمرار أكثر فأكثر حتى يحيط بقطيرات المادة المنتشرة ويزداد بذلك عدم الثبات الخاص بالنظام . ويزداد حجم الطور المنتشر حتى يزيد على حجم الطور المستمر فإن نوعية المستحلب (فيما إذا كان من نوع O/W أو W/O) يتأبها عدم الاستقرار .

أي أن المستحلب من نوع معين (إذا كان من نوع O/W مثلا) يصبح عندئذ أقل استقرارا من النوع الآخر (W/O) طالما أن مساحة السطح البيني التي أصبحت تضم الطور المنتشر أكبر من المساحة اللازمة للإحاطة بالطور المستمر . وقد يحدث تحول في المستحلب بزيادة كمية الطور المنتشر إلا إذا تعذر على عامل الاستحلاب تكوين أكثر من نوع واحد من المستحلبات .

6- درجة الحرارة :

تسبب درجة الحرارة تغيرات محسوسة في شد السطح البيني لطورين موجودين معا في نظام بالإضافة إلى إحداث تغييرات في طبيعة ولزوجة غشاء السطح البيني . كما أن درجة الحرارة تؤثر أيضا في قابلية الذوبان النسبي لعامل الاستحلاب في طور النظام . وكذلك في الضغوط البخارية ولزوجة كل من طوري المستحلب .

كما وتسبب زيادة درجة الحرارة التهيّج الحراري للقطيرات المنتشرة . ينتج من هذه الأبعاد المختلفة للتأثيرات الحرارية بأن ثبات المستحلب يعتمد بشكل لا يقبل الشك على درجة الحرارة . أن تغييرات درجة الحرارة قد تؤدي إلى تحول المستحلب أو إلى هدمه وتحطيمه .

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

ويتمتع عامل الاستحلاب عادة بأقصى كفاءة وتأثير بالقرب من الدرجة الحرارية التي تكون لعامل الاستحلاب أقل ذوبانية في المذيب حيث يمتلك عامل الاستحلاب في تلك الدرجة الحرارية أكبر نشاط سطحي . ولما كانت ذوبانية (قابلية ذوبان) عامل الاستحلاب تتغير بتغير درجة الحرارة فإن ثبات المستحلب يتغير هو الآخر تبعاً لذلك .

وعموماً فإن أي شيء من شأنه التأثير على السطح البيني فإنه يؤثر أيضاً على ثبات المستحلب ، فإذا كان التأثير سلبياً قلل الثبات وإن كان إيجابياً زاد الثبات . إن ازدياد الضغط البخاري من جراء زيادة درجة الحرارة يزيد من انسياب الجزيئات خلال السطح البيني مما ينتج منه نقصان ثبات المستحلب .

إن سرعة التحام قطيرات كروية الشكل في مستحلب بنتيجة تصادم القطيرات بالاعتماد على عملية النفوذ وحدها تتناسب مع نصف قطر التصادم للقطيرة ، ومعامل (D) ومربع تركيز القطيرات من خلال العلاقة التالية :

$$\frac{-dn}{d\tau} = 4 \pi D r n^2$$

حيث r نصف قطر التصادم وهو المسافة التي تفصل بين مركزي قطيرتين متصادمتين و n عدد القطيرات في السنتيمتر المكعب للواحد من المستحلب . ويفترض في هذه العلاقة أن كل اصطدام يكون مؤثراً في تقليل عدد القطيرات ، فإذا افترض وجود حاجز طاقة E للالتحام ، فإن :

$$\frac{-dn}{d\tau} = 4 \pi D r n^2 e^{-E/KT}$$

● أسس الكيمياء الغروية ●

وإذا جرى تكامل هذه المعادلة في درجة حرارة ثابتة فإنه يتم الحصول على :

$$\frac{-dn}{d\tau} = 4\pi D r \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

وبالاعتماد على قيمة D من معادلة أينشتاين :

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta a}$$

حيث a معدل نصف قطر القطيرة ، وإذا افترض أن الالتحام يتم حيث تلقي

قطيرتان معا بحيث يصبح $r = 2a$ ، فإنه :

$$\frac{1}{n} = 4\pi \frac{KT}{6\pi\eta a} 2a \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

$$= \left(\frac{4KT}{3\eta} \right) \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت}$$

وتحسب n عادة من عدد القطيرات في وحدة الحجم للمستحلب

تحت المجهر ، فإذا رسمت علاقة t مقابل $1/n$ فإنه يصبح بالإمكان تقدير

قيمة E من ميل المستقيم الناتج الذي يساوى المقدار $\frac{4KT}{3\eta} e^{-E/KT}$.

ولابد أن نسجل هنا أن قيمة E ليست ثابتة دائما إذ أن هذه القيمة تتغير بتغير

حجم أو عدد القطيرات في المستحلب . وإذا افترضنا معدل حجم القطيرة

هو V' حيث $V' = V/n$ وأن V هو الكسر الحجمي (Volume Fraction)

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

للطور المنتشر ، اى حجم الطور المنتشر لكل سنتيمتر مكعب من المستحلب ، فيكون :

$$V^* = \frac{4}{3} \left(\frac{VKT}{\eta} \right) \tau e^{-E/KT} + \text{ثابت} .$$

وبتفاضل هذه المعادلة فإنه يتم الحصول على سرعة التحام القطيرات ومن ثم الاستدلال على ثبات المستحلب ، حيث يكون :

$$\begin{aligned} dV^*/dT &= \frac{4}{3} \left(\frac{VKT}{\eta} \right) e^{-E/KT} \\ &= A e^{-E/KT} \end{aligned}$$

المقدار A في المعادلة الأخيرة هو ثابت بالنسبة الى مستحلب معين ويسمى " عامل التصادم " (Collision Factor) . ويتركز تأثير منشطات السطوح المستعملة كعوامل استحلاب في قيمة E التي تمثل حاجز الطاقة لالتحام القطيرات ، والحاجز هنا يمثل الجانبين الكهربائي والميكانيكي معا .

3- تحول المستحلبات : Inversion of Emulsions :-

يمكن لمستحلب من نوع معين (مثل W/O) التحول الى مستحلب من النوع الآخر (O/W) او بالعكس وذلك بتغيير ظروف الاستحلاب المدرجة أدناه :

- 1- تغيير ترتيب إضافة الأطوار : أن إضافة الماء الى الزيت الذي يحتوى على عامل الاستحلاب قد يؤدي الى تكوين مستحلب الماء فى الزيت (W/O) بينما تسبب إضافة الزيت الى الماء الذى يحتوى على نفس عامل الاستحلاب الى تكوين مستحلب الزيت فى الماء (O/W) .

اسس الكيمياء الغروية

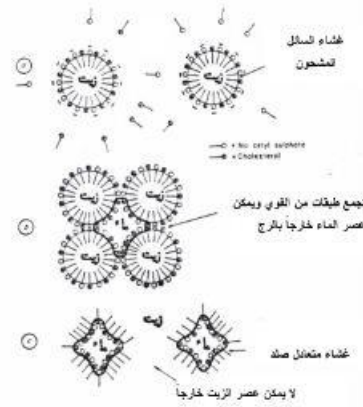
- 2- بالتحكم في طبيعة عامل الاستحلاب : فإذا جعل عامل الاستحلاب أكثر قدرة على الذوبان في الطور الزيتي ينتج مستحلب الماء في الزيت (W/O) بينما إذا كان عامل الاستحلاب أكثر ذوبانية في الماء يتكون عندئذ مستحلب الزيت في الماء (O/W).
- 3- تغير نسبة حجم الطور : فمثلا تؤدي زيادة نسبة الزيت الى الماء في المستحلب الى جعل المستحلب من نوع الماء في الزيت (W/O) بينما إذا زادت نسبة الماء الى الزيت يتكون مستحلب الزيت في الماء (O/W).
- 4- الطور الذي يذاب فيه عامل الاستحلاب : ذكرنا فيما مضى ان عامل الاستحلاب الجهد يكون مزيجا من منشطين للسطح . فإذا وضع منشط السطح الأكثر حبا للماء في الطور المائي فإنه يتكون مستحلب الزيت في الماء بينما يؤدي العكس الى تكوين مستحلب الماء في الزيت .
- 5- درجة حرارة النظام : لنفرض ان مستحلبا من نوع الزيت في الماء قد اكتسب ثباتا باستخدام منشط السطح غير الأيوني من متعدد الاوكسي اثيلين، وبزيادة درجة حرارة مثل هذا المستحلب يصبح منشط السطح أكثر كارها للماء ولذا فإن المستحلب يتحول الى نوع الماء في الزيت، وبالمقابل ، فإن هناك مستحلبات مستقرة بواسطة منشطات السطوح الأيونية ، وان تبريد هذه المستحلبات يسبب تحويلها الى مستحلبات من نوع الماء في الزيت.
- 6- محتوى المستحلب من الإلكتروليت او المواد المضافة : ان إضافة الإلكتروليت قوى الى مستحلب من نوع الزيت في الماء (O/W) المستقر بواسطة منشطات السطوح الأيونية تؤدي الى تحويله الى مستحلب من نوع الماء في الزيت وذلك بتقليل الجهد الكهربائي على القطرات المنتشرة وبزيادة

● المستحلبات في الكيمياء الغروية

التأثيرات المتبادلة بين أيونات منشط السطح والأيونات المقابلة وبهذا تصبح أقل حياً للماء .

كما وان إضافة الكحولات ذات السلاسل الطويلة أو إضافة الأحماض الدهنية تؤدي إلى تحويل المستحلبات من نوع الزيت في الماء إلى مستحلبات من نوع الماء في الزيت بسبب جعل مزيج منشطي السطح المستعمل كعامل استحلاب أكثر كرها للماء .

ويجب إزالة أية شحنة قد توجد على قطيرات الزيت المنتشرة في الماء في مستحلب من نوع الزيت في الماء وذلك عند تحويلها إلى مستحلب من نوع الماء في الزيت ولا بد ان يتكون في هذه العملية غشاء مرن وصلد في السطح البيني عند تكوين المستحلب الجديد ويتضح ذلك من الشكل 11



● أسس الكيمياء الغروية ●

واستنادا إلى هذه الميكانيكية فإنه يتم معادلة الغشاء المشحون في مستحلب الزيت في الماء بحيث تعمل قطيرات الزيت على التخثر وتكوين الطور المستمر . وتجرى إحاطة الماء المحصور بين قطيرات الزيت بغشاء بيني ويترتب هذا الغشاء بالشكل الذي يؤدي إلى تكوين قطيرات الماء التي لا تثبت إن تكتسب الثبات والاستقرار بواسطة غشاء صلد غير مشحون وبهذا يكون مستحلب الماء في الزيت.

4- النظريات الخاصة بنوع المستحلب :

علما أن السطح البيني يشتمل على إمتزاز وتوجه جزيئات منشط السطح عند سطوح التقاء القطيرات المنتشرة مع سائل وسط الانتشار . والمعتقد أن هناك تباين في الشد السطحي البيني (ضغط السطح البيني) على جهتي غشاء السطح البيني . فالشد السطحي بين النهايات المحبة للماء لجزيئات منشط السطح الممتدة نحو الماء يختلف عن الشد السطحي عند النهايات الكارهة لجزيئات منشط السطح المتصلة بالطور الزيتي .

وهكذا فإن شد السطح البيني حيث تلتقي المجاميع المحبة للماء يختلف عادة عن الشد السطح البيني حيث توجد المجاميع الكارهة للماء ، وما ينطبق على شد السطح البيني ينطبق تماما على ضغط السطح البيني . وعند تكوين المستحلب فإن هذه المنطقة البينية تميل عادة إلى الانحناء لكي تقلل المساحة السطحية لذلك الجانب الذي يتمتع بشد سطح بيني أعلى (أو ضغط سطح بيني أقل) ، وهذا من شأنه تقليل الطاقة الحرة للسطح البيني .

● المستحلبات في الكيمياء الغروية

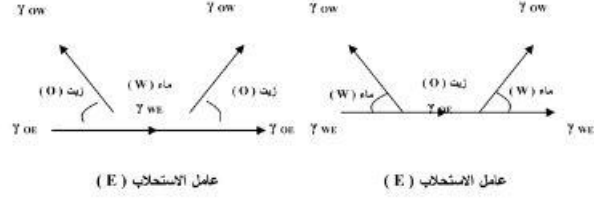
فإذا كان شد السطح عند ملتقى المجاميع الكارهة بالزيت أكبر (أو ان ضغط السطح البيني أوطأ) من الشد عند ملتقى المجاميع المحبة مع الماء فإن المساحة السطحية للجانب الأول (ملتقى المجاميع الكارهة مع الزيت) تقل ما يجعل غشاء السطح البيني مقعرا تجاه الطور الزيتي وهذا يؤدي الى احتباس الزيت داخل الماء فيتكون بذلك مستحلب الزيت في الماء .

وبالمقابل ، إذا كان شد السطح البيني في المنطقة التي تلتقي عندها المجاميع المحبة مع الماء أكبر (أو ضغط السطح البيني اصغر) مما في المنطقة التي تلتقي عندها المجاميع الكارهة مع الطور الزيتي فإن المنطقة الأولى تقل في المساحة فيصبح الغشاء عندئذ مقعرا نحو الماء وبذا يتحصر الماء داخل الزيت فيتكون مستحلب الماء في الزيت .

ان عامل الاستحلاب الذي يفضل الذوبان في الزيت فإنه ينتج بطبيعة الحال شد سطح بيني أقل (أو ضغط سطح بيني أعلي) عن السطح البيني من جهة طور الزيت وتسبب في تكوين مستحلب الماء في الزيت . كما وأن عامل الاستحلاب الذي يفضل الذوبان في الماء ، فإنه ينتج شد سطحي بيني أقل (أو ضغط سطح بين أعلي) عن السطح البيني من جهة طور الماء ويسبب بذلك في تكوين مستحلب الزيت في الماء

وقد وضع تفسيرا آخر لتكوين نوع معين من المستحلب دون النوع الآخر على أساس الفروق في زوايا التماس عند الحدود الفاصلة لمكونات المستحلب : (الزيت : الماء : عامل الاستحلاب) كما في الشكل التالي . فإذا كانت زاوية تماس الزيت ، عند ملتقى الزيت بالماء وبعامل الاستحلاب ، أقل من 90 درجة (وهى الزاوية المقاسة في طور الزيت) فإن سطح الزيت يصبح مقعرا نحو الماء مكونا بذلك مستحلب الماء في الزيت .

● أسس الكيمياء الغروية ●



$$\gamma_{WE} = \gamma_{OE} + \gamma_{OW} \cos \Theta$$

$$\gamma_{OE} = \gamma_{WE} + \gamma_{OW} \cos \Theta$$

$$\therefore \gamma_{WE} > \gamma_{OE}$$

$$\therefore \gamma_{OE} > \gamma_{WE}$$

تكوين مستحلب من نوع (W / O)

تكوين مستحلب من نوع (O / W)

وبالمقابل ، إذا حدث أن كانت زاوية تماس الماء ، عند ملتقى الزيت بالماء ويعامل الاستحلاب ، أقل من 90 درجة (وهي الزاوية المقاسة في طور الماء) فإن سطح الماء يصبح مقعرا نحو الطور الزيتي مكونا بذلك مستحلب الزيت في الماء . فإذا مثلنا للسطح بين عامل الاستحلاب والطور الزيتي بالرمز OE وللسطح بين الطور الزيتي والماء بـ OW وللسطح بين الماء وعامل الاستحلاب بالرمز WE فإنه يلاحظ في الشكل السابق أنه عندما تكون زاوية تماس الزيت أصغر من 90 درجة يكون $\gamma_{OE} < \gamma_{WE}$ أي يصبح شد السطح بين الطور الزيتي وعامل الاستحلاب أصغر مما بين الماء وعامل الاستحلاب وبهذا يكون عامل الاستحلاب أكثر كرها للماء.

لما إذا كانت زاوية تماس الماء أصغر من 90 درجة فإن $\gamma_{OE} < \gamma_{WE}$ أي يكون شد السطح بين الماء وعامل الاستحلاب أقل مما بين الطور الزيتي وعامل

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

الاستحلاب وبهذا يكون عامل الاستحلاب أكثر حيا لطور الماء. وهكذا فإن عامل الاستحلاب الأكثر حيا للماء يكون مستحلب الزيت في الماء إما عامل الاستحلاب الأكثر كرها للماء فإنه يسبب تكوين مستحلب الماء في الزيت .

ونري ان هذه القاعدة مهمة بصورة خاصة بالنسبة لعوامل الاستحلاب الصلبة التي لا تذوب في أى من طورى المستحلب بشكل ملحوظ وكذلك بالنسبة لعوامل الاستحلاب التي تعاني الإمتزاز على مواد صلبة غير قادرة على الذوبان في طورى المستحلب . فإذا كان عامل الاستحلاب قادرا على الذوبان في أى من طورى المستحلب فإن ذلك يعنى عدم وجود زاوية تماس مع الطور الذى يذوب فيه ، او ان زاوية التماس تصبح غير قادرة للقياس .

ومن الناحية الوصفية . يمكن القول انه إذا كان عامل الاستحلاب قابلا للذوبان فى احدى طورى المستحلب فإن زاوية تماسه مع ذلك الطور الذى يذوب فيه بسهولة تختسب صفرا . وتكون مثل هذه القيمة لزاوية التماس اقل من قيمة زاوية التماس مع الطور الذى يصعب ذوبان عامل الاستحلاب فيه .

وعلى هذا يعتبر الطور الذى يذوب فيه عامل الاستحلاب فيه عامل الاستحلاب بمثابة الطور الذى المستمر والطور الذى يصعب ذوبان عامل الاستحلاب فيه بمثابة الطور المنتشر . وعلى هذا فإن عوامل الاستحلاب التي تذوب في الطور الزيتى تسبب تكوين مستحلبات الماء في الزيت ، أما عوامل الاستحلاب التي تذوب في الماء فإنها تكون مستحلبات الزيت في الماء .

وقد أمكن هذه الفكرة بالنسبة للمستحلبات التي تحتوى على منشطات السطوح وعلى كبريتات الباريوم $BaSO_4$ كموا تساعد على استقرار المستحلبات وثباتها . وعندما كانت زاوية التماس المقاسة في الطور المائى اكبر بقليل من 90 درجة تكون مستحلب الماء في الزيت .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وعندما كانت زاوية التماس هذه أقل من 90 درجة بقليل تكون مستحلب الزيت في الماء وعندما تصبح زاوية التماس أكبر بكثير عن 90 درجة فإن دقائق كبريتات الباريوم سرعان ما تنتشر في طور الزيت . وإذا كانت الزاوية أقل بكثير من 90 درجة انتشرت دقائق كبريتات الباريوم في طور الماء وحده ، وفي كلا الحالتين الأخيرتين يتهدد المستحلب بالهدم والتحطيم .

وأثبتت التجارب على التحام قطرات الزيت والماء عند السطح البيني بين طوري الزيت والماء على أن الطور المنتشر هو ذلك الذي يصنع زاوية التماس الكبرى مع عامل الاستحلاب . ويعتقد أن ثبات قطرات الماء المنتشرة في وسط سائل يعتمد على قابلية (أو عدم قابلية) الماء الموجود في القطرات على ترطيب غشاء السطح البيني الممتز عند السطح الذي تلتقي عنده القطرات بالسائل .

فيذا كان السائل الموجود في القطرات قادرا على ترطيب غشاء السطح البيني فإن القطرات تسير نحو الالتحام مع بعضها البعض ويصبح المستحلب بالتالي غير مستقر . وإذا كان سائل القطرات غير قادر على ترطيب غشاء السطح البيني فإنه يصعب عندئذ على القطرات أن تلتحم مع بعضها البعض طالما يصبح من المتعذر على سائل الطور الخارجي ترطيب مساحة التماس البينية للقطرتين المتصادمتين ولذا يصبح المستحلب مستقرا .

وعلى هذا فإن المستحلب الأكثر ثباتا واستقرارا يكون ذلك الذي لا يستطيع فيه سائل القطرات ترطيب عامل الاستحلاب أو يستطيع ترطيبه بدرجة قليلة وهذا ينطوي على قدرة هذا السائل على تكوين زاوية تماس كبيرة مع عامل الاستحلاب .

5- النظرية الحركية لنوع المستحلب :

استطاع العالم ديفيس (Davis) تطوير نظرية كمية تخص نوع المستحلب . وترتبط هذه النظرية نوع المستحلب بحركيات (Kinetics) التحام

● المستحلبات في الكيمياء الغروية

نوعى القطيرات الموجودة فى المستحلبات : قطيرات الماء وقطيرات الزيت , واستنادا الى هذه النظرية فأن نوع المستحلب المتكون , عند جمع الماء والزيت وعامل الاستحلاب معا , يتوقف على السرعة النسبية لعمليتين متنافستين :

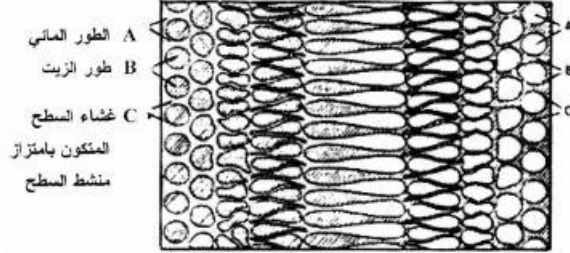
1- التحام قطيرات الزيت .

2- والتحام قطيرات الماء .

ويؤدى تحريك وتهديج هذا النظام الذى يشتمل على الماء والزيت وعامل الاستحلاب الى تحول كل من طورى الماء والزيت الى قطيرات , ويعانى عامل الاستحلاب امتزازا عند السطح البينى المحيط بالقطيرات . والسائل الذى سيتحول الى الطور المستمر (طور الانتشار او وسط الانتشار) فى النظام هو ذلك الذى تكون سرعة التحام قطيراته اكبر من الآخر .

فإذا كانت سرعة التحام قطيرات الماء اكبر بكثير من سرعة التحام قطيرات الزيت فإنه سرعان ما يتكون مستحلب الزيت فى الماء (O/W) . أما إذا كانت سرعة التحام قطيرات الزيت اكبر بكثير من سرعة التحام قطيرات الماء فإنه يتكون مستحلب الماء فى الزيت (W/O) . وعندما تتساوى سرعة التحام قطيرات الطورين فأن الطور الأكبر حجما عند ذلك سيكون هو الطور الخارجى المستمر فى النظام . يبين الشكل التالى مخططا لتحول المستحلب من نوع الى آخر .

أسس الكيمياء الغروية



وقد وجد ان المجاميع المحبة للماء (الهيدروفيلية) فى غشاء السطح البينى تؤلف حاجزا لالتحام قطرات الزيت فى حين ان المجاميع الكارهة للماء (الهيدروفوبيه) فى غشاء السطح البينى تكون حاجزا لالتحام قطرات الماء وعلى هذا ، فان غشاء السطح البينى الذى يكون محبا للماء فى طبيعته يميل الى تكوين مستحلبات الزيت فى الماء . أما غشاء السطح البينى الذى يكون كارهها للماء فإنه يعمل على تكوين مستحلبات الماء فى الزيت .

واستنادا الى المعلومات المستحصلة من قبل العالم ديفيس فان سرعة (10^{-2}) مرة يقدر عامل التصادم (Collision Factor) اى النسبة تبلغ $A e^{-E/KT}$ او ($10^{-2} A$) تعد سرعة كبيرة وهى تمثل الالتحام التام للقطرات خلال ساعة واحدة ، أما السرعة التى تصل قيمتها الى ($10^{-5} A$) فأنها سرعة بطيئة لالتحام القطرات ، بل إنها تشير الى ثبات كبير يصل أمداه الى بضعة اشهر بالنسبة للطور المنتثر .

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

وعلى هذا الأساس ، فإن سرعة التحام احد طورى المستحلب تكون فى حدود (10^{-8} A) بينما تكون سرعة التحام الطور الآخر اكبر نسبيا ، وبهذه الكيفية يتكون مستحلب ثابت ويصبح الطور الذى يمتلك سرعة التحام أيضاً بمثابة الطور المنتشر . وإذا بلغت سرعة التحام كل من الطورين (10^{-2} A) فإن قطيرات كل من الطورين ستلتحم بنفس السرعة وإن المستحلب يكون معرضا عندئذ للهدم والتحلل .

وإذا أضيفت مادة الى المستحلب ، أو إذا غيرت الظروف بحيث ينتج عنه تغيير سرعة التحام قطيرات كل من الطورين بحيث تقل سرعة التحام الطور المستمر الى (10^{-8} A) وتزداد سرعة التحام المنتشر الى (10^{-2} A) فإن المستحلب يعاني عندئذ تحولا من نوع الى آخر ، وإن تحريك المستحلب يؤدي عندئذ الى تحويل الطور المستمر الى طور منتشر وتحويل الطور المنتشر الى طور مستمر ، أي ان الطورين في المستحلب سيتبادلان عندئذ الدور .

6- المستحلبات المجهرية : Microemulsions

وجد أن بعض العلماء يؤكّدون ان المستحلبات المجهرية هي محاليل الميسلات بينما يسير اعتقاد مجموعة أخرى من الباحثين الى ان الميسلات تختلف تماما عن المستحلبات المجهرية ، والاعتقاد الأول يتجه نحو كون المستحلبات المجهرية محاليل ميسلات منتقخة لعامل الاستحلاب . ويضم باطن الميسل السائل المنتشر بشكل متداوب.

أما الفريق الآخر من الباحثين فأنهم يرون ان الحجوم الصغيرة نسبيا لا تساعد على امتلاك الخواص المميزة للتجمعات المنتشرة في المستحلبات المجهرية ويعتقدون ان هذه المستحلبات تتألف من قطيرات قطر الواحدة منها فى حدود $(10 - 200)$ نانو متر من السائل المنتشر وتكون هذه القطيرات محاطة بغشاء السطح البيني الذى تزيد فيه جزيئات عامل الاستحلاب على جزيئات الطور الزيتي .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ويكون تنظيم جزيئات عامل الاستحلاب بالشكل الذي تكون فيه المجاميع الكارهة للماء متجهة نحو الطور الزيتي والمجاميع المحبة للماء متجهة نحو الطور المائي . وتعد المستحلبات المجهرية من نوع W/O محاليل الميسلات وتكون فيها الميسلات مرتبة بصورة معكوسة (الذبول الكارهة للماء متجهة نحو الزيت الخارجي والرؤوس المحبة للماء متجهة نحو الداخل) .

ويدخل الماء الى باطن الميسل ويكون بحالة متزاوية او بشكل مستحلب يضم قطيرات صغيرة من الماء المحاط بغشاء السطح البيئي ، اما المستحلبات المجهرية من نوع O/W فأنها تعد أيضا محاليل الميسلات هذه تكون عادية (الذبول الكارهة للماء نحو الداخل والرؤوس المحبة للماء نحو الطور المائي الخارجي) ، ويكون الزيت متزائبا داخل الميسل على شكل قطيرات صغيرة من الزيت محاطة بغشاء السطح البيئي .

وفي درجات الحرارة المنخفضة ، فإن منشط السطح الذي يحتوى على مشئق متعدد الأوكسى اثيلين يذوب فى الماء لتكوين محلول الميسل ، ولابد من تذويب الزيت فى داخل الميسلات لغرض تحقيق النظام الذى يتمتع بخصائص المستحلبات المجهرية من نوع الزيت فى الماء (O/W) . وبزيادة درجة الحرارة يزداد مقدار تذويب الزيت وهذا يتطلب إدخال زيت أكثر فى الميسلات دون أن يتكون طور جديد .

ويزداد مقدار الزيت القادر على التذويب بسرعة وتصبح تلك زيادة كبيرة فى الحجم وفى نصف قطر الانحناء للميسل . وبزيادة درجة الحرارة وزيادة تذويب الزيت يصبح محلول الميسل شبيها بشظيرة وينسرب الزيت والماء بين شظيري الشظيرة . وفى درجة حرارة تغير الطور ، يتغير تركيب محلول الميسل بحيث يصبح الماء فى لب الميسل ويبقى الزيت فى الطور الخارجى مكونا بذلك محلول ميسل له خصائص مستحلب مجهرى من نوع الماء فى الزيت (W/O) .

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

ولغرض الوقوف على نوع المستحلب المجهرى . فيما اذا كان من نوع W/O أو من نوع O/W ، فإنه يجرى الاعتماد على اتجاه انحناء منطقة السطح البيني من جراء التباين في شد السطح البيني أو التباين في ضغط السطح البيني أو بدلالة الفرق في إضغاطية حجوم النهايات المحبة والكارهة للماء بنفس الأسلوب الذى ذكرناه للمستحلبات العيانية.

وعندما يكون ميل الجانب المحب للماء لغشاء السطح البيني للتوسع اكبر مما للجانب الكاره للماء فإنه يتكون مستحلب مجهرى من نوع الزيت فى الماء (O/W). أما إذا كان ميل الجانب الكاره للماء للتمدد أكبر مما للجانب المحب للماء فإنه يتكون مستحلب مجهرى من نوع الماء فى الزيت (W/O) ويتغير حجم القطيرات فى مستحلب مجهرى مع درجة حرارة الاستحلاب ومحتوى المستحلب من الزيت والأتزان القائم بين المجموعة المحبة للماء والمجموعة الكارهة للماء .

7- علاقة التركيب الكيميائى لمنشط السطح بسلوك الاستحلاب :

ان العلاقة التى تربط التركيب الكيميائى لمنشطات السطوح بقوتها الاستحلابية علاقة معقدة بسبب التغيرات التى يمكن ان تحدث فى تركيب كل من طوري المستحلب . وهذا فى الواقع مغاير تماما لتلك الظواهر مثل تكوين الرغوة أو الترطيب حيث يكون احد طوري النظام (وهو طور الهواء) ثابتا مما يسهل ايجاد ترابط بين التركيب والفعالية.

وعلى اى حال ، فإن التركيز الذى يستعمل عنده عامل الاستحلاب ليس فقط قوة الاستحلابية ولكنه يحدد أيضا نوع المستحلب (O/W ام W/O) وعلى هذا فإن الضرورة تقتضى ان يؤخذ بعين الاعتبار تركيب طوري المستحلب لتمييز عامل الاستحلاب وغيرها من العوامل الأخرى . وهناك بعض المؤثرات العامة التى يمكن اعتمادها عند اختيار منشطات السطوح كعوامل استحلاب .

أسس الكيمياء الغروية

1- يجب أن يظهر منشط السطح الذي يقع عليه الاختيار فعالية سطح جيدة ويتسبب في شد سطح بيني منخفض في النظام المعين الذي يستعمل فيه . وهذا يعني أن يكون له ميل للهجرة إلى السطح البيني بدلاً من أن يبقى مذاباً داخل أحد الطورين . ولذا يجب أن يتمتع بتوازن جهد في المجاميع المحبة والكارهة للماء بحيث يؤدي إلى تغيير وتحويل تركيب كل من الطورين السائلين إلى حد معين وأن لم يكن بنفس المقدار .

2- عند وجود منشط السطح عند السطح البيني فإنه لا بد أن يعمل لوحده أو بمساعدة الجزيئات الممتزة الأخرى هناك على تكوين غشاء السطح البيني الذي يمتاز بالمثانة والصلادة من جراء التأثيرات المتبادلة الجانبية التي تحدث بين الجزيئات الموجودة في غشاء السطح البيني ، ويعني هذا أنه في المستحلبات العينية من نوع O/W فإن المجاميع الكارهة في غشاء السطح البيني يجب أن تمتلك تأثيرات متبادلة جانبية قوية . كما ويجب أن تكون التأثيرات المتبادلة الجانبية للمجاميع المحبة للماء قوية هي الأخرى بالنسبة للمستحلبات العينية من نوع W/O .

3- يجب أن ينتقل إلى السطح البيني بالسرعة التي تؤدي إلى تقليل شد السطح البيني إلى قيمة منخفضة خلال زمن تكوين المستحلب . ولما كان زمن الاتجاه إلى السطح البيني بالنسبة إلى منشط سطح معين يتغير بحسب وجوده في طور الزيت أو في طور الماء قبل عملية الاستحلاب فإن سلوك الاستحلاب يعتمد غالباً على الطور الذي وضع فيه منشط السطح قبل الاستحلاب .

4- أن عوامل الاستحلاب التي تفضل الذوبان في الزيت تكون عادة مستحلباً مثل الماء في الزيت (W/O) .

● المستحلبات في الكيمياء الغروية

5- ان مزيجاً من منشطي سطح احدهما قابل للذوبان في الزيت والآخر قابل للذوبان في الماء يكون مستحلبات جيدة ولها ثبات أعلى قياساً بعامل الاستحلاب المكون من منشط سطح واحد .

6- كلما كان طور الزيت قطبياً كلما كان عامل الاستحلاب أكثر حياً للماء .
وبسبب قطبية طور الزيت يصبح عامل الاستحلاب أكثر كرها للماء .

8- طريقة درجة تحول الطور :

Phase Inversion Temperature Method :-

ان من أهم عيوب طريقة **Hydrophile – Lipophile Balance** أي إتران المحب للماء والكاره للماء . لاختيار منشطات السطوح لمعرفة مدى صلاحيتها كعوامل استحلاب بالنسبة الى نظام معين هي أنها لم تأخذ في الحسبان التغير الذي يحدث في قيمة **HLB** مع تغير درجة حرارة النظام . إذ أن ارتفاع درجة الحرارة يسبب نقصان درجة تميه المجاميع المحبة للماء في جزيئة منشط السطح ويصبح منشط السطح أقل حياً للماء وهذا يؤدي بدوره الي نقصان قيمة **HLB** . وبناء عليه ، فإن مستحلباً من نوع **O/W** بدرجة حرارة منخفضة قد يتحول الى مستحلب من نوع **W/O** مع ارتفاع درجة الحرارة .

كما وان مستحلباً من نوع **W/O** بدرجة حرارة عالية قد يعانى تحولا الى مستحلب من نوع **O/W** ينخفض درجة حرارة المستحلب . ان الدرجة الحرارية التي يحدث عندها مثل هذا التحول هي تلك الدرجة التي تتوازن عندها الميول المحبة للماء والكارهة له وتدعى بدرجة حرارة تحول الطور (**Phase Inversion Temperature**) ويستخدم الرمز **PIT** للإشارة الى الحروف الثلاثة الأولى للكلمات الإنجليزية التي تقابل " درجة

● أسس الكيمياء الغروية ●

تحول الطور ' والـ PIT تعد أساسا لأحدث طريقة معروفة تستخدم لاختيار منشطات السطوح كعوامل استحلاب بالنسبة لنظام معين .

واستنادا الى هذه الطريقة ، يتم تحضير مستحلب من كميات وزنية متساوية من الزيت والطور المائي مع (3-5) % من منشط السطح ، ويسخن النظام الناتج الى درجات حرارية مختلفة ومنها يتم تقدير الدرجة الحرارية التي يحدث عندها تحول المستحلب من نوع الى آخر أو بالعكس (من O/W الى W/O أو بالعكس) . ان عامل الاستحلاب المناسب لمستحلب من نوع O/W يتمتع بدرجة تحول الطور PIT التي تزيد بـ (20 - 60) درجة مئوية على درجة خزن المستحلب . اما بالنسبة لمستحلب من نوع w/o فإن قيمة PIT تكون اقل بـ (10 - 40) درجة مئوية عن درجة حرارة خزن المستحلب .

وعندما يراد ثبات عادي للمستحلب فإنه يفضل استعمال عامل الاستحلاب بموجب طريقة PIT . وان يتم تحضير المستحلب بدرجة حرارة نقل بـ (2 - 4) درجة مئوية عن درجة تحول الطور PIT ومن ثم يتم تبريد المستحلب الى درجة حرارة الخزن (ولاسيما بالنسبة لمستحلب من نوع O/W) . ويعزى ذلك الى ان المستحلب المحضر وفق طريقة PIT يحتوي على قطرات دقيقة الا ان المستحلب قليل الثبات تجاه التحام القطرات . ان تبريد المستحلب الى درجة حرارة نقل كثيرا عن درجة PIT يزيد من ثبات المستحلب الا ان ذلك يكون على حساب زيادة حجم القطرات.

ان قيم PIT هي في الواقع دالة خطية لقيم HLP بالنسبة الى ظروف استحلاب معينة . وكلما ازدادت قيمة PIT ازدادت أيضا قيمة HLB لنفس النظام . وبالنسبة الى منشط السطح الذي يتمتع بقيمة معينة لـ HLB فقد وجد ان قيمة PIT تزداد مع ازدياد قطبية الطور الزيتي ، ولغرض الإبقاء على قيمة ثابتة لـ PIT (وقيمة ثابتة أيضا لتوازن القدرة الاستحلابية) فإن منشط السطح

●—————●
المستحلبات في الكيمياء الغروية

المستحلب يجب ان تكون له قيمة **HLB** اقل كلما قلت قطبية الزيت . ويستحصل على قيمة **PIT** بالنسبة الى مزيج باستخدام العلاقة :

$$PIT_{(MDX)} = PIT_{(A)} \cdot O_A + PIT_B \cdot O_B$$

حيث O_A و O_B هما الكسر الحجمي لطوري الزيت .

A و B على التوالي المستخدمين في المستحلب .

وبازدياد نسبة الزيت الى الماء في المستحلب الذي يضم تركيزا ثابتا من منشط السطح تزداد أيضا قيمة **PIT** . وبالنسبة الى استخدام نسبة ثابتة منشط السطح الى الزيت فإن قيمة **PIT** تبقى ثابتة وذلك حتى إذا تغيرت نسبة الزيت الى الماء في المستحلب . وكلما كانت نسبة منشط السطح الى الزيت عالية كلما قلت قيمة **PIT** .

ان المواد الإضافية كالبافين ، والتي تقلل من قطبية الطور الزيتي تزيد من قيمة **PIT** . أما المواد مثل حامض الاولينيك وكحول اللوريل التي تزيد في قطبية الزيت فإنها تخفض من قيمة **PIT** . كما وان إضافة الأملاح الى الطور المائي تخفض من قيمة **PIT** للمستحلبات غير الأيونية التي تحتوى على سلسلة متعدد الأوكسي اثيلين .

أسس الكيمياء الغروية

" الأسئلة "

- 1- ما أوجه التشابه والاختلاف بين المستحلبات العيانية والمستحلبات المجهرية ؟
- 2- ما أهمية شد السطح البيني بالنسبة الى ثبات المستحلبات ؟
- 3- ما هي العوامل التي تتحكم في تحول المستحلب من نوع الى آخر ؟
- 4- كيف يتم تقدير قوة الاستحلاب ، وكيف يتم اختيار عامل استحلاب بالنسبة الى نظام معين ؟
- 5- ناقش باختصار سببين من أسباب عدم تكوين مستحلب ثابت من مسائلين لا يميلان للامتزاج ببعضهما ؟
- 6- وضح لماذا تكون القيمة القصوى للمقدار θ مساوية 0.74 فى حالة مستحلب يشتمل على قطرات كروية الشكل .
- 7- احسب سرعة $d(l/n)/dt$ لالتحام قطرات مستحلب الذى اكتسب الثبات والاستقرار بإضافة 2 % من الصول الغازي إليه ؟
- 8- تبلغ قيمة HLB بالنسبة الى مزيج من مشطي سطح (8) ، وان المزيج بهذه القوة كعامل استحلاب يعطى مستحلبا جيدا من نوع الماء فى الزيت حيث يكون الاثولين ممثلا لطور الزيت . اقترح مزيجين آخرين من منشطات السطوح بحيث يحتوى كل منها على 10 % من كحول السثيل (Cetyl Alcohol) . ولهما نفس قوة الاستحلاب .
- 9- تصور فقاعتى صابون لهما نفس الجدار وان نصفى قطريهما R_1 و R_2 على التوالي بحيث كان نصف قطر انحناء الجدار هو R . اذكر الظروف التي يصبح عندها R صفرا واذكر كذلك متى تصبح قيمة $R_2 = R$.

● المستحلبات في الكيمياء الغروية ●

10- نظام مستحلب يشتمل على :

الزيت - الماء - منشط السطح

والذي يمكن ان يكون أما بالشكل W/O أو O/W , علما بان قطر القطيرة في كل حالة هو واحد مايكرون . احسب الفرق في شدة السطح بين غشاء السطح والماء وبين الغشاء والزيت إذا كانت الطاقة الحرة لتحول نوع المستحلب تصل الى 200 سعر للسنتيمتر المكعب من المستحلب . بفرض ان σ هو 00.5

الباب السابع

المنظفات في الكيمياء الغروية

الباب السابع

"المنظفات في الكيمياء الغروية"

1- فعل التنظيف : Detergency:-

يعد فعل التنظيف (Detergency) أوسع مجال لاستعمال وتطبيق منشطات السطوح (Surfactants). ولقد أمكن فهم العوامل التي تتحكم في عملية التنظيف ، ولا تزال هناك بعض الجوانب غير واضحة بل وغامضة في فعل عملية التنظيف . وإن السبب في عدم الإلمام الكافي بجوانب الموضوع يعود الى تعقد عملية التنظيف وتباين طبيعة الأوساخ المراد إزالتها من السطوح ، إضافة الى تنوع وتباين السطوح البينية التي تتعامل مع عملية التنظيف.

وتستعمل عبارة " فعل التنظيف " لوصف خواص منشطات السطوح المتعلقة بزيادة قدرة سائل على التنظيف . ويتحقق ذلك عادة من خلال التحكم والإلمام الكامل بالآثيرات التي يشتمل عليها مثل الإمتزاز على السطوح وتغيير شدة السطح البيني والتدوير والاستحلاب وتكوين وإزالة شحنات السطح .

2- ميكانيكية فعل التنظيف :-

تتوفر العناصر الثلاثة التالية في أية عملية تنظيف :

أولاً : السطح الماز : يقصد به هنا السطح المراد تنظيفه .

ثانياً : الوسخ (Soil) : ويقصد به المادة المراد إزالتها من السطح الماز في عملية التنظيف.

ثالثاً : محلول التنظيف، أو ما يسمى " Bath " أي السائل الذي يضاف الى السطح الماز لغرض إزالة الأوساخ منه .

أسس الكيمياء الغروية

وتبين أن الصعوبة التي تواجه وضع ميكانيكية موحدة لعملية التنظيف تعزى إلى الأنواع الكثيرة غير المحددة للعنصرين الأول والثاني المذكورين هنا، أي بسبب تعدد المتغيرات بالنسبة إلى عنصري السطح الماز والوسخ. فالسطح الماز يكون بأنواع وأشكال مختلفة تشمل السطح الناعم الصلد مثل صفيحة الزجاج والسطح الناعم المسامي كالقطن والصوف الحرير. أما الأوساخ (Soils) فهي الأخرى تكون بأنواع كثيرة منها السائلة والصلبة أو مزيج النوعين معا.

وقد تكون الأوساخ أيونية أو غير قطبية، وقد تكون على هيئة مسحوق ناعم أو خشن، وقد تكون الأوساخ فعالة أو عديمة للفعالية تجاه حمام الغسل. ولهذه الأسباب وجدت تفسيرات مختلفة لفعل التنظيف وهي تتباين بحسب طبيعة السطح الماز والأوساخ. إما الحمام، أو سائل الغسل، فهو عموما محلول مواد مختلفة، وهي تسمى مجتمعة بالمنظف (Detergent). أو محلول التنظيف. وبالنسبة للتنظيف الجاف فإن سائل الغسل هو الماء.

ويشتمل فعل التنظيف على عمليتين:

أولاً:- إزالة الأوساخ من السطح الماز.

ثانياً:- تحويل دقائق الأوساخ المزالة عن السطح إلى محلول عالق ومنع إعادة ترسب الدقائق على السطح ثانية.

أن العملية الثانية لا تقل أهمية عن العملية الأولى لأنها تمنع إعادة ترسب الأوساخ على جزء آخر نظيف من السطح الماز.

3- إزالة الأوساخ من السطح الماز:

يوجد نوعان من الأوساخ: الوسخ الصلب والوسخ السائل (الزيتي أو الدهني). ويختلف النوعان في خواصها الفيزيائية والكيميائية ولذا فإن إزالتها تتم عادة وفق ميكانيكيتين مختلفتين. ويحتوي الوسخ السائل على الشحوم الجارية

● المنظفات في الكيمياء الغروية

(Sebum Skin Fats) والأحماض الدهنية والزيوت المعدنية والنباتية والكحولات الدهنية وبعض المكونات السائلة الموجودة في مواد التجميل . أما الوسخ الصلب فأنه يشتمل على مواد متنوعة كالمسح (Soot) وهو للكربون المحبب والكاره للماء ويروتن الجلد وأكسيد الحديد ودقائق ملينية . ويتم التصاق الوسخ صلبا كان أو مسائلا بالسطح الماز من خلال قوي فاندرفالز .

والالتصاق بالسطح الماز بذلالة القوي الكهربائية يقل في القوة عند ترطيب السطح الماز والوسخ بواسطة الحمام المائي ، وأن هذا التأثير أكثر أهمية بالنسبة للأوساخ الصلبة مما للأوساخ السائلة . أما الرابطة الهيدروجينية فأنها عموما لا تحدث بين السطح الماز والوسخ الصلب إذا كان الأخير وسخا اعتياديا ، وهذا يعني أن تكوين مثل هذه الرابطة بالنسبة للأوساخ الصلبة يقتصر على حالات خاصة ومحددة . وعندما يكون ارتباط الوسخ الصلب بالسطح الماز من خلال الرابطة الهيدروجينية فإن إزالة الوسخ تترك لطفة (Stain) على السطح يصعب إزالتها بطريقة التنظيف العادية.

ونظرا لأن التصاق الوسخ بالسطح يتم بواسطة قوة فاندرفالز فإن الأوساخ غير القطبية مثل الكربون الكاره للماء والوسخ الزيتي غير القطبي يصعب عموما إزالته قياسا بالأوساخ القطبية مثل المواد الدهنية القطبية ، والطين والكربون المحب للماء . وتكون إزالة الأوساخ غير القطبية من السطوح المازة الكارهة للماء مثل البولي إستر والبولي بروسلين أصعب بكثير مما لو كانت السطوح المازة محبة للماء مثل الفلين والزجاج.

لما إزالة الأوساخ المحبة للماء فتكون أصعب في حالة السطوح المازة المحبة للماء قياسا بالسطوح الكارهة للماء . والقوي الميكانيكية وحدها التي تستعمل في عملية التنظيف قد تسبب إبقاء الأوساخ على السطح الماز . وقد تكون مثل هذه القوي مقيدة للأوساخ بالسطح الماز إذا كان الأخير ذات طبيعة ليفية (Fibrous Nature) .

● أسس الكيمياء الغروية ●

4- إزالة الوسخ الصلب :

يتم إزالة الوسخ الصلب بواسطة الحمام المائي وفق التفسيرات الآتية :

أولاً : ترطيب السطح الماز وترطيب دقائق الأوساخ الممتزة علي السطح الماز بواسطة الحمام . حيث يقل التصاق دقائق الوسخ الصلب بالسطح الماز إلي درجة كبيرة نتيجة غمرهما في ماء الحمام . ويرجع نقصان قوة الالتصاق الي التأثير المتبادل للماء مع كل من السطح الماز ودقائق الوسخ الممتزة عليه . ويؤدي وجود الماء الي تكوين طبقات كهربائية مزدوجة عند السطح البيئي للسطح الماز مع السائل أي الماء وبين دقائق الوسخ والماء .

ويؤدي تكوين هذه الطبقات الكهربائية المزدوجة الي إحداث شحنات كهربائية متشابهة علي كل من السطح الماز والدقائق مما ينتج عنه حدوث تنافر كهربائي بينهما. فإذا تراكبت قوي التنافر هذه مع قوي فاندرجالز القائمة بين الدقائق فأنها تسبب تقليل ملحوظاً في مجمل الالتصاق القائم بين دقائق الوسخ والسطح الماز والماء بسبب أيضا ترطيب وانتفاخ السطح الماز لاسيما إذا كان السطح ذا طبيعة ليفية (Fibrous) مسببا زيادة البعد بين دقيقة الوسخ والسطح الماز .

إن ميل الحمام B للنشر والتوزيع علي دقيقة الوسخ p أو علي السطح الماز

S معطى بدلالة معامل النشر (Spreading Coefficients) $S_{B/P}$, $S_{B/S}$ علي التوالي :

$$S_{B/P} = \gamma_{PA} - \gamma_{PB} - \gamma_{AB}$$

و :

$$S_{B/S} = \gamma_{SA} - \gamma_{SB} - \gamma_{AB}$$

● المنظفات في الكيمياء الغروية ●

وتشير الصيغ PA و SA و AB الى السطوح البينية لدقيقة الوسخ مع الهواء ، وللسطح الماز مع الهواء وللها مع الحمام على التوالي . فإذا كان معامل النشر ($S_{B/S}$ و $S_{B/P}$) موجبا فان انتشار سائل الحمام على دقيقة الوسخ وعلى السطح الماز يحدث بصورة تلقائية ، أما إذا كان معامل النشر سالبا فانه يلزم استعمال شغل كهربائي من اجل ترطيب السطح بصورة جيدة .

إن امتزاز منشط السطح من الحمام عند السطح البيني للهواء مع الحمام أو إمتزاز على دقيقة الوسخ أو على السطح الماز مع توجه مجموعته المحبة للماء نحو الحمام يمكن أن يسبب تقليل γ_{AB} و γ_{PB} و γ_{SB} على التوالي وبهذا يزداد ميل دقيقة الوسخ أو السطح الماز نحو الترطيب . ولما كانت دقيقة الوسخ أو السطح الماز في الغالب كارهة للماء وما يتبع ذلك من كون γ_{PA} و γ_{SB} على التوالي منخفض القيمة . فإن الشغل الميكانيكي يكون في الغالب ضروريا لترطيب كل من الوسخ والسطح الماز بواسطة سائل الحمام . وهذا يعطى حاجة عملية الغسل فى كثير من الأحيان الى شئ من الشغل الميكانيكي .

ثانيا : امتزاز منشط السطح ومكونات الحمام الأخرى مثل الايونات غير العضوية الموجودة فى سائل الحمام عند السطوح البينية للسطح الماز مع سائل الحمام ولدقيقة الوسخ مع السائل ، وهذا من شأنه تقليل الشغل اللازم لإزالة دقيقة الوسخ من السطح الماز . أن تغير الطاقة الحرة بالنسبة الى وحدة المساحة المصاحب لهذه العملية هو فى الواقع شغل الالتصاق W_a المعبر عنه بـ :

$$W_a = \gamma_{SB} - \gamma_{PB} - \gamma_{SP}$$

إن امتزاز منشطات السطوح عند هذه السطوح البينية يمكن أن يسبب نقصانا فى كل من γ_{SB} و γ_{PB} مع ما يتبع ذلك من نقصان فى الشغل اللازم لإزالة الدقيقة من السطح الماز .

● أسس الكيمياء الغروية ●

كما إن الميكانيكية الرئيسية التي يتم بها إزالة الوسخ معين من السطح الماز باستعمال وسائل غير ميكانيكية يحتمل أن تشمل على الزيادة في الجهود الكهربائية السالبة عند طبقات ستيرن بالنسبة إلى كل من الوسخ والسطح الماز من جراء إمتزاز الأيونات من الحمام عليهما ، إن منشطات السطوح الأيونية الموجودة في مسال الحمام تكون فعالة في زيادة الجهود الكهربائية السالبة عند كل من السطح الماز والوسخ كما وإن الأيونات غير عضوية ولاسيما المتعددة التكافؤ تكون أكثر فائدة في هذا المجال .

ووجد إن مثل هذه الزيادة في الجهود الكهربائية السالبة لكل من السطح الماز والوسخ تزيد من التناثر المتبادل بينهما ، أي أن حاجز الطاقة لإزالة الوسخ من السطح يقل كما ويزداد حاجز الطاقة بالنسبة لإعادة تجمع الوسخ على السطح الماز .

إن إمتزاز منشطات السطوح غير الأيونية على الوسخ أو على السطح الماز لا يسبب زيادة ملحوظة في الجهد الكهربائي عند طبقة ستيرن ، ولذا فإن ميكانيكية إزالة الوسخ من خلال إمتزاز مثل هذه المنشطات يحتمل أن لا تكون رئيسية كما هو الحال مع إمتزاز منشطات السطوح الأيونية . وعلى هذا فإن منشطات السطوح غير الأيونية تكون عموماً غير فعالة في إزالة الوسخ ، ولكنها بالمقابل تكون فعالة في مجال توليد حاجز التجسيم بالنسبة لمنع إعادة ترسب الوسخ ثانية على السطح الماز .

إن الشغل المختزل لالتصاق بين الوسخ و السطح الماز ينجم عن إمتزاز جزيئات منشط السطح مع توجه مجاميعه المحبة للماء نحو الحمام ، وإن تجاذب فاندرفالز المختزل (المتناقص) من جراء تميء المجاميع المحبة للماء في منشط السطح الممتز ، يضاف إلى هذين العاملين التناثر الالكتروستاتيكي المتزايد الناتج عن زيادة الجهود الكهربائية المتشابهة على كل من الوسخ و السطح الماز . إن هذه العوامل الثلاثة تعمل مجتمعة على تسهيل انفصال الوسخ من السطح الماز . والشغل الميكانيكي يكون في الغالب ضرورياً لإزالة الوسخ من السطح الماز .

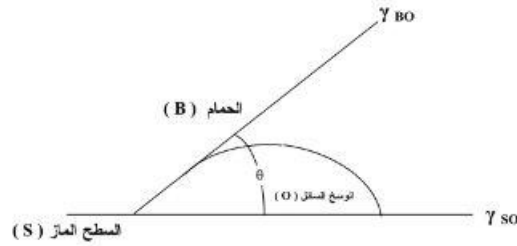
● المنظفات في الكيمياء الغروية ●

وتكون إزالة دقائق الوسخ الكبيرة أسهل عادة من إزالة الدقائق الصغيرة عن السطح الماز . وبالنسبة لدقائق الوسخ الصغيرة , تكون مساحة زاوية التماس الحقيقية A_0 لدقيقة الوسخ مع السطح الماز إلى المساحة السطحية الكلية A عالية . والقوة التي تعمل على إزالة دقيقة الوسخ من السطح الماز تساوي المقدار $(A - A_0)$ في حين تكون القوة التي تمسك بدقيقة الوسخ في تماس مع السطح الماز متناسبة مع A_0 , وعلى هذا تنشأ الحاجة إلى قوة أي نسبة إلى وحدة المساحة أكبر في حالة إزالة دقيقة وسخ صغيرة مما في حالة دقيقة الوسخ الكبيرة .

5- إزالة الوسخ السائل : Removal of Liquid Soil :-

تستخدم ميكانيكية الدحرجة المعاكسة (Rollback) لإزالة وسخ مسائل أي وسخ دهني من سطح ماز من جراء ترطيب السطح الماز من قبل مسائل الحمام . ويكون الوسخ السائل موجودا عادة على السطح الماز بهيئة غشاء رقيق فيتم دحرجته بفعل سائل الحمام متحولا إلى قطرات تسهل إزالتها بفعل تيارات سائل الحمام أو باستخدام شغل ميكانيكي . فإذا كانت زاوية التماس عند ملتقى الحمام (B) مع الوسخ الدهني (O) و السطح الماز (S) هي θ كما في الشكل التالي فإن :

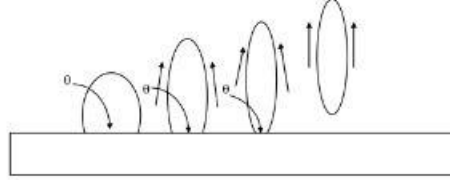
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SB} - \gamma_{SO}}{\gamma_{BO}}$$



• أسس الكيمياء الغروية •

فإذا وجد في الحمام منشط السطح الذي يعاني امتزازا عند السطح البيني للسطح الماز مع الحمام مع توجه المجاميع المحبة لمنشط السطح نحو الحمام فإن ذلك يؤدي إلى تقليل γ_{SB} وازدياد قيمة θ وهذا مما يسهل إزالة الوسخ السائل مع الحمام فإن ذلك يسبب نقصانا في γ_{BO} .

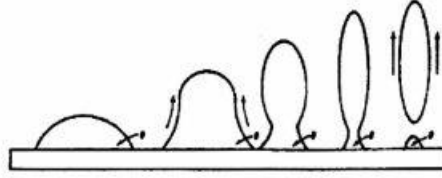
وكذلك إذا عانى منشط السطح ذوبانا في الوسخ السائل فإن ذلك من شأنه تقليل γ_{SO} وفي كلتا الحالتين فإن إزالة الوسخ تجابه مقاومة ملحوظة . وعندما تبلغ زاوية التماس 180° يصبح باستطاعته سائل الحمام إزاحة الوسخ السائل من السطح الماز بصورة تلقائية . وإذا كانت زاوية التماس أقل من 180° وأكثر من 90° فإن إزاحة الوسخ السائل لا تكون تلقائية ولكن بالا مكان إزالة بتأثير التيارات المائية للحمام كما بالشكل التالي .



الإزالة الكاملة لقطرات زيتية من سطح ماز بتأثير السائل (وفق الاسهم في الشكل)
عندما تكون زاوية التماس ثابتة عند قيمة أكبر من 90°

وعندما تقل زاوية التماس عن 90° جزءا من الوسخ الزيتي يبقى مرتبطا بالسطح الماز حتى بعد تعرض الوسخ إلى فعل تيارات سائل الحمام — كما بالشكل التالي . وان الشغل الميكانيكي والوسائل الأخرى كالتذويب تصبح عندئذ ضرورية لإزالة بقية الوسخ السائل عن السطح الماز .

المنظفات في الكيمياء الغروية



تمزق القطرات الزيتية وعدم اكتمال إزالتها من السطح الماز بفعل تيارات السائل
(حسب الاسم) وذلك عند قيمة ثابتة لزواوية التماس أقل من 90° .
وتبقى قطرات صغيرة مرتبطة بالسطح الماز .

6- تحويل الوسخ إلى نظام عالق ومنع إعادة ترسيه :

يتم تحويل الوسخ إلى نظام عالق في سائل حمام ومنع إعادة ترسب الدقائق ثانية
على السطح الماز وفق تفسيرات مختلفة :

(أ) إحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية :

إن إحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية يعد ميكانيكية مهمة لتحويل
الوسخ الصلب في الحمام إلى نظام عالق ومنع إعادة ترسب الدقائق ثانية على السطح
الماز . إن إمتزاز أيونات منشط السطح أو أيونات غير عضوية لها شحنات متشابهة
وتكون غالبا سالبة من الحمام على دقائق الوسخ يزيد من جهودها الكهربائية عند طبقة
سيتيرن وهذا من شأنه إحداث تباينات متبادلة بين دقائق الوسخ و السطح الماز . وبين
دقائق الوسخ المنفصلة عن بعضها البعض والعالقة في سائل الحمام ، وبهذا فإن هذه
الشحنات المتشابهة تعيق إعادة ترسب وتكتل دقائق الوسخ ثانية .

● أسس الكيمياء الغروية ●

كما إن إمتزاز منشطات السطوح غير الأيونية من نوع متعدد الأوكسي إثيلين والتي تحتوى على سلاسل الأوكسي إثيلين المتعددة المائية المتجهة نحو الحمام يؤدي إلى إعاقه ترسب وتكتل دقائق الوسخ من جراء اختزال تجاذب فاندرفالز بين هذه الدقائق وكذلك من خلال توليد حاجز التجسيم للتقارب الأكثر لدقائق الوسخ عن بعضها البعض . وحاجز التجسيم كما هو معلوم ينشأ بنتيجة تأثيرين: تأثير الانتروبي والتأثير الميكانيكي .

ووجد أن الاقتراب المتزايد لدقيقتين من دقائق الوسخ مع منشط السطح غير الأيوني من نوع متعدد الأوكسي إثيلين الممتز على سطح كل من الدقيقتين يضع قيودا على حرية وحركة سلسلة متعددة الأوكسي إثيلين الطويلة مما ينتج عنها نقصان الانتروبي وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة الطاقة الحرة للنظام . كما وأن سلاسل متعدد الأوكسي إثيلين الطويلة المرتبطة بجزيئات الماء تؤلف حاجزا ميكانيكيا للاقتراب المتزايد لدقيقتي الوسخ العالقتين في المحلول عن بعضهما البعض .

أن الإمتزاز على نفس المنوال لمكونات الحمام الأخرى على دقيقة الوسخ يمكن أن يولد حواجز كهربائية أو حواجز التجسيم بالنسبة للاقتراب المتزايد لدقائق الوسخ عن بعضها البعض ولذا تتم إعاقه عملية إعادة ترسب الدقائق . تضاف مواد مثل مثيل كاربوكسي سليولوز الصوديوم (Sodium Carboxy – Methyl Cellulose) إلى حمام الغسل . أن إضافة مثل هذه المادة المبلرة إلى الحمام ينتج عنه إمتزاز المادة على النسيج أو على دقائق الأوساخ ولذا ينشأ حاجز التجسيم أو حاجز كهربائي لاقتراب دقائق الوسخ المتزايد عن بعضها البعض .

(ب) التذويب داخل ميسلات منشط السطح :

التذويب داخل ميسلات السطح يمكن أن يؤلف ميكانيكية جديدة لإزالة مقادير قليلة من الوسخ الدهني عن السطح الماز . وقد اظهر الباحثون أن إزالة الوسخ الدهني عن السطوح الخشنة ومن سطوح الأنسجة تتم بصورة محسوسة عندما يتجاوز تركيز

● المنخفضات في الكيمياء الغروية ●

منشط السطح غير الأيوني تركيز الميسل الحرج . أما بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية فلا بد أن يكون التركيز عدة مرات بقدر تركيز الميسل الحرج لأن تركيز الميسل الحرج بالنسبة لهذه المنشطات تكون عادة منخفضة .

والمعلوم أن الإمتزاز عند السطوح البينية يشتمل على تكوين طبقة جزيئية من منشط السطح في حين أن التذويب داخل الميسل يشتمل على تكوين عدة طبقات . وعلى هذا فإن التذويب يعد عاملاً مهماً في عملية التنظيف.

ويعتمد مقدار تذويب الوسخ الدهني على التركيب الكيميائي لمنشط السطح وعلى تركيزه في الحمام وكذلك على درجة الحرارة . ويكون مقدار التذويب صغيراً في الميسلات الكروية الشكل وذلك في التراكيز المنخفضة لمنشط السطح في الحمام . ويمكن استيعاب مقادير كبيرة من الوسخ الدهني في التراكيز العالية لمنشط السطح في الحمام ويكون التذويب عندئذ شبيهاً بتكوين المستحلبات المجهرية . ولا بد أن يكون تركيز الاستعمال في حالة منشطات السطوح الأيونية أكبر بكثير من تركيز ميسل الحرج ومع ذلك يكون التذويب غير كاف لتعليق جميع الوسخ الدهني .

(ج) الاستحلاب : Emulsification :-

لكي يكون الاستحلاب فعالاً لا بد أن يكون شد السطح البيني للوسخ الدهني مع الحمام منخفضاً بحيث يمكن تحقيق الاستحلاب باستعمال شغل ميكانيكي صغير . ويكون لمقدار خفض شد السطح البيني للوسخ الدهني مع الحمام أثراً بارزاً في عملية الاستحلاب . أن قدرة الحمام على استحلاب الوسخ الدهني قد لاتصل إلى حد منع إعادة ترسب الأوساخ على السطح الماز .

وطبقاً لنتيجة تصادم قطيرات الدهن المستحلبة مع السطح الماز فلن بعض القطيرات يمكن أن تلتصق ثانية بالسطح الماز مع تكوين زاوية تماس متوازنة معه إلا إذا أشتمل الغسل على عملية الدحرجة المعاكسة (rollback) للقطيرات الملتصقة .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وعلى هذا فإن الاستحلاب يختلف عن التثويب من حيث أن التثويب يؤدي إلى الإزالة الكاملة للوسخ الدهني عن السطح الماز .

أن مجرد انتشار دقائق الوسخ في الحمام لا يكفي لتحقيق التنظيف الفعال الناجح . والظاهر أنه لا يوجد علاقة مباشرة بين فعل التنظيف وقدرته للنشر (Dispersing Power) للحمام . وقد لا تكون منشطات السطوح التي تتمتع بقدرات نشر عالية منظفات جيدة . أن فعل التنظيف يعتمد على مدى الاتزان بالنسبة للسطح الماز والوسخ وعلى قدرة التثويب ولأسيما للوسخ الدهني .

7- التنظيف الجاف :

في هذه الحالة يكون حمام السائل هيدروكربونا (Hydrocarbon) أو هيدروكربونا مكلورا (Chlorinated Hydrocarbon) وليس حماما مائيا ولكن مع ذلك يكون الماء موجودا أيضا في الحمام ولكن بمقدار صغير بحيث لا يؤلف عنصرا أساسيا في تركيب الحمام . ولما كانت إزالة الوسخ الدهني تتم كليا بواسطة المذيب الهيدروكربوني فإن الدور الأساسي لمنشط السطح المضاف إلى الحمام - وكذلك بالنسبة لمكونات الحمام الأخرى - يقتصر على منع إعادة ترسب دقائق الوسخ الصلبة التي تحررت من السطح الماز عند إذابة الوسخ الدهني بفعل سائل الحمام .

إن شد السطح البيئي العالي لألياف النسيج مع المذيبات المستعملة في التنظيف الجاف يجعل من إعادة ترسب الوسخ ثانية على الألياف . وليس لنوع وتركيز منشط السطح نفس التأثير في عمليات تنظيف المختلفة ولذا يصعب وضع قواعد عامة تطبق على جميع الحالات . كما وليس لشحنة الدقائق دور يذكر في ثبات المنتشر لأسباب تعود إلى سرعة تناقص جهود الطبقات الكهربائية المزدوجة المتكونة على السطوح في المذيب غير القطبي .

● المنخفضات في الكيمياء الغروية ●

وتبقى في الايونات المقابلة في الطبقات الكهربائية المزدوجة على مقربة من السطوح المازة وذلك بسبب ثابت العزل المنخفض " لسائل الحمام " ولوحظ وجود علاقة بين إمتزاز منشطات السطوح على السطح الماز وعلى دقائق الأوساخ ومنع إعادة ترسب دقائق الوسخ ثانية . وقد يتم إمتزاز منشطات السطوح بتوجهه للرووس القطبية نحو السطح الوسخ بينما تتجه السلاسل الكارهة للماء نحو المذيب غير القطبي . إن هذا النوع من الإمتزاز يولد حاجزا للتجسيم أمام تجمع وإعادة ترسب دقائق الوسخ العالقة .

ويزداد هذا الإمتزاز بإضافة مقادير صغيرة من الماء الى المذيب غير القطبي ، ويفيد هذا الماء في ترطيب الوسخ وكذلك في ترطيب السطح الماز . ويتم إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء بالتذويب في الماء الحر الموجود داخل ميسلات منشط السطح الموجودة في سائل الحمام . وتتكون ميسلات منشط السطح في المذيبات غير القطبية مع توجه الرووس القطبية نحو جوف الميسل . وهذا من شأنه تجميع الماء في هذا الجوف ، وهو ما نسميه بالماء الحر .

وقد يرتبط بعض هذا الماء الحر في باطن الميسل بقوة مع الرووس القطبية لمنشط السطح في حين أن الجزء الأعظم من الماء يبقى حرا وليس مرتبطا بالرووس القطبية . وأثبتت الدراسات أن الماء الحر هذا وليس المقيد هو الذي يذيب الوسخ القابل للذوبان في الماء . ولا يمكن إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء عند انعدام أى مقدار من الماء الحر حتى لو كانت الإزالة جزئية . وتجري إزالة الوسخ القابل للذوبان في الماء من سطوح الألياف بخطوات تشمل الترطيب ثم التميؤ وأخيرا التذويب .

8- تأثير عسرة الماء : Effect of Water Hardness :-

أن لوجود كاتيونات متعددة التكافؤ مثل Ca^{++} و Mg^{++} في سائل الحمام أثرا ضارا بعملية التنظيف لأسباب كثيرة نذكر منها :-

أسس الكيمياء الغروية

أولاً: أن إمتزاز الكاتيونات المتعددة التكافؤ على السطوح المازة وعلى سطوح دقائق أوسخ المشحونة بشحنات سالبة تسب خفضاً في جهودها الكهربائية مما يؤدي إلى إعاقه إزالة دقائق الوسخ من السطح الماز وكذلك فإنه يسهل ترسيبها .

ثانياً: تعمل الكاتيونات المتعددة التكافؤ كروابط بين السطح الماز المشحون بشحنة سالبة والوسخ المشحون والوسخ المشحون بشحنة مشابهة وبذلك فإنها تعمل على إعادة ترسب الوسخ . كما أنها تعمل كروابط بين المجاميع المحبة للماء - المشحونة بشحنة سالبة لمنشط السطح الاينيوني و السطح الماز أو الوسخ الحامل لشحنة مشابهة .

وبهذا فإنها تسهل إمتزاز منشط السطح مع توجه مجاميعها المحبة للماء نحو السطح الماز والوسخ وتوجه مجاميعها الكارهة للماء نحو الحمام ، وينتج عن هذا النمط من الإمتزاز ازدياد في قيمة كل من γ_{PB} و γ_{SB} (أى شد السطح البيني للسطح الماز مع الحمام وللوسخ مع الحمام) ويزداد بذلك شغل الالتصاق مما تنتج عنه إعاقه عملية الترطيب .

ثالثاً: إن إمتزاز الكاتيونات المتعددة التكافؤ على دقائق الوسخ الصلب المنتشرة في الحمام يمكن أن يقلل جهودها الكهربائية السالبة ويسبب بالتالي ترغيب الدقائق وإعادة ترسيبها على السطح الماز .

رابعاً: في التراكيز العالية للكاتيونات المتعددة التكافؤ في الحمام قد تترسب الأملاح الغلزية لمنشطات السطوح الاينيونية أو للانيونات الأخرى مثل الفوسفات والسيلكات الموجودة في الحمام على السطح الماز وان الراسب الجديد يكون غلاقاً حول دقائق الوسخ إضافة الى إحداث تأثيرات ثانوية ضارة أخرى .

9- مكملات التركيب : Builders :-

تتألف المنظفات المعروفة في يومنا هذا من منشطات السطوح مع عدد من المواد الأخرى. والغاية الأساسية للمواد الأخرى الموجودة في تركيب المنظف (Detergent) هي للتغلب على التأثيرات الضارة للكاثيونات المتعددة التكافؤ عند ممارسة فعل التنظيف . كما أنها تفيد أيضا في زيادة كفاءة وتأثيرية منشط السطح الموجود في المنظف ولاستكمال تأثيراتها النافعة في إزالة الأوساخ . وتسمى هذه المواد الإضافية الموجودة بجانب منشط السطح في تركيب المنظف بمكملات التركيب (Builders) .

كما إن المنظفات المستعملة في الغسالات تكون عادة على هيئة مساحيق وهي تضم (8 - 25) % وزنا من منشط السطح و (30 - 80) % وزنا من المشيدات. والمشيدات هذه تكون عادة أملاحا غير عضوية وقد تحتوي أيضا على مقادير قليلة من المواد العضوية المبلرة والتي يقتصر دورها على منع إعادة ترسب الوسخ العالق في الحمام . ويمكن تلخيص أهم وظائف المكملات المستعملة في المنظفات فيما يلي :

أولا : عزل أو ترسيب الكاثيونات المتعددة التكافؤ الموجودة في الحمام من جراء عمرة الماء . وقد تنتج هذه الايونات أيضا من الوسخ أو من السطح الماز . ويعزل أو ترسيب الكاثيون المتعدد التكافؤ يخفف أثره الضار في فعل التنظيف .

والمشيدات التي تستعمل لهذا الغرض هي متعدد فوسفات الصوديوم أو البوتاسيوم ولاسيما ثالث فوسفات الصوديوم $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. وقد تستعمل أيضا سليكات الصوديوم وكاربونات الصوديوم التي تفيد في ترسيب الكاثيونات المتعددة التكافؤ على هيئة سليكات أو كاربونات أو هيدروكسيدات غير قابلة للذوبان.

● أسس الكيمياء الغروية ●

ثانياً : إزالة التزغيب (Deflocculation) وإعادة انتشار دقائق الوسخ المتكتلة . ويتحقق ذلك بامتزاز المكملات على دقائق الوسخ وزيادة جهودها الكهربائية السالبة فيزداد بذلك التناثر الكهربائي بين الدقائق . وتعد أيونات متعدد الفوسفات مع الشحنات السالبة المضاعفة عليها – مناسبة في هذا المضمحل .

كما أن الأملاح غير العضوية تسبب خفض قابلية ذوبان منشط السطح الموجود في الحمام وبهذا فإنها تعجل امتزاز منشط السطح على دقائق الوسخ وعلى السطح الماز وتزيد كذلك من كفاءتها وقابليتها في نشر الأوساخ .

ثالثاً : أن قيم أس الهيدروجين العالية تزيد من الجهود السالبة عند دقائق الوسخ وعند السطح الماز وبذلك تعجل من عملية التنظيف . كما وإن فعل التنظيم (Buffering) ضروري هو الآخر لمنع تأثير مكونات الوسخ والسطح الماز في خفض الأس الهيدروجيني وما ينجم عن ذلك من خفض لجهد السطح . وتعد كربونات الصوديوم مقيدة ومؤثرة في تحقيق هذه الأهداف . كما وإن لبعض المكملات أغراضاً خاصة .

وتستعمل سليكات الصوديوم لمنع تآكل أجزاء ماكينة الغسل التي تصنع عادة من الألومنيوم ، فهي تكون معها طلاء من سليكات الألومنيوم الواقية . كما وأنها تفيد في منع تآكل الطبقة الصفيقة الموجودة على الألوي الخزفية . وتستعمل مادة مثيل كاربوكسي سليوز الصوديوم بتركيز منخفض حوالي 2 % تقريباً . لمنع إعادة ترسب الوسخ على الألياف السيلوزية . إذ أن المادة تعاني امتزازاً على الألياف وأنها تكون حواجز كهربائية وحواجز التجسيم التي تعيق إعادة الترسيب الوسخ على السطح .

10 - علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بفعل التنظيف :

تتعدّد العلاقة والروابط الموجودة بين التركيب الكيميائي لمنشط السطح وفعله في التنظيف بسبب تباين طبيعة الأوساخ وكذلك لتباين السطوح المازة المراد تنظيفها . وكذلك عوامل أخرى منها : كمية وطبيعة المكملات الموجودة في تركيب المنظفات المستعملة . وتأثير كل من درجة الحرارة وعسرة الماء المستعمل في الحمام . وكذلك بحسب الميكانيكية المستعملة لإزالة الأوساخ من السطوح . وتكون هذه العلاقة والروابط ذا أهمية وقيمة عندما تنضم السيطرة على العديد من هذه المتغيرات :

أولاً : تأثير الوسخ والسطح الماز :

(أ) الوسخ الدهني : Oily Soil :-

لإزالة الوسخ الدهني من السطوح الصلدة ومن السطوح اللينة يمكن الحصول على أقصى فعل تنظيف عند تركيز منشط السطح في الحمام لنقى تزيد كثيراً على تركيز ميسل الحرج . ويدل هذا على أن فعل التنظيف في مثل هذه الحالات مرتبط بتكوين ميسلات منشط السطح في الحمام .

والميكانيكية الغالبة في إزالة الوسخ الدهني تشتمل عادة على التذويب و (أ) استحلاب الوسخ الدهني بفعل ميسلات منشط السطح . وقد وجدت علاقة مباشرة تربط تركيز ميسل الحرج بإزالة الوسخ الدهني من خلال عملية التذويب وذلك بالنسبة إلى منشطات السطوح غير الأيونية . ولا تتحقق مثل هذه العلاقة بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية .

وانسجاماً مع أهمية تركيز الميسل الحرج في هذه الأنظمة فإنه يلاحظ أعلى منشطات السطوح غير الأيونية تزيل الأوساخ الدهنية وتمنع إعادة ترسبها عند التراكيز المنخفضة لمنشط السطح في الحمام بصورة أسهل قياساً بمنشطات السطوح الأيونية . أي أن منشطات السطوح غير الأيونية تبدو أكثر كفاءة في إزالة

● أسس الكيمياء الغروية ●

الوسخ الدهني ومنع إعادة ترسيبه من منشطات السطوح الأيونية . والكفاءة العالية لمنشطات السطوح غير الأيونية في هذا المجال يمكن أن تعزى القيم المنخفضة لتركيز الميسل الحرج .

ووجد أن منشطات السطوح غير الأيونية تكون أكثر كفاءة في إزالة الوسخ الدهني من السطح غير القطبي أو السطح الذي يتمتع بقطبية قليلة (مثل السيلولون والبوليستر) وذلك قياسا بمنشطات السطوح الأيونية . وعندما يراد تنظيف القطنيات التي تكون لأليافها طبيعة محبة للماء فإن منشطات السطوح الأيونية تظهر تأثيرا اكبر في فعل التنظيف مقارنة بمنشطات السطوح غير الأيونية .

كما وان منشطات السطوح غير الأيونية و الانيونية تكون ، اقدر في فعل التنظيف قد يعزى الى التباين في توجه إمتزاز جزيئات أو ايونات منشط السطح على السطوح المازة المختلفة . وبالنسبة لمنشطات السطوح والأوساخ غير للقطبية فإن منشطات السطوح غير الأيونية التي تضم متعدد الأوكسي اثيلين تعاني الإمتزاز من المحلول المائي .

ومن خلال قوى الانتشار أو الارتباط الكاره مع توجه مجاميعها للكارهة للماء نحو السطح الماز بينما تتوجه مجاميع متعدد الأوكسي اثيلين المحبة للماء نحو الحمام . ويؤدي إمتزاز منشط السطح بهذا الأسلوب على السطح الماز الى خفض شد السطح البيني للسطح الماز مع الحمام SB وبهذا تسهل إزالة الوسخ من السطح .

كما وان الإمتزاز على هذا المنوال من شأنه تكوين حاجز للتجسيم المعيق لإعادة ترسيب دقائق الوسخ . واتوجه غير المستحب لمنشط السطح الممتز بسبب فعل تنظيف رديء ولاسيما بالنسبة لمنشطات السطوح الكاثيونية على القطن ، ولما كان القطن يكتسب شحنة سالبة في الوسط القلوي أو المتعادل فإن منشطات السطوح الكاثيونية تعاني الإمتزاز عليها من خلال التجاذب الالكتروستاتيكي بين المواقع على سطح ألياف القطن المشحونة بشحنة سالبة والمجاميع المحبة للماء في منشط السطح

● المنظفات في الكيمياء الغروية ●

المشحونة بشحنة موجبة مع توجه المجاميع الكارهة للماء في منشط السطح المتمركز نحو الحمام .

إن مثل هذه التوجه لمنشط السطح الكاتيوني على القطن يجعله أكثر كرها للماء ويزيد من قيمة γ_{SB} وبهذا فإنه يعيق إزالة الوسخ الدهني ويسهل إعادة ترسبه . كما أن منشطات السطوح الأيونية فإنها على عكس منشطات السطوح الكاتيونية فإنها لا تعاني امتزازا جيدا على الألياف القطنية المشحونة بشحنة سالبة إلا إذا كان تركيز منشط السطح في الحمام عاليا كما وإن الإمتزاز يكون بتوجه المجاميع الكارهة المشحونة بشحنة سالبة بعيدا عن سطوح الألياف المشحونة بشحنات مشابهة ، أي أنها تتجه نحو الحمام مما ينتج عنه نقصان قيمة γ_{SB} وبهذا تسهل إزالة الوسخ مع منع إعادة ترسب الوسخ العالق ثانية .

(ب) الوسخ الدقائقى : Particulate Soil

تتم إزالة مثل هذا الوسخ من القطن بصورة أفضل باستعمال منشطات السطوح الأيونية وذلك قياسا بمنشطات السطوح الأيونية . والميكانيكية الأساسية في هذا التنظيف تشتمل على زيادة الجهود الكهربائية على الوسخ وعلى أسطح الماز . وتكون منشطات السطوح غير الأيونية أقل كفاءة في إزالة الوسخ المؤلف من دقائق على السطح الماز في حين أنها تكون أكثر فعالية من منشطات السطوح الأيونية في منع إعادة الترسب على السطح الماز .

وتظهر منشطات السطوح الكاتيونية فعل تنظيف رديء لأن معظم السطوح المازة وغالبية الأوساخ المؤلفة من دقائق تكتسب جهود سالبة عند وجودها في تماس مع الحمام المائي في الظروف القلوية أو المعتدلة . كما إن إمتزاز منشطات السطوح الكاتيونية على السطح الماز وعلى الوسخ يؤدي إلى خفض الجهود الكهربائية أي السالبة وبهذا تزداد صعوبة إزالة الوسخ في نفس الوقت الذي تزداد فيه سهولة إعادة ترسب دقائق الوسخ العالقة .

أسس الكيمياء الغروية

(ج) الوسخ المخلوط : Mixed Soil :-

يتألف الوسخ المخلوط من الوسخ الدهني والوسخ النفاثقي معا . ويستعمل هذا النوع من الوسخ لأغراض دراسات التنظيف لأن تركيبه العام شبيه بالوسخ الذي نجده عادة على الملابس . ولقد أجريت دراسة مقارنة لتأثير المنشطين كبريتات الكيل الصوديوم وألفا كاربوكسيلات كبريتي مثل الصوديوم (Sodium Methyl α - Sulphocarboxylates) في غسل بعض الألياف .

وكانت نتائج هذه الدراسة هي " أن خواص الغسل الثابتة تتطلب إمتزاز منشط السطح بنفس القوة على الألياف وعلى مكونات الوسخ " . وأظهرت دراسات أخرى بأن الإمتزاز الجيد لمنشط السطح على السطح الماز وعلى مكونات الوسخ غير كاف لضمان الحصول على خواص غسل جيدة . ولغرض إزالة الوسخ من الألياف فإنه يلزم إمتزاز منشط السطح مع توجه المجموعة المحبة للماء نحو طور الحمام المائي .

وفي دراسة مقارنة أخرى لخواص الغسل عند 49 م باستعمال سلفونات دوديسيل بنزين الصوديوم (Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate) ومن ثم مادة متعددة الأوكسي إيثيلين لايزواوكتيل الفينول (Polyoxy Thylenated Isooctylphenol) فالمادة الأخيرة تعتبر منشط السطح من النوع الغير الأيوني في حين أن المادة الأولى هي منشط سطح أيوني .

وقد أظهرت هذه الدراسة التي تناولت إزالة وسخ مخلوط من الألياف الجوليستر . وأن منشط السطح غير الأيوني كان أكفأ في منع إعادة ترسب الوسخ ثانية على الألياف . وقلت هذه الكفاءة لغير الأيوني قياسا بالأيوني في التراكيز العالية .

وعند استعمال ألياف القطن في عملية الغسل وجد أن المنشط غير الأيوني لم يكن أكثر كفاءة من المنشط الأيوني سواء في إزالة الوسخ المخلوط أو في منع إعادة

● المنظفات في الكيمياء الغروية ●

ترسب الوسخ على القطن . وقد يكون الأداء الضعيف للمنشط غير الأيوني في منع ترسب الوسخ ناجما عن الإمتزاز على الألياف من خلال تكوين رابطة هيدروجينية بين مجموعة متعدد الأوكسي اثيلين مع المجاميع الكارهة للماء المتجهة نحو سائل الحمام . وبهذا فأنها تعمل على تجهيز مواقع يمكن أن يترسب عليها الوسخ ثانية .

كما وجرت دراسة لامتزاز كل من كبريتات الألكيل ونونيل الفينول لمتعدد الأوكسي اثيلين (Polyoxyethylenated Nonnylphenols) على الألياف البولي بروبيلين ومن ثم دراسة خواص الغسل للمادتين تجاه الوسخ المخلوط على ألياف البولي بروبيلين . وقد أظهرت هذه الدراسة أن إمتزاز كبريتات الهيكساديسيل الصوديوم (Sodium Hexadecyl Sulphate) على الألياف كان اكبر مما لنونيل الفينول لمتعدد الأوكسي اثيلين الحاوي على سلسلة تضم عشرة مجاميع من الأوكسي اثيلين .

وقد كان فعل التنظيف للمنشط الأول أقل مما للمنشط الثاني رغم أن المركبين اظهرا نفس الجودة ونفس خواص الاستحلاب والتنويب للوسخ المخلوط . كما ودلت الدراسة أن المنشط الأيوني (المنشط الأول) عانى امتزازا قويا على الألياف من خلال ارتباط المجموعة المحبة للماء في المنشط مع مواقع كاتيونية على الألياف . وقد تكون هذه الكاتيونات المتعددة التكافؤ قد تسربت الى المنشط من خلال العامل المستعمل في عملية البلمرة أما المنشط غير الأيوني فقد يعانى امتزازا اعتياديا وعكوسا من خلال مجموعته الكارهة للماء .

ثانيا : تأثير المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح :

لقد وجد أن مقدار إمتزاز منشط السطح الماز وعلى الوسخ وتوجه المجموعة الكارهة فيه باتجاه السطح الماز نهما الأهمية البالغة في إزالة الوسخ وكذلك في منع إعادة ترسب الوسخ ثانية فإنه يتوقع أن تزداد التغيرات في طول المجموعة الكارهة إلى تغيرات ملحوظة في فعل التنظيف . كما أن الزيادة في طول المجموعة الكارهة لمنشط

أسس الكيمياء الغروية

السطح تسبب زيادة كفاءة الإمتزاز من المحلول المائي وإلى زيادة ميل منشط السطح للإمتزاز من خلال مجموعة الكارهة للماء .

ولكن تشعب (Branching) المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح وكذلك فإن تشعب المجموعة المحبة للماء الواقعة في مركز منشط السطح فأنهما يؤديان إلى تناقص كفاءة الإمتزاز . إن هذه الملاحظات تشير إلى أن المنظفات الجيدة تشتمل على مجموعة كارهة للماء طويلة وخطية (Linear) وتشتمل كذلك على مجموعة محبة للماء تقع إما في طرف الجزيئية أو قريبا منه . ودلت النتائج العملية أن فعل التنظيف يزداد مع ازدياد طول المجموعة الكارهة للماء ومع حركة وانتقال المجموعة المحبة للماء من المركز إلى طرف الجزيئية.

وعلى هذا فإنه بالنسبة للوسط المائي، فإن المركبات التي تضم مجاميع كارهة للماء خطية الشكل تعتبر منظفات أحسن قياسا بإيزوميرات نفس المركبات التي تحتوي على سلاسل متشعبة. وقد وجد أن صابون الحامض الدهني الذي يضم على C_{16} إلى C_{18} أحسن من الصابون الذي يحتوي على C_{12} إلى C_{14} . كما لوحظت نفس التأثيرات في سلاسل كبريتات الألكيل و سلفونات بنزين الألكيل في الماء . كما وجد أن سلفونات الباراكس المركب الأخير أكثر مفعولا من سلفونات الأورثو كما وإن الألكيل الأحادي أكثر جودة من الألكيل الثنائي الأيزوميري .

وبالنسبة لمنشطات السطوح المستعملة بكثرة في الغسالات تعد استرات السكرورز (C_{18}) التي تحتوي على سلاسل طويلة أفضل من غيرها . كما ولوحظ كون الاسترات المشبعة أحسن من غير المشبعة بالنسبة لكفاءة الغسل . فالزيادة في طول السلسلة الكارهة للماء تقللها زيادة في فعل التنظيف ، إلا أنه لوحظ حدوث نقصان قابلية ذوبان منشط السطح في سائل الحمام مع ازدياد طول السلسلة الكارهة للماء إذا كان سائل الحمام مائيا، وقد يترسب منشط السطح بواسطة الكاتيونات المتعددة التكافؤ الموجودة في النظام مما ينتج عنه نقصان ملحوظ في فعل التنظيف.

● المنظفات في الكيمياء الغروية ●

وقد أمكن الحصول على فعل التنظيف الأمثل باستعمال منشطات السطوح التي تضم السلاسل الطويلة والتي تكون قابلة ذوبانها في الحمام المائي عند ظروف الاستعمال كافية إلى الحد الذي ينعقد فيه الترسب على السطح الماز في وجود الكاتيونات المتعددة التكافؤ. وبازدياد عسرة ماء الحمام ، فإن فعل التنظيف الأمثل يتحقق باستعمال منشطات السطوح التي تتكون من السلاسل القصيرة. وتزداد قابلية ذوبان منشطات السطوح الأيونية ذات السلسلة المستقيمة في الماء مع تغير موقع المجموعة المحبة للماء من طرف الجزئية إلى موقع اقرب إلى مركز الجزئية. كما وإن المجموعة المحبة للماء الواقعة في طرف جزئية منشط السطح تكون أيضا حساسة لتأثير الكاتيونات المتعددة التكافؤ.

ثالثا :- تأثير المجموعة المحبة للماء في منشط السطح :

يتضح أن لشحنة منشط السطح الأيوني علاقة كبيرة بفعل التنظيف. وبسبب التوجه غير المستحب لمنشط السطح الناجم عن التجاذب الالكتروستاتيكي لمجموعته المحبة للماء مع المواقع المخالفة في الشحنة على السطح الماز وعلى دقائق الوسخ فإن منشطات السطوح الأيونية لا يمكن استعمالها بكفاءة عالية في إزالة الوسخ عن السطوح المشحونة بشحنات مخالفة .

وعلى هذا فإن منشطات السطوح الكاتيونية تعمل بكفاءة قليلة على السطوح المازة المشحونة بشحنات سالبة ولاسيما إذا كان الأس الهيدروجيني للوسط في الجانب القاعدي . وينطبق هذا على منشطات السطوح الأيونية عند استعمالها لإزالة الوسخ من السطوح المشحونة بشحنات موجبة عند الرقم الهيدروجيني الحامضي .

أما بالنسبة لمنشطات السطوح غير الأيونية والتي تضم سلسلة متعدد الأوكسي إثيلين ، فإن الزيادة في عدد مجاميع الأوكسي إثيلين في سلسلة متعدد الأوكسي إثيلين

أسس الكيمياء الغروية

المحبة للماء تسبب نقصاناً في كفاءة إمتزاز منشط السطح على المواد ، وهذا يقابله نقصان ملحوظ في فعل التنظيف .

ولقد وجد أن فعل تنظيف الصوف عند 30 درجة مئوية باستعمال تركيز مولاري من تونيل الفينول لمتعدد الأوكسي الثيلين (**Polyoxye The Lenated Nonylphenol**) في الماء يقل مع زيادة عدد مجاميع الأوكسي الثيلين من (20) إلى (90). وتتفق هذه النتيجة مع الدراسات الأخرى التي أظهرت إزداد فعل التنظيف بإزداد إمتزاز منشطات السطوح غير الأيونية على الصوف .

كما وجد أن فعل تنظيف نفس المنشطات على البولي بروبيلين في الماء بدرجة 90 مئوية يزداد مع إزداد مجاميع الأوكسي الثيلين إلى (12) ثم يقل فعل التنظيف مع تجاوز عدد المجاميع لهذا الرقم . وقد يعزي ذلك إلى إزداد ذوبان الوسخ الدهني في ميسلات منشط السطح بنفس الأطراد .

ولإزالة الوسخ الدهني من السطوح الفلزية باستعمال منشطات السطوح المائلة في الوسط القلوي فقد أمكن الحصول على أقصى فعل التنظيف عند نفس المحتوي من مجاميع الأوكسي الثيلين في منشط السطح. وكان ذلك عند 68% من الأوكسي ثيلين في المنشط ، أي عند محتوى 11 من وحدات الأوكسي ثيلين في تونيل الفينول لمتعدد الأوكسي الثيلين وذلك عندما تراوحت درجة حرارة الحمام من 40 إلى 80 درجة مئوية .

وبالنسبة إلى منشطات السطوح لالكيلات الفينول من C_8 إلى C_{18} لسلسلة الألكيل والتي تحتوي على متعدد الأوكسي ثيلين فإن الإزالة القصوي للوسخ من القطن بدرجة 49 مئوية قد تمت عندما احتوي منشط السطح على 63 إلى 68% من متعدد الأوكسي ثيلين .

رابعاً : التنظيف الجاف " dry cleaning " :-

إن منشطات السطوح التي تستعمل كمنظفات في التنظيف الجاف لابد أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل كمائل الحمام . وتضاف منشطات السطوح كمحاليل لمذيبات مناسبة . كما إن منشطات السطوح المستعملة لهذا الغرض تشمل على مواد قابلة للذوبان في المذيب مثل سلفونات البنزول وأملاح الصوديوم وأملاح الأمين لسلفونات الأريل الألكيل وسكسينات الكبريت الصوديوم وإثيرات الفوسفات التي تضم متعدد الأوكسي إيثيلين , إسترات السورينتان , الأميدات التي تضم متعدد الأوكسي إيثيلين وفينولات الألكيل لمتعدد الأوكسي إيثيلين .

وهناك دراسات قليلة نسبياً حول تأثير التركيب الكيميائي لمنشط السطح على خواص التنظيف الجاف . ويكون تأثير المجموعة المحبة في منشط السطح أكبر مما للمجموعة الكارهة للماء . وتساعد منشطات السطوح في عمليات التنظيف من خلال :

أولاً : الإمتزاز بواسطة المجموعة المحبة للماء على الوسخ وعلى السطح الماز لإزالة الوسخ ومنع إعادة ترسب الوسخ ثانية .

ثانياً : تنويب الوسخ القابل للذوبان في الماء بواسطة الماء المحجوز بين المجاميع المحبة للماء داخل الميسلات .

أن وظيفة المجموعة الكارهة للماء هي في توليد حاجز التجسيم لمنع تجمع دقائق الوسخ الصلبة المنتشرة في الحمام . وقد أظهرت الدراسات أن السلاسل المستقيمة التي تضم ذرات كربون من C_{16} إلى C_{18} تبدو أكثر كفاءة في تحقيق هذا الغرض .

أسس الكيمياء الغروية

" الأمثلة "

1- " وجد أن إضافة منشط السطح البيني للماء مع الهواء وللماء مع الزيت تسبب زيادة ضغط الغشاء (π) على الشد السطحي الابتدائي المقاس عند هذين السطحين البينيين " . ناقش هذه الملاحظة عندما يكون شد السطح البيني سالبا . وكيف يمكن عمليا تقدير السطح البيني السالب ؟

2- احسب ΔG_1 و ΔG_2 و w_{pr} بالنسبة إلى فقاعة في نظام تعويم إذا كان $w_{pr} = 25$ أرك على السنتمتر المربع و $\gamma_L = 35$ أرك على السنتمتر المربع . احسب أيضا ΔG_{1a} لطاقة الحرة لالتصاق الفقاعة بسطح شبه كروي . افترض أن نصف قطر الفقاعة هو 2. سنتمتر .

3- وجد عند إمتزاز أيون الامونيوم ذات السلسلة الطويلة (RNH^+) على الكوارتز تكون (6.) من الطبقة الأحادية الجزئية على السطح ويصبح جهد زيتا صفرا عند تركيز (10^{-3}) مولاري . ويصبح جهد زيتا (-60) مللي فولت عند تركيز (10^{-5}) مولاري من RNH^+ . احسب كسر الطبقة الأحادية الجزئية المتكونة عند تركيز المتوازن (10^{-5}) مولاري من الأيون . وافترض نموذج مستيرن للامتزاز .

4- تتناسب زاوية التماس مع المقدار ($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$) ولذا فإن إضافة منشط السطح الذي يعاني امتزازا عند السطح البيني للصلب مع المحلول تؤدي إلى تقليل γ_{sl} مما ينتج عنه ازدياد المقدار . ناقش هذا الموضوع ووضح كيفية تحقيق ذلك عمليا .

5- افترض أن ميل دقائق الوسخ لإعادة الإمتزاز على الألياف يعتمد جزئيا على حالة الشحنة للسطحين البينيين من الصلب والسائل . ناقش باختصار بعض التجارب التي تساعد على فحص هذا الافتراض .

● ————— ●
المنظفات في الكيمياء الغروية

- 6- منشط سطح معروف بخفضه لشد سطح الماء ومعروف أيضا بامتزازه عند السطح البيني بين الماء والزيت ولكنه لا يعاني امتزازا محسوسا عند السطح البيني للماء مع الألياف . وضح باختصار فيما إذا كان هذا المنظف نافعا في :
- أ : منع ترطيب الألياف بالماء .
- ب : في فعل التنظيف في غسل الألياف .

الباب الثامن

الرهاوي في الكيمياء الغروية

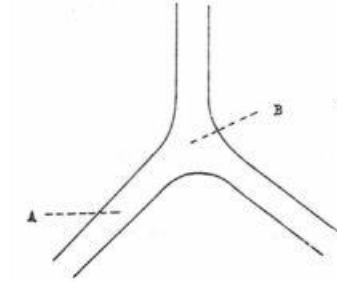
الباب الثامن

"الرغوي في الكيمياء الغروية"

1 - الرغوة والإرغاء : foam and foaming :-

تتكون الرغوة (foam) عند امرار الهواء او أي غاز تحت سطح سائل بحيث يتمدد السائل ويحيط بالهواء او الغاز بواسطة غشاء رقيق من السائل ، وتتألف الرغوة من خلايا غازية شبيهة بخلايا النحل وتكون جوانب هذه الخلايا على هيئة مستويات متوازية وتشتمل على أغشية رقيقة من السائل نفسه . تسمى هذه الأغشية للرقيفة ذات الجوانب المتوازية بالرقيفات (lamellae).

وتتكون فحة مثلثة الشكل او هضبة عند ملتقى كل ثلاثة خلايا غازية . وتكون الرقيفات عند هذا الملتقى بشكل منحنى ويتجه تقعره نحو باطن الخلايا مكونا ما يسمى بحدود البلاطو (Plateau Border) او بمثلث جيبس (Gibbs Triangle) كما في الشكل التالي :-



أسس الكيمياء الغروية

وينشأ فرق في الضغط (Δp) عبر سطح بيني منحنى الشكل من جراء الشد السطحي (γ) للمحلول ، ويمكن صياغة هذا الفرق في الضغط بمعادلة لابلاس (Laplace Equation) الآتية :-

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

حيث R_1 ، R_2 نصف قطر انحناء السطح . ولما كان الانحناء في الرقيقات يبلغ أقصاه عند حدود البلاتو فإنه ينشأ ضغط أكبر عبر السطح البيني عند هذه الحدود قياساً بأية منطقة أخرى في الرغوة . ولما كان ضغط الغاز في أية منطقة داخل خلية الغاز مقداراً ثابتاً تقريباً ، لذا فإن ضغط السائل داخل الرقيقة الواحدة عند حدود البلاتو حيث يصبح الانحناء كبيراً ، ولا بد أن يكون أقل مما في المناطق المجاورة (A) المؤدية إلى فحة البلاتو وحيث يكون الانحناء أقل .

ويؤدي فرق الضغط هذا إلى تصريف (Drainage) السائل من الرقيقات إلى حدود البلاتو . ويجري السائل عادة في أي عمود من الرغوة نتيجة الضغط الهيدروستاتيكي وهذا ما يجعل أغشية الرقيقات رقيقة في المناطق العليا للعمود وأكثر سمكاً في المناطق السفلى منه . وتتخطم الرغوات وتتهار عندما يجري السائل إلى الخارج من بين سطحيين متوازيين في الرقيقة وذلك من جراء الازدياد المطرد في رقة الغشاء . وعندما يصل سمك الغشاء حداً حرجاً (من 50 إلى 100 أنجستروم) فإن الغشاء يتعرض إلى التقصص والانهدام .

والسوائل النقية لا ترغو مطلقاً ، كما ولا تتكون الرغوة في مخاليط السوائل النقية أي المحاليل المائية للمواد المحبة للماء . إن فقاعات الهواء أو الغاز التي يتم إمرارها تحت سطح سائل نقي جداً سرعان ما تنمزق عند تماسها مع بعضها البعض أو أن تهرب هذه الفقاعات من السائل بنفس السرعة التي يهرب بها السائل من

● الرغاوي في الكيمياء الغروية ●

الفقاعات ، وتعرض حدوث الإزغاء فأنه يستلزم وجود المذاب الذي يستطيع الإمتزاز عند السطح البيني حيث يلتقي السائل بالغاز .

ان وجود مثل هذا المذاب النشط سطحيا هو الذى يؤدى الى تكوين الرقيققات بين خلايا الغاز . إذا يعانى منشط السطح هذا إمتزاز أحادى الجزيئة على كل من طرفى السطح البيني ، ويمكن تمييز الأنظمة القادرة على الإزغاء من تلك التى تمنع الإزغاء ومن خلال تكوين الطبقة المتميزة من جزيئات منشط السطح. وتكمن قابلية الأنظمة القادرة على الإزغاء فى مقاومتها لزيادة الرقة الموقعية (Excessive Localized Thining) للرقيققات المحيطة بالفقاعات فى الوقت الذى تستمر فيه الترقيق العام فى سائر اتحناء الرقيققات.

وهذا يعنى ان الرقيققات تمنع زيادة الرقة فى موقع معين منها بل ان نفس الرقة سرعان ما تسود ويانتظم فى سائر اتحناء الرقيققات . وتسمى هذه الخاصية بمرونة الغشاء (Film Elasticity) ، وهى شرط ضروري لتكوين الفقاعة . ان عدم التجانس فى الرقة يؤدى الى انهيار الفقاعة وهو يعنى فقدان المرونة فى الغشاء .

وتكون الرغوة على نوعين . الرغوة المستقرة (Persistent Foam) وتدعى أيضا بالرغوة شبه الثابتة (Metastable Foam) والرغوة المؤقتة او العابرة (Transient Foam) ان مرونة الغشاء وحدها ليست كافية لتكوين الرغوة المستقرة . والواقع انه لا توجد رغوة ثابتة من الوجهة الترموديناميكية . ويقاس عمر الرغوة المستقرة بالساعات او بالأيام أما عمر الرغوة العابرة فيكون فى حدود بضع ثوان وقد يمتد الى عشرات الثواني ولكنه يقل عادة عن الدقيقة الواحدة .

● أسس الكيمياء الغروية ●

2 - نظرية مرونة الغشاء : -

لغرض إرغاء سائل بشكل مستقر أو عابر لا بد أن يمتلك غشاء السائل المحيط بالفقاعات الغازية نوعاً خاصاً من المرونة . ويتحقق عند توفر هذه المرونة الخاصة توازن بين الإجهاد المسلط على الغشاء بهدف إرقاقه أو توسيعه والقوى المستعيدة (Restoring Forces) الناتجة عن الإزاحة الأولية لغشاء الرغوة .

وهذا يعني أن عملية الإرقاق والتوسيع لا بد أن تولد قوى مقابلة تعمل من أجل استعادة الحالة الطبيعية للغشاء . وطبيعي أن تزداد قوى الاستعادة هذه مع مقدار إزاحة الغشاء على غرار ما يحدث عند تمديد حزمة مطاطية . وقد وجد أن تحقق مثل هذه المرونة في الغشاء يتطلب وجود مذاب يتمتع بنشاط سطحي مناسب .

وتعتمد نظرية مرونة الغشاء على دراستين تتعلقان بالشد السطحي للمحاليل المائية للمواد المذابة التي تتمتع بالنشاط السطحي وهما : -

الأولى : - الزيادة التي تحدث في قيمة الشد السطحي مع تناقص تركيز المذاب النشط سطحياً وذلك في تركيز المذاب التي تقل عن تركيز الميسل الحرج .

الثانية : - مستلزمات الزمن اللازم لبلوغ الشد السطحي قيمته الخاصة بحالة الاتزان . والمعلوم أن القيمة الأولية للشد السطحي عند سطح جديد يكون دائماً أكبر من قيمته عند بلوغ الاتزان .

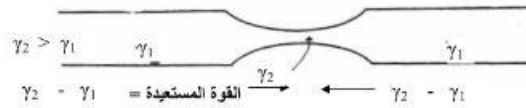
وتعرف الدراسة الأولى الخاصة بتغير الشد السطحي مع تغير تركيز المذاب النشط سطحياً بتأثير جيبس (Gibbs Effect) . أما الدراسة الثانية التي تعتمد تغير الشد السطحي من الزمن فأنها تعرف بتأثير مارانجوني (Marangoni Effect) . والدرستان الأولى والثانية تكمل أحدهما الأخرى وتقدمان معاً تفسيراً لسريان مفعول مرونة الغشاء في الظروف المختلفة .

● الرغاوي في الكيمياء الغروية

وتفترض نظرية مرونة الغشاء ان المرونة تنجم عن الزيادة الموقعية (الزيادة في موقع معين) للشد السطحي مع ما يتبع ذلك من تمدد الغشاء عند الموقع ،
اي ان :

$$d\gamma / dA = +$$

حيث A هي المساحة ، ويعني هذا ان متطلبات مرونة الغشاء ان يصاحب تمدد الغشاء في موقع ما تزايد الشد السطحي في نفس الموقع كما في الشكل التالي :-



ويصبح الغشاء في مواقع التمدد رقيقاً وتزداد مساحته السطحية (A) وينشأ عند موقع التمدد تباين وانحدار في الشد السطحي مما ينتج عنه انسياب السائل داخل الغشاء من المناطق السميكة المحيطة بالموقع الى الموقع الذي إصابته الترقيق . والواقع ان المنطقة التي يصيبها الترقيق بهذه الصورة تعمل بصورة تلقائية على سحب السائل من المناطق الأخرى القريبة منها وبذلك فلأنها تمنع ازدياد رقة الغشاء.

وإضافة لما ذكرنا فلأن حركة وانتقال المادة النشطة سطحياً تحمل معها المادة التي تكون في تماس معها ، وتساعد هذه العملية على معالجة زيادة الرقة التي أصابت المنطقة وتؤدي بالتالي الى ازدياد سمكها ثانية . وتختلف تأثير (مارانجوني) عن تأثير (جيبس) في انه يفسر الزيادة الحاصلة بدلالة القيمة الأتية للشد السطحي في حين يعتمد تأثير (جيبس) على القيمة المتوازنة للشد السطحي .

ويعد تأثير (مارانجوني) مهما فقط في المحاليل المخففة وعلى مدى محدود من تراكيز المذاب . ويعبر عن مقدار الإمتزاز (n) للمذاب عند سطح جسيم في غياب التحريك وفي غياب حاجز الطاقة للإمتزاز بالمعادلة

● أسس الكيمياء الغروية ●

$$n = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} C \tau^{1/2} \frac{N}{1000}$$

حيث :

n عدد الجزيئات الممنزة على السنتيمتر المربع من السطح .

D ثابت النفوذ للسائل بالسنتيمترات المربعة في الثانية

C تركيز المذاب في السائل بالمول في اللتر .

τ الزمن بالتوالي .

N عدد أفوجادرو .

ويتراوح الزمن (τ) الذى يشتمل عليه تكوين الرغوة من 0.001 الى 0.1 ثانية. وتكون قيمة المقدار (D/π) للمذاب الإعتيادى النشط سطحيا (والذي يحتوى على سلسلة هيدروكربون فيها 12 الى 18 ذرة كربون) فى حدود 10⁻⁶ سنتيمتر مربع للثانية فى حين يبلغ تركيز السطح المتوازنة لمثل هذا النوع من المواد حوالى 2 x 10⁻¹⁴ جزيئة على السنتيمتر المربع .

فإذا كان الزمن اللازم للإحلال عن المذاب عند السطح ليس بأقل من الزمن اللازم لتكوين الرغوة فإن تركيز المحلول ، فى غياب حاجز الطاقة للإمتزاز ، يجب ألا يتجاوز : -

$$C = \frac{n \times 1000}{2(D/\pi)^{1/2} \tau^{1/2} N} = \frac{2 \times 10^{17}}{2(1 \times 10^{-3})(1 \times 10^{-1}) \times 6 \times 10^{23}} \\ = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

أي 1.7 x 10⁻³ مولارى . وقد استعملنا فى هذا الحساب زمن 0.01 ثانية لتكوين الرغوة .

● الرغاي في الكيمياء الغروية ●

وبالمقابل إذا كان المحلول مخففاً جداً ، فإن الشد السطحي للمحلول يقترب عندئذ إلى من الشد السطحي للمذيب النقي ، وتكون القوة المستعبدة (Restoring Forces) والتي تساوى الفرق بين الشد السطحي للسطح النقي أي لسطح المذيب النقي والشد السطحي المتوازن للمحلول - صغيرة جداً لغرض تحمل الرجاءات الميكانيكية والحرارية العادية . واستناداً إلى هذا التفسير فلا بد أن يكون هناك تركيز امثل للحصول على أقصى إرغاء في المحلول للحصول على رغوات عابرة فيه .

وتفترض دراسة جيبس الخاصة بمرونة الغشاء أنه عند تعرض موقع معين في الغشاء إلى الإرقاق والتمدد تحدث زيادة في الشد السطحي وذلك من جراء انتقال المذاب من الطبقة التي تقع مباشرة تحت المحلول الموجود في الرقيقات عند ذلك الموقع . وتعتمد هذه الدراسة فرضية كون الطول على امتداد سطح الغشاء في الرقيقة أكبر بكثير من المساحة العمودية على السطح وهذا من شأنه تحقيق الاتزان العمودي على السطح أسرع بكثير من الاتزان على امتداد السطح .

وتؤخذ الرقيقة على أنها مقطع منفرد له حجم ثابت ويحتوى على مقدار ثابت من المذاب بحيث يتحقق التوازن خلاله عقب حدوث التغير في سطح الرقيقة مباشرة ، وأن تمديد مقطع معين في الرقيقة يؤدي إلى زيادة المساحة السطحية ونقصان السمك . وإذا كان الغشاء رقيقاً فإن تركيز المذاب في المحلول تحت سطح الغشاء مباشرة قد لا يكفي للإبقاء على تركيز ثابت عند السطح عند حدوث التمدد ، وعلى هذا يزداد الشد السطحي عند المقطع . وأن مثل هذا التأثير يبقى سارياً على مدى معين من تركيز المذاب .

فإذا كان التركيز منخفضاً جداً خارج المدى المؤثر يصبح تغير الشد السطحي مع التركيز صغيراً جداً ، كما ويصبح فرق واتحدار الشد السطحي غير كافى لمنع استمرار رقة الغشاء وتمزقه . أما إذا كان التركيز أعلى من تركيز الميسل الحرج

● أسس الكيمياء الغروية ●

للمذاب فإن تغير الشد السطحي مع زيادة مساحة الغشاء عند التمدد يكون أيضا صغيرا لا يكفي لمنع تمزق الغشاء .

و الواقع ان الشد السطحي لا يتغير كثيرا مع تغير تركيز المذاب عند تجاوز تركيز الميسل الحرج ، اذا ان خزن مقدار محسوس من منشط السطح في المحلول يمنع حدوث تغير ملحوظ في الشد السطحي ما لم يقترن ذلك مع ازدياد رقة الغشاء . ويعمل تأثير (جيبس) أيضا الحقيقة المعروفة التي تفيد في ان قدرة الإرعاء في الرغوات العابرة تصل حدها الأقصى مع تغير تركيز المذاب .

وقد أصبح بالإمكان تقدير قيمة تأثير (جيبس) كميا ، فقد عرف (جيبس) مرونة السطح E (بالنسبة لوحدة المساحة) بأنها حاصل قسمة الإجهاد (Stress) على الشد (Strain) على النحو الآتي :-

$$E = [2d\gamma / (dA / A)]$$

وتزداد قابلية الغشاء على تحمل الرجات في عملية الإرقاق كلما زادت قيمة E . ويمكن في ضوء النموذج الذي وصفناه سابقا باتخاذ كل مقطع من الرقيقة على انه وحدة مستقلة لها حجم ثابت ومحتوى ثابت من المذاب النشط سطحيا إيجاد قيمة E على النحو الآتي :-

$$E = \frac{4 \Gamma^2 RT}{h_b C + 2C_s (1 - C_s / C_n)}$$

حيث :

h_b سمك المحلول في الرقيقة

C_s تركيز السطح للمذاب بالمول على السنتيمتر المربع

C_m تركيز السطح للمذاب عند بلوغ حالة التشبع على السطح بالمول على السنتيمتر المربع.

C تركيز المذاب في المحلول بالمول على السنتيمتر المكعب .

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

وتبين هذه العلاقة ان قيمة E تزداد مع تناقص سمك المحلول داخل الرقيقة (h_b) او مع تناقص تركيز (C) المذاب داخل الرقيقة . وتعتمد قيمة E أيضا وبصورة مباشرة على زيادة تركيز السطح (Γ) من المذاب . وعند ما تقل قيمة Γ الى الصفر تتعدم مرونة الغشاء . وعندما يصبح تركيز منشط السطح أي المذاب بقدر ثلث تركيز الميسل الحرج فإن قيمة المقدار (C_s / C_m) تقترب من الواحد وبهذا يصح إهمال الحد الثاني في مقام المعادلة السابقة فتصبح المعادلة :-

$$E = \frac{4 \Gamma^2 RT}{h_b C}$$

ونقل مرونة السطح وفق هذه العلاقة بازدياد السمك h_b او بازدياد التركيز C . وتبلغ قيمة Γ بالنسبة الى منشطات السطح المختلفة في المدى من $10^{-10} \times (1-4)$ مول في السنتمتر المربع بدرجة 27 مئوية . وعليه تكون :-

$$E = \frac{4(1-16) \times 10^{-20} \times 8.3 \times 10^7 \times 300}{h_b C}$$

$$E = \frac{(1-16) \times 10^9}{h_b C}$$

ولكي يكون E في حدود 10 دايان او أكثر فإن h_b لابد ان يكون في حدود 10^{-3} الى 10^{-4} سنتمتر عند قيمة التركيز $C = 10^{-6}$ مول في السنتمتر المكعب (او 10^{-3} مولاري) . وتصبح قيم h_b في حدود 10^{-4} الى 10^{-5} عندما يصبح التركيز C مساويا 1 $\times 10^{-5}$ مول في السنتمتر المكعب (او 1×10^{-2} مولاري) .

أسس الكيمياء الغروية

3- العوامل التي تبين استقرار أغشاء الرقيقات :

ان وجود مرونة لغشاء الرقيقات يعد شرطاً أساسياً لتكوين الرغوة ولكنه ليس بشرط كاف لغرض تكوين الرغوة المستقرة . فلكي تكون الرغوة مستقرة لابد من وجود تفسير لمنع فقدان السائل أو الغاز من الرغوة وكذلك لمنع تمزق الرقيقات عندما تتعرض الى رجة ميكانيكية او عند بلوغها الى سمك حرج .

اولا - تصريف السائل في الرقيقات :

ان مقدار سرعة تصريف المحلول الغائض في داخل الرقيقات هو احد العوامل المهمة التي تقرر ثبات واستقرار الرغوة . فالتصريف يسبب إرقاق أغشية الرغوات وعندما يصل الى سمك الغشاء الى قيمة حرجة من 50 الى 100 انجستروم. فإن الغشاء يتمزق تلقائياً . ويتم تصريف السائل في الرقيقات بتأثير الجاذبية والشد السطحي .

ان تصريف السائل بفعل الجاذبية مهم بصورة خاصة في الرقيقات السميكة جدا ، وتوجد مثل هذه الرقيقات عادة في الرغوات المتكونة حديثاً . وعلى هذا فإن الشد السطحي يصبح أكثر أهمية في الرقيقات الرقيقة او الرقيقات التي مضى على تكوينها بعض الوقت . وتعد لزوجة محلول الإزغاء عاملاً رئيسياً في تقرير سرعة التصريف بفعل الجاذبية في الرقيقات السميكة ، وتضاف عادة مواد معينة من اجل زيادة سمك أغشية الرقيقات وفي زيادة لزوجة المحلول عندما يزداد الحصول على رقيقات مستقرة .

ويمكن زيادة ثبات واستقرار الرغوات من خلال إعادة تصريف السائل وذلك بتكوين الطور البلوري السائل (اللزج) في المحلول الداخلي للرقيقات عند تراكيز معينة فوق تركيز المعسل الحرج . وعندما تصبح أغشية الرقيقات رقيقة فإن لزوجة السائل المتبقي تتأثر بدرجة كبيرة بالطبقة الأحادية الموجهة التي تؤلف السطوح الخارجية للرقيقات .

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

والقوى الموجهة الناتجة عن الطبقات الأحادية هذه تؤثر الى عمق كاف في الرقيقات الرقيقة ولاسيما خلال استقطاب جزيئات المائل (او الماء) الموجودة في تماس مباشر معها . ان لزوجة المحلول المائي الموجود في الأغشية التي يصل سمكها الى 100 انجستروم تقدر بضعف لزوجة الماء الإعتيادي في حين تصبح للزوجة خمسة أضعاف بقدر لزوجة الماء الإعتيادي عندما يبلغ سمك الغشاء 200 انجستروم .

ان التصريف بسبب الفرق في الشد السطحي يعتمد على وجود فرق في الضغط عند مواقع مختلفة من الرقيقات من جراء الاختلاف في انحناء سطوح الرقيقات وقد ذكرنا فيما سبق انه حيث تتقاطع ثلاثة خلايا أو ثلاثة فقاعات هواء معا يصبح للرقيقات انحناء اكبر قياسا بالمواقع الأخرى في الخلايا . ويبلغ فرق الضغط (ΔP) المؤثر في تصريف السائل الى نقطة البلاتو B من نقاط بعيدة عنها مثل A : -

$$\Delta P = \gamma (1/R_A - 1/R_B)$$

حيث R_A, R_B نصف قطر الانحناء في الرقيقات عند النقطتين A , B على التوالي . وكلما ازداد الفرق بين R_B, R_A بازدياد حجم الفقاعة في الرغوة بازدياد الشد السطحي للمحلول في الرقيقات كلما ازداد فرق الضغط المسبب للتصريف.

ثانيا - نفوذ الغاز خلال الرقيقات : -

والعامل الآخر الذي يقرر ثبات واستقرار الرغوة هو سرعة نفوذ الغاز من خلية أي فقاعة الى أخرى من خلال الغشاء الفاصل بينهما . فإذا كان نصف قطر الفقاعتين هما R_1, R_2 فإن سرعة نفوذ الغاز بينهما معطى بالعلاقة : -

أسس الكيمياء الغروية

$$q = - JA \Delta P$$

حيث :

J سماحية مسار النفوذ .

A المساحة العمودية المؤثرة التي يتم من خلالها الانتشار بين الفقاعات .

Δp الفرق في الضغط بين الفقاعتين

والإشارة السالبة في هذه العلاقة تعني أن التناقص يكون باتجاه تناقص الضغط وان ضغط الغاز في الفقاعة الصغيرة هو أكبر مما في الفقاعة الكبيرة . والفقاعات الكبيرة تنمو عادة على حساب الفقاعات الصغيرة وان هذا النمو يكون مصحوبا بتغيير شكل الخلية أو الفقاعة من كروية إلى متعددة السطوح .

وهذا التحول يزيد الانحناء عند حدود البلاتو أي مثلث (جيبس) ويزيد القوى المسببة للتصريف إلى هذه الحدود . أن مثل هذا النمو يستوجب إعادة ترتيب وتنظيم الفقاعات في الرغوة ويزداد عندئذ احتمال تمزق الرقيقات فسي نكسأ معينة بسبب الرجاء الميكانيكية التي تحدث خلال عملية إعادة الترتيب .

وتعتمد قيمة **J** في هذه المعادلة على مقاومة السطحين اللينين والائل الذي يقع بينهما لنفاذ الغاز . ويتم انتقال الغاز من خلال المسافات والشقوق المائية بين جزيئات منشط السطح في الرقيقات ، والرص المتزايد لجزيئات منشط السطح عند الغشاء يحتمل أن يسبب نقصانا في سرعة نفوذ الغاز بين الفقاعات . وقد وجد أن المقاومة اللينية نفوذ الغاز تزداد كما يلي : -

1. بازدياد عدد ذرات الكربون في المجموعة الكارهة للماء لمنشط السطح .
2. وينقصان الكتلة الجزيئية للمجموعة المحبة للماء في منشط السطح .

● الرغاوي في الكيمياء الغروية ●

ان إضافة تراكيز معينة من كحول اللوريل (Lauryl Alcohol) تقلل بشكل ملحوظ سماحية أغشية السطح من كبريتات لوريل الصوديوم (Sodium Lauryl Sulphate) ربما بسبب تكثف غشاء كبريتات اللوريل من قبل كحول اللوريل .

● ثالثاً - لزوجة غشاء السطح : -

هناك علاقة وصفية على الأقل تربط بين ثبات واستقرار الرغوة ولزوجة غشاء السطح رغم ان هذه العلاقة غير واضحة تماماً . فهناك رغوات مستقرة مع ان لزوجة غشاء السطح لها ليست عالية في حين ان الأغشية اللزجة لا تنتج بالضرورة رغوات مستقرة . والمقبول الآن ان لزوجة غشاء السطح تكون منخفضة عندما يكون الغشاء غائياً أحادي الجزيئة .

وتكون لزوجة الغشاء عالية عندما يكون الغشاء صلباً أحادي الجزيئة وتكون مرونة الغشاء في كلتا الحالتين منخفضة وتكون الرغوة عندها غير مستقرة . يضاف الى هذا ، فإن اللزوجة العالية جداً لغشاء السطح قد تؤدي الى بطئ الالتئام الذاتي (Self – Healing) للمواقع التي تتعرض الى الترفيق المتزايد .

● رابعاً - الطبقة الكهربائية المزدوجة : -

ان العوامل التي تمنع زيادة رقة أغشية الرغوة ، لاسيما في حالة منشطات السطوح الأيونية ، هي التناثر الالكتروستاتيكي بين جانبي الغشاء وكذلك من جراء الضغط الازموزي العالي بسبب التركيز العالي للأيونات المقابلة . وقد يقرر هذا العاملان تكوين الرغوة المستقرة ولاسيما عندما لا يتمتع الغشاء بلزوجة السطح كبيرة . والمعتقد انه عندما يصبح الغشاء رقيقاً جداً أي اصغر من 0.2 مايكرومتر و 200 نانومتر .

فإن الثبات والاستقرار يكون ناتجاً عن التناثر الكهربائي بين الطبقات الكهربائية المزدوجة الخاصة بمنتش السطح المتميز على كل من جانبي الغشاء السائل ، وتسبب

● أسس الكيمياء الغروية ●

إضافة الكتروليت الى محلول الإرغاء تقلص الطبقة الكهربائية المزدوجة الخاصة بأغشية السطح . وأن هذه الإضافة تقلل كذلك التناثر المتبادل بين هذه الطبقات وتعتمد ان لهذا أثرا في تناقص سمك أغشية السائل مع زيادة المحتوى الكتروليتي فيها وبالتالي لتناقص ثبات الرغوة المتكونة .

4- علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بالإرغاء في المحلول المائي:-

لغرض فهم العلاقة بين التركيب الكيميائي لمنشط السطح والإرغاء في المحلول المائي فإنه لابد من التمييز بين كفاءة منشط السطح وتركيز منشط السطح في طور السائل الداخلي وللأهم للحصول على مقدار محسوس من الرغوة - وتأثيرية منشط السطح - وهي أقصى ارتفاع للرغوة المستحصلة مع محلول منشط السطح بغض النظر عن التركيز .

ولابد ان ينصب التمييز على تكوين الرغوة المقاس بارتفاع الرغوة في بداية تكوينها ، وثبات الرغوة ، ثم ارتفاع الرغوة عقب مرور زمن معين . وعند مقارنة خواص الإرغاء لمنشطات السطح المختلفة فإنه يجب تحديد معنى قابلية الإرغاء (Foaming Ability) كما لابد من تحديد تأثيرات العوامل الأخرى مثل : الطريقة المستعملة لتكوين الرغوة ، درجة حرارة المحلول ، عسرة الماء المستعمل ومحتواه من الكتروليت .

أ - كفاءة عامل الإرغاء : -

يزداد ارتفاع الرغوة عموماً مع ازدياد تركيز منشط السطح وذلك في تركيزه التي تقل عن تركيز الميسل الحرج ، وبلوغ هذا التركيز يصل ارتفاع الرغوة أقصاه وعلى هذا يعد تركيز الميسل الحرج لمنشط السطح مقياساً جيداً لكفاءته كعامل إرغاء . وكلما كانت قيمة تركيز الميسل الحرج لمنشط السطح منخفضة زادت كفاءته كمادة إرغاء . فالعوامل التركيبية التي تؤدي الى خفض قيمة تركيز الميسل الحرج مثل زيادة

● الرغاوي في الكيمياء الغروية ●

طول المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح فأنها تسبب زيادة كفاءة منشط السطح كعامل إرغاء .

كما وان إضافة الكتروليت متعادل والتي من شأنها تقليل تركيز الميسل الحرج لمنشط السطح تسبب زيادة كفاءة منشط السطح في الإرغاء ولاسيما بالنسبة لمنشطات السطوح الأيونية . ولوحظ من الدراسات المختلفة ان منشطات السطوح التي تضم مجاميع كارهة للماء طويلة تكون أكثر كفاءة في الإرغاء.

ب - التأثيرية كعامل إرغاء : -

تعتمد تأثيرية منشط السطح كعامل إرغاء على : التأثيرية في خفض الشد السطحي لمحلول الإرغاء وعلى قوى التماسك بين الجزيئات . ويعتمد حجم الرغوة المتكونة بتأثير الشغل المسلط على محلول مائي لمنشط السطح على الشد السطحي للمحلول . ولما كان أقل مقدار من الشغل اللازم لتوليد الرغوة هو ٧٨٨ اى حاصل ضرب الشد السطحي بالتغير في مساحة السطح البيني بين السائل والغاز نتيجة الإرغاء .

ولذا كلما قل الشد السطحي للمحلول المائي ازداد حجم الرغوة المتكونة بواسطة نفس المقدار من الشغل تحت نفس ظروف الإرغاء . كما وجد ان سرعة خفض الشد السطحي قد تكون مهمة في تقدير تأثيرية منشط السطح كعامل إرغاء وعلى هذا فلان منشطات السطوح التي تضم السلاسل المتشعبة وتلك التي تحتوى على مجاميع مركزية كارهة للماء تنفذ بسرعة اكبر الى السطح البيني ، وعلى ذلك نتوقع ان تولد حجوما اكبر من الرغوة الأولية ، والمهم في منشط السطح هو ليس تكوين الرغوة وحسب بل والحفاظ عليها اى ان تتمتع الرغوة المتكونة بالاستقرار الكافي .

ويتطلب ذلك غشاء بينيا فيه من التماسك يكفى لجعله بمرونة كافية ويكسب الرقاقات القوى الميكانيكية اللازمة . ونظرا الى ازدياد تماسك ورص السلاسل بازدياد

● أسس الكيمياء الغروية ●

طول المجموعة الكارهة للماء فأن هذا يعطل الملاحظات التي تفيد أن ارتفاع الرغوة غالباً ما يصل إلى القيمة القصوى مع ازدياد طول السلسلة . وعلى هذا فأن التماسك الغير الكافي لا بد أن ينجم عن السلاسل القصيرة . أما الطول المتزايد للسلاسل فأنه يسبب صلادة للغشاء إضافة إلى جعل قابلية الذوبان في الماء منخفضة .

أن منشطات السطوح التي تحتوي على سلاسل متفرعة وتلك التي تحتوي على مجاميع مركزية محبة للماء يمكن أن تقلل الشد السطحي للماء إلى قيم أقل مما للمركبات التي تضم سلاسل مستقيمة أيزوميرية أو التي تحتوي على مجاميع طرفية محبة للماء . والمركبات من النوع الأول تظهر عادة إرتفاعات أولية عالية في الرغوة قياساً بمركبات النوع الثاني .

ولما كانت المجاميع الكارهة للماء التي تضم سلاسل متشعبة تمتاز بقوى تماسك ضعيفة بين الجزيئات قياساً بتلك التي تحتوي على سلاسل مستقيمة ، لذا فأن المجاميع الكارهة ذات السلاسل المتشعبة تظهر ثابته رغوياً أقل ، وبنسبة هذين العاملين المتعارضين ، فأنه عند انتقال المجموعة المحبة للماء في منشط السطح والتي تكون بشكل سلسلة متشعبة من الطرف إلى موقع مركزي في الجزيئة فأن إرتفاعات الرغوة تزداد بشكل عام شريطة إجراء المقارنة عند تركيز أعلى من تركيز الميسل الحرج حيث يصل الإزغاء أقصاه .

وهذا الشرط ضروري ومهم لأن إزاحة المجموعة المحبة للماء في منشط السطح إلى موقع القرب من مركز الجزيئة تقتزن عادة بازدياد تركيز الميسل الحرج للمنشط وبالتالي إلى حدوث نقصان في الكفاءة كعامل إزغاء . أن منشطات السطوح التي تضم سلاسل كثيرة التشعب تظهر عموماً إرتفاعات رغوة منخفضة قياساً بالمواد التي تضم سلاسل أيزوميرية مستقيمة .

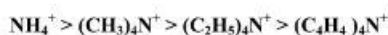
والاستثناء الملحوظ لهذه الظاهرة هو عندما يكون طول المجموعة الكارهة كبيراً جداً بحيث لا يكون لهذه المركبات ذات السلاسل المستقيمة قابلية ذوبان

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

مناسبة في الماء مما يعيق الإرغاء الجيد، مثال ذلك عندما تحتوى السلسلة على 16 ذرة كربون. لهذه الأسباب فإن مركب **2,5 - di - n - alkyl Benzenesul Phonates** يظهر إرتفاعات منخفضة قياساً بالمركبات **P - n - alkyl benzenesulphonates**.

ولما كانت المجاميع الكارهة ذات السلاسل المتشعبة تظهر قابلية ذوبان أكبر في الماء مما للسلاسل المستقيمة، وإن قوة تماسك بين الجزيئات ذات السلاسل المتشعبة تزداد مع ازدياد طول السلسلة، لذا يمكن الحصول على إرغاء جيد بدرجة 40 مئوية مع منشطات السطوح ذات السلاسل المتشعبة التي يصل عدد ذرات الكربون فيها إلى 20 ذرة كما وإن إرتفاعات الرغوة في المركبات التي تضم 20 ذرة كربون متشعبة تزيد على تلك التي تحتوى على عدد أقل من تلك الذرات.

وتعتمد تأثيرية الإرغاء في منشطات السطوح الأيونية على طبيعة الأيونات المقابلة. وعندما تكون الأيونات المقابلة صغيرة فإن الإرتفاعات الأولية في الرغوة تكون عادة عالية وكذلك الحال مع ثبات الرغوة. ففي سلسلة كيرينات الدودايسيل (**Dodecyl Dulphate**) نقل للتأثيرية مع ازدياد حجم الايون المقابل كما في السلسلة.



وقد أظهرت كيرينات الكيل الصوديوم (**Sodium Alkyl Sulphate**) والصوابين التي تضم مجاميع كارهة للماء ذات السلاسل المستقيمة المشبعة التي تحتوى على 12 - 14 ذرة كربون قدرة إرغاء جيدة. وفي الدرجات الحرارية العالية فإن المركبات المشابهة التي تضم سلاسل أطول وتظهر قابلية إرغاء أمثل. ففي درجة 60 مئوية، فإن كيرينات الألكيل ذات السلاسل المشبعة المستقيمة المحتوية على 16 ذرة كربون، وكذلك صوابين البالميتات (**Palmitate Soaps**) التي تضم حوالي 16 ذرة كربون تظهر عموماً أكثر قدرة على الإرغاء.

● أسس الكيمياء الغروية ●

وعند درجة الغليان تقريبا ، فإن المركبات التي تشمل على 18 ذرة كربون هي الأكثر مفعولا في الإرغاء . كما ان التماسك بين السلاسل لابد ان يتغلب على التهييج والتحرك الحراري للجزيئات ، ولما كان التهييج الحراري للجزيئات يزداد بارتفاع درجة الحرارة فإنه من المتوقع ان يزداد الطول الأمثل للسلسلة مع ازدياد درجة الحرارة .

ان الأملاح ثنائية الصوديوم لأحماض كبريتية الكاربوكسيلية (Disodium Salts of α - Sulphocacboxylic Acids) تنتج رغبة اقل من أملاح الأحادية الصوديوم لأنسرات الكبريتي (Disodium Salts of α - Sulphoesters) بسبب تزايد التنافر الكهربائي بين المجموع المحبة للماء والذي من شأنه مقاومة قوى التماسك القائمة بين السلاسل.

ان المركبات الأنيونية القصيرة تظهر في الماء العسر إرغاء أفضل ربما بسبب التماسك الكبير في أغشية السطح الأنيونية في وجود ايونات الكالسيوم فقد وجد ان كبرينات الاكسيل ذات السلسلة المشبعة المستقيمة تظهر أعلى قدرة إرغاء في محلول يحتوى على 300 جزء في المليون من كبرينات الكالسيوم بدرجة 60 مئوية .

ولكن منشطات السطوح غير الأنيونية فإنها تظهر عموماً رغبة قليلة متماز بثبات صغير قياساً بمنشطات السطوح الأنيونية في الأوساط المائية . وقد يعزى هذا السلوك الى المساحة السطحية الكبيرة للجزيئية وانعدام الشحنات العالية على غشاء السطح في هذه الرغوات . لوحظ مع منشطات السطوح غير الأنيونية من نوع الاوكسي اتيلين ان حجم الرغوة وثباتها يبلغان الحد الأقصى عند بلوغ طول معين لسلسلة الاوكسي ايثيلينية ثم يقل ثانية بعد تجاوز هذا الطول .

ويعزى ذلك الى تزايد قوى التماسك بين الجزيئات وبلوغها الحد الأقصى في الغشاء المتمز بازدياد محتوى الاوكسي ايثيلين الى الحد المقرر وتقل قوى فاندرفالز

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

بين جزيئات منشط السطح مع ازدياد محتوى الجزيئة من الأوكسي الثيلين . والمعتمد ان سلاسل متعدد الأوكسي اثيلين تعاني للتفافا حول بعضها البعض في الطور المائى وتزداد قوى التماسك من جراء الرابطة الهيدروجينية فى الجزيئة وبين الجزيئات وتبلغ الحد الأقصى من قوى التماسك عند محتوى معين من هذه السلاسل .

5- إضافة المواد العضوية لزيادة ثبات الرغوة :-

يمكن تعديل خواص الإرغاء لمحاليل منشطات السطوح وبدرجة ملحوظة إضافة مواد عضوية معينة الى هذه المحاليل . ويمكن بهذه الطريقة تحويل المحاليل التى تظهر خواص إرغاء ممتازة الى محاليل لها خواص إرغاء رديئة او ان تفقد المحاليل خواصها للإرغاء كليا . كما ويمكن تحويل المحاليل التى تمتاز بخواص إرغاء فقيرة الى نواتج ذات خواص إرغاء عالية وذلك من خلال إضافة بعض المواد العضوية المناسبة . وبالنظر الى أهمية هذه الطريقة فى التأثير على خواص الإرغاء فقد توجه لها الاهتمام وتركزت عليها الدراسات فى الأونة الأخيرة .

ان الإضافة التى تؤدى الى زيادة سرعة البلوغ الى الشد السطحي المتوازن تسبب إعاقة لتكوين الرغوة وذلك من جراء تقليل مرونة الغشاء . اما إضافة المادة التى من شأنها تقليل سرعة البلوغ الى الشد السطحي المتوازن فأنها تعد من مثبات الرغوة وتساعد على استقرارها . والإضافة التى تتسبب فى سرعة بلوغ شد السطح المتوازن فأنها تحقق ذلك بواسطة تقليل تركيز الميسل الحرج لمحول منشط السطح ، وبذلك فأنها تقلل فعالية منشط السطح الأحادي الجزيئة فى المحلول وتقلل كذلك سرعة هجرتها نحو السطح.

وبالمقابل، فإن الإضافة التى تؤدى الى تحطيم الميسلات وبالتالي الى زيادة فعالية منشط السطح الأحادي الجزيئة فأنها تزيد من سرعة بلوغ الشد السطحي المتوازن وتقلل الإرغاء . وهناك ميكانيكية أخرى لعمل المواد العضوية المضافة

أسس الكيمياء الغروية

كمثبات للرغوة من خلال زيادة القوة الميكانيكية لأغشية الرغوة . ان أغشية السطح الناتجة عن محاليل منشطات السطوح النقية جدا هي أغشية ضعيفة التماسك وتشتمل على جزيئات غير مترابطة ولا تقترب هذه الجزيئات عن بعضها البعض كثيرا من جراء التناثر المتبادل بين الرؤوس القطبية . ولا تمتلك هذه الأغشية اللزوجة المطلوبة وتكون عادة ضعيفة ميكانيكيا.

وعندما تؤلف هذه الأغشية غشاء السطح البيئي في رقيقات الرغوة فإن السائل ينصرف بسرعة اكبر من الرقيقات . وتؤدي إضافة مادة مناسبة الى هذا النوع من الغشاء الى تحويله الى نوع أكثر ترابسا وتماسكا وذات لزوجة سطح عالية ويصبح تصريف السائل فيه ببطء ويساعد على تكوين رغوة مستقرة . ان المركبات القطبية ذات سلسلة الهيدروكربون الطويلة المستقيمة غير القابلة للذوبان في الماء والتي تكون بطول المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح تعد من أكثر المواد المضافة تأثيرا في زيادة الرغوة المتكونة في محاليل منشطات السطوح.

ان دراسة تأثيرية المواد المضافة على ثبات واستقرار الرغوة لمنشطات السطوح الايونية تدل على ان الرغوة الناتجة عن منشطات السطوح ذات السلسلة المستقيمة تكون أكثر قدرة على الاستقرار والثبات من الرغوة المتكونة عن منشطات السطوح ذات السلسلة المتشعبة . فالمركبات القادرة على إعطاء الثبات والاستقرار للرغوة هي تلك التي تسبب خفض قيمة تركيز الميسل الحرج لمحول منشط السطح ودرجة ملحوظة.

ان خفض تركيز الميسل الحرج بدرجة ملحوظة لا يتحقق من خلال تذويب المادة من باطن الميسل بل يجب ان يكون التذويب بين جزيئات منشط السطح في الجزء الخارجي من الميسل . والمادة المضافة تخترق الى غشاء السطح وتعمل على تنظيم جزيئات منشط السطح وتكوين تركيب مكثف وذلك من خلال تنظيم وتوجيه

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

نفسها بين جزيئات منشط السطح في الغشاء بأسلوب مشابه للتنظيم الجزيئات في الطبقة الخارجية من الميسل.

والتماسك المتميز ليد للغشاء يعزى عادة إلى وجود منظم غير أيوني بين الرؤوس الأيونية المتناظرة لجزيئات منشط السطح ، وتتجذب هذه الرؤوس المتناظرة إلى المنظم بواسطة التأثير المتبادل من نوع الأيون مع المنظم ثنائي القطب . ويتم ارتباط الأجزاء الهيدروكربونية معا بفعل قوى فاندرفالز وهذا يعمل قابلية منشطات السطح العالية على استقرار الرغوة عندما تحتوي هذه المنشطات على مجاميع مستقيمة كارهة للماء ، وتكون التأثيرية أكبر أيضا للمواد المضافة التي تمتلك مجاميع كارهة للماء ذات سلسلة مستقيمة.

6 - نوع وشكل الرغوة : -

تعد الرغوة نوع من المستحلب إلا أن طوره الداخلي يكون غازا فبنسبة ضرورة لوجود منشط السطح في الرغوة لكي يكسبها ثبات واستقرار . والشبه بين المستحلب والرغوة يكون أكثر في حالة الرغوات المكونة من فقاعات كروية وتكون أغشية السائل التي تفصل الفقاعات عن بعضها البعض سميكة . وقد سميت مثل هذه الرغوات بـ (كوجيلشالوم).

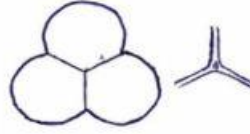
أما للنوع الآخر من الرغوة فإنه يحتوي على مقدار أكبر من الطور الغازي ، فتكون الأغشية التي تفصل فقاعات الغاز عن بعضها البعض فيها رقيقة . أو أن الأغشية هي الرقيقات التي يسرى فيها السائل . وتكون الخلايا أي فقاعات الغاز متعددة السطوح أو الجوانب (Polyhedral). أي أن الخلية ليست كروية بل محاطة بجوانب أو سطوح متعددة . ويمكننا أن نتصور الرغوة بأنها تجمع مقترن بتراصي لمتعددات السطوح أو الجوانب ، وقد تتعرض متعددات السطوح أو الجوانب هذه إلى التشوه نتيجة

أسس الكيمياء الغروية

التراس المتزايد مع بعضها البعض . تدعى مثل هذه الرغوات بالبولي ديرشاوم " أي متعدّدات الجوانب".

وقد تنتج رغوات البولي ديرشاوم هذه إما من خلال تصريف السائل من الكوجيلشاوم أو أنها تتكون مباشرة إذا كان السائل ذات لزوجة منخفضة . والشبه هنا بين الرغوات هذه والمستحلب حاصل أيضا من حيث ان المستحلب يتكون من خلايا متعددة السطوح أو الجوانب من السائل الداخلي ، وتفصل هذه الخلايا في حالة المستحلب عن بعضها البعض بواسطة أغشية رقيقة من السائل الخارجي .

ويعد العامل الهندسي مهما بالنسبة لثبات الرغوات من نوع البولي ديرشاوم والتي تعتبر أكثر الرغوات شيوعا . وعند ما تتقي ثلاثة فقاعات غازية معا فإن المظهر الخارجي يكون كما في الشكل التالي . والأغشية الثلاثة الفاصلة تلتقي معا لتكوين عمود مثلث الزوايا (**Triangular**) من السائل الذي يكون عموديا على مستوى الورقة في الشكل التالي .

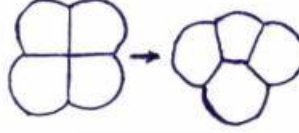


(أ) (ب)

وقد تمت دراسة التوازن بين رقيقّات المائع الثلاثة من قبل العالم بلاتو (**Plateau**) عام 1861 وذلك من قبل جيبس (**Gibbs**) عام 1931 وإن قناة التصريف في العمود سميت بحدود بلاتو (**Plateau Borders**) أو مثلث جيبس (**Triangle Gibbs**). وقناة التصريف في العمود تؤدى دورا مهما في تصريف

● الرغاوي في الكيمياء الغروية ●

السائل في الرقيقات . كما ان ميل السائل للانسحاب من أغشية الرقيقات باتجاه حدود بلاتو هو الذي يقرر تصريف السائل في الرغوة .



(أ)

(ب)

وعندما تلتقي ثلاثة فقاعات معا فإن أغشية الفقاعات الثلاثة تلتقي بثلاثة زوايا كل منها 120° إذا كان النظام المتكون ثابتا . ويمكن إضافة الفقاعة الرابعة الى النظام كما هو في الشكل التالي إلا ان ذلك يؤدي الى عدم استقرار النظام الناتج . ان أي مؤثر بسيط يكفي عندئذ لتحريك الفقاعات والأغشية في الحالة التي تكون عليها (الحالة أ) الى الحالة الجديدة (ب) .

انه نتيجة تصريف السائل في الرقيقات رقة وقد تتعرض الرقيقات عندئذ الى التمزق في موقع معين أو آخر . ويحدث أحيانا ان الأغشية العالية هي التي تتعرض أول الأمر الى التمزق ويقل عندئذ حجم الرغوة من الزمن . وفي أحيان أخرى فإن الرقيقات الداخلية هي التي تتعرض الى التمزق بحيث تزداد خلال اتساعا وتقل كثافة الرغوة تباعا . إضافة لذلك ، فإن تهدم الخلية وتنافذ الغاز بين الخلايا تسببان تغييرا في توزيع أحجام الخلايا وفي أشكالها مع مرور الزمن .

7- مضاد الإرغاء :

يمكن إعاقه تكوين الرغوة بل ويمكن أيضا تحطيم الرغوة المتكونة وذلك باستعمال مواد خاصة . ويعمل مضاد الإرغاء على الإحلال بمحل غشاء السطح

● أسس الكيمياء الغروية ●

الذي ينتج الرغوة بغشاء آخر ومن نوع جديد كلياً . والإحلال يتم عادة بمحل منشط السطح الموجود في الغشاء والذي يقوم بمهام تثبيت الرغوة . ولابد ان يكون الشد السطحي لمضاد الإزغاء في الحالة النقية منخفضاً بدرجة كافية بحيث يسهل انتشاره التفاضلي على غشاء السطح ، وهذا يعني ان معامل الانتشار (S_L / S) يجب ان يكون موجبا أي : -

$$S_{L/S} = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA}$$

ولكي يؤدي مضاد الإزغاء دوره بفاعلية كبيرة لابد من ان يكون تركيزه على السطح عالياً حتى عندما يكون استعماله مقتصرًا على تراكيز صغيرة منه . و يجب ان تكون قابلية ذوبان مضاد الإزغاء في محلول الإزغاء قليلة.

ويكون مضاد الإزغاء على نوعين : الأول ويسمى بكاسر أو محطم الرغوة (Foam Breaker) ويسمى النوع الآخر بـ " معيق الإزغاء " (Foam Inhibitor) ويقوم كاسر الرغوة بعمله بأسلوبين :-

الأول :- بتقليل الشد السطحي للرقائق في مناطق معينة الى قيم منخفضة جدا مما يتسبب عنه ترقيق هذه المناطق بسرعة كبيرة قد تصل الى كسر او تحطيم الرغوة إذا ما انسحبت المناطق ذات الشد السطحي العالي بعيدا عنها .

الثاني :- بتعجيل تصريف السائل في غشاء الرغوة وبذلك يقل عمر الرغوة وثباتها . وتعمل فوسفات ثلاثي البوتيل بهذا الأسلوب وذلك بخفض لزوجة السطح بشكل ملحوظ . وعندما تدخل جزيئات مضاد الإزغاء بين جزيئات منشط السطح المكونة لغشاء السطح يقل التماسك بين هذه الجزيئات فيقل تبعاً لذلك الثبات والاستقرار .

لما معيق الإزغاء فهو مادة تمنع تكوين الرغوة أصلاً من خلال إزالة مرونة غشاء السطح . ويقوم معيق الإزغاء بتكوين السطح الذي يمتلك شداً سطحياً ثابتاً حتى

● الرغوي في الكيمياء الغروية ●

في حالتى التمدد والتقلص . وقد يعمل معيق الإرغاء على منع تكوين الرغوة من خلال إغراق السطح بمادة لا تميل إلى الإرغاء و التى تتكون من جزيئات لها فعالية سطح معتدلة وقدرة بالغة على النفوذ بالإضافة إلى ميل ضعيف للتماسك مع بعضها البعض . وبهذه الصفات فإن المادة تستطيع التغلب على إيه زيادة قد تحدث فى الشد السطحي أثناء التمدد.

8- التعويم : Flotation :-

لعل من أهم واعقد مجالات تطبيق كيمياء السطح وكيمياء الغرويات هو فى فصل أنواع مختلفة من الدقائق الصلبة عن بعضها البعض بالطريقة التى تسمى "التعويم" (Flotation). ان طريقة التعويم هي المعول عليها فى استخلاص المعادن على نطاق واسع باستخدام الخامات المطحونة حيث يتم بالاعتماد على هذه الطريقة فصل معدن معين من المواد الأخرى المحتوية على الشوائب (الغث) (Gangue). وقد استخدمت طريقة التعويم فى السابق بالنسبة إلى خامات الكبريتات والأكاسيد، إلا ان مجالات تطبيق الطريقة قد توسعت بشكل ملحوظ وأصبحت تطبق على عمليات استخلاص المعادن المختلفة .

فالخامات التى يجرى التعامل معها الآن باستخدام طريقة التعويم هي النيكل والذهب والكالسيت (Calcite) والفلوريت (Fluorite) والباريت (Barite) أي كبريتات الباريوم - والسيليت - أي نتجسات الكالسيوم وكربونات المغنسيوم و أكاسيد المغنسيوم وأكاسيد الحديد والكارنيث (Granet) وأكاسيد تيتانيوم الحديد والسيليكا (Silica) والسليكات والقحم والجرافيت والكبريت وبعض الأملاح السهلة الذوبان فى الماء مثل السلفيت (Sylvite) - أي كلوريد البوتاسيوم - وتقدر كميات الخامات التى يتم للتعامل معها بطريقة التعويم بحوالى (10^9) طناً سنوياً .

● أسس الكيمياء الغروية ●

وكانت طريقة التعويم شبه بدائية وكانت مقتصرة على فهم أن خام النحاس وخام الرصاص - الخارصين المخلوط مع الماء يمكن تحسينه وتركيز محتواه من المعدن وذلك بالمعاملة مع كميات كبيرة من المواد الدهنية أو الزيتية ، ويجرى بعد ذلك فصل الدقائق المعدنية المتجمعة في الطبقة الزيتية من الغث بطرق خاصة ويكل بسهولة ويسر . وكانت الطريقة المتبعة المعروفة " التعويم الزيتي " وهي تختلف عن الطريقة المتبعة إلا أن والمعروفة باسم تعويم الزبد (Froth Flotation) والزيت المستخدم في الطريقة المعدلة الحالية يكون عادة قليلا ويجرى تكوين زبد (froth) بواسطة التحريك وإمرار فقاعات هوائية من خلال مخلوط مسحوق الخام مع الماء .

ويتجمع الزبد على السطح وبهذا يسهل فصله من جسم المحلول ومن ثم يتم معاملته بصورة خاصة لغرض فصل الدقائق المعدنية منه . وقد وجد أن تركيب وطبيعة الزيت يؤثر بشكل ملحوظ في كفاءة تكوين الزبد ومن ثم في عمليات الفصل التالية ، ولذا نصبت الدراسات على تحضير الزيوت التي تفي بأغراض عمليات التعويم ، إن طريقة التعويم المستعملة في وقتنا الحاضر تتطلب إضافة مواد خاصة إلى محلول الخام ، ونذكر من هذه المواد المضافة : -

1. الجامع (Collector) والذي يعاني عادة إمتزاز على الدقائق المعدنية وإن هذا الإمتزاز يسبب تغييرا أساسيا في زاوية التماس .
2. المنشط (Activator) وينصب تأثيره على زيادة الفعل الانتقائي للجامع .
3. الخافض (Depressant) ويقال بشكل انتقائي فعل الجامع .
4. عامل الازباد (Frothing Agent) وهو يساعد في التعجيل لتكوين الرغوة .

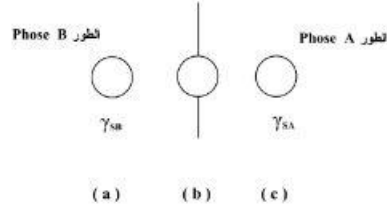
الرهاوي في الكيمياء الغروية

9- دور زاوية التماس في التعويم :

ان الفكرة الأساسية في عملية التعويم هو ان دقائق الخام يتم حملها نحو أعلى المحلول ويتم حجزها في الزيت الذي يتجمع على السطح وذلك من خلال ربط الدقيقة بفقاعة هواء كما في الشكل التالي . وقد وضعت تصورات مختلفة لتوضيح كيفية تكوين ارتباط مستقر في العملية . وكان من أهم هذه التصورات ان فقاعات الهواء تكون مشحونة بشحنات سالبة في حين ان دقائق الخام مثل دقائق خام البايريت (Pyrite) تكون موجبة الشحنة بحيث يكون الارتباط الانتقائي بين الفقاعة ودقيقة الخام كهربائيا في طبيعته .

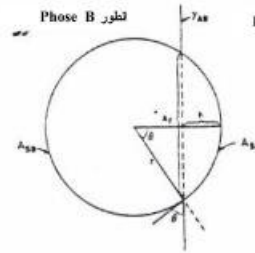


وقد تم فقط خلال السنين الأخيرة الاعتراف الصحيح بأهمية زاوية التماس في عملية التعويم وحصلت الفناعة العالية بأن الشحنة الكهربائية التي تتولد على الدقيقة هي التي تتحكم في الإمتزاز عند السطح البيني وبمقدار زاوية التماس وبالتالي في مدى التصاق دقيقة الخام بالفقاعة . ولكي نتصور كيفية استقرار دقيقة صلبة عند السطح البيني فإننا نفترض الحالة التي ينعلم فيها تأثير الجاذبية كما في الشكل التالي .



● أسس الكيمياء الغروية ●

والدقيقة الصلبة في هذا الشكل يفترض أنها كروية الشكل ولها نفس كثافة الطورين السائلين A , B . ويمكن ان تكون الدقيقة كلياً في الطور A أو في الطور B أو عند السطح البيني حيث يلتقي السائلان ببعضهما البعض . وفي أي حال فإن $\gamma_{SB} + \gamma_{SA}$ يساهمان في قيمة الطاقة الحرة الكلية للنظام ، وبالعتماد على المخطط في الشكل التالي فإن ظروف التوازن تقضى ان لا تسبب الإزاحة القليلة للدقيقة الى تغير في الطاقة الحرة الإجمالية للنظام .



وبمعنى آخر ان الطاقة الحرة الكلية للسطح بالنسبة الى موقع الدقيقة تبقى في قيمتها الأصغر ، لنفرض ان h يمثل مسافة اختراق الدقيقة الصلبة للطور السائل A فتكون مساحة السطح البيني (A_A) لانتقاء الدقيقة الصلبة بالسائل A :-
بينما تكون المساحة البينية (A_B) لانتقاء الدقيقة الصلبة بالسائل B مساوية الى :-

$$A_B = 4\pi r^2 - 2\pi rh$$

وبهذا تكون المساحة البينية (A) لانتقاء الدقيقة الصلبة بالسائلين معا هي l^2 أو :

$$A = \pi l^2 = \pi (2rh - h^2)$$

• الرجاء في الكيمياء الغروية

حيث :

$$t = [r^2 - (r-h)^2]^{1/2}$$

وان ظروف التوازن تستدعي تحقق الشرط الاتي :-

$$dG = 0 = \gamma_{SA} (2\pi r dh) + \gamma_{SB} (-2\pi r dh) - \gamma_{AB} \pi (2r - 2h) dh$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة الى :

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SB} = (1 - h/r) \gamma_{AB} = \cos \theta \gamma_{AB}$$

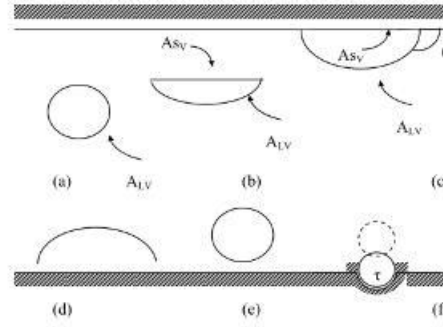
وتسمى هذه المعادلة بمعادلة يونك (Young Equation) بالنسبة لتوازن زاوية التماس . ويستخلص من هذه المعادلات ان الدقيقة الصلبة تبحث عادة عن موقع مستقر عند السطح البيني بين السائلين بحيث تصبح زاوية التماس هي زاوية تماس التوازن . وإذا كانت قيمة θ في المعادلة الأخيرة اكبر من الصفر فإن الدقيقة الصلبة تكون متمتعة بثبات ايجابي.

ولنتصور الآن الحالة عندما تكون الدقيقة عائمة عند السطح البيني حيث يلتقي السائل مع الهواء فتبقى الدقيقة محمولة ضد تأثير قوة جذب الأرض . فالقوة التي تكسب الدقيقة الصلبة ثباتها وتجعلها عائمة على السطح تعتمد على نصف قطر الدقيقة . والواقع انه لكي تبقى الدقيقة الصلبة عائمة فإن القوة المعاكسة أي قوة جعل الدقيقة عائمة ومدفوعة نحو الأعلى . لابد من تساوى أو تزيد على قوة جذب الأرض .

ولما كانت قوة الجذب الأرض للدقيقة تتغير مع مكعب نصف قطر الدقيقة ، لذا فإن هناك حد أقصى لنصف القطر الذي يفي بأغراض تعويم الدقيقة عند السطح البيني . فإذا كانت كثافة الدقيقة الصلبة 3 جرام على المستمتر المكعب فإن نصف القطر الأقصى هذا يصل في هذه الحالة الى 0.1 سنتمتر وعملها يمكن تعويم الدقائق الصلبة التي يبلغ الحد الأعلى لنصف قطرها الى 0.3 المليمتر . كما وهناك حد أدنى لنصف

● أسس الكيمياء الغروية ●

القطر يصل إلى 5 مايكرون ، ويمكن تجاوز الحد الأعلى لنصف القطر 0.3 المليمتر إذا ارتبطت الدفينة بأكثر من فقاعة واحدة .
ويمكن تقسيم عملية ارتباط فقاعة بسطح إلى خطوتين كما في الشكل التالي .



حيث يتم في الخطوة الأولى تشوه الفقاعة ومن ثم يتم التصاقها بالسطح (في الخطوة الثانية) . ويكون تغيير الطاقة الحرة الذي يصاحب هذه الخطوة :

$$\Delta G_1 = \Delta A_{LV} \gamma_{LV}$$

حيث :

$$\Delta A_{LV} = (A_{LV} + A_{SV} - A_{LV})$$

لما تغير الطاقة الحرة في الخطوة الثانية فيكون :

$$\Delta G_2 = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) A_{SV} = - W_a A_{SV}$$

ويصبح تغيير الطاقة الحرة في الخطوتين كما يأتي :-

$$\Delta G = - W_a A_{SV} + \gamma_{LV} \Delta A_{LV} = - W_{pr}$$

● الرغاي في الكيمياء الغروية ●

حيث W_a هو شغل الالتصاق (Work of Adhesion) وتمثل كمية الشغل العملي لالتصاق الفقاعة بسطح مستوي (مسطح Flat) في حين ان ΔG_1 يمثل حاجز طاقة التنشيط في عملية الالتصاق . وسوف لا يكون هناك أي ميل للفقاعة للالتصاق بالسطح المستوي إذا كانت زاوية التماس (θ) صفرا . وفي حالة كون السطح شبه كروي وله نفس نصف قطر الفقاعة يصبح تغير الطاقة الحرة في الخطوة الأولى كما في : -

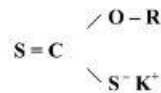
$$W_{1a} = - W_a A_{sv}$$

ولا توجد في هذه الحالة طاقة تنشوء ، وبدلالة الطاقة فإن الطاقة شغل الالتصاق يصل الى 10.47 أرج أو اكبر بالنسبة لزاوية تماس مقدارها 90 درجة وبوجود سطح مستوي .

10 - تعويم المعادن الفلزية :-

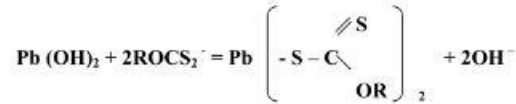
انه من المهم إذن ان تكون زاوية التماس عند السطح البيئي : الدقيقة الصلبة - المحلول - الهواء كبيرة لغرض تحقيق التعويم المناسب . ان بعض المعادن كالجرافيت تكون كارهة للماء ، وانه يستحسن حتى في هذه الحالة إضافة جامع (Collector) الذي يعني إمتزاز لتكوين غشاء كاره للماء على السطح الصلب.

كما ان استعمال الجامع ضروري حتى في حالة المعادن ذات الطبيعة المحبة للماء مثل السليكا . وتستخدم اللزنتات (Xanthates) كجامع في حالة خامات الرصاص والنحاس ، حيث تكتب الصيغة الكيميائية للزنتات كما في : -



● أسس الكيمياء الغروية ●

ويحتمل حدوث تفاعل بين الزنثات (ROCS₂) والخام (خام الرصاص) Pb(OH)₂:



ويعتقد ان الأوكسجين المذاب يؤثر في سير العملية , وانه بالإضافة الى زاوية التماس الكبيرة , قلأنه من المرغوب ان لا يصيب الانهيار بالمعدن المحمول على الفقاعة وان تصل الفقاعة بدقة المعدن الى السطح وان يكون زيد ثابت ومستقر من الفقاعات ودقائق المعدن المحمولة عليها.

ولتحقيق هذه الغاية بالصورة المرجوة فإنه لابد من إضافة بعض عوامل الإزباد (Frothing Agents) الى النظام كإضافة بعض الكحولات ذات السلاسل الطويلة أو إضافة بعض الزيوت (Pine Oils). ان فعل الإزباد يتداخل عادة مع تأثير ودور الجامع وان أيا منهما غير مستقل في فعله عن الآخر.

ونجد ان تكوين طبقة أحادية الجزيئة من الجامع يتوقع من الناحية النظرية ان يسبب أحسن حالة تعويم للثقافة إلا ان بعض الباحثين وجدوا ان التعويم كان جيدا عند تكوين (5 - 15) % من الطبقة الأحادية الجزيئة . وانه يتجاوز هذه النسب لوحظ نقصان محسوس في قدرة التصاق الفقاعة بالثقافة . وقد وجد انه بالنسبة للنظام الذي يضم ثقافة معدن النحاس والزنثات كجامع وكحول اللوريل كعامل إزباد فإن الكحول يعمل على تكوين غشاء من زنثات الاثيل (Ethyl Xanthate) ويلاحظ في الشكل التالي حالة النظام قبل وبعد ارتباط الفقاعة الهوائية بالثقافة الصلبة .

● الرغاوي في الكيمياء الغروية ●



وعندما تكون الدقيقة مفصولة عن الفقاعة يتركز عامل الزيادة عند السطح البيني للفقاعة بين السائل والهواء في حين يكون تجمع الجامع عند السطح البيني للفقاعة والدقيقة الصلبة ، وعندما يلتقي السطح البيني للفقاعة والدقيقة معا فإن غشاء عامل الزيادة يخترق غشاء الجامع مما ينتج عنه استقرار عالي لتماس الصلب والسائل والهواء . ان مثل هذا الاختراق وما ينشأ عنه من استقرار لا يحدث بصورة جيدة إذا كان تركيز الجامع عاليا جدا حيث تتكون عندئذ طبقة أحادية الجزيئة متكاملة عند السطح البيني للصلب مع السائل وان تكون مثل هذه الطبقة المتراسة يؤدي إلى إعاقه الاختراق عامل الزيادة للطبقة وإعاقه الوصول إلى السطح البيني .

● أسس الكيمياء الغروية ●

ان الحاجة الى إحداث زاوية تماس كبيرة هي لجعل المقدار ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$) سالباً وان إمتزاز الجامع عند السطح البيني للدقيقة مع السائل يساعد فقط وبصورة غير مباشرة على جعل شد السطح البيني للغشاء الممتز مع السائل أعلى مما للغشاء مع الهواء . ان اختراق عامل الازيد عند السطح البيني الأخير للغشاء مع الهواء سيكون له تأثير آنى على خفض γ_{SV} دون التأثير على γ_{SL} ، وتتوجه الوظيفة الأساسية لعامل الازيد عندئذ الى تثبيت ارتباط الدقيقة بالفقاعة .

11- تعويم المعادن غير الفلزية :-

لاحظنا انه عند تعويم خامات الرصاص والنحاس بواسطة الزئبث كانت القوى الكيميائية مسئولة عن إمتزاز الجامع (Collector) . وقد طبقت عمليات التعويم على معادن أخرى لما أيونية في طبيعتها مثل كلوريد البوتاسيوم او هي أكاسيد غير قابلة للذوبان في الماء مثل الكوارتز وأوكسيد الحديد ووجد في جميع هذه الحالات ان عوامل أخرى تبدو مهمة في عملية التعويم بجانب العوامل الأخرى التى تطرقنا إليها سابقاً.

كما يمكن فصل السلفيت (Sylvite) أي KCl عن الهاليت (Halite) بعملية تعويم الإنتقائى (Selective Flotation) من المحاليل المشبعة باستعمال أمينات ذات السلسلة الطويلة مثل ملح أمونيوم الدوديسيل Dodecyl Ammonium Salt ولا تزال هناك بعض الغموض عن أسباب إمكان فصل مثل هذه الأملاح عن بعضها بواسطة مادة كيميائية.

وكان التفسير المطروح للعملية هو ان يون $R-NH_3^+$ صغير بكفاية بحيث لا يتناسب الفراغ الذى يتركه يون K^+ (فى تركيب البلورى) إلا انه بعد كبيراً للإحلال بمحل يون Na^+ ، وان الإمتزاز القوى على السطح فى الحالة الأولى يمكن ان يعزى الى نوع من التعويض بسبب التشابه البلورى للسطح . ويمكن فصل الباريتا (Baryte) - ($BaSO_4$) - من الأكسيد غير المرغوبة بواسطة جامع

● الرغاي في الكيمياء الغروية ●

حامض الاولينيك (Oleic Acid). وينطبق نفس الشيء على الكالسيت (Calcite) CaF_2 - ومن المحتمل ان يكون الإمتزاز في هذه الأحوال قويا من جراء عدم قابلية ذوبان املاح التربة القلوية للأحماض الدهنية.

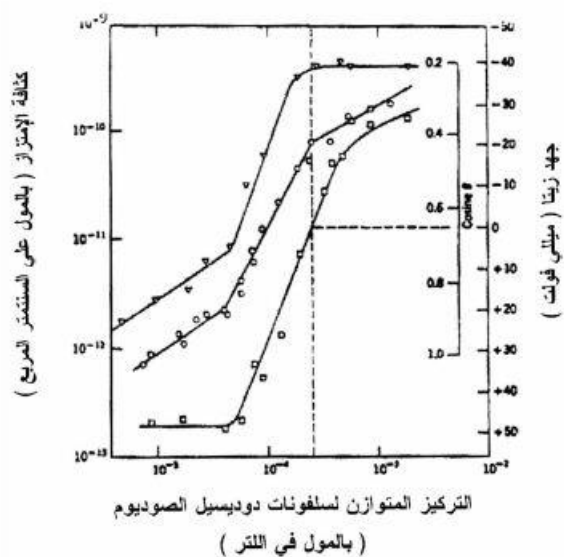
ويمكن فهم تعويم معادن الاوكسيد بصورة جيدة بدلالة نظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة , وعلى أساس ان جهد المعدن له أهميته كما هو الحال مع تأثيرات التبادل الكيميائية , وان ايون الهيدروجيني (pH) بالنسبة للشحنة الصفر لمعدن الكوارتز هو 3 , في حين تكون القيمة 6.7 بالنسبة الى معدن الجوثيت (goethite).

ويتضح من الشكل التالي ان تأثير منشطات السطوح الانيونية بالنسبة الى لمعدن الجوثيت يبدو ملحوظ عند قيم الرقم الهيدروجيني التي تقل عن 6.7 لان المعدن يكون عندئذ مشحونا بشحنة موجبة في حين ان منشطات السطوح الكاتيونية تعمل بكفاءة عند قيم الرقم الهيدروجيني أعلى من 6.7 لان الشحنة تصبح عندئذ سالبة .

كما ان الإمتزاز يحدث عادة في طبقة سفيرن , وان الإمتزاز يقلل من جهد زيتا لمثل هذه المعادن . والواقع انه عند قيم التغطية (Coverage) العالية للسطح بمنشط السطح فإن إشارة جهد زيتا يمكن ان تتعكس مما يدل على ان القوى الكيميائية قابلة للمقارنة مع القوى الالكتروستاتيكية. وبذل تناقص جهد زيتا بشكل فجائي وعقب تجاوز تركيز معين على حدوث تحول في الطور بالنسبة لغشاء منشط السطح . وقد اقترح ان العملية تشتمل على تكوين مايسلات سطحية .

ويمكن تقديم توضيحات إضافية لدور الإمتزاز وتكوين الميسل السطحي بالاستعانة بالنظام الذي يشتمل على الألومينا وسلفونات الصوديوم الدوديسيل (Sodium Dodecyl Sulphonate) وواضح من الشكل التالي ان الإمتزاز يزداد بتدئة عند تركيز 10^{-4} مولارى عندما يبدأ تكوين الميسل السطحي . ويقل الإمتزاز في حين تبقى زاوية التماس ثابتة عندما تتعكس إشارة جهد زيتا .

أسس الكيمياء الغروية



وانه بالإضافة الى دور الجامع (Collector) فان الايونات المتعددة التكافؤ تظهر
امتزازاً قوياً على معادن الاوكسيد وذلك لتعمل كايونات مفررة للجهد من خلال أما
تقوية أو إعاقه امتزاز الجامع .

346

" الأسئلة "

1. منشط السطح معروف بخفضه للشد السطحي للماء ومعروف بإمتزازه عند السطح البيني للماء مع الزيت ولكنه لا يعانى إمتزاز محسوسا عند السطح البيني للماء مع الألياف مصنعة . وضح باختصار فيما إذا كان هذا المنظف مفيدا فى :
 أ - منع ترطب الألياف بالماء .
 ب - فعل التنظيف أو غسل الألياف المصنعة .
2. (لقد افترض ان ميل دقائق الأوساخ لإعادة الإمتزاز على الألياف يتوقف جزئيا على طبيعة الشحنة للسطحين البينيين الخاصين بالصلب مع السائل) اشرح باختصار بعض التجارب التى تساعد على اختبار صحة هذا الافتراض .
3. يمكن إخضاع عملية تكوين الميسل الى توازن فعل الكتلة , مثال ذلك

$$40 \text{ Na}^+ + 80 \text{ R}^- = (\text{Na}_{40}\text{R}_{80})^{-40}$$
 ويبلغ تركيز الميسل الحرج لسلفونات بنزين نوديسيل الصوديوم حوالى 10^{-3} مولارى عند درجة 25 مئوية . احسب k للتفاعل أعلاه على فرض أنها العملية الوحيدة التى تتم من خلال تكوين الميسل واحسب عددا كافيا من النقاط بحيث يصبح بإمكانك رسم تركيز كل نوع من الايونات الموجودة فى المحلول مقابل تركيز المادة .
- 4- تتناسب زاوية التماس مع المقدار $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})$ ، وعلى هذا فإن إضافة منشط السطح الذى يعانى إمتزاز عند السطح البيني للمحلول مع الصلب تؤدي الى تقليل قيمة γ_{sl} وبهذا فأنها تزيد من قيمة المقدار المحصور بين الفوسين وتجعل زاوية التماس اصغر . اما بالنسبة الى عملية التعويم فأن مثل هذه

● أسس الكيمياء الغروية ●

الإضافة تؤدي إلى زيادة زاوية التماس . ناقش هذا الموضوع وبين طبيعة الخطأ في مثل هذا التعامل .

5- كيف تساعد مرونة الغشاء في رغبة على منع تمزقها وزيادة عمرها ؟ كيف تعتمد المرونة على تركيز السطح ؟

6- ما العوامل التي تساعد على استقرار غشاء الرقيقات ؟ وكيف يتم تناقض الغازات خلال الرقيقات ؟

7- ما معنى عامل الإزغاء ؟ وضح أهمية الكفاءة والتأثيرية في عامل الإزغاء ؟

8- كيف يمكن زيادة ثبات الرغوة بإضافة مواد عضوية ؟ وضح معنى مضاد الإزغاء ؟

9- اشرح أهمية زاوية التماس في عملية التعويم ؟ وضح تعويم المعادن الفلزية والمعادن الغير فلزية .

10- ما معنى عامل الازباد وكيف يستفاد منه في عملية استخلاص المعادن ؟ ما أهمية الجامع في هذا المجال ؟

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Activator	منشط
Adhesion	التصاق
Adsorbate	ممتز
Adsorbent	ماز
Adsorption	امتزاز
Aggregation	تجمع ، تكس
Barrier	حاجز
Electric barrier	حاجز كهربائي
Mechanical barrier	حاجز ميكانيكي
Steric barrier	حاجز التجسيم
Brownian motion	حركة برونانية
Centrifuge	نايذ
Centrifugal Force	قوة نابذة
Cluster	تجمع عنقودي
Coagulation	تخثر
Coalescence	التحام
Collector	جامع
Collision Factor	عامل التصادم
Colloid	غروي
colloidal Dispersion	منتشر غروي

Colloidal Mill	طاحونة غروية
Colloidal System	نظام غروي
Counter ions	أيونات مقابلة
Critical Micelle Concentration	تركيز ميسل الحرج
Depletion	نضوب ، افراغ
Depressant	خافق
Dialysis	انفاذ ، ديلزة
Dialyzed	منفذ
Dialyzer	منفذ
Dialyzing Membrane	غشاء الانفاذ
Dielectric Constant	ثابت العزل
Diffusion	نفوذ
Diffusion Membrane	غشاء النفوذ
Disperse Phase	طور منتشر
Dispersing Agent	عامل الانتشار
Dispersion	منتشر
Dispersion Forces	قوي الانتشار
Dispersion Medium	وسط الانتشار
Driange	تصريف
Efficiency	كفاءة
Effectiveness	تأثيرية
Elasticity	مرونة

● المصطلحات العلمية ●

Film Elasticity	مرونة الغشاء
Electrical Double Layer	الطبقة الكهربائية المزدوجة
Electrokinetic	الكهروحركي
Electro-osmosis	أزموز كهربائي
Electrophoresis	ترحيل كهربائي
Emulsion	مستحلب
Emulsification	استحلاب
Emulsifying Agent	عامل الاستحلاب
Extrapolate	يستكمل
Extrinsic	خارجي
Film	غشاء رق
Film Pressure	ضغط الغشاء
Flocculation	ترغيب
Flotation	تعويم
Foam	رغوة
Foam Breaker	محطم الرغوة
Foam Inhibitor	مانع الارغاء
Foaming	ارغاء
Foaming Ability	قابلية الارغاء
Foaming Agent	عامل الارغاء
Foaming Oil	زيت الارغاء
Foamy	رغوي

●	أسس الكيمياء الغروية	●
Froth	زبد	
Frothing	تزييد	
Proching Agent	عامل ازباد	
Gibbs Triangle	مثلث جيبس	
Gangue	غث ، شوائب	
Gum Arabic	صمغ عربي	
Hydrophillic	محب للماء	
Hydrophillic Group	مجموعة محبة لماء	
Hydrophillic Head	رأس محب للماء	
Hydrophillicity	حب الماء	
Hydrophobic	كاره الماء	
Hydrophobic Group	مجموعة كارهة للماء	
Hydrophobic Chain	سلسلة كارهة للماء	
Hydrophobic Tail	ذيل كاره للماء	
Interference	تداخل	
Intrinsic Colloid	غروي داخلي	
Inversion of Emulsion	تحول المستحلب	
Ion Exchange	تبادل أيوني	
Ion Pairing	ازدواج أيوني	
Lamallar	رقيقة	
Lamalleau	رققات	
Lyophillic	محب السائل	

● المصطلحات العلمية ●

Lyophillic Group	مجموعة محبة للسائل
Lyophobic	كاره السائل
Lyophobic Group	مجموعة كارهة للسائل
Macroemulsion	مستحلب عياني
Macromolecule	جزيئة عيانية
Micelle	ميسل
Micellization	تكوين الميسل
Microemulsion	مستحلب مجهري
Monodisperse	منتشر أحادي
Number Average Molecular weight	المعدل العددي للوزن الجزيئي
Optical Density	كثافة بصرية
Oriented Film	غشاء موجه
Osmosis	أزموزي
Osmotic Pressure	ضغط أزموزي
Perimeter	محيط
Permittivity	سمحية
Performance	أداء
Persistent Foam	رغوة مستقرة
Plane of Shear	مستوي القص
Plateau Border	حدود بلاتو
Point Charge	شحنة النقطة
Polydisperse	منتشر متعدد

اسس الكيمياء الغروية	
Protective Colloid	غروي واقى
Pulp	لب
Restoring Force	قوة مستعيدة
Restoration	استعادة
Scattering	تشتت
Sedimentation	ترسيد
Sedimentation Constant	ثابت الترسيد
Sedimentation Potential	جهد الترسيد
Self Healing	التئام ذاتي
Semi-Permeable	نصف منفذ
Sieving	انتخال
Soil	وسخ
Sol	صول
Solubilization	تدويب
Spreading	نشر
Spreading Coefficient	معامل النشر
Stability	ثبات
State Equation	معادلة الحالة
Steric Barrier	حاجز التجسيم
Strain	شد
Stress	اجهاد
Surface Balance	ميزان السطح

● المصطلحات العلمية ●

Surface Pressure	ضغط السطح
Surfactent	منشط السطح
Suspension	علق
System	نظام
Transient Foam	رغوة عابرة
Triangular	مثلث الزوايا
Thickening	تثخين ، تغليظ
Thining	ترقيق
True Solution	محلول حقيقي
Ultracentrifuge	نايذ خارق
Ultrafiltration	ترشيح خارق
Ultramicroscope	مجهر خارج
Underlying	تحتي ، قاعدي
Volume Fraction	كسر حجمي
Weight Averde Molecular Weight	المعدل الوزني للوزن الجزيئي
Wetting	ترطيب
Wetting Agent	عامل ترطيب
Wetting Adhesional	الترطيب الالتصافي
Wetting Immersional	الترطيب الانغماري
Wetting Spreading	الترطيب النثري
Wetting Liquid	سائل الترطيب

جدول (1) قيم الشد السطحي لبعض المواد "

المادة	درجة الحرارة (كلفن)	الشد السطحي (داين على السنتيمتر)
الماء	293	72.88
	298	72.14
	303	71.40
يوديد الميثيلين	293	97.00
ثنائي ميثيل السلفوكسيد	293	43.54
كاربونات البروبيلين	293	41.10
ثنائي ميثيل الأثيلين	293	36.56
النتروميثان	293	32.66
البنزين	293	28.88
	303	27.56
الطولوين	293	28.52
الكلوروفورم	298	26.67
حامض البروبيونيك	293	26.69
حامض البيوتيريك	293	26.51
رابع كلوريد الكربون	298	26.43
أستات البيوتيل	293	25.09
الميثانول	293	22.50
الأيثانول	293	22.39
	303	21.55
الأوكتان	293	21.62
الهبتان	293	20.14
الايثر	298	20.14
الهيليوم	1	0.365

أسس الكيمياء الغروية

المادة	درجة الحرارة (كلفن)	الشدة السطحي (دالين على السنتيمتر)
الهيدروجين	20	2.01
الديوتيريوم	20	3.54
النيتروجين	75	9.41
الأرجون	90	11.86
الميثان	110	13.71
الفلور	85	14.84
الأوكسجين	77	16.48
الأيثان	180.6	16.63
الزينون	163	18.60
أوكسيد النتروز	182.5	24.26
الكلور	243	25.56
البروم	293	31.90
الزئبق	292	486.5
	298	485.5
	303	484.5
الصوديوم	403	198
الباريوم	993	226
الفضة	1373	878.5
التحاس	درجة الانصهار	1300
النيكوتين	درجة الانصهار	1800
الحديد	درجة الانصهار	1880
نترات الصوديوم	601	129
ثنائي كرومات البوتاسيوم	670	134.8

● الملاحق

جدول (2) " قيم الشد السطحي البيئي لبعض المواد "

المادة	درجة الحرارة (كلفن)	الشد السطحي (داين علي السنتيمتر)
الماء - كحول البيوتيل	293	1.8
الماء - أسيتات الأثيل	293	6.8
الماء - البنزالديهيد	293	15.5
الماء - النيتروبنزين	293	25.2
الماء - البنزين	293	35.0
الماء - رابع كلوريد الكربون	293	45.0
الماء - الهبتان	293	50.2
الزئبق - الماء	293	415
الزئبق - الماء	298	416
الزئبق - الهبتان	293	378
الزئبق - البنزين	293	357-
الزئبق - الأيثانول	293	389
الزئبق - الهكسان	293	378
بوليمر الفلوروكاربون - البنزين	298	7.8
بوليمر الفلوروكاربون - الماء	298	57

أسس الكيمياء الغروية

جدول (3) * معامل النشر في 293 كلفن لبعض السوائل
(B) علي الماء (A) أو علي الزئبق (A) *

المسائل (A)	المسائل (B)	معامل النشر S _{B/A}
الماء	كحول الأيزواميل	44.0
الماء	كحول الأوكثيل	35.7
الماء	هبتا ألديهيد	32.2
الماء	حامض الأولينيك	24.6
الماء	نونيالت الأثيل	20.9
الماء	البنزين	8.8
الماء	الطولوين	6.8
الماء	الأيزوبنتان	9.4
الماء	النتروبنزين	3.8
الماء	الهكسان	3.4
الماء	الهبتان	0.2
الماء	ثنائي بروميد الأثيلين	3.2
الماء	ثنائي كبريتيد الكربون	8.2
الماء	الأيود وبنزين	8.7
الماء	البروموفورم	9.6
الماء	يوديد المثل	26.5
الزئبق	يوديد الأثيل	135
الزئبق	حامض الأولينيك	122
الزئبق	ثنائي كبريتيد الكاربون	108
الزئبق	كحول الأوكثيل	102

اللاحق

المائل (A)	المائل (B)	معامل النشر $S_{B/A}$
الزنيق	البنزين	99
الزنيق	الهكسان	79
الزنيق	الأسيتون	60
الزنيق	الماء	3

أسس الكيمياء الغروية

جدول (4) " حرارة القعر في 298 كلفن "

حرارة القعر في بعض السوائل (بالسعات علي المنمتر المربع)			الصليب
الماء	الايثانول	رابع كلوريد الكربون	
550	400	240	TiO ₂
600-400	-	-	Al ₂ O ₃
600-400	-	270	SiO ₂
490	-	220	BaSO ₄
6	-	-	تفلون (6)

366

الملاحق

جدول (5) " القيم التجريبية لـ $\frac{C_{CMC}}{C_2 (\pi = 20)}$ و Γ_{20} و π_{CMC} في الوسط المائي "

درجة الحرارة	$\frac{C_{CMC}}{C_2 (\pi = 20)}$	Γ_{20} $\times 10^{-4} \text{ moles / cm}^2$	π_{CMC} (dynes / cm)	منشط السطح
27	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
28	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
29	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
30	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
31	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
32	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
33	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
34	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
35	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
36	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
37	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
38	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
39	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
40	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
41	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
42	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
43	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
44	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
45	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
46	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
47	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
48	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
49	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
50	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
51	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
52	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
53	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
54	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
55	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
56	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
57	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
58	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
59	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
60	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
61	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
62	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
63	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
64	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
65	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
66	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
67	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
68	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
69	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
70	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
71	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
72	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
73	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
74	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
75	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
76	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
77	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
78	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
79	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
80	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
81	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
82	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
83	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
84	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
85	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
86	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
87	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
88	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
89	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
90	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
91	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
92	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
93	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
94	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
95	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
96	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
97	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
98	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
99	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
100	2.9 _a	2.6	33 _a	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$

تابع جدول (5)

درجة الحرارة	$\frac{C_{1/2M}}{C^2 (\pi = 20)}$	$\Gamma_{20} \times 10^{18} \frac{moles}{cm^2}$	π_{CMC} (dynes / cm)	منشط السطح
23	11.4	1.9	32	$C_{12}H_{25}(OC_2H_5)_{19}OH$
25	8.5	2.3	33	$C_{18}H_{37}(OC_2H_5)_{19}OH$
25	8.9	2.1	32	$C_{18}H_{37}(OC_2H_5)_{19}OH$
25	8.0	1.4	27	$C_{18}H_{37}(OC_2H_5)_{19}OH$
25	22.4	2.9	42	$p-C_9H_{11}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH$
25	21.4	2.6	40	$p-C_9H_{11}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH$
25	18.4	2.5	38.4	$p-C_9H_{11}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH$
25	17.4	2.2	37	$p-C_9H_{11}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH$
25	13.4	2.9 ₅	41	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$
25	12.4	2.4	35.4	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$
25	12.3	1.9	31	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$
55	8.3	3.6	39	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$
55	8.7	2.6	34	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$
55	7.9	2.1	29	$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_5)_{19}OH^*$

اللاحق

جدول (6) ' بعض القيم التجريبية لـ $\frac{C_{CMC}}{C_{21(\pi=20)}}$ و π_{CMC} و Γ_m
لبعض منشطات السطوح المكونة من الفلوروكربون أو السليكون في الماء *

درجة الحرارة	$\frac{C_{CMC}}{C_{21(\pi=20)}}$	$\Gamma_m \times 10^{16} \frac{moles}{cm^2}$	π_{CMC} (dynes / cm)	المركب
25	9.4	4.0	47.4	$n-C_{17}F_{35}COO^-Na^+$
25	9.3	3.9	51.4	$n-C_{17}F_{35}COO^-K^+$
25	11.2	3.8	51.8	$(CF_3)_2CF(CF_2)_{16}COO^-Na^+$
25	10.0	3.0	42.2	$n-C_{17}F_{35}SO_3^-Li^+$
25	87	3.4	50	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_8-$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{12.7}CH_3$
25	19.3	4.2	51	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_8-$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$
25	17.4	4.2	50.3	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_8-$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{11.9}CH_3$
25	11.3	3.6	42	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_8-$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{11.9}CH_3$

أسس الكيمياء الغروية

جدول (7) زمن الترطيب لمنشطات السطوح في المحلول المائي بدرجة

25 مئوية

التركيز %	زمن للترطيب (Sec) Distilled Water	300 ppm CaCO ₃	منشط السطح
0.025	>900		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.05	89.9		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.10	7.5		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.10	12"		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.10	59"		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.10	299"		<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.10	19"		Na alkyl sulfate
0.10	20"		Na alkyl sulfate
0.083	180+		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	11.6		(random-SO ₄ Na positions)
0.063	19.4		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	7.0		(random-SO ₄ Na positions)
0.063	14.0		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	7.0		(random-SO ₄ Na positions)
0.063	22		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	9		(random-SO ₄ Na positions)
0.063	25		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	9		(random-SO ₄ Na positions)
0.063	29		<i>sec</i> -n-C ₁₇ H ₃₅ SO ₄ "Na"
0.125	26		(random-SO ₄ Na positions)
0.125	6.9		C ₁₈ H ₃₇ SO ₄ "Na"
0.10	10.3	80	(from propylene tetramer)
0.10	80	>800	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ CH(CH ₃)C ₈ H ₁₇ SO ₃ "Na"
0.10	144	>800	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ CH(CH ₃)C ₈ H ₁₇ SO ₃ "Na"
0.10	9		C ₁₈ H ₃₇ OCH ₂ CH(SO ₃ "Na")CH ₃
0.025	20.1		C ₁₈ H ₃₇ CH(C ₈ H ₁₇)CH ₂ OOCH ₃
0.05	6.3		CH(SO ₃ "Na")COOCH ₂ CH(C ₈ H ₁₇)C ₈ H ₁₇
0.10	1.9		C ₁₈ H ₃₇ CH(C ₈ H ₁₇)CH ₂ OOCH ₃
0.10	12.1	5.3	CH(SO ₃ "Na")COOCH ₂ CH(C ₈ H ₁₇)C ₈ H ₁₇
0.10	5.0	3.6	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOC ₈ H ₁₇
0.10	26	16	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	13.3	5.3	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	1.3	3.7	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	2.8	3.8	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	2.3	1.4	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	0.0	3.0	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.025	15.4		C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.05	5.0		C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	1.5	10.8	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	1.3	4.5	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	0.0	4.5	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	3.8	33.1	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	0.5	4.4	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	1.6	1.5	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.10	1.6	4.9	C ₁₈ H ₃₇ CH(SO ₃ "Na")COOCH ₃
0.05	50		<i>p</i> -C ₈ H ₁₇ C ₈ H ₁₇ (OC ₈ H ₁₇) ₂ OH (normal EO distribution)

الملاحق

تابع جدول (7)

التركيز %	زمن الترطيب (Sec)		منشط السطح
	Distilled Water	300 ppm CaCO ₃	
0.06	25		<i>p</i> - <i>t</i> -C ₉ H ₁₁ -C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₉ OH
0.06	~25		<i>p</i> - <i>t</i> -C ₉ H ₁₁ -C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₉ OH
0.06	25		<i>p</i> - <i>t</i> -C ₉ H ₁₁ -C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₉ OH
0.06	30		<i>p</i> - <i>t</i> -C ₉ H ₁₁ -C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀ OH
0.06	50		<i>p</i> - <i>t</i> -C ₉ H ₁₁ -C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀ OH
0.06	27		Igepal CO-630
0.10	12		(C ₉ H ₁₈ C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₉ OH)
0.06	33		Igepal CO-710
0.10	15		(C ₉ H ₁₈ C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀₋₁₁ OH)
0.06	>60		Igepal CO-730
0.10	>60		(C ₉ H ₁₈ C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀ OH)
0.06 (70°C)	87		(C ₉ H ₁₈ C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀ OH)
0.10 (70°C)	17		(C ₉ H ₁₈ C ₉ H ₄ (OC ₉ H ₄) ₁₀ OH)
0.06	11		Dimethylhexadecynediol +
0.1	9		15 moles EO
0.1	24		Tetramethyldecynediol + 5 moles EO
0.125	67.9		<i>n</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₉ H
0.125	20.6		<i>n</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₀ H
0.125	110.7		<i>n</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₁ H
0.125	5.4		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₉ H
0.125	11.2		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₀ H
0.125	16.5		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₁ H
0.125	67.1		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₉ H
0.125	9.6		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₀ H
0.125	24.9		<i>t</i> -C ₁₉ H ₃₈ S(C ₉ H ₄ O) ₁₁ H

● أسس الكيمياء الفيزيائية ●

جدول (8) " كفاءة الإمتزاز (- لوغار يتم Co)
لمنشطات السطوح على السطوح الصلبة

المسح الصلب المز	pH	درجة الحرارة C°	الكفاءة - log C ₀	منشط السطح
Quartz	6.5-6.9	22-26	1.7 ₀	Dodecylammonium acetate
Quartz	6.5-6.9	22-26	2.6 ₀	Dodecylammonium acetate
Quartz	6.8-8.0	22-28	3.4 ₀	Tetradecylammonium acetate
Quartz	6.5-6.9	22-25	4.3 ₀	Hexadecylammonium acetate
Quartz	6.5-6.8	22-25	5.1 ₀	Octadecylammonium acetate
α-silumina	7.3	25	5.7 ₀	Sodium decanesulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.4 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.0 ₀	Sodium dod-canesulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	28	2.8 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	3.5 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	3.3 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	5.2 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	45	3.8 ₀	Sodium dodecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.2 ₀	Sodium tetradecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	5.00	Sodium hexadecane sulfonate
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	2.7 ₀	NaO ₂ C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂) ₁₀ C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	29	3.2 ₀	NaO ₂ C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂) ₁₀ C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	28	2.7 ₀	NaO ₂ C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂) ₁₀ C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na
α-silumina	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.2 ₀	NaO ₂ C ₁₂ H ₂₅ (CH ₂) ₁₀ C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.0	Dodecylammonium chloride
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	3.8	Cetylpyridinium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	5.5 ₀	Cetylpyridinium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	6.2 ₀	Cetylpyridinium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	5.0	Dodecyltrimethylammonium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	25	4.2	Dodecylcetylthiomium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 2 × 10 ⁻³ M)	20 ± 1	3.40	Sodium decyl sulfate
Silver iodide sol	pAg = 3 (1.5. ² = 1.5 × 10 ⁻³ M)	30 ± 1	4.38	Sodium dodecyl sulfate
Silver iodide sol	pAg = 3 (1.5. ² = 1.5 × 10 ⁻³ M)	30 ± 1	3.92	Sodium dodecane sulfonate
Silver iodide sol	pAg = 3 (1.5. ² = 1.5 × 10 ⁻³ M)	30 ± 1	4.70	Sodium tetradecyl sulfate
Silver iodide sol	pAg = 3 (1.5. ² = 1.5 × 10 ⁻³ M)	30 ± 1	4.84	Sodium dodecyltrimethylammonium bromide
Silver iodide	(1.5. ² = 1 × 10 ⁻³ M)	30 ± 2	2.4 ₀	Sodium pentanesulfonate
Silver iodide	(1.5. ² = 1 × 10 ⁻³ M)	30 ± 2	2.6 ₀	
Silver iodide	(1.5. ² = 1 × 10 ⁻³ M)	30 ± 2	2.1 ₀	

اللاحق

تابع جدول (8)

السطح الصنّب الماز	pH	درجة الحرارة C°	الكفاءة - log C ₀	منشط السطح
Silver iodide	3 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	2.8 ₀	Sodium octanesulfonate
	4 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	2.8 ₂	
	5 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	3.8 ₀	
Silver iodide	3 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	3.8 ₀	Sodium decanesulfonate
	4 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	4.3 ₂	
	5 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	4.6 ₄	
Silver iodide	3 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	4.5 ₀	Sodium dodecane sulfonate
	4 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	4.7 ₀	
	5 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	4.9 ₈	
Silver iodide	3 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	5.1 ₈	Sodium tetradecanesulfonate
	4 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	5.2 ₈	
	5 (1.5 [±] × 10 ⁻³ M)	20 ± 2	5.4 ₇	

أسس الكيمياء الغروية

جدول (9) تأثيرية الإمتزاز (Γ_m) ، المساحة بالنسبة للجزيئة عند
تشبع السطح (a_m) وكفاءة الإمتزاز (Pc_{20}) لمنشطات
السطوح عند السطوح البينية المختلفة ¹

السطح البيني	درجة الحرارة	$\frac{\Gamma_m}{\text{cm}^2}$	$a_m \cdot 10^2$	Pc_{20}	منشط السطح
Aq. soln.-heptane	50	2.3	72	1.61	Anionics
Aq. soln.-heptane	20	3.0	56 ± 2	—	$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	27	2.9	57	1.89	$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl)-air	22	3.7	45	—	$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	50	3.0 ₅	54	2.11	$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = .032 M (NaCl)-heptane	50	3.2	52	—	$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.4	49	2.57	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.5	47	—	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.6	46	2.39	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl)-air	22	3.5	47.4	—	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl)-air	25	—	—	3.80	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	20	3.1	53	—	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	50	2.9 ₅	56	2.72	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = .008 M (NaCl)-heptane	50	3.2	52	—	$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	60	2.6 ₅	63	2.24	$n-C_{13}H_{27}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	2.9 ₅	56	—	$(C_{11}H_{23})(CH_3)CHSO_4^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	50	3.2	52	3.31	$n-C_{14}H_{29}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.002 M (NaCl)-heptane	50	3.2 ₅	51	—	$n-C_{14}H_{29}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.2 ₅	51	—	$(C_7H_{15})_2CHSO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25 ^b	—	—	3.70	$n-C_{16}H_{33}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl)-air	25 ^b	—	—	5.24	$n-C_{16}H_{33}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	50	3.0 ₅	54	3.69	$n-C_{16}H_{33}SO_4^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	1.1 ₅	147	2.71	$C_8H_{17}OC_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl)-air	20	3.1 ₅	52.4	—	$C_{12}H_{25}OC_4H_9SO_4^-Na^+$

الملاحق

تابع جدول (9)

السطح البيني	درجة الحرارة	Γ_{20} diff. mols cm ²	α_m A ^{1/2}	pC20	منشط السطح
Aq. soln.-air	25	2.1	66	3.92	$C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	20	3.3	50	—	$(C_{12}H_{25})_2(C_2H_5)_2CHSO_3^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	20	2.8 ₅	58	—	$(C_{12}H_{25})_2(C_2H_5)_2CHSO_3^-Na^+$
Aq. soln.-heptane	50	2.3	72	4.42	$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl)-air	20	3.2	52	—	$n-C_{11}H_{23}SO_3^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.02 M (NaCl)-air	20	3.1	53	—	$n-C_{11}H_{23}SO_3^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.02 M (NaCl)-heptane	20	3.0 ₅	54	—	$n-C_{11}H_{23}SO_3^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.02 M (NaCl)-benzene	20	2.9	57	—	$n-C_{11}H_{23}SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.1	53	—	$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	40	2.6	59	2.31	$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	60	2.5	65	2.14	$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.4	49	2.43	$n-C_{11}H_{23}SO_3^-K^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.11 M (NaCl)-air	30	3.5	47	—	$n-C_{11}H_{23}COO^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.11 M (NaCl)-heptane	20	3.7	45	—	$n-C_{11}H_{23}COO^-Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.11 M (NaCl)-air	20	3.8 ₅	43	—	$n-C_{11}H_{23}COO^-K^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.11 M (NaCl)-heptane	20	3.8	44	—	$n-C_{11}H_{23}COO^-K^+$
Aq. soln.-air	60	—	—	3.41	$n-C_{12}H_{25}SO_3^-K^+$
Aq. soln.-air	25	2.3	66	—	$o-C_6H_4(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	25	3.0	55	—	$p-C_6H_4(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	70	3.4	49	1.96	$p-C_6H_4(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	2.7 ₅	60	—	$(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2CHCH_2C_6H_4SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	70	3.9	43	2.63	$p-C_{10}H_7(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	2.1	78	2.52	$p-C_{10}H_7(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	2.2	74	2.52	$C_6H_5CH_2CH(C_6H_4)_2(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	2.3	71	2.86	$(CH_3)_2CHCH_2CH(C_6H_4)_2(C_6H_4)_2SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	2.9	57	2.98	$(C_6H_5)_2(C_6H_4)_2CHCH_2C_6H_4SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	70	3.7	45	3.10	$p-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	3.2	52	3.14	$p-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$
Aq. soln.-air	75	3.0 ₅	57	—	$(C_7H_{13})(C_6H_4)_2CHCH_2C_6H_4SO_3^-Na^+$

تابع جدول (9)

السطح البيني	درجة الحرارة	Γ_{20} mmol/m ²	α_{20} A ⁰²	pC20	منشط السطح
Aq. soln. - air	70	2.7	61	3.64	$\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	75	-	-	3.50	$\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	70	1.9	87	4.22	$\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.003 M (NaCl) - air	20	1.4 ₂	115	-	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - benzene	23	1.8 ₂	89	-	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - (benzene)	23	2.0	84	-	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ $\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	20	3.2	52	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln. - air	30	2.8 ₂	58	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln. - air	30	2.9	57	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln. - air	30	2.8	59	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln. - air	30	2.8	65	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	25	2.8	58	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.04 M (NaCl) - air	25	2.9	57	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	25	2.9	57	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.04 M (NaCl) - air	25	3.0	56	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	20	2.4	70	-	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	25	3.0	55	-	$\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.04 M (NaCl) - air	25	3.3	51	-	$\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	25	3.8	44	-	$\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. soln., I.S.* = 0.04 M (NaCl) - air	25	3.5	47	-	$\text{CH}_3\text{OOCCH}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_3^-\text{Na}^+)$
Aq. sol. - air	25	0.8 ₂	480	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	25	0.6 ₄	380	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	80	0.5 ₂	750	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln. - air	70	0.3 ₂	780	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.001 M (NaCl) - air	25 ^a	1.7 ₂	95	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	25 ^b	1.9	88	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Aq. soln., I.S.* = 1 M (NaCl) - air	25 ^b	1.9	86	-	$\text{Na}^+\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$

● التلاحق

تابع جدول (9)

السطح البيني	درجة الحرارة	Γ_{20} mol/m ²	a_{H_2O} A ⁰²	pC20	منشط السطح
Aq. soln. - air	25	3.1	53	2.76	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	3.0	55	3.20	$n-C_6F_{11}SO_3^- Li^+$
Aq. soln. - air	25	3.1	53	3.23	$n-C_6F_{11}SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	3.7	45	3.56	$n-C_6F_{11}SO_3^- K^+$
Aq. soln. - air	25	4.1	41	3.40	$n-C_6F_{17}SO_3^- CH_3$
Aq. soln. - air	25	3.9	43	3.44	$n-C_6F_{11}SO_3^- NH_2C_6H_4OH$
Aq. soln. - air	25	4.0	42	2.50	$n-C_6F_{13}COO^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	3.9	43	2.57	$n-C_6F_{13}COO^- K^+$
Aq. soln. - air	25	3.8	44	2.57	$(CF_3)_2CFCF_2COO^- Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - air	20	2.2	74	—	$n-C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_2SO_3^- Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.01 M (NaCl) - heptane	20	2.3	73	—	$n-C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_2SO_3^- Na^+$
Aq. soln., I.S.* = 0.03 M (NaCl) - air	20	2.8	59	—	$n-C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_2SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	1.5	114	4.51	$n-C_{10}H_{21}OC_2H_4SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	1.3	126	4.68	$n-C_{10}H_{21}OC_2H_4SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air	25	1.3	126	4.68	$n-C_{10}H_{21}OC_2H_4SO_3^- Na^+$
Aq. soln. - air (pH = 2.5)	25	1.9	86	—	$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_2OP(O)(OH)_2$
Aq. soln. - air (0.05 M phosphate buffer, pH = 6.86)	25	2.8 ₆	58	—	$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_2OP(O)(OH)_2$
Aq. soln. - hexane (pH = 2.5)	20	2.15	77	—	$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_2OP(O)(OH)_2$
Aq. soln. - hexane (0.05 M phosphate buffer pH = 6.86)	20	3.0	66	—	$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_2OP(O)(OH)_2$
Cationics					
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl) - air	25	4.3 ₆	38	3.68	$n-C_{12}H_{25}N(CH_2)_9^+ Cl^-$
Aq. soln. - air	30	2.7	61	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.05 M (KBr) - air	30	4.2 ₆	39	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln. - air	30	1.9	89	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.05 M (KBr) - air	30	2.6	64	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.1 M (NaCl) - air	25	4.6	46	5.00	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Cl^-$
Aq. soln. - air	30	1.8	91	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln. - air	25	2.6	64	—	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln. - air	20	2.3	73	1.28	$n-C_{14}H_{29}N(CH_2)_9^+ Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.05 M (KBr) - air	30	2.8	59	2.27	$C_6H_5N^+C_6H_4Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.05 M (KBr) - air	30	3.4 ₆	48	—	$C_6H_5N^+C_6H_4Br^-$
Aq. soln. - air	30	2.7 ₆	60	2.94	$C_6H_5N^+C_6H_4Br^-$
Aq. soln., I.S.* = 0.05 M (KBr) - air	30	3.4 ₆	48	—	$C_6H_5N^+C_6H_4Br^-$
Aq. soln. - air	25	3.5	47	3.62	$n-C_{17}H_{35}N(CH_2)_9O$

● الملاحق

جدول (10) " نقاط كرافت لمنشطات السطوح المختلفة "

نقاط كرافت (C°)	منشط السطح
38	$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$
48	$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$
57	$C_{16}H_{33}SO_4^- Na^+$
70	$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$
8	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$
16	$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$
<0	$2-MeC_{11}H_{23}SO_4^- Na^+$
30	$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$
11	$2-MeC_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$
45	$C_{16}H_{33}SO_4^- Na^+$
25	$2-MeC_{13}H_{27}SO_4^- Na^+$
<0	$C_{14}H_{29}SO_4^- NH_2(C_8H_{17}OH)_2$
56	$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$
30	$2-MeC_{17}H_{35}SO_4^- Na^+$
12	$Na^+ O_4S(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
24.8	$Na^+ O_4S(CH_2)_{14}SO_4^- Na^+$
35	$Li^+ O_4S(CH_2)_{16}SO_4^- Li^+$
38.1	$Na^+ O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- Na^+$
45.0	$K^+ O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- K^+$
39.0	$Li^+ O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- Li^+$
44.9	$Na^+ O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- Na^+$
55.0	$K^+ O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- K^+$
0	$C_{12}H_{25}COO(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
8.1	$C_{12}H_{25}COO(CH_2)_{14}SO_4^- Na^+$
34.2	$C_{12}H_{25}COO(CH_2)_{16}SO_4^- Na^+$
36.2	$C_{12}H_{25}COO(CH_2)_{18}SO_4^- Na^+$
0	$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
12.5	$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_{14}SO_4^- Na^+$
26.5	$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_{16}SO_4^- Na^+$
35.0	$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_{18}SO_4^- Na^+$
56.5	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- Na^+$
<0	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- Li^+$
75	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- Na^+$
80	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- K^+$
41	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- NH_4^+$
<0	$n-C_{17}F_{15}SO_3^- NH_2C_8H_{17}OH$
<0	$n-C_{17}F_{15}COO^- Li^+$
8.0	$n-C_{17}F_{15}COO^- Na^+$
28.6	$n-C_{17}F_{15}COO^- K^+$
20	$n-C_{17}F_{15}COOH$
2.5	$n-C_{17}F_{15}COO^- NH_4^+$
<0	$(CF_2)_{12}CF(CF_2)_{14}COO^- K^+$
<0	$(CF_2)_{12}CF(CF_2)_{14}COO^- Na^+$
31.5	$C_{16}H_{33}CH(CH_2)_{12}C_6H_4SO_3^- Na^+$
46.0	$C_{16}H_{33}CH(CH_2)_{12}C_6H_4SO_3^- Na^+$
54.2	$C_{16}H_{33}CH(CH_2)_{12}C_6H_4SO_3^- Na^+$
60.8	$C_{16}H_{33}CH(CH_2)_{12}C_6H_4SO_3^- Na^+$
14	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
<0	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
36	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
24	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
27	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
43	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
36	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
24	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
19	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
19	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
32	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
18	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$
31	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$

أولاً : وحدات النظام الدولي

أ- الوحدات الأساسية

الرمز	اسم الوحدة	الكمية
m	متر	البعد
Kg	كيلو جرام	الكتلة
s	ثانية	الزمن
A	أمبير	التيار الكهربائي
K	درجة كلفن	درجة الحرارة
mol	مول	كمية المادة

● الملاحق

ب- الوحدات المشتقة من الوحدات الأساسية

الرمز	اسم الوحدة	الكمية
m^2	متر مربع	المساحة
m^3	متر مكعب	الحجم
$Kg\ m^{-3}$	كيلو جرام للمتر المكعب	الكثافة
ms^{-1}	متر في الثانية	السرعة
$rad\ s^{-1}$	رايدان في الثانية	السرعة الزاوية
ms^{-2}	متر لمربع الثانية	التعجيل
$N = Kg\ ms^{-2} = Jm^{-1}$	نيوتن	القوة
Nm^{-2}	نيوتن للمتر المربع	الضغط
$J = Kg\ m^2\ s^{-2} = Nm$	جول (J)	الطاقة
$Kg\ m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$	واط (W)	القدرة
$C = As$	كولوم (C)	الشحنة الكهربائية
$V = Kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1} = JA^{-1}\ s^{-1}$	فولت (V)	فرق الجهد الكهربائي
Vm^{-1}	فولت للمتر	شدة المجال الكهربائي
$\Omega = Kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2} = VA^{-1}$	أوم (Ω)	المقاومة الكهربائية
$F = A^2\ s^4\ kg^{-1}\ m^{-2} = AsV^{-1}$	فاراد (F)	المتسعة الكهربائية

أسس الكيمياء الغروية

جـ - أمثلة لوحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولي

الكمية	اسم الوحدة	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي
البعد	انجستروم ($\text{\AA}$) إنج (in) قدم (ft) ميل	10^{-10} m 0.0254 m 0.3048 m 1.609
الحجم	لتر	10^{-3} m^3
الكتلة	الباوند (lb)	0.45359 Kg
القوة	الداين (dyn) الباوندال	10^{-5} N 0.138255 N
الضغط	الجو (atm) تور (mmHg) بار	101.325 Nm^{-2} 133.322 Nm^{-2} 10^5 Nm^{-2}
الطاقة	أرك المسرة (cal) الكترون فولت (ev)	10^{-7} J 4.1840 J $0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$
القدرة	قوة الحصان (hp)	745.700 W
اللزوجة	بوير (η)	$10^{-1} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
عزم ثنائي القطب	ديباي	$3.338 \times 10^{-30} \text{ mc}$

الملاحق

د- الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

البادئة	الرمز	القيمة
تيرا	T	10^{12}
جيجا	G	10^9
ميغا	M	10^6
كيلو	K	10^3
دسي	d	10^{-1}
سنتي	c	10^{-2}
ميلي	m	10^{-3}
مايكرو	M	10^{-6}
نانو	n	10^{-9}
بيكو	p	10^{-12}

أسس الكيمياء الغروية

هـ- عوامل التحويل

المقدار	المكافئ في وحدات SI
(1) أنجستروم	10^{-10} m
(1) لتر	10^{-3} m^3
(1) جو	101.325 Nm^{-2}
(1) أرك	10^{-7} J
(1) سرعة	4.1840 J
(1) إلكترون فولت	$0.16022 \times 10^{-18} \text{ J}$

● الملاحق

385 ●

أسس الكيمياء الغروية

ثالثاً : الألقاب الأغريقية

A	α	ألفا
B	β	بيتا
Γ	γ	جاما
Δ	δ	دلتا
E	ϵ	إيپسون
Z		زيتا
H	η	أيتا
θ		ثيتا
I	L	أوتا
K	k	كاي
	λ	لامدا
N	ν	نيو
Σ		أكس
o	o	أوميكرون
π	π	باي
P	ρ	رو
Σ	σ	سيجما
T	τ	تاو
Y	U	اويسلون
Φ	Θ	فاي
X	x	جا
ψ	ψ	يساي
Ω	w	أوميغا

المراجع

- 1- " الكيمياء الفيزياء " ف كرينيف - دار مير للطباعة والنشر 1980 .
- 2- " كيمياء الحفز والسطوح " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات 2004 .
- 3- " أسس الكيمياء الفيزيائية " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2004 .
- 4- " الكيمياء الحركية والكهربية " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات 2003 .
- 5- " كيمياء السطح والعوامل المساعدة " - أ.د. جلال محمد صالح - جامعة دمشق 1980 .
- 6- " أسس الكيمياء الصناعية " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2005 .
- 7- " أساسيات علم البلمرة " - ب . بلماير - ترجمة د. صلاح علوي - جامعة الموصل 1982 .
- 8- " كيمياء الجزيئات الكبيرة " - د. زنون محمد عزيز - جامعة البصرة 1982 .
- 9- " تكنولوجيا كيمياء البوليمرات " - د. كورليس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1982 .

- أسس الكيمياء الغروية ●
- 10- " كيمياء الغرويات والسطوح البينية " - أ.د. جلال محمد صالح -
جامعة دمشق 1984 .
- 11- " كيمياء البوليمرات " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر
والتوزيع 2005 .
- 12- H. Freundlich "Colloid and capillary Chemistry" Methuen ,
London 1996 .
- 13- N.K. Adam "The Physics and Chemistry of Surfaces"
Oxford Univ . Press 1990 .
- 14- C.B.F. Young and K.W .Coons "Surface Active Agents"
Chemical Publishing Company , New York 1995 .
- 15- A.W. Adamson "Physical Chemistry of Surfaces" Wiles,
New York . 1996 .
- 16- J. Th . G . Over beek "Colloid Science" Elsevier Amsterdam
1992 .
- 17- R.E Johnson , Jr , and R . H . Dettre "Surface and colloid
Science" , vol , 2 , Wiley Interscience New York . 1989 .
- 18- K.J. Mysels "An Introduction to colloid chemistry" wiley
Interscience . New York 1989 .
- 19- S.J. Gregg and K.S.W.Sing "Adsorption , Surface Area and
Proosity" AQueademic Press , London 1987 .

المحتويات

المحتويات

الصفحة	
9	المقدمة
13	الباب الأول : الخواص العامة للغرويات.....
15	1- الدفينة الغروية
17	1- الطور المنتشر
17	2- وسط الانتشار
18	2- الصول الغروي
20	3- تحضير الغرويات
21	أولاً : طريقة التكتيف
22	ثانياً : طريقة الانتشار
22	4- الصول الكاره للماء (الصول الهيدروفوبي)
25	5- ترسيب وتختلر الدقائق الغروية
28	6- تنقية المنتشرات الغروية
31	7- الحركة البراونية
33	8- الأوزان الجزئية للدقائق الغروية
37	9- تولزن دونان
40	10- توزيع الجزينات والحركة البراونية
46	11- طريقة تشتيت الضوء
48	12- طريقة اللزوجة
50	13- منشطات السطوح
53	1- الأنيونية
54	2- الكاتيونية

● أسس الكيمياء الغروية ●	
54	3- مزدوج أيوني
54	4- غير أيوني
56	أمثلة محلولة
60	الأمثلة
65	<u>الباب الثاني : الإمتزاز في الكيمياء الغروية</u>
67	1- الإمتزاز في السطوح البينية
70	2- الطبقة الكهربائية المزدوجة
78	3- الإمتزاز عند السطح الفاصل بين صلب وسائل
78	4- ميكانيكية الإمتزاز
81	5- أيزوثيرم الإمتزاز
84	6- أيزوثيرم لتجمير للإمتزاز
88	7- الإمتزاز على مواقع السطح العالية الشحنة
92	8- الإمتزاز عند السطوح البينية للوسائل مع الغاز والوسائل مع السائل ..
97	9- حساب تركيز السطح والمساحة للجزيئة المتمزة عند السطح البيئي
99	10- غشاء السطح
101	11- ضغط الغشاء والقوانين الغازية
103	12- الكميات القيرموديناميكية
105	13- الظواهر الكهروحركية
109	الأمثلة

الحتويات

الباب الثالث : الحركية في الكيمياء الغروية	111
1- الطبقة الكهربائية المزدوجة	113
2- معاملة ستين للطبقة الكهربائية المزدوجة	120
3- الطاقة الحرة للطبقة المزدوجة المنتشرة	122
4- الأيون المفرر للجهد	123
5- جهد زيتا	127
6- الترحيل الكهربائي والأزموز الكهربائي	128
7- جهد الجريان	134
8- جهد التركيد	136
9- جهد زيتا وثبات الأنظمة الغروية	137
10- تأثير الأيونات على الظواهر الكهروحركية	140
11- أنواع الجهود عند ملئقي طورين مختلفين	144
الأسئلة	146
 الباب الرابع : الترطيب في الكيمياء الغروية	149
1- الترطيب	151
2- أنواع الترطيب	152
أولاً : الترطيب النثري	152
ثانياً : الترطيب الالتصافي	160
ثالثاً : الترطيب الانغماري	164
3- دور المنشطات السطوح في تغيير قابلية الترطيب	166
4- ترطيب السطح الصلب	169
5- ترطيب الأنسجة	173

174	6- تأثير المواد المضافة
175	7- قياس زاوية التماس
177	8- إيجاد شدة السطحي
180	9- شد السطح الليني
182	الأسئلة
185	الباب الخامس : ثبات الأنظمة الغروية
187	1- ثبات المنتشرات الغروية
197	2- حدود نظرية ثبات المنتشر الغروي
199	3- مجالات تطبيق نظرية DLVO
201	4- دور منشط السطح في عملية الانتشار
201	أولاً : ترطيب المسحوق الصلب
203	ثانياً : تجزئة وتفتيت تجمعات الدقائق الصلبة
203	ثالثاً : منع إعادة تجمع الدقائق المنتشرة
204	5- تخثر أو ترغيب الدقائق الصلبة بواسطة منشط السطح
204	- تعادل أو اختزال الجهد عند طبقة ستيرن للدقائق المنتشرة....
207	6- الربط الجسري
208	- الترغيب الرجوعي
208	- دفعة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بخواص الانتشار
209	7- المنتشرات المائية
212	8- المنتشرات غير المائية
213	9- تجمع جزيئات منشط السطح وتكوين الميسل
213	10- تركيز الميسل الحرج

المحتويات

11-	تركيب وشكل الميسل	216
12-	عدد تجمع الميسل	218
13-	إيجاد تركيز الميسل الحرج	219
14-	الديناميكا الحرارية لعملية تكوين الميسل	223
15-	التنويب	225
16-	التنويب في وسط مائي	226
17-	تقليل شد السطح أو الشد السطحي البيني	228
18-	كفاءة خفض شد السطح أو شد السطح البيني	234
19-	التأثيرية في اختزال شد السطح البيني	236
	الأسئلة	238
	الباب السادس : المستحلبات في الكيمياء الغروية	242
1-	الاستحلاب والمستحلب	243
	أولاً : الصنف الأول	245
	ثانياً : الصنف الثاني	246
	- التمييز بين نوعي المستحلب	247
2-	ثبات المستحلب	248
	أ- تكوين المستحلبات	248
	ب- العوامل التي تتحكم في ثبات المستحلب	250
	أولاً : الطبيعة الفيزيائية لغشاء السطح البيني	251
	ثانياً : وجود حاجز كهربائي ، وحاجز التجسيم لالتحام القطرات ..	253
	ثالثاً : لزوجة الطور المستمر	255
	رابعاً : التوزيع الحجمي للقطرات	255

● أسس الكيمياء الغروية ●

256	 خامساً : نسبة حجم الطور
256	 سادساً : درجة الحرارة
259	3- تحول المستحلبات
262	4- النظريات الخاصة بنوع المستحلب
266	5- النظرية الحركية لنوع المستحلب
269	6- المستحلبات المجهرية
271	7- علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بسلوك الاستحلاب
273	8- طريقة درجة تحول الطور
276	 الأسئلة
279	 الباب السابع : المنظفات في الكيمياء الغروية
281	1- فعل التنظيف
281	2- ميكانيكية فعل التنظيف
282	3- إزالة الأوساخ من السطح الماز
284	4- إزالة الوسخ الصلب
287	5- إزالة الوسخ السائل
289	6- تحويل الوسخ الى نظام عالق ومنع إعادة ترسيبه
289	أ- إحداث حواجز التجسيم والحواجز الكهربائية
290	ب- التذويب داخل ميسلات منشط السطح
291	ج- الاستحلاب
292	7- التنظيف الجاف
293	8- تأثير عسرة الماء
295	9- مكملات التركيب

المحتويات

297	10- علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بفعل التنظيف
297	أولاً : تأثير الوسخ والسطح الماز
297	أ- الوسخ الدهني
299	ب- الوسخ النقي
300	ج- الوسخ المخلوط
301	ثانياً : تأثير المجموعة الكارهة للماء في منشط السطح
303	ثالثاً : تأثير المجموعة المحبة للماء في منشط السطح
305	رابعاً : التنظيف الجاف
306	الأسئلة

الباب الثامن : الرغوي في الكيمياء الغروية

311	1- الرغوة والإرغاء
314	2- نظرية مرونة الغشاء
320	3- العوامل التي تبين استقرار غشاء الرقيقات
320	أولاً : تصريف السائل في الرقيقات
321	ثانياً : نفوذ الغاز خلال الرقيقات
323	ثالثاً : لزوجة غشاء السطح
323	رابعاً : الطبقة الكهربائية المزدوجة
324	4- علاقة التركيب الكيميائي لمنشط السطح بالإرغاء في المحلول المائي
324	أ- كفاءة عامل الإرغاء
325	ب- التأثيرية كعامل إرغاء
329	5- إضافة المواد العضوية لزيادة ثبات الرغوة

331	 6- نوع وشكل الرغوة
333	 7- مضاد الإرغاء
335	 8- التعويم
337	 9- دور زاوية التماس في التعويم
341	 10- تعويم المعادن الفلزية
344	 11- تعويم المعادن غير الفلزية
347	 الأسئلة
349	 * المصطلحات العلمية
359	 * الملاحق
387	 * المراجع
391	 * المحتويات